

7. PROPRIETES MAGNETIQUES DES MATERIAUX

1. Magnétisme des atomes

Pour qu'un champ magnétique exerce une forte influence sur un solide, c'est qu'au moins une partie de ses atomes se comportent comme des petits aimants, caractérisés par leur *moment magnétique*. La valeur de ce moment magnétique est caractéristique de la nature de l'atome. Il est cependant plus éclairant de rattacher ce moment magnétique à la structure électronique de l'atome. On sait que le moment magnétique peut être associé à un courant de type orbital, du à la rotation de l'électron autour du noyau de l'atome auquel il appartient. Mais il existe aussi un moment magnétique de spin de certaines particules (électron, proton, neutron, ...) qui est une propriété intrinsèque de ces particules. Une particule de ce type, qu'elle soit libre ou engagée dans un atome, se comporte donc exactement comme un minuscule moment magnétique, qui ne peut être associé à un courant. On peut néanmoins imaginer que ce moment magnétique est associé à la rotation de la particule sur elle-même, bien que cette image soit en fait incorrecte.

Si l'on prend l'image du mouvement orbital, on peut écrire :

$$\mathbf{m} = I \cdot A \cdot \mathbf{n} \quad (7.1)$$

où \mathbf{m} est le moment magnétique (Am^2), I l'intensité de courant, A l'aire de la boucle et \mathbf{n} le vecteur unitaire de la normale à la boucle.

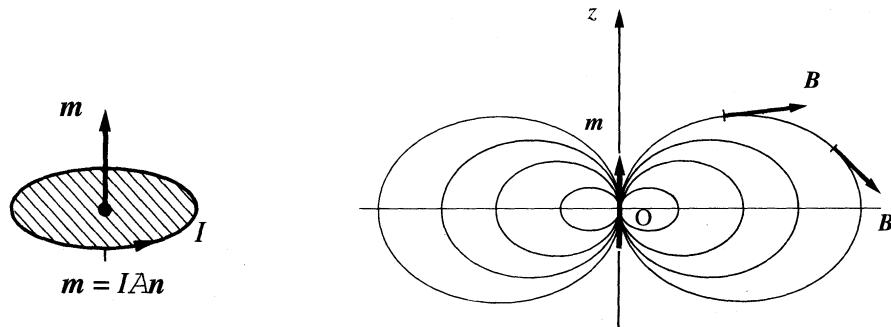


Figure 7.1 - Représentation d'un moment magnétique par une boucle de courant et lignes de champ

Les 3 composantes de l'induction \mathbf{B} créée, en un point \mathbf{r} , par le moment magnétique \mathbf{m} situé à l'origine et aligné suivant l'axe z, sont:

$$\begin{aligned} B_x &= \frac{\mu_0 m}{4\pi} \left(\frac{3xz}{r^5} \right) \\ B_y &= \frac{\mu_0 m}{4\pi} \left(\frac{3yz}{r^5} \right) \\ B_z &= \frac{\mu_0 m}{4\pi} \left(\frac{3z^2}{r^5} - \frac{1}{r^3} \right) \end{aligned} \quad (7.2)$$

Moment magnétique orbital \mathbf{m}_l de l'électron

Partant de l'équation (7.1), on obtient pour un électron de charge $-e$ et de masse m_e se déplaçant à une vitesse v sur son orbite de rayon r :

$$m = I\pi r^2 = -\frac{evr}{2}$$

où

$$I = -\frac{ev}{2\pi r}$$

Comme le moment cinétique orbital de l'électron est donné par :

$$\mathbf{l} = \mathbf{r} \times m_e \mathbf{v}$$

On obtient :

$$\mathbf{m} = - \left(\frac{e}{2m_e} \right) \mathbf{l} \quad (7.3)$$

Ce résultat, tout à fait général, fait apparaître que le moment magnétique orbital d'une particule chargée est proportionnel à son moment cinétique.

A ce stade, il est nécessaire, pour aller plus loin, de faire appel à la mécanique quantique. Selon celle-ci, le moment cinétique orbital s'écrit :

$$\mathbf{I} = \hbar L \quad (7.4)$$

où L est un opérateur vectoriel sans dimension. Les valeurs propres de L suivant l'axe z de quantification (par exemple, la direction d'un champ magnétique) sont des valeurs entières : $l_z = 0$ (orbitale S), $l_z = 1, 0, -1$ (orbitales P), $l_z = 2, 1, 0, -1, -2$ (orbitales D), ...

La proportionnalité entre les moments cinétique et magnétique orbitaux conduit à :

$$\mathbf{m}_l = - \left(\frac{e\hbar}{2m_e} \right) L \quad (7.5)$$

où

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 0.927 \cdot 10^{-23} \text{ Am}^2 \quad (7.6)$$

est le *magnéton de Bohr*, qui constitue la plus petite valeur du moment magnétique électronique.

Moment magnétique de spin \mathbf{m}_s de l'électron

L'électron possède également un moment cinétique intrinsèque $\hbar S$, que l'on appelle spin. A ce moment cinétique est également associé le moment magnétique de spin, qui lui est proportionnel, le coefficient de proportionnalité étant $-2\mu_B$ au lieu de $-\mu_B$:

$$\mathbf{m}_s = -2\mu_B S \quad (7.7)$$

L'électron ne peut avoir que 2 états de spin caractérisés par $s_z = +1/2$ ou $s_z = -1/2$ où s_z est la composante de S suivant z . Par conséquent, le moment magnétique de spin de l'électron le long de l'axe z ne peut avoir que les composantes :

$$(m_s)_z = \pm \mu_B \quad (7.8)$$

Le magnéton de Bohr apparaît ainsi comme la quantité fondamentale du magnétisme atomique.

La contribution totale d'un électron au moment magnétique de l'atome est la somme des 2 effets: celui de son moment orbital et celui de son spin. Les complications viennent de ce que ces 2 termes ne sont pas indépendants : il y a interaction parce que le champ magnétique créé par le mouvement de l'électron agit sur le moment intrinsèque de celui-ci. D'autre part, dans l'atome, les contributions des différents électrons s'ajoutent et en outre, ne sont pas indépendantes les unes des autres.

Sur une orbitale donnée, le principe de Pauli permet de loger 2 électrons de spins opposés. Quand l'orbitale est pleinement occupée, la paire d'électrons a un moment de spin total nul. Également, les couches complètes d'un atome ne contribuent pas à son moment magnétique : par exemple, une couche complète de type d contient 10 électrons dont les valeurs de l_z sont $-2, -1, 0, 1, 2$ et dont les valeurs de s_z sont $-1/2$ et $+1/2$. Les moments magnétiques électroniques se compensent donc mutuellement. Seuls les électrons des couches partiellement remplies interviennent donc dans le moment magnétique d'un atome. On comprend ainsi que les moments atomiques sont toujours de l'ordre d'un petit nombre de magnétôns de Bohr. En effet, dans des atomes ayant beaucoup d'électrons, la plupart de ceux-ci font partie de couches internes complètes et sont donc inactifs. En particulier, quand toutes les couches, ou sous-couches, sont complètes, comme dans les gaz rares, le moment magnétique est nul. On comprend d'autre part, que les plus forts moments magnétiques se trouvent parmi les éléments de transition, puisqu'ils sont caractérisés par l'existence d'une couche incomplète au dessous de la couche extérieure. Pour un atome ou ion, la combinaison des moments magnétiques est décrite par les *règles de Hund*, non reprises ici.

En tout, l'atome a un moment cinétique total $\hbar J$, auquel correspond un moment magnétique total :

$$\mathbf{m} = g \mu_B \mathbf{J} \quad (7.9)$$

où g est le *facteur de Landé*. Ce nombre dépend de la configuration électronique de l'atome : si les moments de spin intervenaient seuls, g serait égal à 2; si les moments orbitaux agissaient seuls, g serait égal à 1. En réalité, suivant les atomes, g est compris entre 1 et 2.

2. Matière aimantée

Supposons que chaque atome (ou ion) du matériau considéré porte un moment magnétique. Ce moment peut être propre à l'atome considéré, c'est à dire exister même en l'absence de champ appliqué, ou être une conséquence de l'application d'un champ magnétique. La matière est aimantée si, dans un petit élément de volume $d\gamma$ (contenant cependant un grand nombre d'atomes), la résultante des moments magnétiques des atomes individuels n'est pas nulle. Cet élément de volume $d\gamma$ est porteur d'un moment magnétique :

$$d\mathbf{m} = \mathbf{M} d\gamma \quad (7.10)$$

Le vecteur \mathbf{M} , moment magnétique par unité de volume, est appelé *aimantation*. A l'intérieur du volume aimanté, l'*induction magnétique* \mathbf{B} obéit à l'équation :

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (7.11a)$$

où \mathbf{H} est le *champ magnétique* externe, créé par un solénoïde (Rem : selon la géométrie du solide, \mathbf{H} peut inclure d'autres contributions provenant d'effets démagnétisants !) et $\mu_0 = 4\pi 10^{-7}$ H/m est la perméabilité du vide. \mathbf{B} s'exprime en tesla (T), \mathbf{H} et \mathbf{M} en A/m. Dans les unités CGS, on a :

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi \mathbf{M} \quad (7.11b)$$

où \mathbf{B} s'exprime en Gauss (G), \mathbf{H} en Oersted (Oe) et \mathbf{M} (emu).

A l'extérieur de la matière, on a respectivement dans les unités SI et CGS :

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \quad (7.12a)$$

et :

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} \quad (7.12b)$$

On définit également la *susceptibilité magnétique* χ par l'équation suivante qui permet de repérer l'aimantation \mathbf{M} par rapport au champ \mathbf{H} :

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (7.13)$$

Dans ces conditions, l'induction magnétique dans le matériau est :

$$\mathbf{B} = \mu_0(1 + \chi) \mathbf{H} \quad (7.14)$$

ce qui permet de définir la *perméabilité relative* $\mu_r = (1 + \chi)$ du matériau.

La situation est simple pour les cristaux ioniques : les ions constituants ont un nuage électronique bien localisé autour du noyau et terminé par une couche externe complète. Les ions possèdant un moment magnétique ont une couche interne incomplète. Il est généralement possible de transposer au solide la limite atomique. Pour les métaux, au contraire, le modèle d'un moment attaché à chaque site du cristal n'est pas totalement adéquat car, à côté des électrons localisés dans les couches atomiques profondes, il y a les électrons de conduction qui sont délocalisés. La théorie du magnétisme des métaux est faite à partir de la théorie des bandes même si en général, la notion de moment magnétique localisé sur l'atome reste utilisée. En outre, pour certains solides, des phénomènes quantiques particuliers dictant les propriétés magnétiques de 10^{23} atomes/cm³ conduisent au ferromagnétisme.

3. Phénoménologie du magnétisme à l'échelle macroscopique

Diamagnétisme

Le diamagnétisme de la matière résulte des modifications du mouvement des électrons induites par l'application d'un champ magnétique. Conformément à la loi de Lenz, lorsqu'il y a variation du flux magnétique à travers un circuit électrique, un courant induit se crée de manière à s'opposer à cette variation de flux. Le champ magnétique produit par le courant induit est opposé au champ appliqué. Ainsi, un atome sans moment magnétique en acquiert un, sous l'influence du champ : il est opposé au champ appliqué et le calcul montre qu'il est extrêmement faible, sauf dans le cas des supraconducteurs.

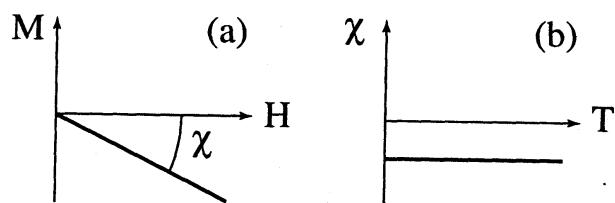


Figure 7.2 - Variation sous champ magnétique de l'aimantation (a) et variation thermique de la susceptibilité magnétique (b) pour une substance diamagnétique

Tous les atomes, molécules et solides ont ainsi un certain diamagnétisme, qui donne une contribution négative et indépendant de la température à leur susceptibilité magnétique (typiquement $\chi \sim -10^{-5}$). Le diamagnétisme est cependant masqué par un effet plus grand lorsque l'atome possède un moment magnétique.

Paramagnétisme

Dans un grand nombre de cas, le magnétisme de substances paramagnétiques provient des moments magnétiques permanents portés par tout ou une partie des atomes. Ces moments n'interagissent pratiquement pas entre eux et peuvent s'orienter librement dans n'importe quelle direction. Sous l'action d'un champ magnétique, la valeur moyenne de l'orientation des moments est modifiée et une aimantation induite parallèle au champ apparaît.

Dans le cas simple où les moments magnétiques ne sont que des moments de spin, c'est à dire $m = \pm \mu_B$, on obtient l'aimantation en multipliant la valeur moyenne $\langle \mu \rangle$ de la projection du moment magnétique sur la direction du champ par le nombre d'atomes par unité de volume N . Le calcul conduit à :

$$M = N\mu_B \operatorname{th}\left(\frac{\mu_B \mu_0 H}{kT}\right)$$

où le symbole th représente la tangente hyperbolique. Cette aimantation est d'autant plus faible que la température est élevée, c'est à dire que l'agitation thermique est importante (Fig.7.3b). Au fur et à mesure que la température augmente les variations de l'aimantation en fonction du champ deviennent de plus en plus linéaires. On obtient alors :

$$M = \frac{N\mu_B^2 \mu_0 H}{kT}$$

En revanche, pour les grands champs et/ou faibles températures, l'orientation dans le champ est complète :

$$M = N\mu_B$$

La susceptibilité positive est infinie au zéro absolu et décroît lorsque la température augmente. Si $\mu_B \mu_0 H \ll kT$, l'inverse de la susceptibilité varie proportionnellement à la température : c'est la *loi de Curie* (Fig.7.3c).

$$\chi = \frac{N\mu_B^2 \mu_0}{kT} = \frac{C}{T} \quad (7.15)$$

Dans le cas général où les moments magnétiques ne sont pas uniquement que des moments de spin, la loi de Curie prend la forme:

$$\chi = \frac{N\mu_{\text{eff}}^2 \mu_0}{3k_B T} = \frac{C}{T}$$

où

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{J(J+1)}g\mu_B$$

La susceptibilité paramagnétique est généralement de l'ordre de 10^{-3} à la température ambiante (le coefficient C vaut typiquement 1K).

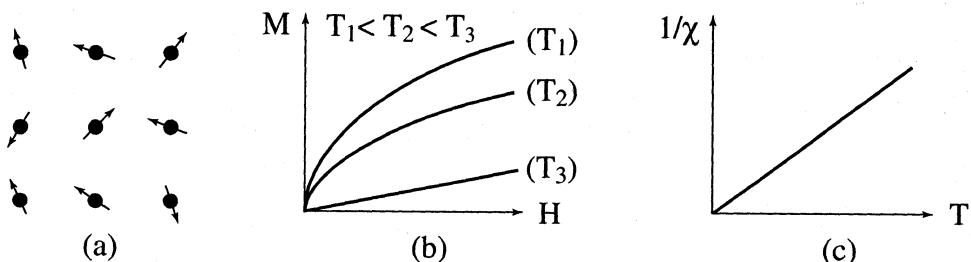


Figure 7.3 - Paramagnétisme : (a) moments atomiques; (b) variation sous champ magnétique de l'aimantation et (c) variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique

Ferromagnétisme

Ce qui rend magnétiquement inertes la très grande majorité des solides, ce n'est pas qu'individuellement les atomes aient un moment magnétique trop faible, c'est que ces moments ont des orientations qui restent désordonnées, parce qu'elles sont peu influencées par le champ extérieur. La condition d'une aimantation forte est que les moments atomiques s'ordonnent globalement. Ce n'est pas possible normalement parce que l'action directrice du champ est largement surpassée par le désordre causé par l'agitation thermique. Nous avons signalé qu'il est possible de réaliser une bonne

orientation en augmentant le champ et en diminuant la température. Mais le fer est aimanté à température ordinaire et à champ faible, voire nul. C'est *Pierre Weiss* qui en 1910, a placé les bases de la théorie du ferromagnétisme. Le champ appliqué serait aidé par un champ magnétique bien plus fort et engendré par le solide lui-même, appelé *champ moléculaire ou champ moyen*. Sans en chercher l'origine, Weiss a montré ce que l'on peut tirer de cette hypothèse.

L'existence de ce champ moyen en un site est due à l'action des atomes voisins quand ceux-ci commencent à s'orienter dans la direction du champ appliqué, donc quand l'intensité d'aimantation n'est pas nulle. Weiss a alors supposé simplement que le champ moyen, parallèle à la direction commune de \mathbf{H} et de \mathbf{M} , est proportionnel à l'aimantation \mathbf{M} . Ainsi, le champ effectif agissant à l'intérieur du solide n'est plus \mathbf{H} mais $\mathbf{H} + \lambda\mathbf{M}$.

A haute température, l'agitation thermique est importante et l'action de ce champ effectif est donné par la loi de Curie, qui rend compte de l'action du champ extérieur sur un paramagnétique. On écrira :

$$\frac{M}{H + \lambda M} = \frac{C}{T}$$

ou encore:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{(T - T_c)} \quad (7.16)$$

C'est la *loi de Curie-Weiss* : il apparaît un paramètre $T_c = C/\lambda$ qui représente une température. Quand $T = T_c$, la susceptibilité devient infinie (Fig.7.4c) : cela signifie qu'à cette température, l'aimantation peut être différente de zéro pour un champ extérieur tendant vers zéro. Physiquement, cela décrit la possibilité d'une aimantation spontanée. Or, c'est ce qui se passe dans un ferromagnétique au dessous d'une température critique appelée température de Curie. Pour le fer, par exemple, $T_c \sim 1043K$ (dès lors, $\lambda \sim 10^3$).

Quand $T > T_c$, le solide se comporte à peu près comme un paramagnétique : l'aimantation reste très petite et la susceptibilité varie avec la température, comme le prévoit la formule de Curie-Weiss. D'après la Fig.7.4d, la transition ferro-paramagnétique est très brusque : c'est une caractéristique d'un phénomène coopératif. L'action d'orientation du champ moyen est d'autant plus forte que les moments des atomes sont bien alignés. Ainsi, à basse température, les moments sont parfaitement alignés et l'aimantation reste constante.

A plus haute température, à cause de l'agitation thermique, certains moments se désorientent et l'action subie par chaque atome s'affaiblit. Il en résulte une diminution de l'aimantation qui s'annule en T_c .

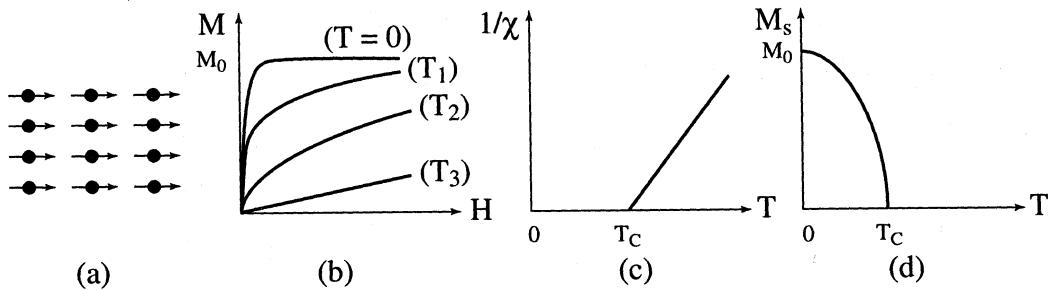


Figure 7.4 - Ferromagnétisme : (a) moments atomiques; (b) variation sous champ magnétique de l'aimantation ($T_1 < T_c < T_2 < T_3$); (c) variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique et (d) variation thermique de l'aimantation spontanée

Précisons maintenant l'origine du champ moléculaire (champ moyen) introduit par Weiss. Eliminons d'abord un processus, qui pourtant semble plus naturel : l'action de forces magnétiques classiques entre moments d'atomes voisins. Supposons 2 atomes possédant des moments magnétiques identiques μ_B . Utilisant les équations (7.2), l'induction créée par le moment magnétique de l'atome 1 au point où se trouve l'atome 2 est de l'ordre de 0.1 T. Or le champ moyen $\mu_0\lambda M$ est de l'ordre de 10^3 T, c'est à dire environ dix mille fois plus élevé que le champ d'interaction magnétique.

En réalité, les couplages entre moments magnétiques, d'origine purement quantique, sont dus au spin des électrons responsables du magnétisme. On parle de *force d'échange*. Pour illustrer cela, considérons l'exemple simple de la molécule d'hydrogène. La molécule d'hydrogène est constituée par 2 noyaux H^+ et 2 électrons. On peut trouver l'énergie de liaison entre atomes à partir de l'équation de Schrödinger : c'est la différence entre les énergies de la molécule H_2 et des 2 atomes H séparés. Suivant que les spins des électrons sont parallèles de même sens ou de sens contraires, l'énergie de liaison dans la molécule est différente. Cette énergie est positive pour les spins de même sens : la molécule tend à se dissocier spontanément en 2 atomes. Elle est négative pour les spins de sens opposés : les atomes sont attirés l'un vers l'autre pour former la molécule. L'énergie gagnée lorsque les 2 noyaux se rapprochent à leur distance d'équilibre (0.108nm) est de 4.75eV. Assurons fictivement cette énergie de liaison à une énergie d'échange d'origine magnétique. Le travail pour le retournement d'un moment

magnétique μ_B serait $2\mu_B B_m = 2\mu_B \mu_0 \lambda M$ où B_m est le champ moyen. B_m vaudrait dès lors $3 \cdot 10^4 \text{ T}$, une valeur considérable, de l'ordre de celle trouvée dans le fer.

Supposons que les moments magnétiques atomiques sont associés à de purs moments cinétiques de spin (ce qui constitue une bonne approximation pour les métaux de transition). Dans le cadre du modèle d'Heisenberg, l'énergie d'interaction entre 2 moments magnétiques \mathbf{m}_1 ($= -2\mu_B S_1$) et \mathbf{m}_2 ($= -2\mu_B S_2$) peut s'écrire :

$$U_{12} = -2 J_{12} S_1 S_2 \quad (7.17a)$$

où J_{12} est une énergie appelée intégrale d'échange. Une valeur positive de J_{12} favorise l'alignement des moments atomiques. C'est le cas de certains solides comme le Fe, Co et Ni (Fig.7.5). Pour un solide contenant un grand nombre d'atomes, l'énergie totale d'interaction de ces moments magnétiques s'écrit :

$$U = - \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j \quad (7.17b)$$

où l'on doit sommer sur les sites proches voisins les uns des autres, le facteur 2 de l'équation (7.17a) ayant été supprimé pour que les interactions de paires ne soient comptées qu'une seule fois.

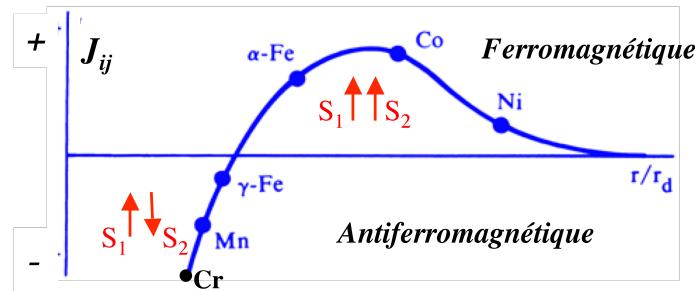


Figure 7.5 – Variation de l'intégrale d'échange J_{ij} en fonction du recouvrement des fonctions d'onde électroniques de métaux de transition (r désigne la distance interatomique et r_d la portée des fonctions d'onde d)

Antiferromagnétisme et ferrimagnétisme

Dans certains cas, l'intégrale d'échange J_{12} entre premier voisins peut être négative, ce qui favorise un alignement antiparallèle des moments magnétiques. Les substances antiferromagnétiques sont constituées de 2 sous-réseaux d'aimantations égales et opposées de sorte qu'en l'absence de champ, l'aimantation totale est nulle.

L'antiferromagnétisme est un magnétisme faible similaire au paramagnétisme dans le sens où la susceptibilité est faible et positive. Cependant, la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité présente un minimum à la *température de Néel* T_N (Fig.7.6c). Quand la température décroît en dessous de T_N , la susceptibilité diminue car l'agitation thermique qui s'oppose à l'ordre antiferromagnétique des moments magnétiques diminue. A haute température, l'agitation thermique prend le dessus et l'on retrouve une variation thermique de la susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétique

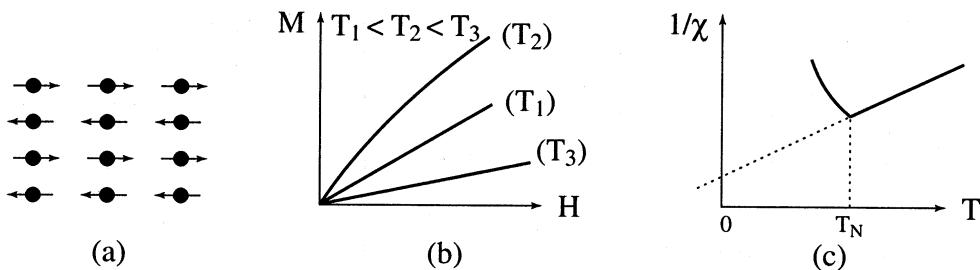


Figure 7.6 - Antiferromagnétisme : (a) moments atomiques; (b) variation sous champ magnétique de l'aimantation et (c) variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique ($T_3 > T_N$; $T_1, T_2 < T_N$)

Le ferrimagnétisme caractérise un matériau de type antiferromagnétique dans lequel les 2 sous-réseaux n'ont pas la même aimantation : il n'y a plus compensation exacte de l'aimantation des 2 sous-réseaux. Il en résulte, en dessous d'une température d'ordre T_c , une aimantation spontanée, de sorte que les propriétés macroscopiques d'un ferrimagnétique à basse température peuvent présenter une ressemblance frappante avec celles d'un ferromagnétique.

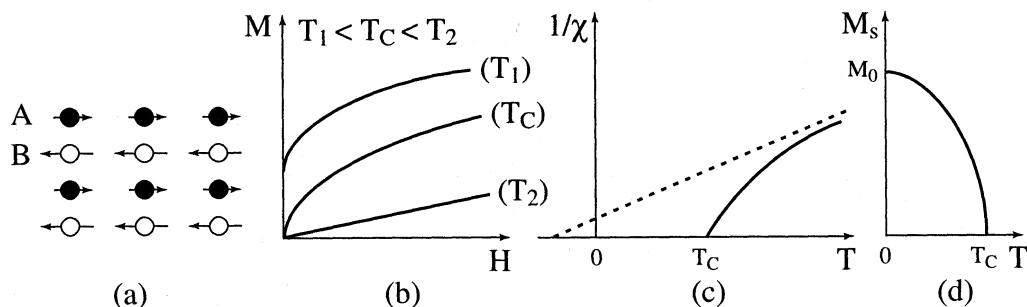


Figure 7.7 - Ferrimagnétisme : (a) moments atomiques; (b) variation sous champ magnétique de l'aimantation; (c) variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique et (d) variation thermique de l'aimantation spontanée

Table 7.1 - propriétés magnétiques à basse température des éléments purs à l'état solide; les structures complexes (hélimagnétiques, ...) sont comptées Ferri; AF signifie antiferromagnétique; les substances en grisé sont supraconductrices à très basse température et celles en italique sont radioactives.

4. Le magnétisme des électrons libres dans un solide

Dans le calcul de la susceptibilité de Curie, on considère que les moments intrinsèques portés par les atomes ou les ions peuvent s'orienter indépendamment les uns des autres. Ils obéissent ainsi à la statistique de Boltzmann. On ne peut utiliser cette approximation pour calculer l'aimantation des électrons appartenant à une bande d'énergie remplie jusqu'au niveau de Fermi. Le champ magnétique appliqué n'a en effet aucune influence sur l'orientation de la majeure partie des moments magnétiques de spin des électrons. Si l'on considère par exemple un électron de vecteur d'onde \mathbf{k} et de moment magnétique $-\mu_B$, il est impossible de basculer ce moment car un autre électron occupe déjà l'état (\mathbf{k}, μ_B) . A cause de ce principe d'exclusion de Pauli, les moments de spin des électrons d'une bande répondent assez mal à l'action d'un champ magnétique. Seuls les électrons au voisinage de l'énergie de Fermi interviennent dans le processus d'aimantation.

Plus précisément, considérons un gaz d'électrons libres soumis à un champ magnétique d'induction \mathbf{B} . Chaque électron du solide possède un moment magnétique μ_B . Ce moment magnétique ne peut se placer que parallèlement à \mathbf{B} , auquel cas son énergie d'interaction avec le champ est $-\mu_B B$, ou antiparallèlement à \mathbf{B} ; dans ce cas, son énergie

d'interaction avec le champ est $+\mu_B B$. Dans la suite, nous allons appeler "électrons \uparrow " les électrons dont le moment est aligné dans le sens de \mathbf{B} . Leur énergie totale est $E = \varepsilon - \mu_B B$ où ε est leur énergie cinétique. De même, l'énergie totale des "électrons \downarrow " est $E = \varepsilon + \mu_B B$. Les bandes \uparrow et \downarrow sont donc décalées l'une par rapport à l'autre (Fig.7.8).

A très basse température ($T \ll T_F$), les électrons \uparrow et \downarrow doivent remplir la bande \uparrow et la bande \downarrow de manière que l'énergie totale du système soit la plus faible possible. Les 2 bandes sont donc remplies jusqu'à un niveau d'énergie commun (niveau de Fermi). La densité totale des états au niveau de Fermi est donnée par :

$$g(\varepsilon_F) = g_{\uparrow}(\varepsilon_F) + g_{\downarrow}(\varepsilon_F)$$

La densité d'électrons dont le moment magnétique est parallèle au champ est :

$$n_{\uparrow} = \int_{-\mu_B B}^{\infty} f(E) g_{\uparrow}(E + \mu_B B) dE$$

où $f(E)$ est la fonction de distribution de Fermi-Dirac. A très basse température, on a:

$$n_{\uparrow} = \int_{-\mu_B B}^{\varepsilon_F} g_{\uparrow}(E + \mu_B B) dE$$

ou encore :

$$n_{\uparrow} \cong \frac{1}{2} \int_0^{\varepsilon_F + \mu_B B} g(\varepsilon) d\varepsilon$$

et

$$n_{\uparrow} \cong \frac{1}{2} \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{1}{2} g(\varepsilon_F) \mu_B B$$

De la même façon :

$$n_{\downarrow} = \int_{\mu_B B}^{\infty} f(E) g_{\downarrow}(E - \mu_B B) dE$$

et

$$n_{\downarrow} \cong \frac{1}{2} \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon - \frac{1}{2} g(\varepsilon_F) \mu_B B$$

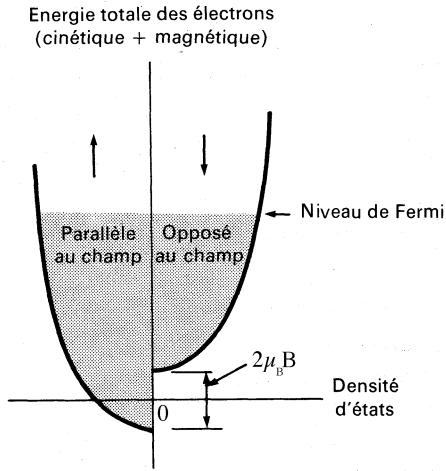


Figure 7.8 - Densité d'états des électrons \uparrow et \downarrow à température nulle en présence d'une induction \mathbf{B}

Le nombre total d'électrons \uparrow étant supérieur au nombre d'électrons \downarrow , le solide acquiert une aimantation donnée par :

$$M = \mu_B (n_\uparrow - n_\downarrow) \cong \mu_B^2 g(\varepsilon_F) B \quad (7.18)$$

Le gaz d'électrons libres sans interaction confère ainsi au métal une susceptibilité pratiquement indépendante de la température (la condition $T \ll T_F$ étant toujours vérifiée pour un métal), appelée *susceptibilité paramagnétique de Pauli* :

$$\chi_{\text{Pauli}} = \frac{M}{H} = \mu_0 \mu_B^2 g(\varepsilon_F) = \frac{3n}{2\varepsilon_F} \mu_0 \mu_B^2 \quad (7.19)$$

où n est la densité électronique totale. Utilisant $g(\varepsilon_F) \sim 10^{28} \text{ eV/m}^3$ comme valeur typique de la densité d'états au niveau de Fermi pour les métaux alcalins, on obtient $\chi_{\text{Pauli}} \sim 10^{-5}$. La susceptibilité magnétique est cependant bien plus forte pour la plupart des métaux de transition que pour les métaux alcalins. Ces valeurs élevées suggèrent que la densité d'états au niveau de Fermi est anormalement élevée pour les métaux de transition. On notera également que les valeurs de la susceptibilité paramagnétique de Pauli sont de l'ordre de 10 à 100 fois plus faible que la susceptibilité d'un système contenant des ions paramagnétiques, car seuls les électrons au voisinage du niveau de Fermi peuvent être excités par le champ magnétique.

Dans ce qui précède, on a supposé que le champ magnétique n'altérait que la distribution des spins des électrons. En fait, le champ magnétique courbe les trajectoires électroniques; à fort champ, celles ci peuvent prendre la forme d'hélices qui s'enroulent autour de la direction de \mathbf{B} . Landau a montré que pour les électrons libres cela créait un moment magnétique de sens opposé à \mathbf{B} . Cette contribution diamagnétique est égale à $-1/3$ du moment paramagnétique. La susceptibilité χ_L de Landau est donc négative et vaut :

$$\chi_L = -\frac{1}{3}\mu_0\mu_B^2 g(\varepsilon_F) \quad (7.20)$$

La susceptibilité magnétique totale du gaz d'électrons libres est donc :

$$\chi = \frac{2}{3}\mu_0\mu_B^2 g(\varepsilon_F) \quad (7.21)$$

Rem : Les équations (7.19) et (7.21) ne concernent que la contributions des électrons de valence à la susceptibilité. Il faut se rappeler que les électrons des couches pleines de l'ion donnent aussi une contribution diamagnétique. La susceptibilité mesurée est la somme de toutes ces contributions, ce qui rend difficile l'estimation d'une valeur expérimentale de la densité d'états au niveau de Fermi.

Bande d des métaux de transition

Les métaux de transition forment une famille importante par leurs applications. Parmi eux, les éléments de la triade du fer (Fe, Co, Ni) ont des propriétés magnétiques remarquables. La quasi-totalité des propriétés physiques de ces métaux de transition sont dues à la présence d'une bande d'énergie dite "bande d", issue des niveaux atomiques de symétrie d des atomes constituant le solide.

Considérons par exemple les 10 éléments de la première série de transition (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). Dans les atomes de ces éléments, il se trouve que les états atomiques 4s et 3d ont des énergies voisines. L'état 4s peut accepter 2 électrons tandis que les états 3d peuvent accepter 10 électrons. Quand on approche les uns des autres les atomes d'un métal de transition pour constituer un solide, les électrons des états 4s et les électrons des états 3d ont un comportement très différent. En effet, les fonctions d'onde

de type 3d sont relativement localisées au voisinage du noyau atomique, alors que les fonctions d'onde 4s ont une portée beaucoup plus grande. Il en résulte que la bande s issue des états 4s a une largeur beaucoup plus grande que la bande d issue des états 3d. La bande d pouvant contenir un total de 10 électrons, et sa largeur étant de 5 eV, les densités d'états typiques d'une bande d sont donc de 2 états par eV et par atome, alors que les densités d'états d'une bande s, au niveau de Fermi, sont de l'ordre de 0.3 état par eV et par atome. Dans les métaux de transition de la première série, les bandes 4s et 3d se chevauchent. La figure 7.9 illustre le remplissage des bandes pour cette première série de transition.

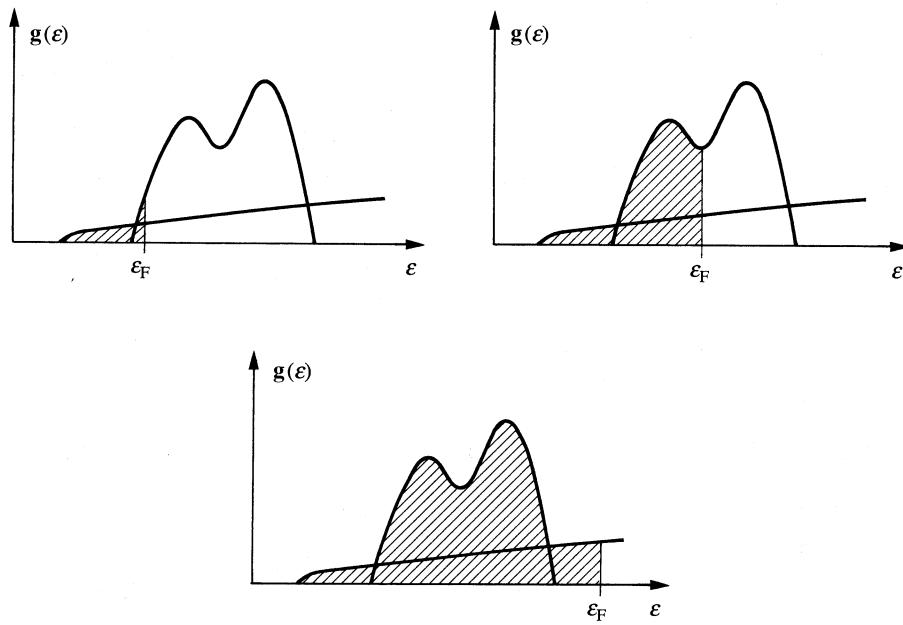


Figure 7.9 - Remplissage de la bande d quand on passe du scandium au nickel et au zinc.

5. Ferromagnétisme des métaux de transition

Le modèle le plus vraisemblable pour le ferromagnétisme des métaux de transition Fe, Co Ni, est un *modèle de bandes*. Le ferromagnétisme de ces 3 métaux est dû à une instabilité de la bande d, provoquée par des phénomènes d'échange. Contrairement aux terres rares, dont les atomes ont un moment magnétique propre, le fer, le cobalt et le nickel ne possèdent pas de moment magnétique propre à haute température. La bande d_{\uparrow} et la bande d_{\downarrow} sont en effet également peuplées (Fig.7.10a). Il en résulte que le nombre total d'électrons \uparrow est égal au nombre d'électrons \downarrow . Pour $T < T_c$, les populations

des bandes $d\uparrow$ et $d\downarrow$ se déséquilibrent spontanément, conférant au système une aimantation $M = \Delta n \mu_B$, où $\Delta n = n_\uparrow - n_\downarrow$, et un moment magnétique m par atome tel que :

$$m = \left(\frac{n_\uparrow - n_\downarrow}{N} \right) \mu_B \quad (7.22)$$

où N est le nombre total d'atomes par unité de volume. Le décalage en énergie entre les bandes $d\uparrow$ et $d\downarrow$ n'ayant aucune raison de conduire à une différence $p = (n_\uparrow - n_\downarrow)/N$ égale à un nombre entier, le moment magnétique par atome n'est pas un multiple de μ_B (contrairement aux terres rares). C'est ainsi que $m = 2.2 \mu_B$ pour le Fe, $1.7 \mu_B$ pour le Co et $0.6 \mu_B$ pour le Ni, à $T=0K$. L'origine de ces moments étant due à la bande d, les moments magnétiques observés expérimentalement sont assez bien localisés sur les atomes.

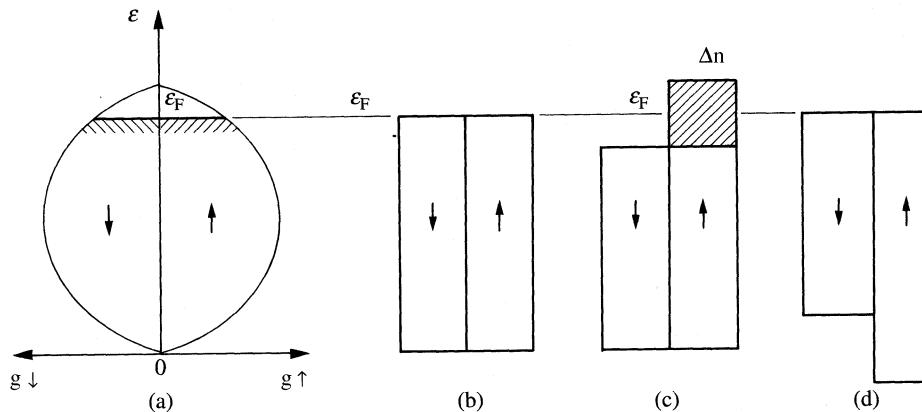


Figure 7.10 - (a) Population des bandes $d\uparrow$ et $d\downarrow$ dans l'état paramagnétique ($T>T_c$); (b) représentation schématique des bandes d; (c) et (d) déséquilibre spontané des populations des 2 bandes

La figure 7.10(b) représente schématiquement les populations d'électrons \uparrow et \downarrow de la bande d, remplie jusqu'au niveau de Fermi. Supposons que l'on provoque une dissymétrie dans ces populations (Fig.7.10(c)) de sorte que $\Delta n = n_\uparrow - n_\downarrow$. L'aimantation $M = \Delta n \mu_B$ produit le champ d'échange $\mu_0 \lambda M$. Dans ce champ d'échange, chaque électron de moment $+\mu_B$ voit son énergie diminuer de $-\mu_B(\mu_0 \lambda M)$; au contraire, un électron de moment $-\mu_B$ voit son énergie augmenter de $+\mu_B(\mu_0 \lambda M)$ et les bandes $d\uparrow$ et $d\downarrow$ s'arrangent pour que leur niveau de Fermi leur soit commun (Fig.7.10(d)). La variation d'énergie du système d'électrons, quand une telle dissymétrie est provoquée, est la somme de 2 contributions :

- $\Delta n/2$ électrons d'énergie inférieure à ε_F sont transférés au dessus de ε_F . La variation totale d'énergie est :

$$\Delta E_1 = \frac{\Delta n}{2} \delta \varepsilon$$

où $\delta \varepsilon$, le gain pour chacun des électrons est donné par :

$$\delta \varepsilon \frac{g(\varepsilon_F)}{2} = \frac{\Delta n}{2}$$

avec $g(\varepsilon_F)/2$, la densité d'états dans chaque sous-bande.

Dès lors :

$$\Delta E_1 = \frac{(\Delta n/2)^2}{g(\varepsilon_F)/2} = \frac{(\Delta n)^2}{2g(\varepsilon_F)} \quad (7.23)$$

- Les électrons de spin \uparrow et \downarrow interagissent avec le champ d'échange qu'ils créent eux mêmes par leur dissymétrie de population. La variation totale d'énergie au cours de ce processus est :

$$\Delta E_2 = \frac{1}{2} \left(n_{\uparrow} \delta \varepsilon_{\uparrow} + n_{\downarrow} \delta \varepsilon_{\downarrow} \right)$$

où :

$$\delta \varepsilon_{\uparrow} = -\mu_B \mu_0 \lambda M = -\mu_B^2 \mu_0 \lambda \Delta n$$

et

$$\delta \varepsilon_{\downarrow} = \mu_B \mu_0 \lambda M = \mu_B^2 \mu_0 \lambda \Delta n$$

Ce qui conduit à :

$$\Delta E_2 = -\frac{1}{2} (\Delta n)^2 \mu_B^2 \mu_0 \lambda \quad (7.24)$$

Le facteur 1/2 dans (7.24) évite de compter 2 fois les interactions d'échange des électrons entre eux.

L'instabilité de bande responsable du ferromagnétisme se produira donc spontanément si $\Delta E_1 + \Delta E_2$ est négatif, donc si :

$$\mu_B^2 \mu_0 \lambda g(\varepsilon_F) > 1 \quad (7.25)$$

C'est le *critère de Stoner*. L'instabilité de bande est donc favorisée par une forte valeur de λ et par une forte densité d'états au niveau de Fermi. Le critère de Stoner est satisfait dans les métaux de transition comme le Fe, Co et Ni car la densité d'états au niveau de Fermi est élevée pour la bande d. Les électrons d qui portent les moments magnétiques sont localisés autour du noyau et de forte masse effective.

Une différence importante est observée entre le Fe d'une part et le Co et Ni d'autre part (Fig.7.11). Le Co et le Ni sont appelés *ferromagnétiques forts* car leur bande d \uparrow est pleine. Au contraire, le Fe est un *ferromagnétique faible* car les 2 bandes d \uparrow et d \downarrow sont incomplètement remplies. Le moment atomique se déduit aisément de cette population des bandes.

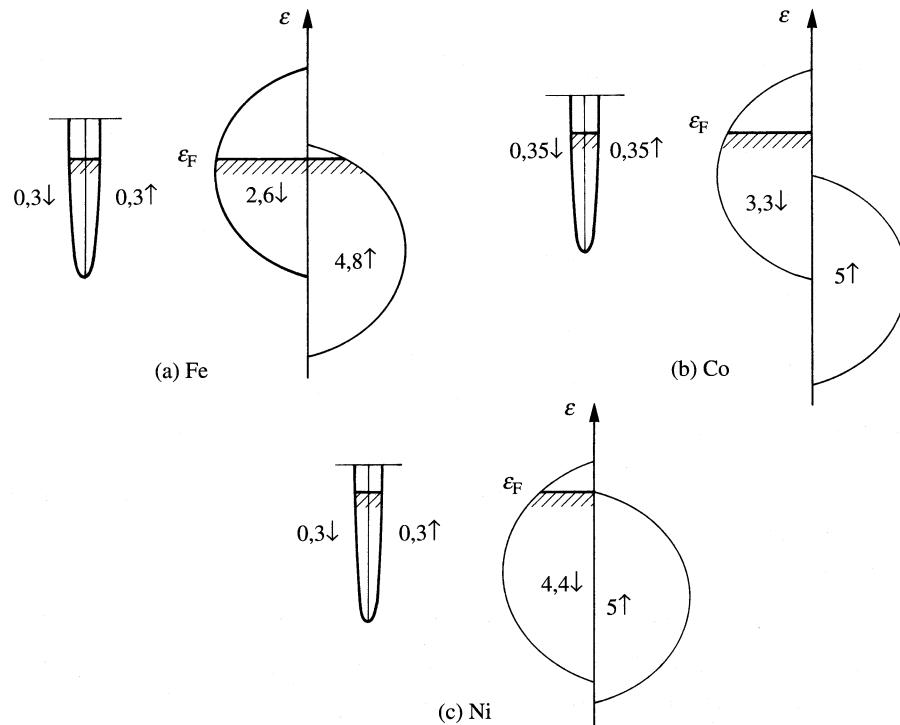


Figure 7.11 - Population des bandes 3d et 4s dans (a) le Fe; (b) le Co; (c) le Ni

Substance	Aimantation spontanée M_s (G)		$p(0 \text{ K})$	Température de Curie ferromagnétique (K)
	Température ambiante	0 K		
Fe	1 707	1 740	2,22	1 043
Co	1 400	1 446	1,72	1 388
Ni	485	510	0,606	627
Gd	—	2 010	7,10	292
Dy	—	2 920	10,0	85
MnAs	670	870	3,4	318
MnBi	620	680	3,52	630
MnSb	710	—	3,5	587
CrO_2	515	—	2,03	386
MnOFe_2O_3	410	—	5,0	573
FeOFe_2O_3	480	—	4,1	858
NiOFe_2O_3	270	—	2,4	858
CuOFe_2O_3	135	—	1,3	728
MgOFe_2O_3	110	—	1,1	713
EuO	—	1 920	6,8	69
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	130	200	5,0	560

Table 7.2 : Propriétés de quelques substances ferromagnétiques

L'agitation thermique ne désoriente pas les moments magnétiques de façon totalement aléatoire mais excite plutôt des ondes de spin (voir Fig.7.12). Rappelons que dans le cas des ondes de vibrations dans un cristal, on a associe à un mode propre de vibration la notion de phonon. De même à une onde de spin on associe un "magnon". La quantification des ondes de spin est semblable à celle que nous avons décrite pour les phonons. On considère ainsi que l'énergie associée à un mode de fréquence ω_q est transportée par des quasiparticules appelées *magnons* dont l'énergie est $E = \hbar\omega_q$. La valeur moyenne du nombre de magnons à l'équilibre thermique est, comme pour les phonons, donnée par la statistique de Bose-Einstein.

On peut également montrer que la variation thermique de l'aimantation à saturation suit une loi du type :

$$M_s(T) = M_s(0) \left(1 - CT^{3/2}\right) \quad (7.26)$$

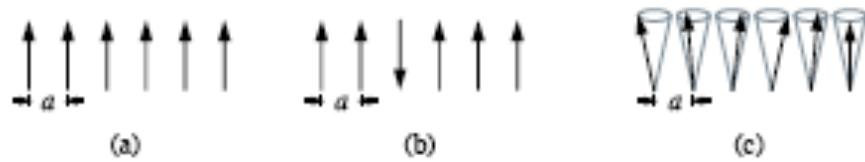


Figure 7.12 - a) Représentation classique de l'état fondamental d'un ferromagnétique; b) une excitation possible où un spin est inversé c) les excitations de plus basse énergie sont des ondes de spin. L'extrémité des vecteurs précessent sur la surface d'un cône, les spins successifs étant en avance de phase d'un angle constant.

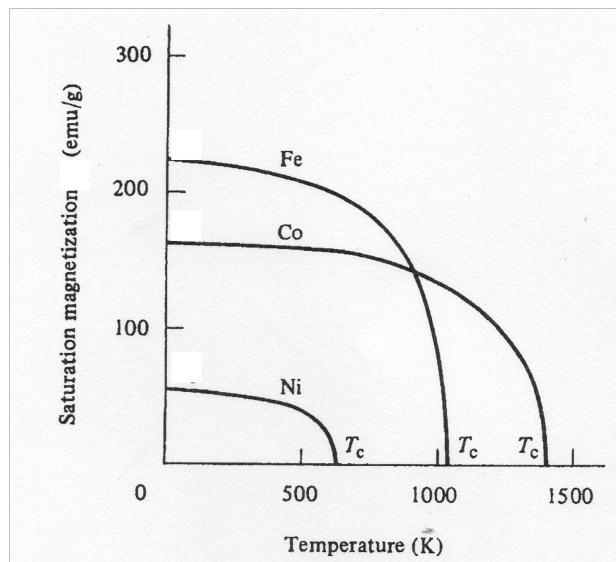


Figure 7.13 – Variation en température de l'aimantation à saturation de métaux ferromagnétiques.

Les résultats expérimentaux concernant le magnétisme d'alliages à base de Fe, Co et Ni sont résumés dans la courbe de *Slater-Pauling* (Fig.7.14). Cette courbe représente la variation du moment magnétique moyen par atome d'alliages de métaux de transition en fonction du nombre moyen d'électrons de conduction de l'alliage. On distingue les alliages FeCo, FeNi, CoNi, NiCu dont le moment décroît avec le nombre d'électrons (ligne de pente négative qui va de FeCo à NiCu) des alliages des branches de pente positive (par exemple, pour Fe-Cr et Fe-V sur les deux branches issues de Fe).

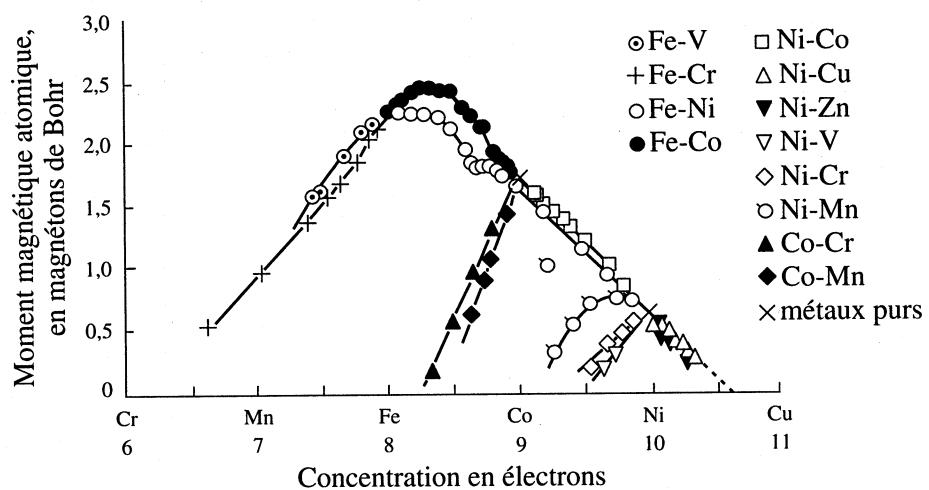


Figure 7.14 - Variation du moment magnétique moyen par atome pour divers alliages de métaux de transition, en fonction du nombre d'électrons 4s et 3d par atome.

6. Domaines ferromagnétiques

Pour des températures inférieures au point de Curie, les moments magnétiques électroniques d'un matériau ferromagnétique sont tous parallèles suite au couplage d'échange. Au niveau microscopique, le cristal de fer est ainsi composé de petites régions, appelées domaines de Weiss, à l'intérieur desquelles les moments sont tous parallèles. Cependant, d'un domaine à l'autre, l'orientation de l'aimantation change. La formation de domaines est liée à des considérations énergétiques qui tendent à minimiser l'énergie magnétostatique (voir ci-après) en évitant les "pôles" ou les "charges magnétiques".

Attention : il n'existe pas de "charge" ou de "pôle" magnétique, ce sont les charges électriques en mouvement qui créent le champ magnétique. Cependant, comme souligné ci-après, ces notions qui n'ont pas d'existence physique sont très utiles pour évaluer le champ interne au sein d'un matériau magnétique.

Pour comprendre l'origine des domaines, considérons la Fig. 7.15. En présence d'un seul domaine, le champ magnétique en dehors du matériau résultant de l'aimantation à saturation est intense. Par conséquent l'énergie magnétique est grande. La formation spontanée de domaines magnétiques permet de minimiser l'extension spatiale du champ magnétique en dehors du matériau. L'énergie magnétique est réduite par division du cristal en plusieurs domaines et elle est encore réduite dans les arrangements de droite car le champ extérieur B créé par le ferromagnétique est essentiellement nul.

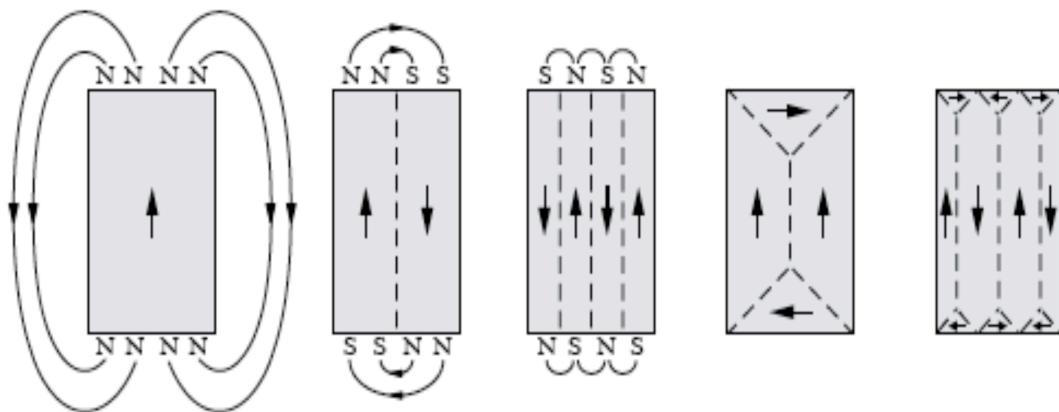


Figure 7.15 - Structures monodomaine et multidomains d'un matériau ferromagnétique.

Par ailleurs, certains solides ferromagnétiques, tels les aimants permanents, sont stabilisés dans une structure monodomaine. En réalité, la direction d'équilibre de l'aimantation d'un

matériau ferromagnétique est celle qui minimise l'énergie totale. Il faut donc considérer les rapports de forces entre les différents termes d'énergie qui déterminent le comportement de l'aimantation. Les principales contributions sont :

- ***Interaction d'échange*** : ce couplage entre moments magnétiques se fait sur une distance équivalente à la distance interatomique et est à l'origine de l'ordre magnétique. Comme vu précédemment (section 3 de ce chapitre), la nature de l'interaction (ferromagnétique ou antiferromagnétique) est d'origine quantique et définie par la distance interatomique et l'arrangement des orbitales.

$$E_{ech} = - \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j \quad (7.27)$$

- ***Energie Zeeman*** : décrit la réaction du système étudié à l'application d'un champ magnétique. L'aimantation tend à s'aligner sur le champ extérieur.

$$E_z = -\mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H} = -\mu_0 M H \cos\varphi \quad (7.28)$$

où φ est l'angle entre le champ H et l'aimantation M . Le champ magnétique est le paramètre extérieur contrôlable qui permet de comprendre en détail les propriétés magnétiques du matériau étudié : cycle d'hystérésis de l'aimantation, champ coercitif (capacité du matériau à maintenir son aimantation initiale sous l'effet d'un champ magnétique opposé), aimantation rémanente (aimantation résiduelle à champ nul après saturation de l'aimantation).

- ***Anisotropie de forme ou énergie magnétostatique*** : orientation(s) privilégiée(s) de l'aimantation suivant la géométrie du matériau
- ***Anisotropie magnétocristalline*** : orientation(s) privilégiée(s) de l'aimantation suivant la symétrie du cristal
- ***Anisotropie magnétoélastique*** : réaction à une contrainte/déformation mécanique

Les 3 dernières contributions à l'énergie introduisent le concept important ***d'anisotropie magnétique*** que nous allons détailler ci-après. Les propriétés magnétiques dépendent en effet généralement de la direction selon laquelle on les observe.

7. Anisotropie magnétique

Dans le cas particulier d'une anisotropie uniaxiale (un seul axe est privilégié), on peut écrire l'énergie d'anisotropie sous la forme simplifiée suivante :

$$E_a = K_U \sin^2 \theta \quad (7.29)$$

où K_U est la constante d'anisotropie (J/m^3) et θ est l'angle que forme l'aimantation avec l'axe facile. On définit également le champ d'anisotropie comme le champ nécessaire pour saturer l'aimantation dans une direction difficile – voir Fig.7.16.

$$H_a = \frac{2 K_U}{\mu_0 M_s} \quad (7.30)$$

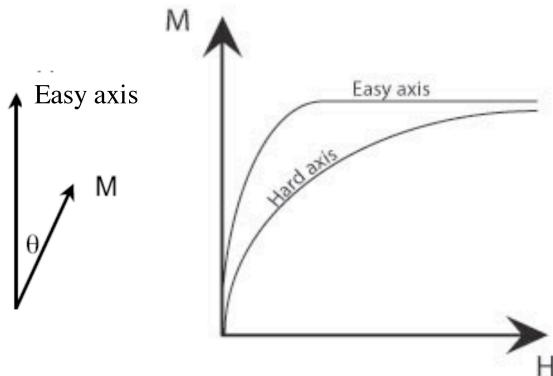


Figure 7.16 - Illustration d'une anisotropie uniaxiale et courbes d'aimantation selon des directions "facile" et "difficile".

- Anisotropie de forme

A l'intérieur d'un matériau magnétique, l'existence du champ démagnétisant est responsable de l'anisotropie de forme. Ainsi, comme nous le verrons dans la suite, si le matériau est de forme allongée, il est plus facile de l'aimanter le long de son grand axe. La notion de **champ démagnétisant** est donc importante en magnétisme. Ce champ est produit par l'aimantation du matériau et est associé à la présence de pôles "nord" ou "sud" sur les surfaces du solide. Pour un solide ferromagnétique, le champ démagnétisant s'oppose à l'aimantation (Fig.7.17).

Dès lors, on peut exprimer le champ interne $H_i = H_A + H_d$ où H_A est le champ externe appliqué au solide et H_d est le champ démagnétisant. Par ailleurs, l'induction totale du matériau s'écrit : $B = \mu_0 (H_i + M)$

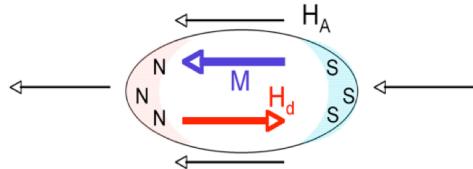


Figure 7.17 - Illustration du champ démagnétisant dans un solide ferromagnétique.

Un traitement analogue au problème classique en électrostatique du champ électrique dépolarisant résultant d'une distribution de charges permet de calculer H_d (nous ne mentionnerons ici que les principaux résultats; le détail du calcul sort du cadre du cours). Dans le cas d'un solide ellipsoïdal, il est montré que l'aimantation M est uniforme et qu'il en est de même du champ démagnétisant. Le champ H_d , qui est une fonction linéaire de l'aimantation et de sens opposé à celle-ci, s'écrit comme suit :

$$\underline{H}_d = - \underline{\underline{N}} \underline{M} \quad (7.31)$$

où $\underline{\underline{N}}$ est le tenseur (matrice 3×3 symétrique) des coefficients de champ démagnétisant de l'échantillon.

Par conséquent, le champ interne s'écrit :

$$\underline{H}_i = \underline{H}_A - \underline{\underline{N}} \underline{M} \quad (7.32)$$

Dans un système de coordonnées parallèles aux axes principaux du solide ellipsoïdal, seules les composantes diagonales du tenseur sont non-nulles. Il suffit donc de connaître les 3 coefficients N_x , N_y et N_z du champ démagnétisant.

$$\underline{\underline{N}} = \begin{pmatrix} N_x & 0 & 0 \\ 0 & N_y & 0 \\ 0 & 0 & N_z \end{pmatrix} \quad (7.33)$$

A noter que le module du champ démagnétisant est toujours inférieur ou égal au module de l'aimantation. De plus, on peut démontrer que la somme des 3 coefficients de champ démagnétisant vaut 1 (4π dans les unités CGS).

$$T_r \underline{N} = N_x + N_y + N_z = 1 \quad (7.34)$$

En conséquence, si la symétrie du volume du solide considéré impose que certains coefficients sont égaux, il suffit d'en connaître 1 ou 2. Considérons quelques cas particuliers, repris à la figure 7.18 :

- * sphère : 3 axes équivalents : $N_x = N_y = N_z = 1/3$;
- * cylindre ou ellipsoïde de révolution (forme cigarette) très allongé suivant z : $N_x = N_y = 1/2$; $N_z = 0$; champ démagnétisant très faible si l'aimantation est sur l'axe long.
- * ellipsoïde de révolution très aplati suivant z (également géométrie couche mince) : $N_x = N_y = 0$; $N_z = 1$; champ démagnétisant maximal perpendiculairement au plan de la couche : $\underline{H}_d = -\underline{M}$.
- * cas particulier d'une configuration torique (noyaux de transformateur) : M épouse la forme du tore et le champ démagnétisant est nul (minimisation des pertes magnétiques !)

Une conséquence importante du champ démagnétisant est *l'anisotropie de forme* qui tend à orienter l'aimantation préférentiellement suivant le plus grande dimension de l'échantillon. Par conséquent, l'anisotropie de forme se manifeste principalement dans les couches minces et petites particules monodomaines allongées. Pour un ellipsoïde allongé (coefficients démagnétisants N_a et N_c), l'axe principal "a" joue le même rôle qu'une direction de facile aimantation avec une constante d'anisotropie de forme

$$K_u = \frac{\mu_0 (N_a - N_c) M_s^2}{2} \quad (7.35)$$

Pour une couche mince, les pôles (charges) magnétiques sont repoussés à l'infini lorsque le champ extérieur est appliqué dans le plan de la couche et les effets démagnétisants sont négligeables. L'énergie d'anisotropie de forme pour une couche mince est $K_u = \mu_0 M_s^2 / 2$. Dès lors, l'aimantation a toutes les chances d'être orientées dans le plan de la couche. Par ailleurs, il faut vaincre le champ démagnétisant et appliquer un champ $\mu_0 H_a = \mu_0 M_s$ (2,2 Tesla = pour le Fe !) pour aligner l'aimantation perpendiculaire au film.

Pour un fil de très grand rapport d'aspect (longueur/diamètre), le coefficient de champ démagnétisant est nul dans la direction axiale et l'aimantation sera préférentiellement dirigée suivant l'axe du fil.

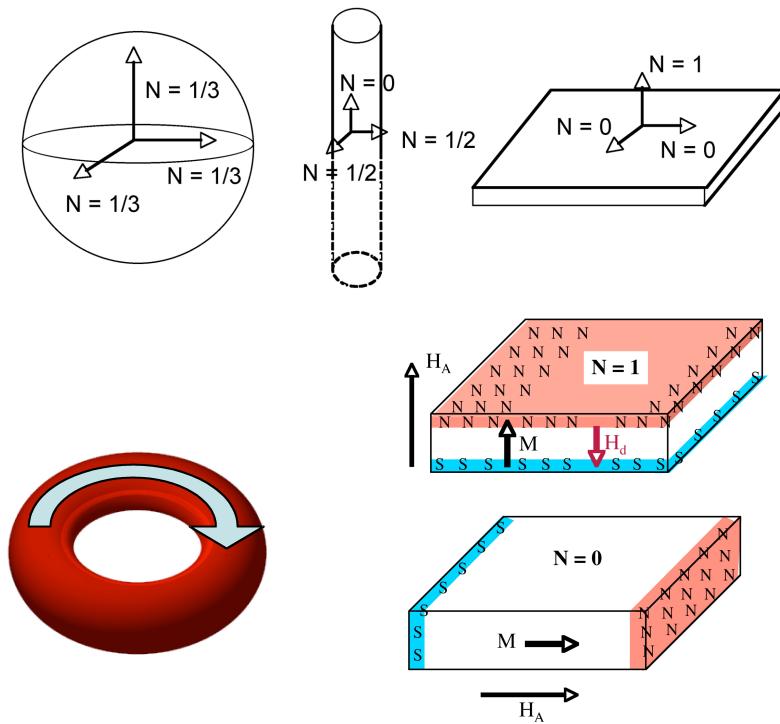


Figure 7.18 - Influence de la géométrie du solide sur les facteurs démagnétisants (gauche); illustration des effets démagnétisants dans le cas d'un film ferromagnétique et d'un tore ferromagnétique, qui permet d'éviter les champs démagnétisants.

L'anisotropie de forme est mise à profit dans la fabrication de grains fins destinés à l'enregistrement magnétique, ainsi que d'aimants permanents dont les particules magnétiques sont allongées et alignées dans la direction dans laquelle on souhaite que l'aimantation soit orientée.

- Anisotropie magnétocrystalline

Considérons un échantillon monocristallin en forme de sphère (pas d'anisotropie de forme). Le cycle d'aimantation est différent selon que le champ est appliqué le long de telle ou telle direction cristallographique. La figure 7.19 montre plusieurs courbes d'aimantation obtenues dans le cas du Fe, du Ni et du Co (partant de l'état démagnétisé).

Dans le cas du fer (bcc), l'aimantation atteint plus rapidement sa valeur à saturation lorsque le champ est appliqué le long des directions <100>. Ces directions constituent les directions de facile aimantation ou axes faciles. Au contraire, la saturation est difficile à

atteindre le long des directions $\langle 111 \rangle$, qui sont des axes difficiles. Dans le cas du Ni (fcc), les directions de facile aimantation sont les directions $\langle 111 \rangle$, alors que les directions $\langle 100 \rangle$ sont des directions difficiles. Pour ce qui est du Co qui a une structure hexagonale, la direction facile est celle de l'axe c et les directions difficiles sont dans le plan de base (sans direction privilégiée).

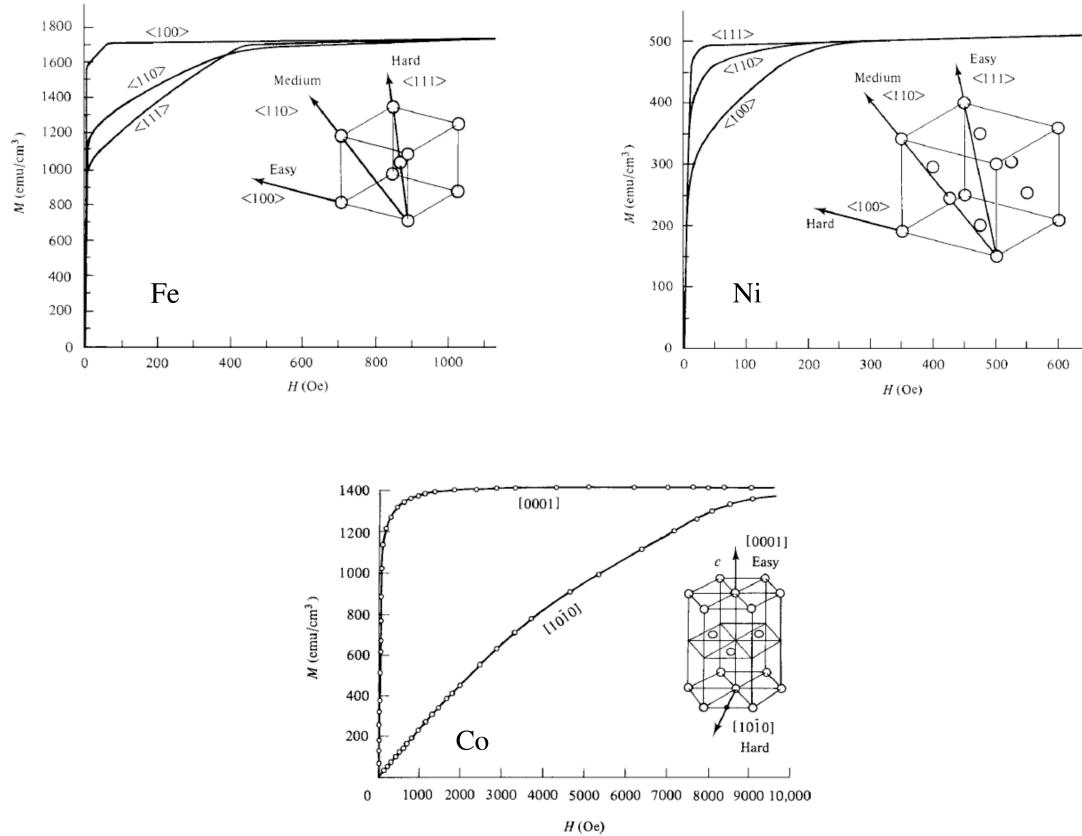


Figure 7.19 - Courbes d'aimantation pour des monocristaux de fer, nickel et de cobalt.

Cette anisotropie, dite "magnétocristalline", ne provient pas de l'interaction d'échange qui est isotrope. Elle est due au couplage spin-orbite, c'est à dire au couplage qui lie le spin de l'électron et son mouvement orbital. Dans le cas des métaux de transition, les électrons responsables du magnétisme sont les électrons 3d; les orbites électroniques sont très fortement couplées au réseau cristallin ce qui réduit nettement le moment orbital : l'anisotropie magnétocristalline est par conséquent relativement faible (sauf pour le cobalt), ce qui est mis à profit pour réaliser des matériaux magnétiques "doux", c'est-à-dire présentant une inversion aisée de l'aimantation globale.

Dans le cas particulier d'une anisotropie uniaxiale (le cas du cobalt mais également des aimants permanents du type SmCo ou Nd-Fe-B), on peut écrire l'énergie magnétocristalline comme suit :

$$E_{mc} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots \quad (7.36)$$

Si K_1 est positif et $K_2 \geq -K_1$, l'énergie est minimum pour $\theta = 0$. Pour le cobalt, l'axe c de la structure hcp est l'axe de facile aimantation et $K_1 = 4.5 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$, $K_2 = 1.4 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$.

Pour le nickel et le fer (structures cubiques), les directions $<100>$, $<010>$ et $<001>$ sont équivalentes et l'énergie magnétocristalline s'écrit :

$$E_{mc} = K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2) + K_2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) \quad (7.37)$$

où les cosinus directeurs sont : $\alpha_1 = \sin \theta \cos \phi$; $\alpha_2 = \sin \theta \sin \phi$; $\alpha_3 = \cos \theta$ avec $\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1$. Pour le Fe, $K_1 = 4.8 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$ et $K_2 \sim 0.01 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$; pour le Ni, $K_1 = -0.5 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$ et $K_2 = -0.2 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$.

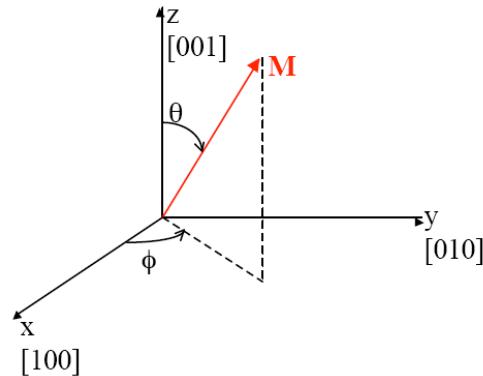


Figure 7.20 - Représentation du vecteur aimantation dans un cristal cubique.

Si l'on considère la structure multidomaines du fer à champ nul, l'aimantation sera donc dans une direction de facile aimantation correspondant au minimum d'énergie, dans chaque domaine. L'interprétation des courbes d'aimantation observées sur le fer de la figure 7.19 est dès lors aisée. Si le champ est appliqué selon la direction facile $<100>$, on a uniquement un déplacement de parois pour tendre progressivement vers la structure monodomaine (Fig.7.21). Si le champ n'est pas appliqué selon une direction facile, la saturation de l'aimantation est atteinte pour des champs plus élevés car une phase de rotation de l'aimantation est nécessaire.

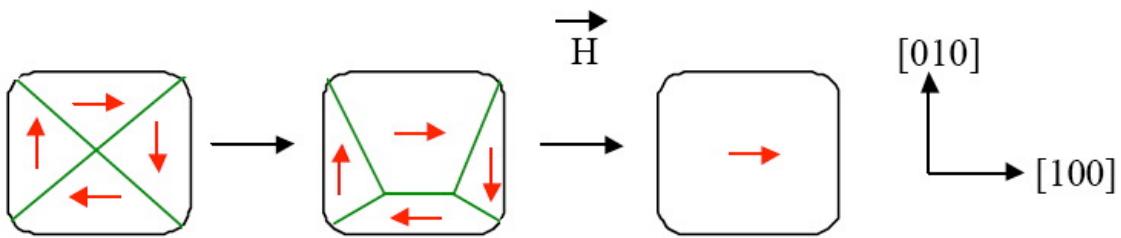


Figure 7.21 - Aimantation d'un cristal de Fe suivant la direction facile <100>.

Il apparaît donc que les constantes d'anisotropie (et par conséquent, également les champs d'anisotropie) sont nettement plus élevés dans le Co que dans le Fe et le Ni. Les valeurs sont encore nettement plus élevées si l'on considère les aimants permanents à base de SmCo et de Nd-Fe-B, pour lesquels K_1 est de l'ordre 10^7 J/m^3 et H_a atteint plusieurs dizaines de kOe (plusieurs Tesla !). La figure 7.22 montre les cycles d'hysteresis du Nd-Fe-B (structure cristalline tétrapédale) suivant la direction de facile aimantation et suivant une direction difficile; selon la direction difficile, l'alignement progressif de l'aimantation suivant le champ se fait par rotation (relation $M(H)$ quasi-linéaire et très faible ouverture du cycle).

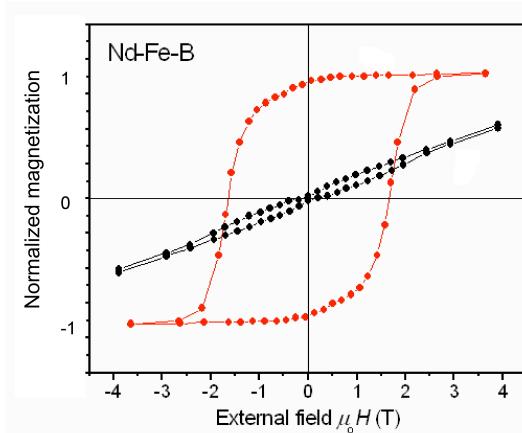


Figure 7.22 - Cycles d'hysteresis du Nd-Fe-B suivant la direction de facile aimantation (rouge) et suivant une direction difficile (noir).

La comparaison entre les constantes d'anisotropie montre clairement que pour des couches minces de Fe ou de Ni, l'anisotropie de forme l'emporte largement sur l'anisotropie magnétocristalline. Dès lors, pour ces matériaux, l'aimantation se place dans le plan des couches. La situation peut être plus compliquée pour des couches de Co car

les constantes d'anisotropie sont comparables. Ainsi, si l'axe c de la structure hcp est dirigé suivant la normale au plan du film, on aura une compétition entre les 2 anisotropies.

	bcc-Fe	fcc-Ni	hcp-Co
anisotropie magnétocristalline \Rightarrow	$K_u(J/m^3)$	$5 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^3$
anisotropie de forme (film) \Rightarrow	$K_u(J/m^3)$	$\sim 10^6$	$\sim 10^5$

Table 7.3 – Comparaison entre anisotropies de forme et magnétocristalline pour des films ferromagnétiques à base de métaux de transition.

- Anisotropie magnétoélastique

Un matériau ferromagnétique soumis à un champ magnétique peut se déformer donnant lieu à la magnétostriction linéaire que l'on caractérise par l'allongement relatif $\lambda = \Delta\ell/\ell$ et qui tend vers une valeur limite à saturation λ_s , pour les forts champs. Si les coefficients de magnétostriction sont modestes pour les métaux de transition (typiquement 10^{-5} - 10^{-4}), ils peuvent être largement supérieurs dans le cas des métaux de terres rares ($2 \cdot 10^{-3}$ pour le terfenol-D : $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$).

tensile stress : $\sigma > 0$ *compressive stress : $\sigma < 0$*

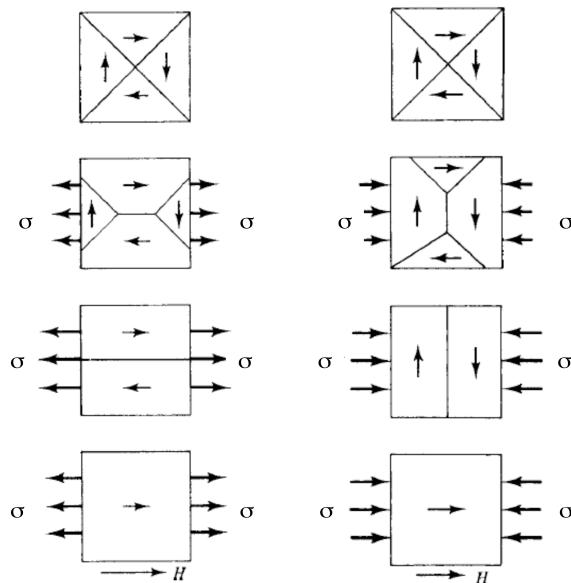


Figure 7.23 - Effet d'une tension (compression) appliquée à un matériau présentant une structure multidomains une magnétostriction positive; la structure monodomaine en bas de la figure est obtenue suite à l'application d'un champ magnétique externe.

Sous l'effet d'une contrainte mécanique σ de tension ($\sigma > 0$) appliquée à un matériau présentant une magnétostriction positive, l'anisotropie magnétoélastique tend à orienter les moments magnétiques parallèlement à σ (Fig. 7.23). Au contraire, une compression ($\sigma < 0$) tend à privilégier l'aimantation dans la direction perpendiculaire à σ . Les effets sont exactement inversés pour les matériaux présentant une magnétostriction négative (le cas du Ni). Dans le cas très simplifié d'une magnétostriction isotrope, il apparaît alors une énergie magnétoélastique

$$K_u = \frac{3}{2}\sigma\lambda_s \quad (7.38)$$

qui conduit à des directions de facile et difficile aimantation (Fig. 7.24).

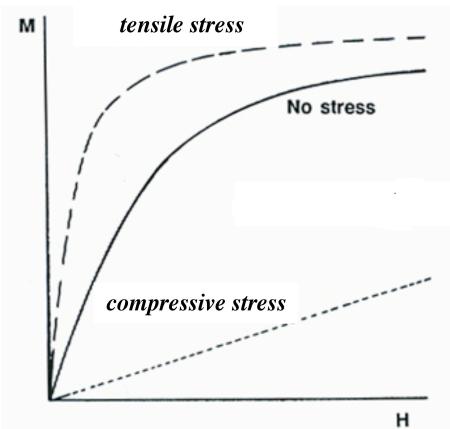


Figure 7.24 - Impact d'une contrainte mécanique sur la courbe d'aimantation d'un matériau présentant une magnétostriction positive.

8. Polarisation des matériaux ferromagnétiques

Considérons tout d'abord la courbe de première aimantation; celle-ci s'obtient à partir d'un matériau initialement démagnétisé (pas d'aimantation). Sous l'action d'un champ magnétique croissant, on assiste à un déplacement des parois de domaines qui entraîne un grossissement des domaines énergétiquement favorisés et la disparition des autres. Ensuite, une rotation des moments magnétiques dans la direction du champ s'effectue pour atteindre l'aimantation à saturation M_s .

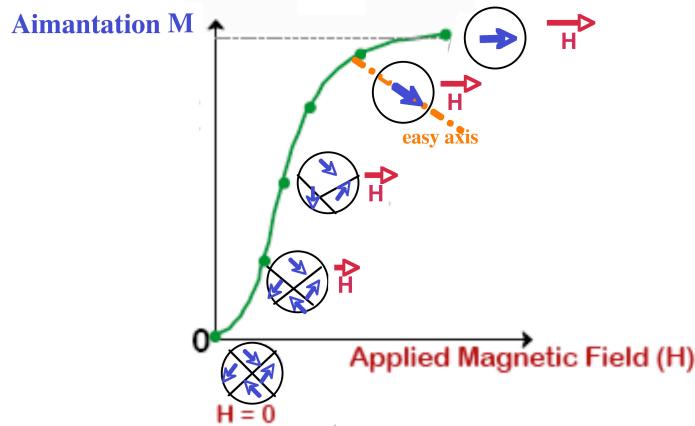


Figure 7.25 – Courbe de première aimantation d'un matériau ferromagnétique.

Le matériau étant magnétisé et l'aimantation portée à saturation, on diminue ensuite le champ H . La diminution du champ induit tout d'abord des rotations vers les directions faciles les plus proches de celles de H . Cependant, on constate que l'aimantation ne repasse pas sur la courbe de première aimantation; en particulier, pour un champ nul, l'aimantation garde une valeur positive: c'est l'aimantation rémanente M_r . Le champ d'excitation doit s'inverser pour annuler M : on définit ainsi le champ coercitif H_c .

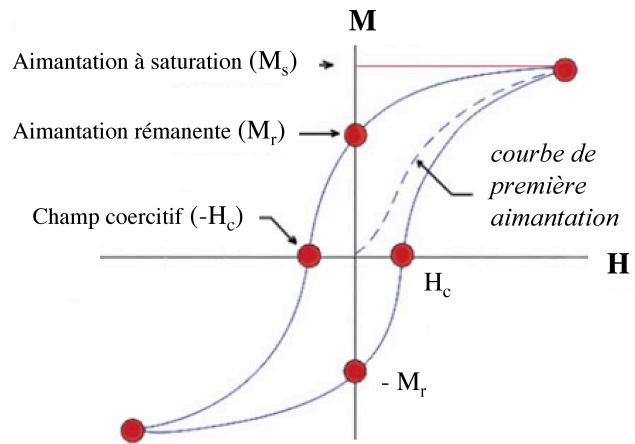


Figure 7.26 – Cycle d'hysteresis d'un matériau ferromagnétique.

Par ailleurs, on distingue les matériaux ferromagnétiques doux et durs. Les ferromagnétiques doux (certains alliages de fer et de nickel, alliages amorphes et ferrites

douces) s'aimantent et se désaimantent très facilement; ils ont un faible champ coercitif H_c ($\mu_0 H_c$ peut être de quelques μT dans des alliages amorphes contenant du fer et du nickel et commercialisés sous les noms de Mumetal ou Permalloy), un cycle d'hystérésis étroit et donc présentent de faibles pertes magnétiques. On les utilise pour réaliser des noyaux de transformateurs, des électroaimants (l'aimantation doit cependant être la plus élevée possible : $\mu_0 M_s \sim 2.2T$ pour le Fe), du blindage contre les perturbations magnétiques, ... Etant le plus souvent sollicités en régime dynamique (50Hz à 200kHz), les ferromagnétiques doux dissipent de l'énergie sous forme de chaleur. Outre les pertes par hystérésis, les pertes par courants de Foucault interviennent également et doivent être minimisées.

Au contraire, les ferromagnétiques durs, tels les alliages intermétalliques (AlNiCo), les alliages à base de terres rares ($SmCo_5$ et $Nd_2Fe_{14}B$), certains aciers et ferrites dures (magnétite), s'aimantent et se désaimantent très difficilement; ils présentent des cycles d'hystérésis larges (pertes magnétiques élevées), une forte aimantation rémanente et un champ coercitif H_c élevé. On les utilise pour réaliser des aimants permanents.

Pour les supports d'enregistrement magnétique, l'aimantation doit être élevée (mesurable par tête de lecture) et le champ coercitif "moyen", pas trop faible sinon l'enregistrement risquerait de s'effacer trop facilement, pas trop fort sinon on a du mal à enregistrer! Typiquement, $\mu_0 H_c$ est de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de mT.

Pour les transformateurs et le blindage, le matériau doit présenter le moins d'hystérésis possible, donc un champ coercitif très faible, et une réponse $M(H)$ aussi linéaire que possible. La perméabilité magnétique relative μ_r (qui correspond à la pente de la caractéristique $B-\mu_0 H$) atteint 10^3 – 10^5 pour ces applications, ce qui permet de canaliser l'induction magnétique B dans le noyau du circuit magnétique. L'obtention d'une haute perméabilité va obligatoirement de pair avec un champ coercitif très faible. Certains alliages de fer et de nickel, tels le Permalloy et le Mumétal, combinent de telles propriétés.

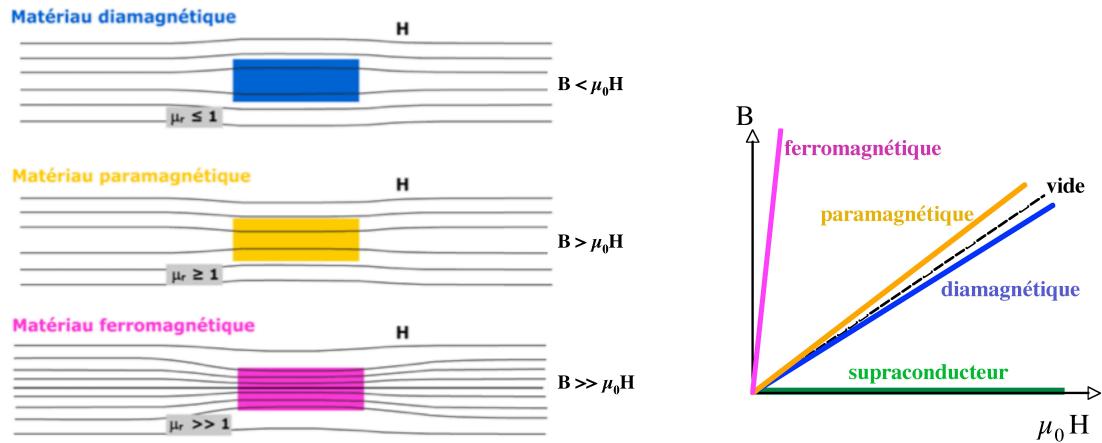


Fig. 7.27 Permeabilité magnétique et réponse $B(H)$ pour divers matériaux.

Les parois de Bloch

Comme vu précédemment, la configuration en domaines d'un solide ferromagnétique est le résultat d'un compromis entre énergie d'échange et énergie magnétostatique (ou dipolaire). La paroi de Bloch constitue la couche de transition qui sépare deux domaines de Weiss adjacents aimantés dans des directions différentes. La variation dans la direction des moments magnétiques lorsqu'on passe d'un domaine à l'autre n'a pas lieu de façon discontinue, mais se présente de façon graduelle sur plusieurs plans atomiques (voir Fig. 7.28).

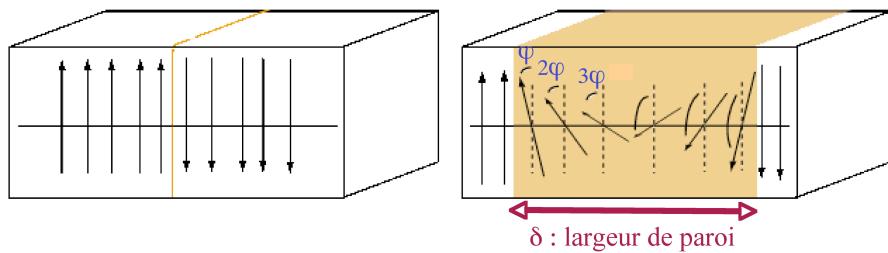


Fig. 7.28 Structure de la paroi de Bloch séparant deux domaines. Dans le fer, l'épaisseur de la région de transition est de l'ordre de 300 distances interatomiques.

Le comportement peut s'expliquer en tenant compte de l'interaction d'échange de Heisenberg. Si deux spins (ou moments magnétiques) forment un angle φ faible entre eux, on peut écrire

$$U = -J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} = -JS^2 \cos\varphi \approx -JS^2 \left(1 - \frac{\varphi^2}{2}\right) \quad (7.39)$$

où J est l'intégrale d'échange. La variation d'énergie d'échange vaut donc $1/2 JS^2\varphi^2$ par couple de spins. Si un changement d'orientation de π a lieu sur N spins, l'énergie d'échange totale d'une ligne de $(N + 1)$ atomes est

$$\Delta U_{ech} = \frac{NJS^2\varphi^2}{2} = \frac{JS^2\pi^2}{2N} \quad (7.40)$$

Ainsi l'épaisseur de la paroi serait infinie pour minimiser l'énergie d'échange. Cependant, il faut tenir compte du fait que les directions d'aimantation au sein des divers domaines correspondent en général à des directions faciles. Par conséquent, les moments magnétiques de la paroi de Bloch ont en général des orientations qui s'écartent de la direction facile. Il faut donc introduire l'énergie d'anisotropie, qui est approximativement proportionnelle à l'épaisseur de la paroi. Il s'agit donc de minimiser l'accroissement d'énergie d'échange et d'énergie d'anisotropie par rapport à N. Le calcul détaillé conduit à l'épaisseur de paroi $\delta = Na$ (a est la distance interatomique) :

$$\delta \approx \pi \sqrt{\frac{A}{K}} \quad (7.41)$$

où K est la constante d'anisotropie et $A \sim JS^2/a \sim 10^{-11}$ J/m est la constante d'échange. La largeur de paroi varie fortement d'un matériau ferromagnétique à l'autre (K est le paramètre sensible pour δ); l'épaisseur de paroi vaut approximativement 80 nm dans le Ni et seulement 3-4 nm dans les aimants permanents à base de SmCo et NdFeB caractérisés par une forte anisotropie magnétique.

Les parois de Bloch présentent une structure en hélice des moments magnétiques. Dans les couches minces, l'aimantation est préférentiellement dans le plan de la couche et apparaissent des parois différemment structurées, appelées parois de Néel. La structure montrée sur la droite de la Fig. 7.29, où l'aimantation tourne dans le plan de l'échantillon, est énergétiquement favorisée car elle évite de créer des "pôles" à la surface de la couche.

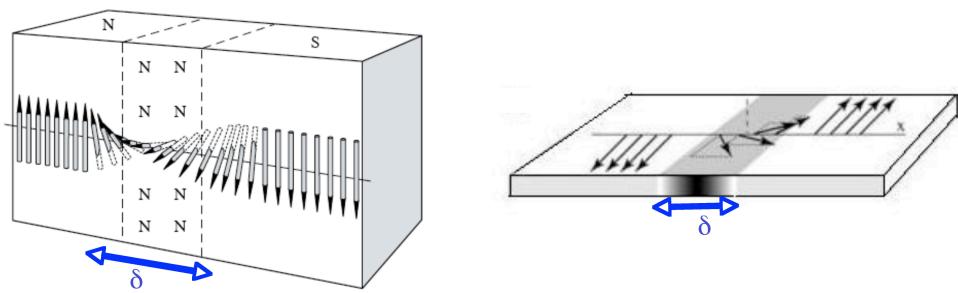


Fig. 7.29 Comparaison entre une paroi de Bloch et une paroi de Néel, rencontrée dans les couches minces ferromagnétiques.