MAGNÉTISME

I – FONDEMENTS

Michel CYROT - Michel DÉCORPS - Bernard DIENY
Olivier GEOFFROY - Damien GIGNOUX
Claudine LACROIX - Jean LAFOREST
Philippe LETHUILLIER - Pierre MOLHO
Jean-Claude PEUZIN - Jacques PIERRE
Jean-Louis PORTESEIL - Pierre ROCHETTE
Michel-François ROSSIGNOL - Michel SCHLENKER
Christoph SEGEBARTH - Yves SOUCHE
Etienne du TRÉMOLET de LACHEISSERIE
Jean-Paul YONNET

EDP SCIENCES

7, avenue du Hoggar
Parc d'Activité de Courtabœuf, BP 112
91944 Les Ulis Cedex A, France

Grenoble Sciences

Grenoble Sciences fut créé avec le triple objectif de :
- réaliser des ouvrages correspondant à un projet clairement défini, sans contrainte de mode ou de programme,
- garantir les qualités scientifique et pédagogique,
- proposer des ouvrages à un prix accessible au public le plus large possible.

Chaque projet est sélectionné au niveau de la direction de Grenoble Sciences, puis par un collège de referees anonymes. Ensuite, les auteurs travaillent pendant une année (en moyenne) avec les membres d'un comité de lecture interactif dont les noms apparaissent au début de l'ouvrage.

Directeur scientifique de Grenoble Sciences

Jean BORNAREL, Professeur à l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1

Comité de lecture des ouvrages Magnétisme :

- **V. Archambault**, Ingénieur à Rhodia-Recherche, Aubervilliers
- **E. Burzo**, Professeur à l'Université de Cluj, Roumanie
- **I. Campbell**, Directeur de Recherches au CNRS, Orsay
- **F. Claeyssen**, Ingénieur à CEDRAT, Grenoble
- **G. Couderchon**, Ingénieur à Imphy Ugine Précision, Imphy
- **J.M.D. Coey**, Professeur à Trinity College, Dublin, Irelande
- **A. Fert**, Professeur à l'INSA, Toulouse
- **D. Givord**, Directeur du Laboratoire Louis Néel au CNRS, Grenoble
- **L. Néel**, Professeur honoraire des Universités, Prix Nobel de Physique, Membre de l'Institut
- **B. Raquet**, Maître de conférences à l'INSA, Toulouse
- **A. Rudi**, Ingénieur à ECIA, Audincourt
- **Ph. Tenaud**, Ingénieur à UGIMAG, St. Pierre d'Allevard

AUTEURS

Michel CYROT
Professeur à l'Université Joseph Fourier - Grenoble

Michel DÉCORPS
Directeur de Recherche à l'INSERM, Directeur de l'unité 438 INSERM - Grenoble

Bernard DIENY
Ingénieur au CEA - Grenoble

Olivier GEOFFROY
Maître de Conférences à l'Université Joseph Fourier - Grenoble

Damien GIGNOUX
Professeur à l'Université Joseph Fourier - Grenoble

Claudine LACROIX
Directeur de Recherche au CNRS - Grenoble

Jean LAFOREST
Ingénieur de Recherche au CNRS - Grenoble

Philippe LETHUILLIER
Ingénieur à l'Université Joseph Fourier - Grenoble

Pierre MOLHO
Chargé de Recherche au CNRS - Grenoble

Jean-Claude PEUZIN
Directeur de Recherche au CNRS - Grenoble

Jacques PIERRE
Directeur de Recherche au CNRS - Grenoble

Jean-Louis PORTESEIL
Professeur à l'Université Joseph Fourier - Grenoble

Pierre ROCHETTE
Professeur à l'Université d'Aix-Marseille 3

Michel-François ROSSIGNOL
Professeur à l'Institut National Polytechnique - Grenoble

Michel SCHLENKER
Professeur à l'Institut National Polytechnique - Grenoble

Christoph SEGEBARTH
Directeur de Recherche à l'unité 438 INSERM - Grenoble

Yves SOUCHE
Ingénieur de Recherche au CNRS - Grenoble

Etienne du TRÉMOLET de LACHEISSERIE
Directeur de Recherche au CNRS - Grenoble

Jean-Paul YONNET
Directeur de Recherche au CNRS - Grenoble

EXTRAITS

supraconducteurs et des conducteurs en cuivre, mais ces installations consomment une énergie électrique colossale. Des champs transitoires atteignant les 5×10^8 A/m durant 4 µs ont été produits dans un diamètre de 1 cm par des techniques d'implosion [9], mais là encore il ne s'agit pas de techniques faciles à développer en laboratoire. Avec son gros électro-aimant, Aimé Cotton avait déjà dépassé les 5 MA/m (7 teslas) en 1928 ; c'était une belle performance pour l'époque.

Aujourd'hui, des progrès spectaculaires ont été réalisés dans l'obtention de champs magnétiques notables mais à très faible énergie, et donc faciles à mettre en œuvre dans un laboratoire classique : ainsi, il est possible d'engendrer des champs de l'ordre de 3×10^7 A/m dans de minuscules bobines en utilisant simplement la décharge d'un banc de condensateurs (figure 1.5). Les échantillons qui sont soumis à de tels champs doivent être de taille micronique, mais précisément les recherches sont très actives à ce jour dans le domaine des nanomatériaux.

Une monospire telle que celle-ci permet maintenant d'atteindre en laboratoire des champs magnétiques élevés sur un très petit volume et pendant des temps relativement courts (30 ns), mais suffisants pour caractériser les propriétés magnétiques d'échantillons de taille micronique par des techniques de magnéto-optique. L'énergie mise en jeu ne nécessite plus les grosses installations qui entourent les générateurs de champs intenses statiques sur des volumes important : la décharge d'un condensateur dans une telle spire suffit à fournir l'énergie nécessaire.

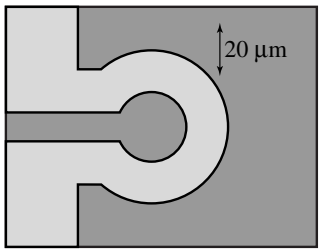


Figure 1.5 - Microbobine créant un champ magnétique de 40 teslas

A l'autre bout de l'échelle, les magnétoencéphalographes à squids peuvent détecter des champs magnétiques transitoires émis par le cerveau qui peuvent atteindre 5×10^{-9} A/m (une induction de 7 fT dans une bande passante de 1 Hz a pu être détectée à Chiba au Japon en 1993) [10].

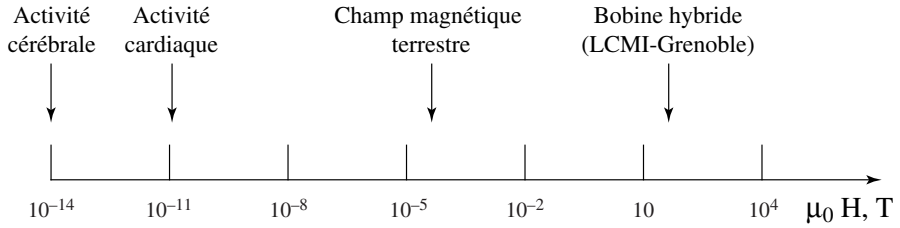


Figure 1.6 - Gamme des champs magnétiques accessibles à l'expérience

L'homme travaille ainsi sur des champs magnétiques dont l'intensité s'étale sur 17 décades (figure 1.6) ; à titre de comparaison, le champ magnétique terrestre est de l'ordre de quelques dizaines d'ampère par mètre.

1.2.2. Détermination de B (et A) à partir des courants liés : approche ampérienne

En présence de matière, on peut montrer (voir les calculs annexes donnés en fin de chapitre, § 3) que la détermination de l'induction **B** et du potentiel vecteur **A** en tout point de l'espace se ramène à un problème d'électromagnétisme du vide dans lequel deux types de courants sont à considérer :

- d'une part, les courants réels ou *courants libres* de densité $\mathbf{j}_0$ et
- d'autre part, les courants associés à la matière aimantée ou *courants liés*, de densité volumique $\mathbf{j}_m$ et surfacique $\mathbf{j}_{ms}$ données par :

$$\mathbf{j}_m = \mathbf{rot}\,\mathbf{M} \tag{2.32}$$

$$\mathbf{j}_{ms} = \mathbf{M} \times \hat{\mathbf{n}} \tag{2.33}$$

où $\hat{\mathbf{n}}$ est le vecteur unitaire normal à la surface de la matière et orienté vers l'extérieur. La relation (2.33) se déduit de (2.32) en considérant qu'au voisinage de la surface, la transition depuis la matière ($\mathbf{M} \neq 0$ à l'intérieur) vers le vide ($\mathbf{M} = 0$ à l'extérieur) s'opère de façon progressive sur une épaisseur δ, puis en passant à la limite $\delta \to 0$. On peut alors déterminer **B** à l'aide de l'une des approches présentées au § 1.1.3 en prenant : $\mathbf{j} = \mathbf{j}_0 + \mathbf{j}_m$.

Remarques

- Lorsque l'aimantation est uniforme, ce qui est une situation assez courante, $\mathbf{j}_m = 0$ et il ne reste que les densités de courant superficielles $\mathbf{j}_{ms}$. Par exemple le champ **B** créé partout (dans et hors de la matière) par un cylindre uniformément aimanté le long de son axe est le même que celui d'un solénoïde de densité de courant (courant par unité de longueur de solénoïde) $|\mathbf{j}_{ms}| = |\mathbf{M}|$ (voir figure 2.9).
- Les conditions au passage d'une surface, en particulier au passage d'un milieu à un autre, sont les mêmes que celles précisées au § 1.1.4, en tenant compte du fait que **j** (ou plutôt $\mathbf{j}_s$ dans l'équation 2.15) est la somme des densités de courants libres et liés.
- On peut toujours écrire que :

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_m \tag{2.34}$$

où $\mathbf{B}_0$ et $\mathbf{B}_m$ sont respectivement les contributions provenant des courants libres et de la matière aimantée.

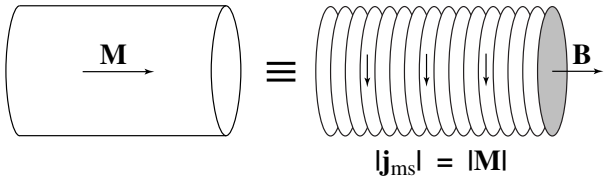


Figure 2.9 - Equivalence entre aimantation et densité de courant superficielle dans le cas d'un cylindre uniformément aimanté parallèlement à son axe

les axes $<110>$ et $<111>$ on retrouve la *règle des phases* : en champ très faible l'aimantation reste parallèle à $<100>$ et les aimantations extrapolées en champ interne nul, $M_{<110>}$ et $M_{<111>}$ (figure 3.15) correspondent à la projection de l'aimantation spontanée $M_{<100>} = M_s$ selon chacune de ces directions ($M_{<110>} = M_s/\sqrt{2}$ et $M_{<111>} = M_s/\sqrt{3}$).

Une analyse du même type que celle développée précédemment dans le cas uniaxial montre que :

- l'aire entre les courbes mesurées selon les directions $<100>$ et $<110>$ est égale à $K_1/4$,
- et le champ pour lequel ces deux courbes se rejoignent a pour expression $H_{A<110>} = 2K_1/\mu_0 M_s$.

2.4.3. Anisotropie magnétique en phase paramagnétique

Signalons que dans les systèmes uniaxiaux, de symétrie hexagonale ou quadratique par exemple, où le magnétisme provient de terres rares pour lesquelles $L \neq 0$ (voir chapitre 7), la forte anisotropie magnétocristalline de ces dernières conduit à une *anisotropie de la susceptibilité magnétique*. En particulier on observe, au-dessus de la température d'ordre, deux lois de Curie-Weiss décalées pour les susceptibilités parallèle et perpendiculaire à l'axe **c** de haute symétrie, à savoir : $1/\chi_{\parallel} = (T - \theta_{p\parallel})/\mathscr{C}$ et $1/\chi_{\perp} = (T - \theta_{p\perp})/\mathscr{C}$. L'écart entre les températures de Curie paramagnétiques parallèle ($\theta_{p\parallel}$) et perpendiculaire ($\theta_{p\perp}$) est alors une mesure de la contribution principale à l'anisotropie, à savoir le terme d'ordre deux.

2.5. PHÉNOMÈNES DÉPENDANT DU TEMPS

Après application d'un champ magnétique sur une substance ferromagnétique, celle-ci acquiert une aimantation qui dépend de l'intensité du champ magnétique, de la nature de la substance, de la température, mais aussi de l'histoire antérieure de l'échantillon considéré : en particulier, l'aimantation dépend souvent de façon critique de l'ordre dans lequel se sont succédés *traitements thermiques*, *contraintes mécaniques* et variations de *champ magnétique*. Mais il est un autre paramètre essentiel à considérer, c'est *le temps*, car on observe bien souvent une évolution temporelle des propriétés magnétiques : *une substance soumise à un champ magnétique n'acquiert pas instantanément une aimantation finale et immuable.*

De nombreux effets contribuent à cette évolution temporelle de l'aimantation :

- le *vieillisement* (aging en anglais) consiste en une évolution des propriétés magnétiques liée aux modifications irréversibles de la structure des matériaux concernés (par exemple, la formation de précipités) ; ces modifications structurales peuvent accompagner des traitements mécaniques, être dues à des effets chimiques (oxydation ou autres) ou résulter d'un phénomène de diffusion atomique.

- divers phénomènes de *relaxation* peuvent aussi s'observer. Ainsi verrons-nous au § 2 du chapitre 4 qu'il s'écoule un certain laps de temps qui peut atteindre 10^{-12} s à 10^{-7} s avant qu'un *moment magnétique atomique* ne s'aligne sur le champ qui vient de lui être appliqué ; ce phénomène de relaxation peut être sensible dans certaines applications en électronique rapide (voir chapitres 17 et 23). A l'échelle de l'échantillon, on peut encore rencontrer – dans le cas de matériaux conducteurs – une relaxation d'origine électromagnétique due aux *courants de Foucault* qui accompagnent toute variation de flux magnétique dans la matière et qui, pendant quelques secondes ou fractions de seconde, empêchent la pénétration d'un champ rapidement variable à l'intérieur du matériau métallique considéré ; la vitesse de déplacement des parois, mesurée par Sixtus et Tonks au sein de filaments métalliques [5], est – par exemple – conforme à ce que prévoient les calculs qui prennent en compte le délai imposé par les courants de Foucault.
- les *traînages magnétiques* (magnetic after-effect en anglais) : après application d'un champ magnétique, l'aimantation n'évolue qu'après un certain temps et continue à évoluer dans une gamme de temps tout à fait accessible à l'expérience ; il y a retard entre la cause et l'effet. On distingue le *traînage de fluctuations thermiques* (irréversible) de caractère thermodynamique et présent dans toutes les substances ferromagnétiques, et le *traînage de diffusion* (réversible) dû au déplacement de particules matérielles au sein de la matière. Deux ouvrages essentiels [6, 7] fournissent une excellente présentation très détaillée de ces effets, que nous présentons brièvement ici et qui seront développés au § 5 du chapitre 6.

2.5.1. Traînage de fluctuations thermiques

Nous avons vu sur la figure 3.5 qu'à une même valeur de champ magnétique, il correspondait trois valeurs différentes de l'aimantation : l'une définit la courbe de première aimantation, la seconde s'observe lorsque le champ magnétique décroît depuis une valeur élevée et positive, et le troisième lorsque le champ croît depuis les valeurs négatives. Chacune de ces valeurs correspond à une valeur d'équilibre de l'énergie totale du système, mais il s'agit d'équilibres métastables. C'est en particulier le cas de l'aimantation rémanente, qui s'observe lorsque le champ magnétique est ramené à zéro après avoir saturé l'échantillon. On conçoit alors aisément que l'agitation thermique puisse faire évoluer tout doucement le système vers un état d'équilibre plus stable : l'aimantation rémanente va alors diminuer peu à peu, et de plus en plus lentement au cours du temps pour tendre vers zéro en un temps infini. L'état d'équilibre final ($M = 0$, $H = 0$) sera le même quels que soient le signe et l'intensité du champ magnétique appliqué avant retour au zéro.

Ce point ($M = 0$, $H = 0$) est l'origine de ce que l'on définit comme étant la *courbe d'aimantation anhystérétique* de la substance. En effet, à toute valeur non nulle H_0 du champ magnétique appliqué à une substance ferromagnétique, il correspond de

même une seule valeur de l'aimantation anhystérétique, valeur qui serait observée au bout d'un temps infiniment long. Il existe cependant une technique plus réaliste pour relever cette courbe d'aimantation anhystérétique sur un matériau doux, c'est de superposer à la valeur du champ statique H_0 considéré un champ magnétique alternatif d'amplitude lentement décroissante jusqu'à zéro : la valeur d'équilibre est l'aimantation recherchée. La figure 3.16 montre le résultat ainsi obtenu sur un alliage de fer au silicium : la courbe anhystérétique a été tracée dans le premier quadrant, elle est située au-dessus de toute courbe expérimentale partant de l'origine (y compris la courbe de première aimantation) et en dessous de toute courbe mesurée à champ décroissant à partir d'un champ supérieur au champ de saturation.

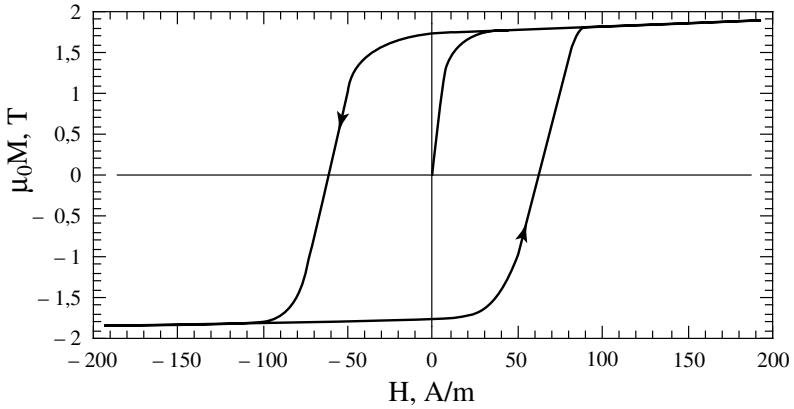


Figure 3.16 - Courbe d'aimantation d'un alliage Fe-Si texturé : cycle d'hystérésis et courbe anhystérétique

Le traînage purement magnétique qui vient d'être évoqué ne met en jeu que des retournements de moments magnétiques dans une matrice cristalline ou amorphe supposée parfaitement stable : les valeurs de l'aimantation à saturation et des constantes d'anisotropie magnétocristalline restent alors constantes dans ce processus.

2.5.2. Traînage de diffusion

Contrairement à la situation précédente, le traînage de diffusion est lié à la diffusion réversible d'atomes et/ou de lacunes entre sites interstitiels du réseau d'un matériau magnétique. Cela peut conduire à une variation de son aimantation et même de ses constantes d'anisotropie : les caractéristiques magnétiques essentielles de la substance sont alors modifiées. Cet effet n'existe que dans les substances pouvant contenir des impuretés de petite taille dans des sites interstitiels (carbone, azote, ...), et se manifeste seulement dans la gamme des températures où la diffusion de ces impuretés est suffisante. Il peut être mis à profit pour induire dans un matériau, isotrope au départ, une anisotropie magnétique uniaxiale appelée *anisotropie induite*. C'est ainsi, par exemple, que les fabriquants de ferrites peuvent optimiser les performances de leurs produits.

et les structures modulées sinusoïdalement en amplitude. Enfin, dans les substances amorphes, caractérisées par l'absence d'anisotropie macroscopique, on observe des configurations de spin bien différentes des précédentes, et appelées spéromagnétiques, aspéromagnétiques et spérimagnétiques.

7.1. STRUCTURE HÉLIMAGNÉTIQUE

Considérons un cristal uniaxial (de symétrie hexagonale ou quadratique par exemple) dans lequel les atomes magnétiques, tous identiques, appartiennent à des couches parallèles entre elles et perpendiculaires à l'axe z (sénaire ou quaternaire, respectivement). Supposons également que :

- dans chaque couche, les moments sont parallèles et leur aimantation vaut M_c ,
- d'une couche à l'autre les moments font un angle ϕ (figure 4.19-a).

Pour simplifier le problème, on ne considère, ce qui est raisonnable, que les interactions entre atomes d'une même couche, et entre ceux appartenant à des couches premières et deuxièmes voisines. Soit w_0, w_1 et w_2 les coefficients des champs moléculaires dus respectivement aux moments d'une même couche et à ceux des couches premières et deuxièmes voisines. La densité d'énergie d'échange s'écrit alors :

$$E_{éch} = -\mu_0 M_c^2 (w_0 + 2 w_1 \cos\phi + 2 w_2 \cos 2\phi)/2 \qquad (4.64)$$

La minimisation de cette énergie par rapport à ϕ conduit à l'équation suivante $(w_1 + 4w_2 \cos\phi) \sin\phi = 0$, qui est vérifiée pour trois configurations magnétiques :

- $\phi = 0$, c'est-à-dire le ferromagnétisme,
- $\phi = 180°$, c'est-à-dire l'antiferromagnétisme,
- un angle ϕ tel que :

$$\cos\phi = -w_1/4w_2 \qquad (4.65)$$

Ce dernier cas correspond à l'hélimagnétisme qui est schématisé sur la figure 4.19-a.

Remarquons que cette dernière configuration ne peut exister que si $|w_1/4w_2| < 1$. De plus, l'étude du signe de la dérivée seconde de l'énergie et la comparaison des énergies de ces configurations conduit au diagramme de stabilité présenté sur la figure 4.20. La configuration hélimagnétique est la plus stable lorsque $w_2 < 0$ et que $|w_2| > |w_1/4|$. Ce type de structure est observé dans de nombreux composés hexagonaux et quadratiques à base de terres rares.

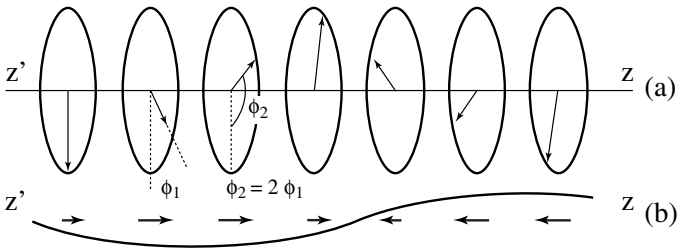


Figure 4.19 - Structure hélimagnétique (a) et structure modulée sinusoïdalement en amplitude (b)

Entre les segments de paroi de Bloch apparaissent de courtes zones dans lesquelles les moments au lieu de tourner autour de la normale à la paroi, tournent autour de la normale à la couche : ce sont des morceaux de paroi de Néel. Le mélange des diverses structures de paroi entraîne une alternance de pôles magnétiques de signe opposés à courtes distances. L'énergie dipolaire est fortement réduite. Si l'épaisseur de la couche diminue encore, chaque segment de paroi de Néel prend de l'extension au détriment des segments de paroi de Bloch. Vers 60 nm d'épaisseur, le film de $Fe_{80}Ni_{20}$ ne contient plus que des parois de Néel.

On observe une alternance assez régulière de deux types de parois de Néel caractérisés par le sens de rotation de l'aimantation. Au centre des zones de passage d'un type à l'autre, les lignes d'aimantation sont normales à la couche comme le montre la figure 5.14 : ce sont les résidus des parois de Bloch observées à plus forte épaisseur que l'on appelle *lignes de Bloch.*

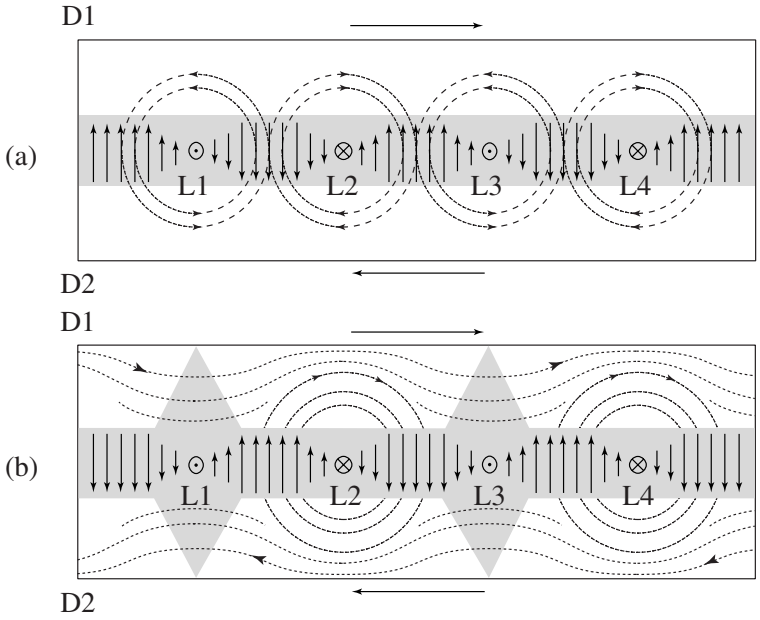


Figure 5.14 - Mécanisme de création des parois en échelle de perroquet

Couche vue de dessus.

(a) au niveau des lignes de Bloch L1 et L3, on constate que les lignes de flux (en pointillés) seraient orientées à l'opposé de l'aimantation présente dans chacun des domaines.

(b) les segments de parois de Néel, représentés par des triangles au niveau des lignes L1 et L3, corrigent notablement les lignes de flux.

Aussitôt que s'installent les parois de ce type, elles prennent l'allure d'échelles de perroquet (*cross tie* en anglais) : il y a alors formation, à intervalles presque réguliers, de courts segments de paroi de Néel perpendiculaires à la paroi principale qui les traverse en leur milieu (figure 5.15).

Réduction de l'énergie magnétostatique associée à la présence du défaut

Pourtant non négligeable, le rôle du champ démagnétisant au voisinage des défauts non magnétiques a été totalement ignoré dans le modèle précédent. L'énergie magnétostatique associée à une lacune ou une inclusion non magnétique sphérique, de rayon r, totalement immergée dans un domaine magnétique (figure 6.9-a), s'écrit :

$$E_{d_0} = \frac{2}{9}\mu_0 \pi M_s^2 r^3 \qquad (6.15)$$

Cette énergie, réduite quand une paroi traverse le défaut (figure 6.9-b), passe par un minimum lorsque la paroi coupe la sphère en deux parties égales [9, 10]. Elle vaut alors $0{,}46\,E_{d0}$. La réduction d'énergie du système magnétique selon ce schéma est en général beaucoup plus importante que celle obtenue en ne considérant que la diminution de surface de paroi. C'est à Néel [3] que l'on doit la prise en compte de ces contributions dipolaires, qui existent aussi au voisinage des inhomogénéités de contrainte comme le montre la figure 6.10 [10].

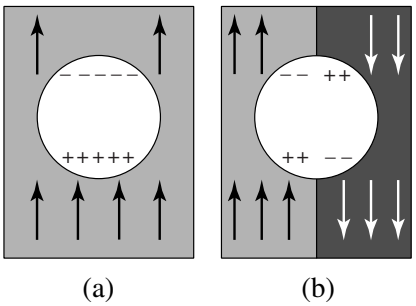


Figure 6.9 - La forte énergie magnétostatique liée à la situation (a) d'une inclusion sphérique placée dans un milieu d'aimantation uniforme est réduite si la paroi traverse cette inclusion sphérique (b)

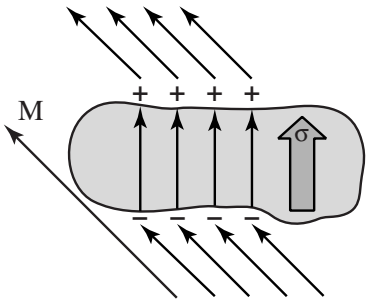


Figure 6.10 - La contrainte σ dévie localement les moments et crée ainsi des zones où apparaissent des masses magnétiques

2.3. LE CHAMP CRITIQUE DE "DÉCROCHAGE" ASSOCIÉ AU PROCESSUS DE DÉPLACEMENT NON LIBRE DES PAROIS

L'irréversibilité du processus d'aimantation par déplacement de parois est due aux barrières d'énergie, engendrées par divers défauts au sein du matériau magnétique, et elle est à l'origine du phénomène d'hystérésis. Le plus grand des cycles d'hystérésis M(H), obtenu en faisant osciller le champ magnétique entre deux valeurs suffisantes pour atteindre la saturation, permet de définir la rémanence et le champ coercitif (voir la figure 3.5) associés au processus de déplacement non libre des parois.

2.3.1. Champ coercitif associé au modèle du potentiel oscillant

Dans les modèles à une dimension décrits plus haut, où une énergie potentielle V(x) rapportée à l'unité de surface de paroi traduit l'effet des défauts, la force d'accrochage que la structure du matériau exerce sur la paroi en un point x_1 est mesurée par

- les valeurs m_i des moments orbitaux individuels sont celles qui en s'ajoutant algébriquement donnent la valeur maximum de L compatible avec la règle précédente et le principe de Pauli. Dans le cas du carbone, L = 1 + 0 = 1.

Les règles de Hund sont faciles à appliquer en utilisant le type de représentation classique schématisé sur la figure 7.6 dans le cas du carbone. La première règle rend compte du fait que les électrons préfèrent d'une part avoir la même composante de spin, ce qui réduit leur probabilité de passer d'une orbite à une autre déjà occupée (principe de Pauli), et d'autre part occuper des orbites différentes, car ils ont moins de chance de se trouver à proximité les uns des autres. La seconde règle est moins facile à saisir. On peut la résumer ainsi : pour conserver l'invariance par rotation du système, qui ne fait intervenir que des interactions isotropes, il y a nécessairement transfert d'électrons sur les différentes orbites, transfert d'autant plus facile que le moment cinétique des électrons est de même signe.

1.2.3. Couplage spin-orbite

Avant d'affiner la description détaillée des niveaux d'énergie électroniques, nous allons introduire la notion fondamentale de *couplage spin-orbite* : il s'agit d'une interaction entre les moments orbitaux et les moments de spin individuels de la forme $-\lambda_{ij}\,\boldsymbol{\ell}_i\,\mathbf{s}_j$, appelée encore *couplage Russel-Saunders*. En fait, le couplage des termes tels que $i \neq j$ est négligeable devant celui pour lequel i = j. L'origine de ce couplage est la suivante : dans le référentiel d'un électron, le mouvement du noyau crée un champ magnétique qui interagit avec le moment magnétique de spin. En raison des couplages entre les orbites et les spins décrits ci-dessus et qui ont conduit aux différents *termes*, ces couplages individuels peuvent se réduire à l'énergie d'interaction suivante :

$$\mathcal{H}_{so} = -\lambda\,\mathbf{L}.\mathbf{S} \tag{7.20}$$

où le paramètre λ est négatif dans le cas d'une couche moins qu'à moitié pleine et positif dans le cas contraire, si bien que les moments cinétiques orbitaux et de spin ont tendance à être respectivement, selon le cas, antiparallèles et parallèles. On peut montrer simplement que le coefficient λ est effectivement négatif dans le cas d'un seul électron, et positif pour des couches plus qu'à moitié pleines [2].

1.2.4. Multiplets

La dégénérescence de chaque terme est de nouveau partiellement levée par l'interaction spin-orbite évoquée ci-dessus. Chaque nouveau niveau d'énergie, appelé "*multiplet*", est caractérisé par le nombre quantique entier ou demi-entier J qui caractérise le moment cinétique total $\hbar\mathbf{J}$ tel que :

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \tag{7.21}$$

A l'intérieur d'un multiplet, il existe une base de 2J + 1 états $|\,L, S, J, M_J\rangle$ tels que M_J peut prendre des valeurs allant de + J à – J par sauts d'une unité. Ils sont vecteurs propres de $\mathbf{J}^2$ et de J_z, en sorte que :

$$\mathbf{J}^2|L, S, J, M_J> = J(J+1)|L, S, J, M_J> \quad (7.22)$$

et
$$J_z|L, S, J, M_J> = M_J|L, S, J, M_J> \quad (7.23)$$

Chaque multiplet est donc $2J + 1$ fois dégénéré. Les valeurs de J des différents multiplets issus d'un même terme varient de $L + S$ à $|L - S|$ par sauts d'une unité. De l'équation (7.21) élevée au carré, on déduit que $\mathcal{H}_{so} = -(\lambda/2)(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2)$. L'énergie d'un multiplet est alors donnée par :

$$E_J = <\mathcal{H}_{so}> = -(\lambda/2)\,[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)].$$

Le multiplet fondamental est tel que $J = L + S$ si la couche est plus qu'à moitié pleine et $J = |L - S|$ dans le cas contraire. Si la couche est à moitié remplie, $J = S$ car la règle de Hund donne $L = 0$. Le couplage spin-orbite augmente avec le numéro atomique de l'élément considéré. La différence d'énergie entre deux multiplets est typiquement de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-1} eV (10^2 à 10^3 K) pour les éléments du groupe du fer, et de 1 eV (10^4 K) pour les terres rares. Le schéma de la figure 7.7 illustre, dans le cas de l'ion Cr^{3+}, les différentes étapes qui conduisent à l'état d'énergie la plus basse d'un atome (ou ion) libre.

A ce stade, les levées de dégénérescence ultérieures ne peuvent avoir lieu qu'en présence de perturbations extérieures telles qu'un champ magnétique (effet Zeeman) ou les effets d'environnement dus aux atomes voisins, lorsque l'atome considéré n'est plus libre, mais fait partie d'une substance solide. Les multiplets sont généralement désignés par des symboles tels que $^2S_{1/2}$, $^3P_0$, $^4F_{9/2}$, etc. C'est la *notation spectroscopique* où les lettres S, P, D, F, G, H, I, … signifient que le moment orbital total L vaut respectivement 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, … Les nombres en haut à gauche et en bas à droite valent respectivement $2S + 1$ et J.

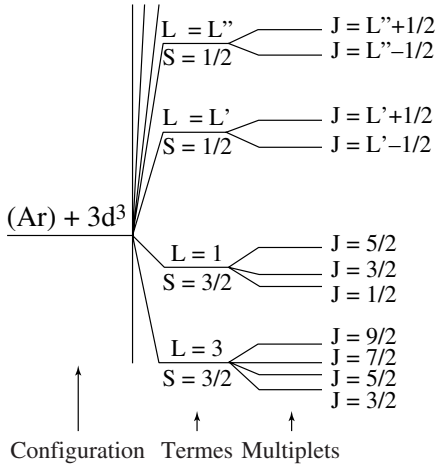


Figure 7.7 - Décomposition de la configuration fondamentale de l'ion Cr^{3+} en termes et en multiplets

Compte tenu de l'écart d'énergie entre les différents multiplets, on pourra ne considérer dans les éléments de terre rare (4f) que le multiplet fondamental, car aux températures usuelles le taux d'occupation des multiplets supérieurs est négligeable. Outre la structure électronique des atomes libres, le tableau périodique des éléments donné en annexe 3 fournit aussi leur état fondamental spectroscopique.

Nous avions vu sur le tableau 3.1 que tous les atomes isolés non magnétiques à l'état fondamental se trouvaient caractérisés par $J = 0$ (états spectroscopiques $^1S_0$, $^3P_0$, $^5D_0$, etc.). Nous allons voir maintenant qu'en effet, le moment magnétique d'un atome ou d'un ion est étroitement lié à son nombre quantique J.

Regardons le moment magnétique associé au moment cinétique orbital d'un multiplet. D'après la relation (7.6), le moment magnétique orbital s'écrit :

$$\mathbf{m}_o = -\mu_B \mathbf{L} \tag{7.24}$$

De même, d'après l'équation (7.9), le moment magnétique de spin s'écrit :

$$\mathbf{m}_S = -2\mu_B \mathbf{S} \tag{7.25}$$

Comme nous l'avons déjà signalé, les relations (7.24) et (7.25) montrent que le moment magnétique total $\mathbf{m} = \mathbf{m}_0 + \mathbf{m}_S$ n'a aucune raison d'être colinéaire au moment cinétique total $\hbar\mathbf{J} = \hbar(\mathbf{L} + \mathbf{S})$. En fait, la mécanique quantique nous apprend qu'*à l'intérieur de chaque multiplet* le moment magnétique total et le moment cinétique total peuvent être considérés comme colinéaires et liés par la formule :

$$\mathbf{m} = -g_J \mu_B \mathbf{J} \tag{7.26}$$

où le facteur g_J, appelé *facteur de Landé*, caractérise le multiplet considéré. Il s'exprime en fonction de J, de L et de S :

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \tag{7.27}$$

Le facteur g_J vaut 1 ou 2 selon que, seule, la contribution orbitale ou de spin est présente, respectivement, mais il n'est pas forcément compris entre 1 et 2. Par exemple, on peut voir dans le tableau 7.1 que g_J est inférieur à 1 lorsque $L > S$ et $J = L - S$.

Les principales caractéristiques magnétiques des ions R^{3+} de la série des terres rares sont reportées sur le tableau 7.1. C'est dans cet état de valence que ces éléments se trouvent dans la plupart des matériaux. Signalons toutefois que le cérium peut être tétravalent et que le samarium, l'europium, et l'ytterbium peuvent être divalents.

Remarque : Le résultat ci-dessus a été établi dans le cas presque idéal d'atomes isolés. Nous allons voir maintenant qu'il pourra encore s'appliquer dans les substances où l'atome magnétique n'est pas trop perturbé par les liaisons interatomiques. Cependant, quelle que soit la substance considérée, il sera toujours possible d'écrire que le moment magnétique $\mathbf{m}$ et le moment cinétique $\mathbf{\pounds}$ de ses atomes sont proportionnels :

$$\mathbf{m} = -g\frac{e}{2m_e}\mathbf{\pounds} = \gamma\mathbf{\pounds} \tag{7.28}$$

γ est le *facteur gyromagnétique*. Sa valeur permet d'estimer l'importance relative des contributions orbitales, $\gamma = -(e/2m_e)$ et de spin, $\gamma = -2(e/2m_e)$ au moment magnétique des atomes de la substance considérée.

A retenir :

- Les sous-couches électroniques pleines ne sont pas magnétiques.
- Seules les sous-couches non saturées possèdent un moment magnétique.
- Le moment magnétique des atomes ou ions libres est donné par : $\mathbf{m} = -g_J \mu_B \mathbf{J}$ où $\hbar\mathbf{J}$ est le moment cinétique total. Pour une configuration donnée, le nombre quantique J et par suite le facteur g_J sont déterminés généralement à partir des règles de Hund.

Tableau 7.1 - Principales caractéristiques des ions libres R^{3+} des éléments du groupe des terres rares R ou lanthanides

Ion 4f	$^{2S+1}L_J$	L	S	J	g_J	$\mathfrak{m}_0$ (μ_B)	$\mathfrak{m}_{eff}$ (μ_B)
Ce^{3+} ($4f^1$)	$^2F_{5/2}$	3	1/2	5/2	6/7	2,14	2,54
Pr^{3+} ($4f^2$)	$^3H_4$	5	1	4	4/5	3,20	3,58
Nd^{3+} ($4f^3$)	$^4I_{9/2}$	6	3/2	9/2	8/11	3,27	3,62
Pm^{3+} ($4f^4$)	$^5I_4$	6	2	4	3/5	2,40	2,68
Sm^{3+} ($4f^5$)	$^6H_{5/2}$	5	5/2	5/2	2/7	0,71	0,85
Eu^{3+} ($4f^6$)	$^7F_0$	3	3	0	–	0	0
Gd^{3+} ($4f^7$)	$^8S_{7/2}$	0	7/2	7/2	2	7,00	7,94
Tb^{3+} ($4f^8$)	$^7F_6$	3	3	6	3/2	9,00	9,72
Dy^{3+} ($4f^9$)	$^6H_{15/2}$	5	5/2	15/2	4/3	10,00	10,65
Ho^{3+} ($4f^{10}$)	$^5I_8$	6	2	8	5/4	10,00	10,61
Er^{3+} ($4f^{11}$)	$^4I_{15/2}$	6	3/2	15/2	6/5	9,00	9,58
Tm^{3+} ($4f^{12}$)	$^3H_6$	5	1	6	7/6	7,00	7,56
Yb^{3+} ($4f^{13}$)	$^2F_{7/2}$	3	1/2	7/2	8/7	4,00	4,53

Les notions de module du moment ($\mathfrak{m}_0$) et de moment effectif ($\mathfrak{m}_{eff}$) ont été introduites au chapitre 4, § 2.2. Les ions La^{3+} et Lu^{3+} avec leur couche 4f, respectivement vide et pleine, ne sont pas magnétiques.

2. *LE MAGNÉTISME DES ATOMES LIÉS*

2.1. MAGNÉTISME LOCALISÉ ET MAGNÉTISME ITINÉRANT

La description du magnétisme des atomes constituant les différentes substances telles les molécules, les liquides, les solides, … est plus complexe que celle du magnétisme des atomes libres, car il s'agit alors d'un problème à N corps, impossible à résoudre exactement.

Deux modèles ont été développés, qui tous deux ne sont que des approximations d'une réalité souvent plus complexe. Le premier consiste à considérer que les électrons responsables du magnétisme restent parfaitement localisés autour de leur noyau d'origine et se trouvent dans un état électronique assez proche de celui de l'atome ou de l'ion libre : c'est le modèle du *magnétisme des électrons localisés*. A l'opposé, le modèle du *magnétisme des électrons itinérants* considère que les électrons responsables du magnétisme sont des électrons de conduction totalement délocalisés et libres de parcourir en tous sens l'échantillon.

En réalité, dans un solide, les électrons localisés – s'ils restent liés au noyau atomique – voient cependant leur orbite plus ou moins perturbée par le champ

Ainsi, si dans une série de composés, l'axe z est de facile aimantation pour les terres rares dont le paramètre α_J est positif, cet axe est de difficile aimantation pour les terres rares dont ce paramètre est négatif.

Cette approche est particulièrement bien vérifiée dans les composés à base de terres rares R utilisés comme aimants permanents, en particulier les composés hexagonaux RCo_5 et tétragonaux $R_2Fe_{14}B$. Comme on le verra plus loin, il est nécessaire pour avoir un bon aimant que l'axe z soit de facile aimantation. Dans les composés RCo_5, A_2^0 est négatif si bien qu'un aimant ne pourra être obtenu qu'avec les terres rares dont α_J est positif, c'est pourquoi le meilleur aimant de la série est à base de $SmCo_5$. Au contraire dans les composés $R_2Fe_{14}B$, A_2^0 est positif et le meilleur aimant de la série est à base de Nd. Signalons que ces deux types d'aimants sont à l'heure actuelle les plus performants.

EXERCICES

E.1 Déterminer pour les ions Sm^{2+} et Eu^{2+}, qui ont 6 et 7 électrons 4f respectivement, les valeurs de S, L, J, g_J et du moment magnétique maximum de l'état fondamental.

E.2 Le fer, à l'état divalent et trivalent, a pour configuration externe $3d^6$ et $3d^5$, respectivement. De plus, ces ions se comportent dans un grand nombre de matériaux isolants comme si leur moment orbital était nul (en raison du champ cristallin). Dans cette hypothèse, déterminer pour Fe^{2+} et Fe^{3+} les valeurs de S, J, g_J et du moment magnétique maximum dans l'état fondamental.

E.3 Le coefficient du couplage spin-orbite λ des ions Sm^{3+} et Tb^{3+} vaut – 630 K et 580 K, respectivement. Donner pour ces ions les valeurs de S, L, J, g_J et du moment magnétique maximum du premier multiplet excité. Donner également, en Kelvin, la différence d'énergie avec le multiplet fondamental.

E.4 Soient deux charges identiques q situées en $z = \pm a$ sur l'axe z. Écrire le développement limité au deuxième ordre en r/a du potentiel $V(\mathbf{r})$ en un point M voisin de l'origine de coordonnées sphériques r, θ, φ. En déduire le terme d'ordre deux A_2^0 de champ cristallin.

SOLUTIONS DES EXERCICES

S.1 Sm^{2+} : $S = 3$, $L = 3$, $J = |L - S| = 0$, $\mathfrak{m} = 0$.

Eu^{2+} : $S = 7/2$, $L = 0$, $J = 7/2$, $g_J = 2$, $\mathfrak{m} = 7\ \mu_B$.

S.2 Fe^{2+} : $S = J = 3$, $g_J = 2$, $\mathfrak{m} = 6\ \mu_B$. Fe^{3+} : $S = J = 5/2$, $g_J = 2$, $\mathfrak{m} = 5\ \mu_B$.

S.3 Sm^{3+} : S = 5/2, L = 5, J = |L – S| + 1 = 7/2, g_J = 0,825, $\mathfrak{m}$ = 2.89 μ_B, ΔE = 2205 K.

Tb^{3+} : S = 3, L = 3, J = L + S – 1 = 5, g_J = 3/2, $\mathfrak{m}$ = 7,5 μ_B, ΔE = 3480 K.

S.4 $A_2^0 = -|e|q/\varepsilon_0 a^3 \sqrt{5\pi}$ où |e| est la charge de l'électron. Noter que $A_2^0 < 0$ pour q > 0 et inversement.

RÉFÉRENCES

[1] C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU, F. LALÖE, Mécanique Quantique, Tomes I et II (1977) Hermann éditeur, Paris ; FEYNMAN, LEIGHTON, SANDS, Le cours de physique de Feynman, Mécanique Quantique (1979) InterEditions ; L. LANDAU, E. LIFCHITZ, Mécanique Quantique (1966) Editions Mir, Moscou ; H.J. ZEIGER, G.W. PRATT, Magnetic Interactions in Solids (1973) Clarendon Press, Oxford ; J.C. SLATER, Quantum Theory of Atomic Structure, Vol. 1 (1960) McGraw-Hill Book Company.

[2] A. MESSIAH, Mécanique quantique (1959) Dunod éditeur, Paris.

[3] F.B. KOCH, M.E. FINE, *J. Appl. Phys.* (1967) **38**, 1470.

[4] G. FOËX, C.-J. GORTER, L.-J. Smits, Constantes sélectionnées diamagnétisme et paramagnétisme (1957) Masson & Cie dépositaires, Paris.

[5] K.H.J. BUSCHOW, *Rep. Prog. Phys.* (1979) **42**, 1373.

[6] K.H.J. BUSCHOW, *Rep. Prog. Phys.* (1977) **40**, 1179.

[7] M.T. HUTCHINGS, in *Solid State Physics*, F. Seitz et D.T. Turnbull éditeurs Academic Press, New York (1964) **16**, 227.

[8] K.H.J. STEVENS, *Proc. Phys. Soc. London*, (1952) **A 65**, 209.

[9] D. SCHMITT, *J. Physique*, (1986) **47**, 677.

6.3. CHAMP CRISTALLIN

Dans les métaux et les composés métalliques à base de métaux de transition, les éléments perdent leurs électrons de valence qui forment la bande de conduction. On obtient un réseau de charges positives dans une mer d'électrons de conduction. On a vu au § 6.1 que ces électrons ne sont donc pas totalement libres : ils ressentent le potentiel périodique des ions métalliques du réseau, et sa symétrie. Comme dans le modèle localisé, les électrons 3d – sur un atome donné – se trouvent dans le champ électrique produit par les charges des ions l'entourant, charges qui sont écrantées par les autres électrons. La symétrie sphérique de l'ion isolé est perdue et est remplacée par la symétrie locale du réseau. Les orbitales à considérer ne seront plus celles qui sont fonctions propres d'une composante du moment cinétique, mais des combinaisons linéaires de celles-ci.

Par exemple dans un environnement cubique, les orbitales d qui étaient données par les équations (7.29) seront maintenant décomposées en orbitales que l'on a coutume d'appeler e_g $\{x^2 - y^2$ et $3z^2 - r^2\}$ et t_{2g} $\{xy$, yz, et $zx\}$. Ces orbitales qui avaient la même énergie dans un système à symétrie sphérique n'ont plus la même énergie dans un système à symétrie cubique comme le montre la figure 8.7 : en effet, supposons que les premiers voisins de l'atome représenté sur la figure soient des charges positives situées sur les axes Ox, Oy et Oz ; les orbitales e_g voient alors leurs nuages électroniques chargés négativement pointer en direction des charges positives, ce qui est favorable énergétiquement, tandis que les orbitales t_{2g} ne pointent pas vers les charges positives : cette dernière situation correspond donc à un état d'énergie supérieure.

Il y a alors couplage entre les orbites et le réseau : on parle d'effet de champ cristallin.

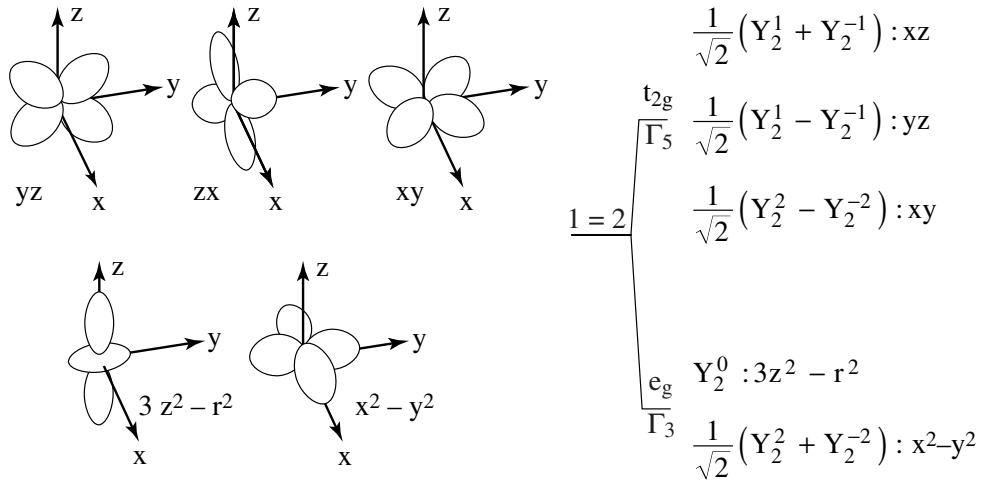


Figure 8.7 - Forme des orbitales d (à gauche) et levée de dégénérescence de ces mêmes orbitales (à droite)

Dans la description en liaisons fortes, cet effet est donné par les intégrales α (voir § 5.1). Dans les métaux de transition, cet effet est très petit. Dans les composés tels que les pérovskites, le champ cristallin peut lever complètement la dégénérescence.

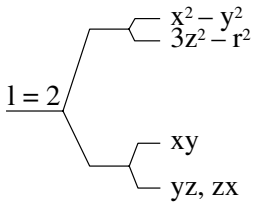


Figure 8.8
Pérovskites à base de cuivre

Nous donnons sur la figure 8.8 le cas des pérovskites à base de cuivre qui sont les nouveaux matériaux supraconducteurs. La symétrie de la pérovskite parfaite est cubique. Dans ces supraconducteurs, une distorsion cristalline rend le composé quadratique et la dégénérescence e_g est aussi levée. Le niveau de Fermi de ces matériaux est situé dans une bande formée à partir des états $x^2 - y^2$.

6.4. ANISOTROPIE MAGNÉTOCRISTALLINE

L'anisotropie magnétocristalline dépend à la fois du caractère des orbitales au niveau de Fermi et du couplage spin orbite. Dans les métaux, composés et alliages de métaux de transition, le coefficient de couplage spin-orbite λ est toujours petit devant les paramètres de champ cristallin.

Pour les métaux de la fin de la première série, le champ cristallin est de l'ordre de l'électron-volt, tandis que le couplage spin-orbite exprimé par l'équation (7.20), est de l'ordre du centième d'électron-volt. On peut donc le traiter en perturbation et calculer les constantes d'anisotropie K_1, K_2, etc. des équations (3.3) et (3.4). Ce calcul montre que K_n décroît avec n comme une puissance de λ/b. Comme b, largeur de la bande, est de l'ordre de 5 à 10 eV, la valeur des constantes d'anisotropie décroît très rapidement avec n.

En symétrie cubique, l'énergie d'anisotropie magnétique est donnée principalement par K_1 qui est en λ^4/b^3. Un ordre de grandeur de K_1 est donc 10^3 J/m^3. Cette valeur est en accord avec les valeurs mesurées pour le fer et le nickel.

Toutefois, dans le cas du nickel, tous les coefficients d'anisotropie, même à un ordre très élevé, restent encore mesurables à température ambiante et d'autre part varient très rapidement avec la température : c'est là un résultat lié à une particularité de la surface de Fermi du nickel [7]. Ceci montre combien il est plus difficile de prédire les propriétés magnétiques des métaux que celles des isolants.

Pour un composé à symétrie hexagonale, K_1 est en λ^2/b, c'est-à-dire de l'ordre de 10^7 J/m^3. L'anisotropie est beaucoup plus grande que dans un système cubique. C'est par exemple l'ordre de grandeur de l'énergie d'anisotropie du cobalt métallique.

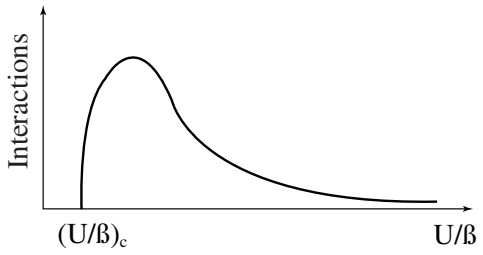
3.2. INTERACTION D'ÉCHANGE DANS LES MÉTAUX 3d

Au chapitre 8, nous avons vu que dans les métaux de transition le moment magnétique provient d'une différence d'occupation des bandes de spin ↑ et ↓ et peut donc prendre des valeurs non entières de μ_B. Ce moment magnétique de bande apparaît lorsque l'interaction coulombienne intrasite, qui tend à localiser les électrons, est suffisamment grande par rapport à l'énergie cinétique des électrons d. Les interactions $U_{mm'}$ et $J_{mm'}$ définies précédemment (chapitre 8) permettent de stabiliser un moment magnétique sur chaque site. L'interaction entre ces moments a lieu grâce au recouvrement entre les fonctions d'onde 3d des sites voisins (intégrales de transfert β_{ij} définies au chapitre 8) ; les électrons s, présents également au niveau de Fermi, jouent un rôle négligeable autant dans la stabilisation des moments magnétiques (la polarisation de la bande s est négligeable) que dans l'interaction entre les moments.

Le recouvrement entre les fonctions d'onde a deux effets contradictoires : si $\beta >> U$ et J, la bande ne sera pas magnétique car le critère de Stoner ne sera pas satisfait, et si $\beta << U$ et J, les interactions d'échange intersite seront faibles. La figure 9.5 montre comment les interactions varient en fonction du rapport U/β. Les interactions les plus fortes sont obtenues pour des valeurs de U/β légèrement supérieures au seuil d'apparition du magnétisme.

Figure 9.5 - Variation qualitative des interactions entre moments en fonction de U/β

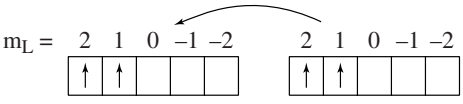
La valeur critique $(U/\beta)_c$ correspond au critère de Stoner



Le signe de l'interaction entre moments 3d dépend, comme dans le cas des terres rares du remplissage de la bande : elle est ferromagnétique pour une bande presque vide (ou presque pleine) et antiferromagnétique pour une bande à moitié pleine.

Il est possible de donner une discussion très simplifiée du signe de l'interaction pour les métaux de transition. Si l'on considère deux atomes premiers voisins avec un petit nombre d'électrons (ou de trous), la configuration ferromagnétique sera privilégiée car elle minimise l'énergie cinétique en permettant aux électrons de se déplacer d'un atome à l'autre (figure 9.6) tout en respectant la règle de Hund. C'est la situation du nickel et du cobalt, pour lesquels la bande 3d est presque pleine, et, dans une moindre mesure, du fer.

Figure 9.6 - Ferromagnétisme d'une bande presque vide



Si la bande est à moitié remplie, la configuration ferromagnétique ne permet pas aux électrons de se déplacer, comme le montre la figure 9.7-a : en revanche, la

configuration antiferromagnétique le permet, comme le montre la figure 9.7-b : celle-ci sera donc privilégiée. C'est le cas du chrome et du manganèse. La structure antiferromagnétique du premier est sinusoïdale et celle du second, colinéaire.

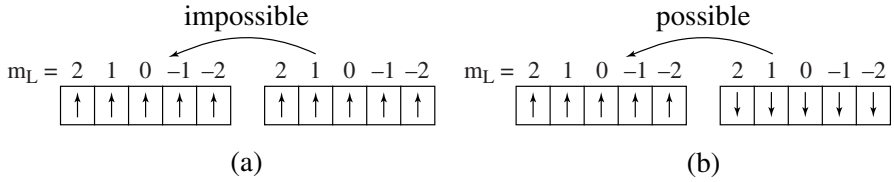


Figure 9.7 - Antiferromagnétisme d'une bande à moitié pleine

La valeur des interactions entre les moments magnétiques 3d dépend beaucoup de la structure électronique. Les températures de Curie du fer et du cobalt sont très élevées (respectivement 1043 et 1388 K) mais dans des composés proches de l'instabilité de Stoner elles sont beaucoup plus faibles : 6 K pour Sc_3In par exemple.

3.3. DOUBLE ÉCHANGE [7]

Dans les oxydes de métaux de transition, nous avons vu que l'interaction d'échange est du type superéchange, mais alors elle n'agit qu'entre des ions qui sont dans un état de valence fixé.

Dans certains oxydes, l'ion de transition peut présenter deux états de valence selon le dopage : c'est le cas par exemple des alliages $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ou $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, dans lesquels une fraction 1 – x d'ions Mn est dans l'état Mn^{3+} avec un spin total S = 2, les autres ion Mn étant dans la configuration Mn^{4+} (S = 3/2). Une interaction ferromagnétique entre les ions Mn^{3+} et Mn^{4+}, appelée double échange, se produit (toujours par l'intermédiaire de l'hybridation avec les orbitales p de l'ion O^{2-}) comme le montre la figure 9.8. La configuration ferromagnétique (a) est alors stabilisée par le gain d'énergie cinétique de l'électron supplémentaire.



Figure 9.8 - En raison de la règle de Hund, l'électron supplémentaire de l'ion Mn^{3+} ne peut se déplacer sur un site voisin Mn^{4+} que si les spins sont parallèles (configuration a). Dans la configuration b, l'électron supplémentaire reste localisé sur Mn^{3+}.

Dans l'alliage $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, coexistent des interactions de superéchange antiferromagnétiques entre ions de même valence et des interactions de double échange ferromagnétiques entre ions de valence différente.

En fonction de x, on stabilise des états ferromagnétiques, antiferromagnétiques ou "cantés", ce dernier état étant caractérisé par deux sous-réseaux dont les moments font un angle α compris entre 0 et π (figure 9.9).

$$dF(T, B_{//}) = -SdT + \int HdB_{//}dV \tag{10.13}$$

$$dU(S, H) = TdS - \int B_{//}dHdV \tag{10.14}$$

$$dF(T, H) = -SdT - \int B_{//}dHdV \tag{10.15}$$

3. *RELATIONS DE MAXWELL ET INÉGALITÉS*

Les huit fonctions ainsi définies ci-dessus permettent d'obtenir des expressions physiquement utiles de la chaleur mise en jeu, ou de la variation de température, associées à un processus d'application du champ, grâce à des relations de Maxwell qui généralisent l'équation (10.4). Ainsi, la variation isentropique de température sera décrite par un coefficient magnétothermique, que l'on peut déduire de l'expression (10.9) associée à $U(S, H_0)$:

$$\left.\frac{\partial T}{\partial H_0}\right|_S = -\mu_0 \left.\frac{\partial m_{//}}{\partial S}\right|_{H_0} = -\mu_0 \left.\frac{\partial m_{//}}{\partial T}\right|_{H_0} \left.\frac{\partial T}{\partial S}\right|_{H_0} = -\frac{\mu_0 T}{C_{H_0}} \left.\frac{\partial m_{//}}{\partial T}\right|_{H_0} \tag{10.16}$$

puisque $(\partial T/\partial S)_{H_0} = T/C_{H_0}$, où $C_{H_0} = T(\partial S/\partial T)_{H_0}$ est la chaleur spécifique à champ magnétique appliqué constant *. La détermination de la variation finie ΔT due à une excursion finie en champ magnétique appliqué impose une intégration ; dans le régime de basses températures, il faut tenir compte de ce que C_{H_0} varie notablement avec le champ dans le domaine balayé. C'est en particulier le cas pour l'utilisation la plus fameuse de cette relation : la technique de refroidissement par suppression adiabatique du champ appliqué, un peu improprement appelée *désaimantation adiabatique*, qui sera traitée en exercice à la fin du chapitre 11.

Ces relations procurent une économie à la fois conceptuelle et expérimentale. Par exemple, la relation (10.16) permet de remplacer des mesures calorimétriques par des mesures d'aimantation isothermes (voir exercices).

De la même façon que nous avions trouvé, en thermodynamique des systèmes simples, des inégalités entre chaleurs spécifiques ($C_p > C_V$), nous obtenons aussi des inégalités entre coefficients de réponse magnétiques : en particulier, $(\partial B/\partial H)_T$ et $(\partial B/\partial H)_S$, les perméabilités magnétiques isotherme $\mu_0\mu_{r_T}$ et isentropique $\mu_0\mu_{r_S}$, sont toutes deux positives, avec $\mu_{r_T} > \mu_{r_S}$.

On peut remarquer que l'utilisation de cette approche pour l'autre paire de variables utilisées, $\mathbf{H}_0$ et $\mathbf{M}$ ou $\mathfrak{m}$, semblerait conduire à $(\partial M/\partial H_0)_{S \text{ ou } T} > 0$. Le fait que cette relation soit manifestement fausse (puisque $\{\partial M/\partial H_0\}_{S \text{ ou } T}$ est négative pour les diamagnétiques, voir chapitre 3) n'est pas le signe d'une insuffisance de la thermodynamique : il est simplement associé au fait que l'expression du travail conduisant à cette paire de variables a été, on l'a vu, artificiellement tronquée.

---

* à ne pas confondre avec des coefficients de champ de bobines (voir équation 2.16).

2. L'EFFET MAGNÉTOCALORIQUE

On désigne ainsi l'échauffement réversible accompagnant le processus de mise en ordre des moments magnétiques d'une substance para- ou ferromagnétique. C'est l'effet inverse de celui que nous venons d'évoquer : contrairement à une augmentation de température, l'augmentation du champ magnétique va réduire le désordre des moments magnétiques. Si le processus est mené de façon adiabatique, donc sans échange de chaleur, l'entropie totale de la substance doit rester constante : la mise en ordre des moments magnétiques sera compensée par un plus grand désordre de l'arrangement atomique, qui se traduira par une augmentation de température, c'est l'*échauffement par aimantation adiabatique*.

Inversement, si une substance a été aimantée à une température donnée puis isolée de son thermostat, la désaimantation adiabatique de cette substance aura pour effet d'abaisser sa température : c'est la technique de *refroidissement par désaimantation adiabatique*, qui permet d'atteindre en théorie des températures très basses.

La description de cet effet peut se faire de façon très simple dans le cadre du champ moléculaire. En effet, la variation d'énergie $\Delta E_{éch}$ qui accompagne l'application d'un champ magnétique H est encore donnée par l'équation (11.2), mais cette fois, ΔM est la variation d'aimantation engendrée par H, et le travail du champ magnétique H nécessaire pour engendrer cette variation d'aimantation est :

$$\Delta W = \mu_0 H \Delta M \tag{11.4}$$

La chaleur qui résulte de ce processus sera égale à la différence entre le travail fourni par le champ et la variation de l'énergie d'échange :

$$\Delta Q = \mu_0 (H + w M) \Delta M \tag{11.5}$$

où $w M$ est le champ moléculaire. Les équations (4.45) et (4.46) nous permettent d'écrire le champ moléculaire *au-dessus de la température de Curie* sous la forme :

$$wM = H T_C / (T - T_C) \tag{11.6}$$

ce qui nous donne finalement pour la chaleur dégagée par le processus d'aimantation dans le domaine paramagnétique :

$$\Delta Q = \frac{1}{2} \frac{\mu_0}{w} \frac{T\ T_C}{(T - T_C)^2} \Delta(H^2) \tag{11.7}$$

Cette chaleur dégagée élèvera donc la température de l'échantillon d'une quantité proportionnelle, $\Delta T = \Delta Q / C_M$. C'est là l'effet magnétocalorique. C_M est la chaleur spécifique à aimantation constante, et T la température initiale de l'échantillon, sous champ magnétique nul. Effectivement, P. Weiss et R. Forrer ont observé et mesuré avec précision cet échauffement dans le cas du nickel ; quelques-uns de leurs résultats sont reportés sur la figure 11.2, et montrent bien qu'au-dessus de T_C, l'échauffement varie comme le carré du champ magnétique et décroît rapidement avec la température.

de magnétostriction de rubans métalliques amorphes : la formule (12.31) s'applique également à ce cas.

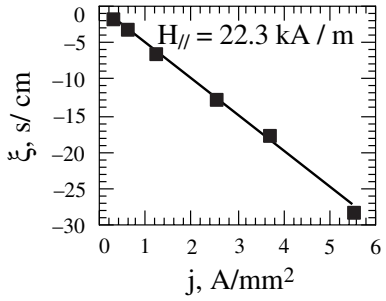


Figure 12.26 - Effet Wiedemann pour un fil en nickel [19]

La torsion ξ, exprimée en secondes d'arc par centimètre, varie linéairement avec la densité de courant.

6. *EFFETS MAGNÉTOÉLASTIQUES INVERSES ET EFFET ΔE*

Après avoir décrit les effets magnétoélastiques directs, nous allons maintenant montrer comment l'application de contraintes mécaniques sur une substance peut en modifier les propriétés magnétiques.

6.1. EFFET D'UNE PRESSION HYDROSTATIQUE SUR UNE SUBSTANCE MAGNÉTIQUE

La pression hydrostatique (isotrope) ne peut pas abaisser la symétrie d'une substance. Elle ne modifiera donc que la valeur de la température de Curie et du moment magnétique. Ce dernier, pouvant être anisotrope dans une substance présentant une symétrie uniaxiale, la variation de moment sous pression hydrostatique pourra être différente selon l'axe c et dans le plan de base dans le cas de telles substances.

Les variations de température de Curie sous pression sont généralement faibles, sauf pour les substances qui présentent l'effet Invar ($\partial T_C / \partial P = -35$ K/GPa pour $Fe_{64}Ni_{36}$ et -24 K/GPa pour l'alliage amorphe $Fe_{80}B_{20}$) [20]. Il existe moins de données concernant les variations sous pression du moment magnétique, car ces mesures sont délicates.

Des relations thermodynamiques ont été établies entre la magnétostriction forcée, la variation du moment magnétique sous pression et la variation sous pression de T_C exprimée par la dérivée logarithmique $\Gamma = \partial \mathrm{Ln}(T_C) / \partial \mathrm{Ln}(V)$. Par exemple [17] :

$$\mu_0 (\partial m / \partial p) = -(\partial V / \partial H) = -V (\partial \lambda^{\alpha,0} / \partial H) \qquad (12.32)$$

$$\frac{\partial \lambda^{\alpha,0}}{\partial H}(T) = \frac{m \frac{\partial \lambda^{\alpha,0}}{\partial H}(0) - 3 \frac{\mu_0 T}{c^{\alpha} V} \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_p \Gamma}{1 - 3 \alpha_T T \Gamma} \qquad (12.33)$$

où $m = M(T)/M(0)$ représente l'aimantation réduite à la température T et $\mathfrak{m}$ le moment magnétique associé au volume V de matière aimantée ; c^{α} vaut $c_{11} + 2\,c_{12}$, et α_T est le coefficient de dilatation thermique linéaire. La première relation montre que la magnétostriction forcée en volume est proportionnelle à la variation sous pression du moment magnétique, et la seconde, qu'elle présente un maximum vers T_C (où $\partial\mathfrak{m}/\partial T$ devient très fortement négatif) d'autant plus accentué que Γ est élevé : Γ est inférieur à l'unité dans la plupart des matériaux, vaut 5 pour l'alliage amorphe $Fe_{80}B_{20}$ et 17 pour l'alliage cristallisé $Fe_{64}Ni_{36}$ (Invar®).

6.2. EFFET D'UNE CONTRAINTE UNIAXIALE SUR LA COURBE D'AIMANTATION

Nous abordons ici un effet essentiel car il marque profondément les performances des matériaux magnétiques et a été souvent mis à profit pour la réalisation de capteurs : une contrainte uniaxiale déforme le matériau, ce qui engendre une anisotropie magnétique proportionnelle à la déformation, et modifie la perméabilité magnétique. Une bonne connaissance des mécanismes de cette anisotropie induite par les contraintes est donc essentielle à qui veut en maîtriser les effets.

6.2.1. Cas d'une substance de symétrie cubique

La partie anisotrope de l'énergie de couplage magnétoélastique (12.10) peut se récrire en tenant compte de (12.16) sous la forme :

$$E_{mél} =$$

$$-\lambda_{\gamma,2}\,c_{\gamma}\left[\frac{2}{3}\left(\varepsilon_{zz}-\frac{\varepsilon_{xx}+\varepsilon_{yy}}{2}\right)\left(\alpha_3^2-\frac{\alpha_1^2+\alpha_2^2}{2}\right)+\frac{1}{2}\left(\varepsilon_{xx}-\varepsilon_{yy}\right)\left(\alpha_1^2-\alpha_2^2\right)\right]$$

$$-2\,\lambda_{\varepsilon,2}\,c_{\varepsilon}(\varepsilon_{yz}\alpha_2\alpha_3+\varepsilon_{zx}\alpha_3\alpha_1+\varepsilon_{xy}\alpha_1\alpha_2) \qquad (12.34)$$

Nous avons vu au § 3 que le formalisme adopté ici diagonalisait la loi de Hooke, ce qui se traduit par une relation linéaire entre contraintes (σ) et déformations (ε) :

$$c^{\gamma}\left(\varepsilon_{zz}-\frac{\varepsilon_{xx}+\varepsilon_{yy}}{2}\right)=\sigma_{zz}-\frac{\sigma_{xx}+\sigma_{yy}}{2}$$

$$c^{\gamma}(\varepsilon_{xx}-\varepsilon_{yy})=(\sigma_{xx}-\sigma_{yy}) \qquad (12.35)$$

$$c^{\varepsilon}\varepsilon_{yz}=\sigma_{yz}\quad c^{\varepsilon}\varepsilon_{zx}=\sigma_{zx}\quad c^{\varepsilon}\varepsilon_{xy}=\sigma_{xy}$$

Comme une contrainte uniaxiale σ appliquée selon une direction $[\gamma_1,\gamma_2,\gamma_3]$ se décrit par le tenseur $\sigma_{ij} = \sigma\gamma_i\gamma_j$, l'équation (12.34) peut encore s'écrire :

$$E_{mél} = -\lambda^{\gamma,2}\sigma\left\{\frac{2}{3}\left(\alpha_3^2-\frac{\alpha_1^2+\alpha_2^2}{2}\right)\left(\gamma_3^2-\frac{\gamma_1^2+\gamma_2^2}{2}\right)+\frac{1}{2}\left(\alpha_1^2-\alpha_2^2\right)\left(\gamma_1^2-\gamma_2^2\right)\right\}$$

$$-2\,\lambda^{\varepsilon,2}\sigma(\alpha_1\alpha_2\gamma_1\gamma_2+\alpha_2\alpha_3\gamma_2\gamma_3+\alpha_3\alpha_1\gamma_3\gamma_1) \qquad (12.36)$$

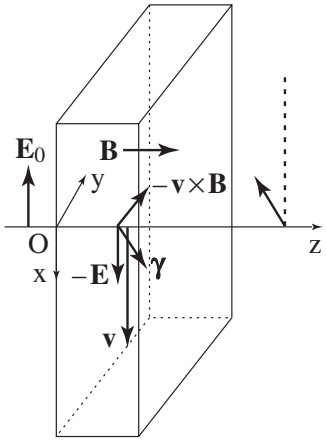


Figure 13.5 - Illustration schématique de l'effet Faraday dans une représentation classique

On figure l'effet d'une mince tranche de matériau magnétique. Les contributions $-e\,\mathbf{E}$ et $-e\,\mathbf{v}\times\mathbf{B}$ à l'accélération des électrons conduiraient à une accélération résultante $\boldsymbol{\gamma}$ non colinéaire à E. La contribution de cette tranche à l'onde rayonnée à grande distance le serait donc aussi. Cette figure ne tient pas compte de l'effet de la vitesse de propagation.

Mais l'accélération des électrons acquiert aussi une composante suivant y, elle aussi déphasée de $\pi/2$ par rapport à **E**.

L'onde rayonnée ne sera donc pas polarisée suivant la direction de x. Autrement dit, la polarisation rectiligne suivant x, ou suivant y, n'est pas un mode propre pour la propagation dans le matériau en présence de **B**. Une analyse formelle montre que les modes propres qui se propagent sans altération dans le milieu soumis à **B**, et auxquels sont associés des indices de réfraction bien définis n_G et n_D, sont les polarisations circulaires droite et gauche, D et G.

Lorsque l'on tient compte de l'absorption, l'indice de réfraction du matériau et ε_r sont tous deux complexes, même en l'absence de champ magnétique. Il en est de même pour les termes non diagonaux du tenseur de permittivité électrique en présence de **B**.

Nous avons là les deux ingrédients de l'*effet Faraday.* En effet, la différence entre les parties imaginaires des termes non diagonaux de ε' conduit à ce que les composantes droite E_D et gauche E_G soient, après propagation sur une même distance d, déphasées (biréfringence circulaire) de $2\pi\,d\,(n_G - n_D)/\lambda_0$, où λ_0 est la longueur d'onde dans le vide. Leur résultante **E'** sera donc, en l'absence d'absorption, une vibration rectiligne tournée d'un angle θ_F proportionnel à d (figure 13.6).

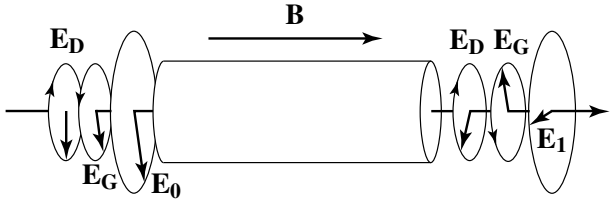


Figure 13.6 - La rotation associée à l'effet Faraday est due à la différence des vitesses des vibrations circulaires droite E_D et gauche E_G, donc des indices n_D et n_G

Les vecteurs champ électrique sont figurés avant ($\mathbf{E}_0$) et après ($\mathbf{E}_1$) passage par l'échantillon magnétique. Les flèches $\mathbf{E}_D$ et $\mathbf{E}_G$ de chaque groupe correspondent au même point et au même temps, et les amplitudes de $\mathbf{E}_0$ et $\mathbf{E}_1$ correspondent à leur superposition, aux mêmes points. La rotation de la polarisation de la lumière est due à la plus grande vitesse de $\mathbf{E}_G$.

5.2. EFFET HALL QUANTIQUE

Découvert en 1980 par K. von Klitzing *et al.* [37], cet effet (EHQ) apparaît à très basse température pour une couche d'électrons confinés à deux dimensions (à la jonction entre deux semi-conducteurs). Contrairement au cas précédent, il n'y a pas de degré de liberté en z ($k_z = 0$ dans l'équation 14.13). A la différence de l'effet Hall classique, la tension de Hall augmente par paliers en fonction du champ ; ces paliers correspondent à une diminution ou même à l'annulation de la résistivité longitudinale [35, 38]. Chaque plateau de la conductance de Hall correspond à un multiple (EHQ entier) ou sous-multiple (EHQ fractionnaire) du quantum de conductance e^2/h, indépendamment de la nature de l'échantillon considéré : $\rho_H = h/\nu e^2$. Les valeurs des plateaux de résistance sont égales, à mieux que 10^{-7} près, aux valeurs théoriques calculées, ce qui a permis de redéfinir l'étalon de résistance : le rapport (h/e^2), ou klitzing, vaut 25812,8 Ohms.

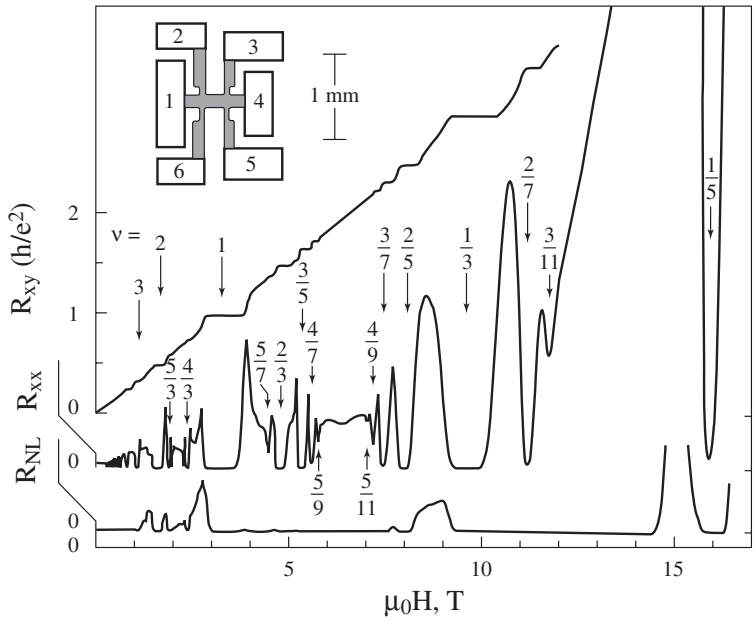


Figure 14.12 - Expérience d'effet Hall quantique

De haut en bas : résistance de Hall V_{26}/I_{14}, résistance longitudinale V_{23}/I_{14}, et résistance non-locale V_{26}/I_{35}. T = 40 mK (d'après V.J. Goldman, non publié, cité dans [39]).

A quoi correspondent ces paliers ? La résistivité de Hall représente le quotient du champ par la densité électronique : $\rho_H = B/ne$. Le flux dans l'échantillon étant un multiple du quantum de flux élémentaire Φ_0, les paliers apparaissent pour des valeurs déterminées, entières ou fractionnaires, du *facteur de remplissage*, qui est le rapport entre le nombre d'électrons et le nombre de quanta de flux. L'EHQ entier correspond à l'occupation d'un nombre entier de niveaux de Landau. L'existence d'un *gap* dans le spectre d'excitations rend le gaz d'électrons incompressible. Plus