



Superparamagnétisme des grains très fins antiferromagnétiques

Louis Néel

► To cite this version:

Louis Néel. Superparamagnétisme des grains très fins antiferromagnétiques. Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences, 1961, 252 (26), pp.4075–4080. hal-02878431

HAL Id: hal-02878431

<https://hal.science/hal-02878431>

Submitted on 23 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MAGNÉTISME. — *Superparamagnétisme des grains très fins antiferromagnétiques*. Note (*) de M. **LOUIS NÉEL**.

On montre que dans la région d'ordre les grains fins antiferromagnétiques doivent généralement présenter une sorte de superparamagnétisme dû au moment magnétique permanent résultant de l'imparfaite compensation des deux sous-réseaux. La susceptibilité superparamagnétique peut atteindre et dépasser l'ordre de grandeur de la susceptibilité antiferromagnétique normale.

Du point de vue théorique, la subdivision d'une substance antiferromagnétique massive en grains très fins, disons de l'ordre de 100 Å ou moins, doit faire apparaître, au-dessous de la température Θ_N de transition, un certain nombre de propriétés nouvelles.

Il y a d'abord le fait que l'énergie magnétocristalline, ou plus précisément les variations d'énergie liées aux changements d'orientation de la direction Δ d'antiferromagnétisme, deviennent, quand on les rapporte à la masse d'un grain donné, de l'ordre de grandeur de l'énergie kT d'agitation thermique. Cette direction Δ ne peut plus donc être considérée comme invariable et il y a désormais à tenir compte de son évolution au cours du temps.

Un second fait important résulte de ce qu'il n'existe aucune raison bien déterminante pour que les deux sous-réseaux antiferromagnétiques (en supposant pour simplifier qu'il n'en existe que deux) contiennent exactement le même nombre d'atomes magnétiques : le grain doit présenter en réalité un léger ferrimagnétisme. Le moment magnétique permanent correspondant M , égal à la différence des aimantations spontanées des deux sous-réseaux, est relativement d'autant plus grand que le grain est plus petit : il est parallèle à la direction d'antiferromagnétisme. Dans les gros grains, dans lesquels Δ est fixe, M conserve une direction pratiquement invariable de sorte que, dans un ensemble de ces grains, les moments M individuels se détruisent mutuellement et échappent à l'observation macroscopique. Mais lorsque le grain est assez fin pour que la direction Δ soit devenue mobile, selon le mécanisme indiqué ci-dessus, il acquiert un véritable paramagnétisme selon le mécanisme étudié par Langevin, le moment du porteur de magnétisme étant alors égal à M . Ce phénomène a beaucoup d'analogies avec le *superparamagnétisme* des grains ferromagnétiques très fins ⁽¹⁾ : nous lui donnerons donc le même nom. Il s'agit là à la fois d'un effet de surface et d'un effet de volume puisque la grandeur de M dépend de la structure de la surface du grain et que la cohérence entre les moments élémentaires qui composent M est assurée par l'antiferromagnétisme propre du grain considéré dans son volume tout entier.

Enfin les grains très fins antiferromagnétiques doivent présenter de purs effets de surface, comme l'*anisotropie de surface magnétocristalline* ⁽²⁾ : cette anisotropie a pour effet d'introduire, dans l'expression donnant la part de l'énergie du grain dépendant de l'orientation de Δ , de nouveaux termes liés à la forme du grain. Un autre effet de surface provient de la différence entre les propriétés des atomes superficiels et des atomes intérieurs, liée à la différence de leurs entourages.

L'antiferromagnétisme du grain. — Un grain très fin est donc à la fois antiferromagnétique et superparamagnétique. Du point de vue antiferromagnétique, il est caractérisé par une susceptibilité parallèle $S_{\parallel}$ et une susceptibilité perpendiculaire $S_{\perp}$, correspondant respectivement aux orientations du champ magnétique H parallèle et perpendiculaire à Δ . Les quantités $S_{\parallel}$ et $S_{\perp}$ sont rapportées à un grain donné : elles sont donc proportionnelles à son volume. Elles dépendent de la température; pour les étudier isolément, il faut disposer d'un monocristal massif. Nous posons enfin $S = S_{\perp} - S_{\parallel}$ et nous introduisons une quantité b définie par le rapport $b = SH^2/2 kT$, où kT est l'énergie d'agitation thermique et $SH^2/2$ la variation de l'énergie magnétique dans le champ H lorsque Δ tourne de la direction de H à la direction perpendiculaire. Quand b est petit, Δ reste en moyenne orientée au hasard et la susceptibilité antiferromagnétique moyenne du grain donné est égale à $S_{\parallel} + (2/3)S$. Quand b est grand, Δ s'aligne perpendiculairement au champ appliqué et la susceptibilité moyenne du grain tend vers $S_{\parallel} + S$, c'est-à-dire vers $S_{\perp}$.

Il convient de remarquer ici que pour un ensemble de gros grains identiques, à directions Δ fixes, la susceptibilité moyenne initiale est aussi égale à $S_{\parallel} + (2/3)S$, mais c'est par un effet de moyenne entre grains différents.

Le superparamagnétisme du grain. — Le paramètre important est la variable a de Langevin définie par la relation $a = MH/kT$. Si a est petit, le grain prend un moment magnétique moyen m_s parallèle à H et donné par la formule classique $m_s = M^2 H/3 kT$. Nous étudierons rigoureusement dans une Note ultérieure la superposition des aimantations superparamagnétique et antiferromagnétique : nous justifierons notamment le fait intuitif que ces deux aimantations sont superposables quand a et b sont petits devant l'unité. L'aimantation moyenne totale m du grain donné est alors donnée par

$$(1) \quad \bar{m} = m_s + S_{\parallel} H + \frac{2}{3} SH.$$

Le moment permanent M. — Supposons pour simplifier avoir affaire à un grain de propriétés antiferromagnétiques usuelles, ne contenant que deux sous-réseaux A et B, avec un nombre total d'atomes magnétiques égal à n . La détermination de M est étroitement liée à celle de la différence p entre le nombre des atomes magnétiques contenus dans les deux sous-réseaux.

L'évaluation de p en fonction de n est un problème à peu près inextricable dont la solution nécessite une connaissance précise de l'architecture du grain supposé monocristallin.

Supposons d'abord que le grain se soit édifié par une sorte de processus aléatoire par tirage au sort des n atomes magnétiques entre les deux sous-réseaux : la valeur moyenne de p^2 est alors égale à n et p est de l'ordre de $n^{1/2}$.

Supposons au contraire que le grain se soit édifié très régulièrement par plans réticulaires successifs. Du point de vue magnétique, ces plans peuvent être rangés dans des catégories bien différentes : ils sont *neutres* lorsqu'ils contiennent en nombre égal des atomes des deux sous-réseaux ; ils sont *actifs* lorsqu'ils contiennent seulement des atomes appartenant à un des sous-réseaux ; ils sont alors actifs A ou actifs B. Lorsque les plans qui limitent un grain, supposés entièrement formés, sont tous neutres ou peuvent être associés par paires de plans parallèles actifs d'espèces différentes, p est nul. Mais, lorsque les deux éléments d'une paire de plans parallèles limites sont actifs et de même espèce, p est égal au nombre des atomes magnétiques contenus dans ces plans : il est donc de l'ordre de $n^{2/3}$.

On peut imaginer bien d'autres hypothèses, par exemple celle d'un cristal limité par des plans neutres incomplètement remplis, avec répartition aléatoire des atomes superficiels entre les deux sous-réseaux : p est alors de l'ordre de $n^{1/3}$.

Comme nous désirons simplement ici prendre un exemple et évaluer un ordre de grandeur, adoptons l'hypothèse moyenne $p = n^{1/2}$. En ce qui concerne le moment atomique, nous supposons provisoirement que tous les atomes magnétiques du grain possèdent le même moment magnétique μ correspondant à l'aimantation spontanée de chacun des deux sous-réseaux antiferromagnétiques. Ce moment μ décroît régulièrement de sa valeur à la saturation égale à $gj\mu_B$ (g , facteur de Landé ; j , nombre quantique total ; μ_B , magnéton de Bohr) jusqu'à zéro, lorsque la température croît du zéro absolu jusqu'à la température Θ_N de Néel. La valeur moyenne de M^2 est égale à la valeur moyenne de $p^2\mu^2$, c'est-à-dire $n\mu^2$ dans l'hypothèse adoptée.

L'aimantation superparamagnétique. — Elle s'écrit :

$$(2) \quad m_s = \frac{M^2 H}{3kT} = \frac{n\mu^2 H}{3kT}.$$

Il y a intérêt à comparer cette formule à celle qui donne au-dessus de Θ_N , dans la région paramagnétique, l'aimantation m_p du grain. En appliquant la théorie du champ moléculaire et en désignant par Θ_p la température de Curie paramagnétique, généralement négative, on trouve

$$(3) \quad m_p = \frac{n\mu_B^2 g^2 j(j+1) H}{3k(T - \Theta_p)}.$$

Avec cette même théorie, la valeur de $S_1 H$ ou celle de SH au zéro absolu s'obtiennent en remplaçant T par Θ_N dans l'expression de m_p . Il en résulte qu'au voisinage du zéro absolu et dans des champs magnétiques suffisamment faibles :

$$(4) \quad \frac{m_s}{SH} = \frac{j}{j+1} \frac{\Theta_N - \Theta_P}{T}.$$

On voit ainsi que l'aimantation superparamagnétique peut devenir beaucoup plus grande que l'aimantation antiferromagnétique.

La formule (2) montre que m_s est proportionnel au nombre n des atomes du grain : la susceptibilité superparamagnétique d'un ensemble de grains, rapportée à l'unité de masse, ne dépend donc pas en apparence des dimensions des grains. En réalité, il faut tenir compte aussi de la saturation du superparamagnétisme qui commence à apparaître lorsque la valeur de la variable a de Langevin atteint quelques unités. Or a varie comme $n^{1/2}$: c'est-à-dire que la saturation apparaît pour des valeurs du champ magnétique d'autant plus faibles que le grain est plus gros. En même temps pour de gros grains, cette aimantation à saturation M devient petite devant l'aimantation antiferromagnétique induite SH par des champs magnétiques de quelques milliers de gauss.

Au surplus le fait que la susceptibilité spécifique superparamagnétique ne dépende pas des dimensions des grains est une simple conséquence de l'hypothèse adoptée au départ : $p = n^{1/2}$. Or, comme nous l'avons montré, d'autres hypothèses sont tout aussi naturelles. Si p varie comme $n^{2/3}$, on trouve que la susceptibilité spécifique varie comme $n^{1/3}$, c'est-à-dire comme les dimensions linéaires des grains; si p varie comme $n^{1/3}$, la susceptibilité spécifique varie d'une manière inversement proportionnelle au diamètre des grains.

Variation thermique de l'aimantation superparamagnétique. — Cette variation est considérable puisqu'à l'influence du facteur $1/T$ s'ajoute celle du facteur μ^2 . Elle pourrait s'étudier avec une certaine précision si μ variait avec T comme l'aimantation spontanée des sous-réseaux. Malheureusement l'hypothèse adoptée plus haut de l'identité des moments de tous les atomes d'un grain soulève de graves objections : les champs moléculaires qui agissent sur les atomes intérieurs et sur les atomes extérieurs sont certainement bien différents.

En général, il semble logique d'admettre que les atomes extérieurs soient soumis à un champ moléculaire plus faible que celui des atomes intérieurs. Quoique plus faible, ce champ suffit à saturer magnétiquement les atomes extérieurs lorsque la température est voisine du zéro absolu, mais lorsque la température s'approche de Θ_N , il n'en est plus de même de sorte que la diminution, à mesure que la température s'élève, du moment magnétique moyen doit s'effectuer plus rapidement que pour les atomes intérieurs.

Il semble même que M puisse changer de signe car la diminution du moment magnétique des atomes appartenant à un plan réticulaire extérieur d'un grain antiferromagnétique doit produire des effets assez analogues à ceux d'une ablation progressive des plans extérieurs : or si ces plans sont actifs, les plans enlevés successivement appartiennent alternativement à l'un ou l'autre des sous-réseaux de sorte que le moment M oscille entre deux limites de signes contraires.

Rôle de l'anisotropie. — Nous avons admis jusqu'ici avoir affaire à un antiferromagnétique isotrope : autrement dit nous avons négligé les variations d'énergie du grain associées aux rotations de la direction Δ . A vrai dire, nous ne connaissons pas de substance antiferromagnétique isotrope, mais nous en connaissons qui se rapprochent de cette condition : celles où la direction Δ tourne librement dans un plan : c'est par exemple le cas de NiO , où Δ tourne librement dans le plan perpendiculaire à l'axe du rhomboèdre. La théorie des propriétés magnétiques de ces substances se rapproche beaucoup de celle que nous venons de développer et n'en diffère qu'en ce qui concerne les effets de saturation, pour les valeurs de a grandes devant l'unité.

Une autre situation est susceptible de se présenter dans laquelle Δ peut occuper un certain nombre de positions discrètes d'énergie minimale, dites *directions spontanées d'antiferromagnétisme*, séparées par des barrières de potentiel dont nous désignons par ω la hauteur rapportée au grain considéré.

Dans les substances massives, ou les gros grains, il est parfois possible de passer d'une direction spontanée d'antiferromagnétisme à l'autre sans variation d'énergie par un mécanisme de déplacement de parois, mais cela n'est pas possible dans les petits grains : il faut nécessairement franchir la barrière de potentiel. En outre, pour produire ce franchissement, l'action d'un champ H est beaucoup moins efficace que dans un ferromagnétique puisque l'énergie disponible qui est de l'ordre de $(1/2)SH^2$ dans un antiferromagnétique est bien moins grande que l'énergie $J_s H$ d'un ferromagnétique (J_s , aimantation spontanée). Finalement, pour les petits grains, le seul mécanisme possible de changement de la direction d'antiferromagnétisme, et de la réorientation du moment M qui lui est liée, est celui des fluctuations thermiques.

On peut alors développer pour les petits grains antiferromagnétiques une théorie analogue à celle des grains fins ferromagnétiques. Le résultat est le suivant : la direction Δ passe perpétuellement d'une orientation à l'orientation antiparallèle ou d'une direction spontanée d'antiferromagnétisme à une autre, en entraînant le moment M . La durée moyenne de séjour suivant une orientation donnée est

$$(5) \quad \tau = \frac{1}{\nu} \exp \frac{\omega}{kT},$$

où ν est une fréquence de l'ordre de ω/h , en désignant par h la constante de Planck.

Comme, d'une part ω est proportionnel au volume du grain et tend d'autre part vers zéro quand T tend vers Θ_N , on peut définir pour chaque taille de grain une certaine température critique T_B , telle qu'au-dessus de T_B , τ soit inférieur à la durée des expériences qu'il est possible d'effectuer au laboratoire avec les appareillages classiques : l'équilibre thermodynamique s'établit alors. Au contraire, au-dessous de T_B , τ est supérieur à la durée des expériences possibles ; l'équilibre thermodynamique ne peut plus s'établir et le moment permanent M conserve l'orientation qu'il possédait au moment où, pour la dernière fois, le grain est passé, par températures descendantes, à travers T_B : c'est pourquoi nous donnons à cette température le nom de température de blocage.

Tant que la température reste supérieure à T_B , le grain présente un superparamagnétisme tel à peu près que nous l'avons décrit plus haut. Au-dessous de T_B , le moment M reste en quelque sorte *gelé* : il n'y a plus de superparamagnétisme.

Cependant, nonobstant cette disparition, un magnétisme rémanent peut se manifester lorsque les grains ont été refroidis depuis une température supérieure à T_B dans des conditions telles qu'un champ H agissait au moment où la température franchissait la valeur T_B : à la variation thermique de M près, ce moment rémanent à basse température est égal à l'aimantation superparamagnétique produite par le champ H à la température T_B . Il s'agit là d'un mécanisme en tous points analogue à celui de l'acquisition de l'aimantation thermorémanente des roches que nous avons jadis analysé ⁽¹⁾. Il est évidemment possible de modifier cette aimantation thermorémanente au cours d'un processus isotherme mais il faut disposer pour cela de champs magnétiques beaucoup plus élevés que ceux qui ont été nécessaires pour créer cette aimantation par refroidissement sous champ.

Notons ici qu'un antiferromagnétique parfaitement isotrope à l'état massif, soit dans un plan, soit suivant toutes les directions de l'espace, est susceptible de devenir anisotrope et d'acquérir une température T_B de blocage lorsqu'on le subdivise en grains très fins : il suffit pour cela que le grain n'ait pas une symétrie sphérique et qu'il existe une anisotropie magnétocristalline de surface, analogue à celle dont on soupçonne l'existence dans les corps ferromagnétiques ⁽²⁾.

(*) Séance du 19 juin 1961.

⁽¹⁾ L. NÉEL, *Ann. Géophys.*, 5, 1949, p. 99.

⁽²⁾ L. NÉEL, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1468; *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 225.

(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal,
Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.)