

# Chapitre 9

## Propriétés magnétiques des solides

Dans les chapitres précédents nous avons discuté la structure électronique des matériaux dans l'approximation des électrons indépendants. Dans le cadre de ce modèle il est possible de déterminer d'une façon qualitativement correcte la structure de bande des matériaux et d'expliquer de nombreuses propriétés. Il est aussi possible de rendre compte des états excités d'un système, résultant par exemple de l'interaction avec des photons ou d'autres particules.

Dans le cas des propriétés magnétiques, en particulier pour les matériaux ferromagnétiques ou antiferromagnétiques, le modèle à un électron ne suffit pas et il faut tenir compte des corrélations entre électrons. De plus la théorie du magnétisme est compliquée par le fait qu'il faut introduire les aspects locaux et collectifs, c'est le cas en particulier pour le ferromagnétisme des métaux.

Dans le § 9.1 nous introduisons l'Hamiltonien magnétique d'un ion isolé. Dans les § 9.2 et 9.3 nous décrivons le comportement magnétique d'un ensemble d'ions localisés (§ 9.2) ou d'électrons de conduction (§ 9.3) sans interaction mutuelle. L'interaction d'échange de Heisenberg sera qualitativement introduite au § 9.4, elle permet de rendre compte de l'interaction mutuelle entre les moments magnétiques pour les substances ferro, ferri ou antiferromagnétiques. La théorie du champ moyen sera introduite pour décrire le comportement des ferromagnétiques (§ 9.5) et antiferromagnétiques (§ 9.7) de systèmes portant des moments magnétiques localisés. Une description qualitative du magnétisme itinérant est donnée au § 9.6. La notion d'excitation collective (onde de spin) est introduite au § 9.8. Enfin le § 9.9 décrit quelques propriétés des systèmes ferromagnétiques reliés à la présence de domaines

magnétiques.

En plus des références générales valables pour tous les chapitres de ce cours, mentionnons plus spécifiquement pour ce chapitre :

- D. Jiles, Introduction to magnetism and magnetic materials, Chapman and Hall (1991).
- A. Herpin, Théorie du magnétisme, Presses Universitaires de France (1968).

## 9.1 Susceptibilité et Hamiltonien magnétique d'un ion (atome) isolé

Il a été montré au cours de physique générale que les propriétés magnétiques d'un solide ou d'un fluide sont caractérisées par la **susceptibilité magnétique**  $\chi$  définie par

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (9.1)$$

où  $\mathbf{M}$  est l'**aimantation** par unité de volume définie par

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_i \mathbf{m}_i \quad (9.2)$$

et la somme est prise sur tous les **moments magnétiques** individuels  $\mathbf{m}_i$  contenus dans le volume  $V$ .

Le but de ce § est d'introduire la susceptibilité dans le cas quantique et de donner une formulation générale à partir de laquelle il est possible de calculer la susceptibilité d'un solide formé d'un ensemble d'ions ou de molécules dont les moments magnétiques individuels n'interagissent pas entre eux.

### 9.1.1 La susceptibilité magnétique

D'un point de vue classique l'énergie d'interaction d'un moment  $\mathbf{m}_i$  avec le champ  $\mathbf{B}$  s'écrit  $E_i = -\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{B}$ , l'énergie magnétique  $E$  des moments contenus dans le volume  $V$  est ainsi donnée par

$$E = \sum_i E_i = -V \mathbf{M} \cdot \mathbf{B}$$

d'où l'on tire

$$\mathbf{M} = -\frac{1}{V} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{B}} \quad (9.3)$$

Cette relation peut se transposer dans le cas quantique, et l'on définit l'aimantation  $\mathbf{M}$  d'un système quantique dans un champ uniforme  $\mathbf{B}$  à température nulle par

$$\mathbf{M} = -\frac{1}{V} \frac{\partial E_0}{\partial \mathbf{B}}$$

où  $E_0$  est l'énergie de l'état fondamental.

Si le système est en équilibre thermique à température  $T$ , l'aimantation se calcule en prenant la moyenne sur les états excités du système d'énergie totale  $E_n$ ,

$$\mathbf{M}(\mathbf{B}, T) = \frac{\sum_n \mathbf{M}_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)} \quad (9.4)$$

où

$$\mathbf{M}_n = \mathbf{M}_n(\mathbf{B}, T) = -\frac{1}{V} \frac{\partial E_n}{\partial \mathbf{B}} \quad (9.5)$$

En remplaçant (9.5) dans (9.4) et en tenant compte de l'expression déduite en mécanique statistique pour l'énergie libre

$$F = -k_B T \ln Z$$

où  $Z$  est la fonction de partition quantique, on trouve

$$\mathbf{M} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial F}{\partial \mathbf{B}} \right)_{T,V} \quad (9.6)$$

Le **tenseur de susceptibilité**  $\chi_{\alpha\beta}$  est défini par

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{\partial M_\alpha}{\partial H_\beta} \cong -\mu_0 \frac{1}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial B_\alpha \partial B_\beta} \quad (9.7)$$

où l'on a utilisé le fait que, si l'on exclut le cas des corps ferromagnétiques, la susceptibilité est faible, soit

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{M} = \mu_0 (1 + \chi) \mathbf{H} \cong \mu_0 \mathbf{H}$$

Dans le cas d'un corps isotrope, il vient

$$\chi \cong -\mu_0 \frac{1}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial B^2} \quad (9.8)$$

### 9.1.2 L'Hamiltonien magnétique d'un ion (atome) isolé

En présence d'un champ magnétique uniforme l'Hamiltonien d'un ion (ou d'un atome) est modifié

- en remplaçant dans l'énergie cinétique la quantité de mouvement de chaque électron par

$$\mathbf{p}_i \longrightarrow \mathbf{p}_i + e\mathbf{A} \quad (9.9)$$

où  $\mathbf{A}$  est le potentiel vecteur. Dans ce chapitre nous choisirons  $\mathbf{A}$  tel que

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2}\mathbf{r} \times \mathbf{B} \quad (9.10)$$

de telle sorte que les conditions

$$\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A} \quad \text{et} \quad \text{div } \mathbf{B} = 0$$

soient satisfaites.

- en ajoutant l'énergie d'interaction  $\Delta\mathcal{H}$  de  $\mathbf{B}$  avec le moment magnétique  $\mathbf{m}_i$  de l'électron  $i$  (voir Chap. 2, § 4) où

$$\mathbf{m}_i = -2\mu_B \mathbf{S}_i \quad (9.11)$$

et  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr tel que

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 5.79 \cdot 10^{-5} \text{ eV/T} \quad (9.12)$$

Pour l'ensemble des électrons  $i$  de l'atome (ou du ion), on a donc

$$\Delta\mathcal{H} = -\sum_i \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{B} = 2\mu_B B S_z \quad (9.13)$$

où  $\mathbf{B}$  est orienté selon l'axe  $z$  et

$$S_z = \sum_i (S_i)_z \quad (9.14)$$

En tenant compte de (9.9) la partie  $\mathcal{H}_{cin}$  de l'Hamiltonien s'écrit

$$\mathcal{H}_{cin} = \frac{1}{2m} \sum_i [\mathbf{p}_i + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)]^2 = \frac{1}{2m} \sum_i \left( \mathbf{p}_i - \frac{e}{2}\mathbf{r}_i \times \mathbf{B} \right)^2$$

soit en développant,

$$\mathcal{H}_{cin} = \frac{1}{2m} \sum_i p_i^2 + \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{L} + \frac{e^2 B^2}{8m} \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \quad (9.15)$$

où  $\hbar\mathbf{L}$  est le moment cinétique orbital total défini par

$$\hbar\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i$$

En combinant (9.13) avec (9.15) on obtient l'Hamiltonien à  $N$  électrons d'un ion plongé dans un champ  $\mathbf{B}$  uniforme

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_m$$

où  $\mathcal{H}_0$  est l'Hamiltonien du ion sans tenir compte des termes magnétiques et  $\mathcal{H}_m$  est donné par

$$\mathcal{H}_m = \mu_B \mathbf{B} \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) + \frac{e^2 B^2}{8m} \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \quad (9.16)$$

Les variations d'énergie associées à (9.16) sont faibles, on peut donc traiter  $\mathcal{H}_m$  comme une perturbation. Au second ordre dans la théorie des perturbations, dans le cas où les états de  $\mathcal{H}_0$  sont non dégénérés,

$$\mathcal{H}_0 |n\rangle = E_n |n\rangle,$$

on obtient en ne gardant que les termes linéaires et quadratiques en  $B$

$$\begin{aligned} \Delta E_n = \mu_B \mathbf{B} \cdot \langle n | \mathbf{L} + 2\mathbf{S} | n \rangle + \frac{e^2 B^2}{8m} \langle n | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle \\ + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \mu_B \mathbf{B} \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} \end{aligned} \quad (9.17)$$

### 9.1.3 Ordres de grandeur

Dans certaines situations (voir ci-dessous) le terme linéaire en  $\mathbf{B}$  s'annule. Si ce n'est pas le cas, ce sera le terme dominant, en effet

$$\mu_B \mathbf{B} \cdot \langle n | \mathbf{L} + 2\mathbf{S} | n \rangle \sim \mu_B B = \hbar \omega_c \sim 10^{-4} eV$$

pour un champ  $\mathbf{B}$  de 1 Tesla.

Le terme du 1<sup>er</sup> ordre en  $B^2$  est tel que

$$\frac{e^2 B^2}{8m} \langle n | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle \sim \frac{e^2 B^2}{8m} a_0^2 \sim (\hbar \omega_c) \frac{\hbar \omega_c}{e^2 / 4\pi E_0 a_0}$$

où  $e^2 / 4\pi E_0 a_0 = 27.2$  eV. Ce terme est  $6.17 \times 10^{-11}$  eV/électron et donc de l'ordre de  $10^{-9}$  eV.

Le terme du second ordre est de l'ordre de grandeur de  $\hbar \omega_c (\hbar \omega_c / \Delta)$  où  $\Delta$  est la minimum de  $|E_n - E_{n'}|$  qui est une énergie d'excitation atomique typique, soit dans la plupart des cas  $\sim 1$  eV. C'est donc aussi un terme faible.

Pour poursuivre l'étude des propriétés magnétiques des ions dans un solide, il faut savoir décrire les états électroniques de basse énergie d'un ion ou d'un atome, soit d'un système à plusieurs électrons. Les **règles**, dites **de Hund**, qui permettent de déterminer les valeurs de  $L$ ,  $S$  et  $J$  de l'état fondamental d'un atome ou d'un ion.

## 9.2 Susceptibilité d'un ensemble d'ions sans interaction mutuelle

Nous étudions dans ce § la susceptibilité d'un solide formé d'un ensemble d'ions qui interagissent avec un champ magnétique extérieur, mais dont on néglige l'interaction mutuelle. Il faut pour étudier d'un point de vue quantique ce problème, partir de la relation (9.17), de laquelle on pourra déduire la susceptibilité  $\chi$  donnée par (9.8). Chacun des termes de (9.17) correspond à une contribution distincte à  $\chi$ .

### 9.2.1 Le diamagnétisme de Larmor

Considérons, pour introduire le diamagnétisme, le cas d'un solide formé d'ions dont **toutes les couches électroniques sont remplies**. Un tel ion, dans son état fondamental, est tel que

$$\mathbf{J} | 0 \rangle = \mathbf{L} | 0 \rangle = \mathbf{S} | 0 \rangle = 0$$

Ainsi seul le second terme de (9.17) contribue à  $\Delta E_n$  lorsque  $| n \rangle$  correspond à l'état fondamental. Il vient donc

$$\Delta E_0 = \frac{e^2 B^2}{8m} \langle 0 | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle = \frac{e^2 B^2}{12m} \langle 0 | \sum_i r_i^2 | 0 \rangle \quad (9.18)$$

où l'on a tenu compte du fait que l'ion est de symétrie sphérique. Si la probabilité que l'ion soit dans un état excité est faible, ce qui est vérifié sauf à très haute température, la susceptibilité volumique d'un solide composé de  $N$  ions est donnée par

$$\chi_{dia} = -\mu_0 \frac{N}{V} \frac{\partial^2 \Delta E_0}{\partial B^2} = -\mu_0 \frac{N}{V} \frac{e^2}{6m} \langle 0 | \sum_i r_i^2 | 0 \rangle \quad (9.19)$$

Cette contribution est la **susceptibilité diamagnétique de Larmor**. On peut la retrouver d'un point de vue classique (voir cours de physique générale) en calculant la variation du moment magnétique d'une spire sans résistance (correspondant à l'orbite électronique) lorsqu'on enclenche le champ magnétique de zéro à sa valeur maximum. Cette contribution négative est toujours présente, quelles que soient les valeurs de  $L$  et  $S$ . Cependant dans le cas où le moment magnétique permanent est non nul, elle est dominée par la contribution paramagnétique (voir § 1.3)).

L'équation (9.19) décrit bien la réponse magnétique d'un solide de gaz rare ou de cristaux ioniques simples tels que les "alkali halides", car dans ces solides les ions sont peu perturbés par leur environnement cristallin.

On exprime souvent la susceptibilité par mole, dans ce cas

$$(\chi)_{mole} = -\mu_0 N_A Z \frac{e^2 a_0^2}{6m} \langle \frac{r^2}{a_0^2} \rangle \quad (9.19 \text{ bis})$$

où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $Z$  le nombre total d'électrons dans le ion et  $\langle r^2 \rangle$  est un rayon ionique moyen défini par

$$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle$$

En système *MKSA* la susceptibilité est égale à

$$\chi = -0.99 \cdot 10^{-5} Z \langle (r/a_0)^2 \rangle cm^3/mole \quad (9.19 \text{ ter})$$

La grandeur  $\langle (r/a_0)^2 \rangle$  est de l'ordre de grandeur de l'unité, de même que le nombre de  $cm^3/mole$  (par laquelle la susceptibilité (9.19 ter) doit être multipliée pour obtenir la susceptibilité sans dimension (9.19)). Ainsi les susceptibilités diamagnétiques sont de l'ordre de  $10^{-4}$ , c'est-à-dire que  $\mathbf{M}$  est faible par rapport à  $H$ . Nous donnons dans la Fig. 9.1 la susceptibilité diamagnétique d'ions et d'atomes avec des couches fermées en fonction de  $Z \langle r^2 \rangle$ .

### 9.2.2 Le paramagnétisme de Van Vleck

Dans le cas où l'on a une couche non pleine, mais telle que  $\mathbf{J} = 0$  (c'est par exemple le cas du  $Eu^{+++}$ ), le terme linéaire en  $\mathbf{B}$  de (9.17) s'annule et l'état fondamental est non dégénéré. Dans ce cas subsiste la contribution diamagnétique, mais il s'y ajoute aussi une contribution due au 3<sup>ème</sup> terme

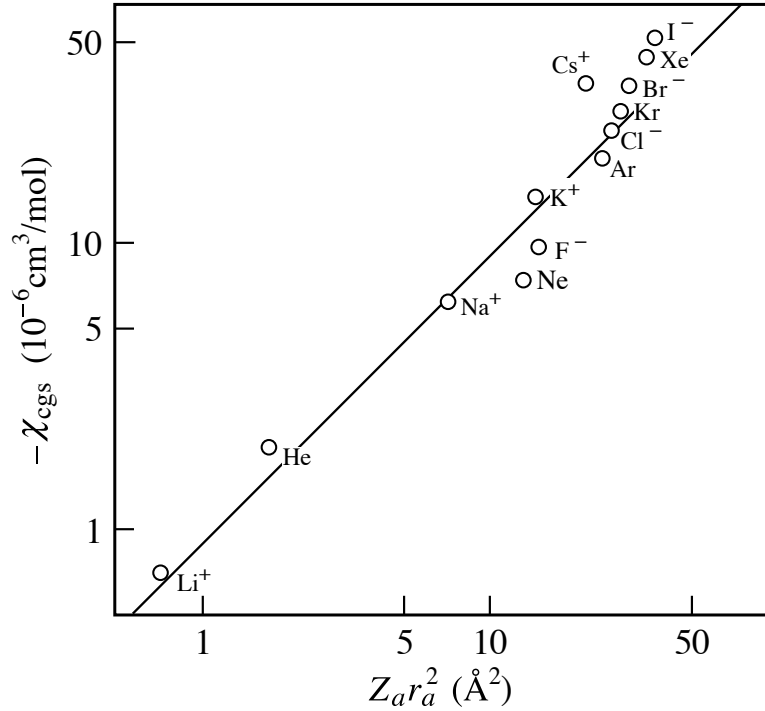


FIGURE 9.1 – Susceptibilité diamagnétique molaire (en unité *cgs*) d'atomes et ions à couches pleines, en fonction de  $Z\langle r^2 \rangle$ . Pour transformer  $\chi$  en unité *MKSA* il faut multiplier par  $4\pi$ .

de (9.17). Dans le cas où seul l'état fondamental ( $|n\rangle = |0\rangle$ ) est occupé, la différence d'énergie  $E_n - E_{n'}$  est négative, ce qui implique que la susceptibilité associée au 3<sup>ème</sup> terme est positive. Elle est dite **susceptibilité paramagnétique de Van Vleck**. Cette susceptibilité, qui apparaît aussi dans les métaux, s'oppose à la susceptibilité diamagnétique et ne peut pas être négligée dans le cas où les multiplets  $J \neq 0$  ne sont pas très éloignés en énergie.

### 9.2.3 Valeurs propres de basse énergie dans le cas où $\mathbf{J} \neq 0$

Dans le cas où  $\mathbf{J} \neq 0$ , on ne peut plus négliger le 1<sup>er</sup> terme de (9.17) qui représente la contribution dominante à la susceptibilité. Dans ce cas en l'absence de champ  $\mathbf{B}$ , mais en présence de couplage spin-orbite,  $\mathcal{H}$  commute avec  $J^2$ ,  $L^2$ ,  $S^2$ ,  $J_z$  et l'état fondamental est  $(2J+1)$  fois dégénéré, nous notons les états correspondants  $|JLSM_J\rangle$  où  $M_J$  est compris entre  $-J$  et  $+J$ . Si



l'on néglige le terme diamagnétique, il s'agit alors pour trouver les valeurs propres et états propres de la perturbation  $\mathcal{H}_m$ , de diagonaliser le terme

$$\mathcal{H}_m = \mu_B \mathbf{B} \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \quad (9.20)$$

dans le sous-espace sous-tendu par  $|JLSM_J\rangle$  où  $J, L, S$  sont fixes.

A l'intérieur du sous-espace  $|\mathbf{JLSM}_J\rangle$ , on peut remplacer  $\mathbf{L} + 2\mathbf{S}$  par

$$\mathbf{L} + 2\mathbf{S} \Rightarrow g(JLS)\mathbf{J} \quad (9.21)$$

où  $g(JLS)$  est le facteur de Landé égal à

$$g(JLS) = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (9.22)$$

Dans ce cas l'Hamiltonien Zeeman  $\mathcal{H}_m$  peut être remplacé pour le calcul des éléments de matrice par

$$\mathcal{H}_m \Rightarrow \mu_B g(JLS) \mathbf{J} \cdot \mathbf{B} \quad (9.23)$$

ce qui est équivalent à introduire un moment magnétique

$$\mathbf{m} \Rightarrow -\mu_B g(JLS) \mathbf{J} \quad (9.24)$$

Dans le cas où  $S = 0$  (soit  $J = L$ ) le facteur de Landé est égal à 1 ; dans le cas où  $L = 0$  (soit  $J = S$ ) il est égal à 2. On retrouve donc le comportement connu pour le moment magnétique orbital et de spin.

Avec le remplacement (9.21) la diagonalisation dans le sous-espace  $|JLSM_J\rangle$  est immédiate, et l'on a,

$$\mathcal{H}_m |JLSM_J\rangle = \mu_B g(JLS) M_J B |JLSM_J\rangle \quad (9.25)$$

Les valeurs propres en présence de  $\mathbf{B}$  sont donc données par

$$E_n = \mu_B g(JLS) M_J B \quad M_J = -J \longrightarrow +J \quad (9.26)$$

### 9.2.4 La susceptibilité paramagnétique de Curie

Si les  $(2J + 1)$  niveaux de basse énergie sont thermiquement excités, ce qui est le cas même pour des températures basses car la répartition entre les

niveaux d'énergie est de l'ordre de  $10^{-4}$  eV ( $\cong k_B 1$  K) pour des champs de 10 kG, on peut calculer l'aimantation  $\mathbf{M}$  par la relation (voir 9.6)

$$\mathbf{M} = -\frac{N}{V} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{B}} \quad \text{où} \quad (9.27)$$

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln \sum_{M_J=-J}^{+J} \exp \left[ -\frac{\mu_B g(JLS) B M_J}{k_B T} \right] \quad (9.28)$$

La série géométrique se somme sans peine et donne

$$Z = \frac{\sinh[(2J+1)x/2]}{\sinh(x/2)} \quad \text{où} \quad x = \frac{g(JLS)\mu_B B}{k_B T}$$

et en utilisant (9.27) et (9.28)

$$M = \frac{N}{V} g(JLS) \mu_B J B_J(y) \quad \text{où} \quad y = \frac{g(JLS)\mu_B B}{k_B T} \quad (9.29)$$

et la fonction de Brillouin  $B_J(y)$  est définie par

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}y\right) \quad (9.30)$$

La fonction de Brillouin est reportée dans la Fig.9.2 pour plusieurs valeurs de  $J$ .

Lorsque  $T$  tend vers zéro dans un champ  $B$  fini, soit lorsque  $y$  tend vers l'infini, la fonction de Brillouin tend vers un et  $M$  tend vers  $\frac{N}{V} g(JLS)_B J$

$$\frac{g(JLS)\mu_B B}{k_B T} \gg 1 \longrightarrow M \cong \frac{N}{V} g(JLS)\mu_B J$$

C'est la situation, dite de saturation, où tous les moments magnétiques sont parallèles au champ appliqué. Cette situation ne peut arriver que pour de très hauts champs à très basses température ( $x \cong 1$  pour  $B = 1$  T et  $T = 1$  K).

Lorsque  $y$  est petit,  $B_J(y)$  peut être remplacé par son développement en série

$$B_J(y) \cong \frac{J+1}{3J} y + O(y^3)$$

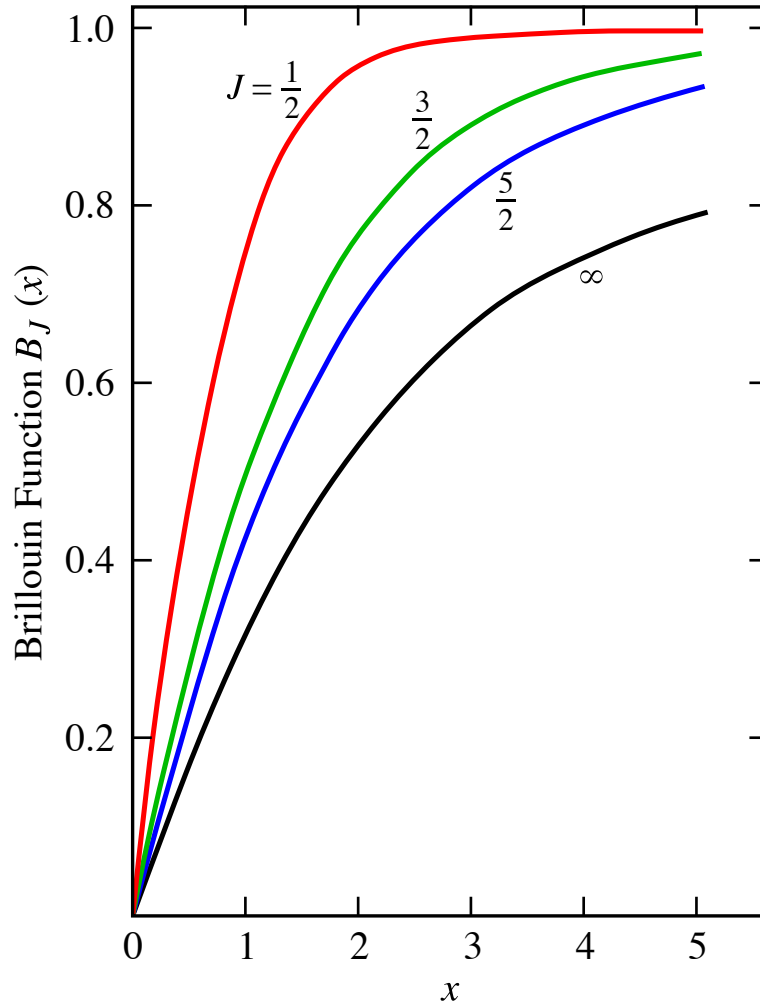


FIGURE 9.2 – Fonction de Brillouin pour plusieurs valeurs de  $J$ . La valeur  $J = \infty$  correspond au résultat que donnerait la théorie classique de Langevin.

ce qui permet de calculer  $\chi$ , soit

$$\chi = \mu_0 \frac{N}{V} \frac{(g\mu_B)^2}{3} \frac{J(J+1)}{k_B T} \quad (9.31)$$

valable lorsque  $k_B T \gg g_B B$ .

Cette variation de  $\chi$  en  $1/T$  est la **loi de Curie**. Elle caractérise les systèmes paramagnétiques, avec des moments permanents, dont l'alignement est

favorisé par le champ et contrarié par le désordre thermique. La susceptibilité paramagnétique est supérieure au diamagnétisme de Larmor par un facteur proche de 1000 à température ambiante.

On écrit fréquemment la loi de Curie sous la forme

$$\chi = \frac{1}{3} \mu_0 \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2 \cdot p^2}{k_B T} \quad (9.32)$$

où  $p$  est le nombre effectif de magnéton de Bohr donné par

$$p = g(JLS) [J(J+1)]^{1/2} \quad (9.33)$$

Dans le cas des solides avec des **ions de terre rare** l'accord entre les valeurs mesurées et calculées de  $p$  est excellent, sauf pour le samarium et l'euporium.  $Eu^{+++}$  a un état fondamental avec  $J = 0$  et le paramagnétisme de Van Vleck est important. Dans le cas du  $Sm^{+++}$  on ne peut pas négliger les multiplets de  $J' \neq J$  fondamental, qui sont proches en énergie et que l'on a négligé dans la dérivation de la loi de Curie.

Pour les **ions des métaux de transition** on trouve que la loi de Curie est bien vérifiée, mais la valeur  $p$  n'est pas donnée par la relation (9.33). Pour trouver un accord avec l'expérience il faut admettre que  $L = 0$ , soit que  $J = S$ . Le fait que  $\langle \mathbf{L} \rangle = 0$  est décrit comme le "blocage" du moment orbital, c'est une conséquence de l'effet du potentiel des ions voisins agissant sur le ion considéré. On parle d'effet de champ cristallin.

### 9.3 La susceptibilité des métaux

Le calcul de la susceptibilité des métaux est très différent du calcul décrit au § 2 pour des ions localisés. Cette différence est liée à la nature délocalisée des électrons décrits en 1<sup>ère</sup> approximation par une onde plane et au remplissage des niveaux électroniques imposé par le principe d'exclusion (statistique de Fermi-Dirac).

Le problème du magnétisme des électrons de conduction peut être résolu en 1<sup>ère</sup> approximation dans le modèle des électrons indépendants. La solution est cependant compliquée car il faut tenir compte de la réponse du mouvement orbital des électrons au champ magnétique appliqué. Le problème est beaucoup plus simple si l'on néglige le mouvement orbital et ne tient compte que du moment magnétique associé à l'électron, c'est le modèle que nous avons traité au Chap. 4.

Nous avons montré (Chap. 4) que la réponse des moments magnétiques des électrons à un champ  $B$  est caractérisée par une susceptibilité, dite **susceptibilité paramagnétique de Pauli**, indépendante de la température et donnée par

$$\chi_{\text{Pauli}} = \mu_0 \mu_B^2 g(E_F) \quad (9.34)$$

où  $g(E_F)$  est la densité d'états par unité de volume au niveau de Fermi.  $\chi_{\text{Pauli}}$  est de l'ordre de grandeur de la contribution diamagnétique de Larmor, on montre en particulier (voir Chap. 4) que

$$\chi_{\text{Pauli}} \sim \chi_{\text{Curie}} \left( \frac{T}{T_F} \right) \underset{T \sim 300 \text{ K}}{\sim} 10^{-2} \chi_{\text{Curie}}$$

La réponse du mouvement orbital des électrons donne une susceptibilité diamagnétique ( $\chi < 0$ ) dite **diamagnétisme de Landau**. Pour des électrons libres, on montre que

$$\chi_{\text{Landau}} = -\frac{1}{3} \chi_{\text{Pauli}} \quad (9.35)$$

Ainsi la susceptibilité des métaux est la somme de 3 contributions

$$\chi = \chi_{\text{Pauli}} + \chi_{\text{Landau}} + \chi_{\text{dia}}$$

où  $\chi_{\text{dia}}$  est la susceptibilité diamagnétique de Larmor des ions du métal. Les termes sont du même ordre de grandeur et sont en 1<sup>ère</sup> approximation tous indépendants de la température, il n'est donc pas aisé de séparer les différentes contributions dans un métal. Une technique, telle que la résonance paramagnétique des électrons de conduction, permet cependant de mesurer séparément  $\chi_{\text{Pauli}}$ .

Dans **le cas des semiconducteurs** il faut tenir compte de la masse effective des porteurs de charge et l'on montre que

$$\frac{\chi_{\text{Landau}}}{\chi_{\text{Pauli}}} \sim - \left( \frac{m}{m^*} \right)^2$$

Dans la plupart des semiconducteurs  $m/m^* \gg 1$ , la contribution diamagnétique peut donc être nettement supérieure à la contribution paramagnétique.

## 9.4 L'interaction d'échange de Heisenberg

### 9.4.1 Introduction

La théorie des propriétés magnétiques des solides décrite aux § 1, 2, 3 fait l'hypothèse que les ions ou les électrons n'interagissent pas entre eux. Cette hypothèse, qui est une bonne première approximation pour les systèmes paramagnétiques, n'est certainement pas vérifiée dans les systèmes ferromagnétiques qui possèdent une aimantation spontanée. S'il n'y avait pas d'interaction magnétique, les moments magnétiques individuels seraient désordonnés en champ nul à cause de l'agitation thermique, et l'aimantation moyenne serait nulle. **L'orientation parallèle des moments dans un ferromagnétique est due à leur interaction mutuelle.** Dans d'autres solides, notés antiferromagnétiques, l'aimantation résultante est nulle, cependant les moments sont aussi en interaction, mais elle favorise les orientations antiparallèles des moments magnétiques (voir Fig. 9.3).

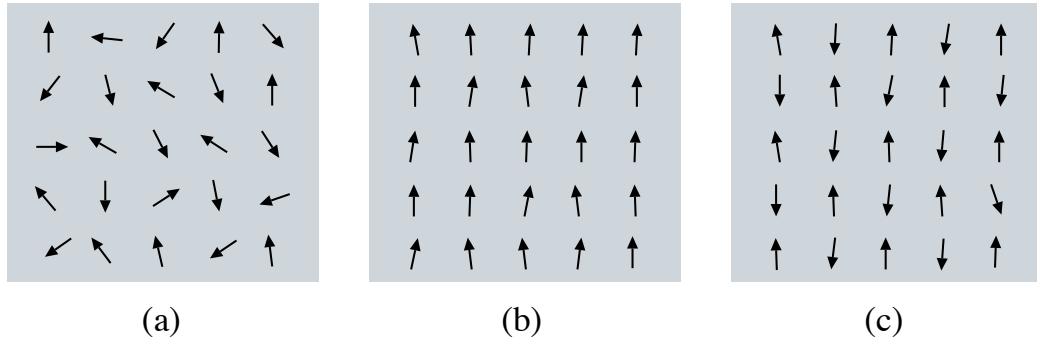


FIGURE 9.3 – Orientation des moments magnétiques locaux quand  $\mathbf{B} = \mathbf{0}$ . a) dans un solide sans interaction magnétique, b) dans un ferromagnétique sous la température critique, c) dans un antiferromagnétique sous la température critique.

Il est important de réaliser que **l'interaction magnétique entre les atomes est d'origine électrostatique**, c'est en fait une conséquence du principe d'exclusion de Pauli. Les termes magnétiques proprement dits, tels que l'interaction dipolaire entre les moments magnétiques portés par les atomes (ions) ou les électrons, sont beaucoup plus faibles, de l'ordre de  $10^{-4}eV$ . De même l'interaction spin-orbite n'est pas une source majeure d'interaction magnétique.

Dans ce § nous décrivons qualitativement l'origine de l'interaction entre les moments magnétiques, en prenant pour modèle la molécule  $H_2$ . Nous

montrerons que le modèle des électrons indépendants que nous avons utilisé jusque là ne rend pas compte des phénomènes magnétiques.

### 9.4.2 La molécule $H_2$ – Etats triplet et singulet

L'objectif de ce § est de montrer comment le principe de Pauli peut engendrer des effets magnétiques, même si l'Hamiltonien ne contient pas de termes dépendant du spin des électrons. Pour cela considérons l'équation de Schrödinger stationnaire d'une molécule  $H_2$

$$\mathcal{H}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (9.36)$$

dont l'état stationnaire  $\Psi$  est le produit d'une fonction  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  orbitale qui satisfait (9.36) et d'une combinaison linéaire des 4 états de spin

$$|\uparrow\uparrow\rangle, \quad |\uparrow\downarrow\rangle, \quad |\downarrow\uparrow\rangle, \quad |\downarrow\downarrow\rangle$$

Nous pouvons choisir la combinaison linéaire de telle sorte qu'elle ait une valeur définie du spin total  $S$  et de  $S_z$ . On montre (voir par ex. Cohen-Tannoudji, chap. XI, B) que l'on peut construire 4 états  $|S, M_s\rangle$  tels que

$$\begin{aligned} |0, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle] \\ |1, 1\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle \\ |1, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle] \\ |1, -1\rangle &= |\downarrow\downarrow\rangle \end{aligned} \quad (9.37)$$

L'état de spin  $S = 0$  (noté état singulet) change de signe lorsqu'on permute le spin des 2 électrons. Par contre les 3 états de spin  $S = 1$  (noté **état triplet**) restent inchangés. Le principe de Pauli implique que la fonction d'onde  $\Psi$

$$\Psi = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |S, M_s\rangle$$

change de signe lorsqu'on permute les électrons (changement des variables de spin et d'espace). Cela signifie que la fonction d'onde spatiale  $\psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  associée à l'état singulet doit être symétrique et que la fonction d'onde  $\psi_t(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$

associée à l'état triplet est antisymétrique. Les valeurs propres  $E_s$  et  $E_t$  de  $\psi_s$  et  $\psi_t$  seront donc différentes, et l'état fondamental sera de spin  $S = 0$  ou  $S = 1$  suivant les valeurs relatives de  $E_s$  et  $E_t$ . Il faut souligner que l'état de spin correspondant au niveau fondamental ne dépend que des valeurs propres associées à l'équation de Schrödinger (9.36), **qui ne dépend pas du spin**.

### 9.4.3 Calcul de l'écart d'énergie entre l'état triplet et singlet

L'écart d'énergie  $E_s - E_t$  permet de connaître dans quelle mesure l'alignement antiparallèle des spins électroniques ( $S = 0$ ) est plus favorable que l'alignement parallèle ( $S = 1$ ). Cette différence d'énergie, qui ne dépend que des termes électrostatiques, est de l'ordre de grandeur des énergies électrostatiques ( $\sim 1\text{eV}$ ), c'est la source de l'interaction magnétique entre les ions.

Dans l'approximation de Heitler-London, dans la limite où la séparation entre les atomes est assez grande, la séparation d'énergie singulet-triplet est donnée par,

$$E_s - E_t = 2 \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \left[ \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) \left( \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{e^2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2|} \right) \phi_1(\mathbf{r}_2) \phi_2(\mathbf{r}_1) \right] \quad (9.38)$$

Comme  $(E_s - E_t)$  est un élément de matrice entre 2 états qui ne diffèrent que par l'échange des coordonnées des 2 électrons, on dit que la différence d'énergie singulet-triplet est due à un **terme d'échange**. Du point de vue des interactions magnétiques, on parle **d'interaction d'échange**.

Il faut remarquer que le terme (9.38) ne peut pas être obtenu dans l'approximation des électrons indépendants. Les concepts simples que nous avons utilisés en théorie des bandes ne permettent pas de rendre compte des interactions magnétiques.

### 9.4.4 L'interaction d'échange de Heisenberg

Dans le cas des interactions magnétiques il est utile d'exprimer la dépendance du spin des états singulet et triplet en introduisant un Hamiltonien, dit **Hamiltonien de spin**, qui dépend explicitement des spins  $\mathbf{S}_1$  et  $\mathbf{S}_2$  des électrons 1 et 2 de la molécule  $\text{H}_2$ .



Pour construire cet Hamiltonien, notons que  $S_i^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{2}\right) = \frac{3}{4}$ , de telle sorte que le spin total  $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$  est tel que,

$$\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 = \frac{3}{2} + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (9.39)$$

Dans le cas d'un état singulet ( $S^2 = 0$ ), cela implique que  $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$  a la valeur propre  $-3/4$ . Pour un état triplet ( $S^2 = 2$ ),  $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$  a la valeur propre  $1/4$ . Ainsi l'Hamiltonien de spin  $\mathcal{H}_{spin}$

$$\mathcal{H}^{spin} = \frac{1}{4} (E_s + 3E_t) - (E_s - E_t) \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (9.40)$$

possède la valeur propre  $E_s$  pour l'état singulet et  $E_t$  pour l'état triplet. C'est l'Hamiltonien de spin que nous cherchons

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{spin} \Psi_s &= \mathcal{H}^{spin} \psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |0, 0\rangle = E_s \Psi_s \\ \mathcal{H}^{spin} \Psi_t &= \mathcal{H}^{spin} \psi_t(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |1, M_s\rangle = E_t \Psi_t \end{aligned} \quad (9.41)$$

En redéfinissant le zéro de l'énergie, on peut écrire  $\mathcal{H}^{spin}$  comme

$$\mathcal{H}^{spin} = -J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad \text{où} \quad J = E_s - E_t \quad (9.42)$$

Comme  $\mathcal{H}^{spin}$  est le produit scalaire de  $\mathbf{S}_1$  et  $\mathbf{S}_2$ , il favorise l'alignement parallèle des spins si  $J > 0$  et antiparallèle si  $J < 0$ . On peut aussi noter que  $\mathcal{H}^{spin}$  est isotrope, il faut introduire des termes qui brisent la symétrie rotationnelle dans l'espace des spins (par exemple l'interaction dipolaire ou le couplage spin orbite) pour rendre compte d'un couplage anisotrope.

Dans le cas d'un système formé d'un ensemble d'ions magnétiques, on généralise (9.42) en sommant sur toutes les paires d'ions

$$\mathcal{H}^{spin} = - \sum J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (9.43)$$

L'Hamiltonien (9.43) est dit **Hamiltonien de Heisenberg** et les  $J_{ij}$  sont les **constantes d'échange**.

### 9.4.5 Autres formes d'échange

L'interaction que nous venons de décrire est dite **interaction d'échange directe**, elle provient de l'interaction Coulombienne entre les électrons de 2 ions.

Dans le cas des couches  $f$  partiellement remplies de terres rares, en plus de l'interaction directe, on peut avoir une **interaction d'échange indirecte**, dans laquelle les électrons des couches  $f$  sont couplés à travers leur interaction avec les électrons de conduction du métal.

Il y a aussi des interactions d'échange importantes entre les électrons de conduction du métal (c'est par exemple le cas de métaux, tels que Fe, Ni, Co). On parle dans ce cas d'**échange itinérant**.

Finalement, une interaction magnétique entre deux atomes métalliques peut être médiée par un atome non-magnétique, souvent de l'oxygène dans les oxydes. Cette interaction s'appelle **super-échange**.

## 9.5 Les ferromagnétiques localisés dans l'approximation du champ moyen

Les premières approches pour comprendre le ferromagnétisme ont été proposées par  $P.$  Weiss et portent le nom de **théorie du champ moyen**. C'est la théorie que nous avons choisi de décrire ici. Elle permet de rendre compte de la variation de l'aimantation spontanée en fonction de la température et en particulier de sa disparition au-dessus d'une température critique, dite **température de Curie**. Elle permet aussi de décrire le comportement qualitatif de la susceptibilité dans la phase paramagnétique, soit pour  $T > T_c$ . Cependant le comportement détaillé donné par une théorie de champ moyen n'est pas en accord avec l'expérience, en particulier l'évolution de l'aimantation  $M$  et  $\chi$  proche de  $T_c$  est mal reproduite.

### 9.5.1 L'approximation du champ moyen

Considérons pour cela un solide formé de ions portant un moment magnétique. Dans le cas d'une interaction magnétique de type échange de Heisenberg, on note  $\mathbf{S}$  le moment cinétique associé au ion, bien que dans le cas général il contienne aussi une partie orbitale. Nous admettons aussi que les électrons des couches internes responsables du moment magnétique restent bien localisés sur les ions. Une description différente devrait être utilisée dans le cas où les électrons responsables du magnétisme participent à la conduction, bien que le comportement général ne soit pas très différent de celui associé à des électrons localisés.

L'Hamiltonien du système tenant compte de l'interaction d'échange de Heisenberg et d'un champ extérieur  $\mathbf{B}$  s'écrit

$$\mathcal{H} = - \sum_i \sum_j J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - g\mu_B \mathbf{B} \sum_i \mathbf{S}_i \quad (9.44)$$

où  $i, j$  notent les sites sur lesquels sont localisés les spins. Nous admettrons que seuls les plus proches voisins d'un ion  $i$  donné participent à l'échange, ainsi pour un  $i$  donné, les indices  $j$  tels que  $J_{ij} = J$  soit non nul correspondent aux  $\nu$  proches voisins du site  $i$ . On remarquera d'autre part que le terme Zeeman dépendant du champ extérieur  $\mathbf{B}$  apparaît avec le signe  $-$ , contrairement à la relation (9.23) qui a le signe  $+$ . On admet par convention que l'énergie est minimum lorsque  $\mathbf{S}$  est aligné selon  $\mathbf{B}$  (en réalité elle est minimum lorsque  $\mathbf{S}$  est antiparallèle à  $\mathbf{B}$ ) et pour en tenir compte on introduit un moment magnétique (voir 9.24)

$$\mathbf{m} = +\mu_B g \mathbf{S} \quad (9.45)$$

L'Hamiltonien (9.44) est un **Hamiltonien ferromagnétique** si l'on choisit une constante d'échange  $J$  positive.

Dans l'**approximation du champ moyen** on remplace le produit d'opérateurs  $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$  de (9.44) par le produit de l'opérateur de spin  $\mathbf{S}_i$  et la valeur moyenne  $\langle \mathbf{S}_j \rangle$  des opérateurs de spin  $\mathbf{S}_j$  des ions voisins. L'Hamiltonien devient ainsi

$$\mathcal{H} = - \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \left( \sum_j J_{ij} \langle \mathbf{S}_j \rangle + g\mu_B \mathbf{B} \right) \quad (9.46)$$

L'effet de l'interaction d'échange est ainsi d'introduire un champ moyen interne donné par

$$\mathbf{B}_{int} = \frac{1}{g\mu_B} \sum_j J_{ij} \langle \mathbf{S}_j \rangle \quad (9.47)$$

Pour des systèmes homogènes,  $\langle \mathbf{S}_j \rangle$  est le même pour tous les atomes et la valeur moyenne  $\langle \mathbf{S} \rangle$  est reliée à l'aimantation  $\mathbf{M}$  par

$$\mathbf{M} = g\mu_B \frac{N}{V} \langle \mathbf{S} \rangle \quad (9.48)$$

Nous obtenons ainsi pour le champ moyen interne

$$\mathbf{B}_{int} = \frac{V}{N (g\mu_B)^2} \nu J \mathbf{M} \quad (9.49)$$

où l'on a sommé sur les  $\nu$  proches voisins. L'Hamiltonien dans l'approximation du champ moyen est ainsi identique à l'Hamiltonien de  $N$  spins indépendants placés dans un champ  $\mathbf{B}$  effectif

$$\mathbf{B}_{eff} = \mathbf{B} + \mathbf{B}_{int} = \mathbf{B} + \lambda \mathbf{M} \quad (9.50)$$

où

$$\lambda = \frac{V}{N(g\mu_B)^2} \nu J \quad (9.51)$$

On a donc

$$\mathcal{H} = -g\mu_B \sum_i \mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{B}_{eff}) \quad (9.52)$$

### 9.5.2 Calcul de $T_c$ et de $M(T)$

C'est un problème que nous avons déjà rencontré dans le calcul de la susceptibilité paramagnétique de Curie (voir 9.2.4). Nous avons montré dans ce cas que

$$\mathbf{M} = \frac{N}{V} g\mu_B S B_L \left[ \frac{g\mu_B S B_{eff}}{k_B T} \right] \quad (9.53)$$

où  $B_L(x)$  est la fonction de Brillouin, dont nous rappelons le développement limité pour  $x$  faible

$$B_L(x) = \frac{S+1}{3S} x - \alpha x^3 + \dots \quad (9.54)$$

La relation (9.53) possède des solutions non nulles pour l'aimantation, même en l'absence de champ  $\mathbf{B}$  extérieur, dans le cas où  $J > 0$  (soit  $\lambda > 0$ ). Pour analyser cette relation introduisons l'aimantation à saturation  $M_s$  donnée par

$$M_s = \frac{N}{V} g\mu_B S \quad (9.55)$$

et la température  $T_0$  définie par

$$T_0 = \frac{\nu J S^2}{k_B} \quad (9.56)$$

Avec ces définitions, on vérifie sans peine que dans le cas où  $\mathbf{B} = \mathbf{0}$ , soit  $\mathbf{B}_{eff} = \lambda \mathbf{M}$ , (9.53) s'écrit

$$\frac{M}{M_s} = \mathcal{B}_s \left( \frac{M}{M_s} \frac{T_0}{T} \right) \quad (9.57)$$

L'équation (9.57) peut être résolue graphiquement, il suffit pour cela de chercher l'intersection de  $\mathcal{B}_s(x)$  où  $x = \frac{M}{M_s} \frac{T_0}{T}$  avec les droites  $M/M_s = x \cdot T/T_0$  (voir Fig. 9.4).

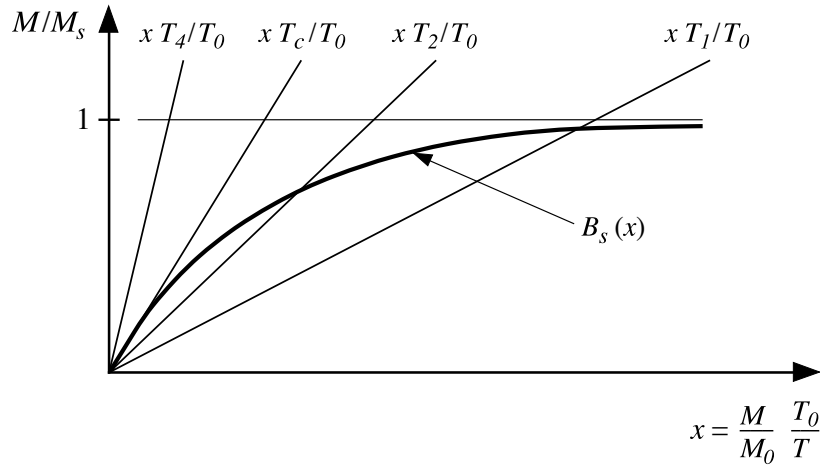


FIGURE 9.4 – Résolution graphique de l'équation (9.57). Les températures  $T_1 < T_2 < T_c < T_4$ . La température critique  $T_c$  au-dessus de laquelle l'aimantation spontanée disparaît est telle que  $x T_c/T_0$  est tangente à la fonction de Brillouin à l'origine.

L'équation (9.57) ne possède de solution  $M(T)$  non nulle que si  $T < T_c$  où la température critique  $T_c$  est dite **température de Curie**.  $T_c$  est tel que (voir 9.54)

$$\frac{T_c}{T_0} = \left. \frac{\partial \mathcal{B}_s(x)}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{S+1}{3S}$$

soit

$$T_c = \frac{S(S+1) \nu J}{3k_B} \quad (9.58)$$

Les solutions de l'équation (9.57) sont représentées dans la Fig. 9.5 où nous avons représenté pour différentes valeurs de  $J$ ,  $M(T)/M_s$  en fonction de  $T/T_c$ .

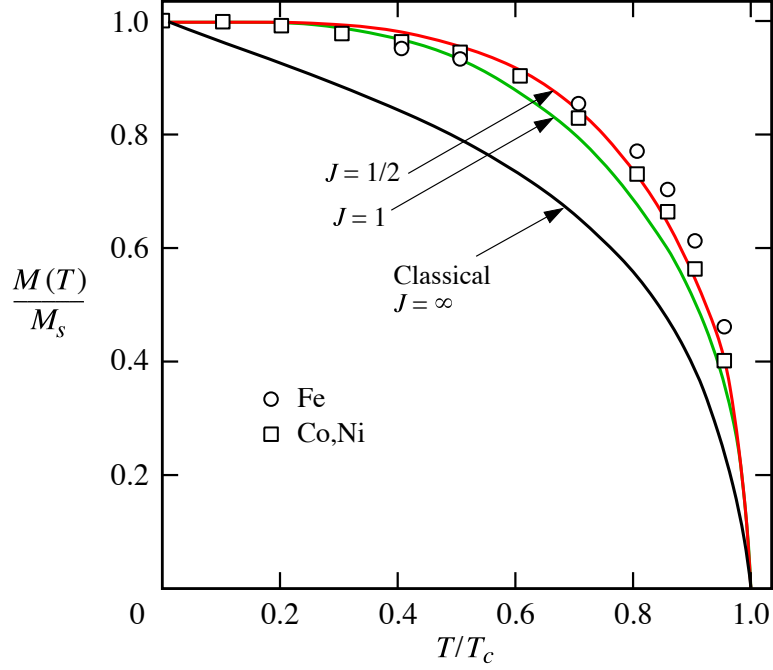


FIGURE 9.5 – Dépendance en fonction de la température de l'aimantation spontanée : calculée dans l'approximation du champ moyen et mesurée pour Fe, Ni, Co.

Le comportement de  $M(T)$  proche de la température critique peut être calculée en partant du développement limité (9.54), soit

$$\frac{M}{M_s} = x \frac{T}{T_0} = \frac{S+1}{3S} x - \alpha x^3$$

d'où l'on déduit

$$x = (T_c - T)^{1/2} (\alpha T_0)^{-1/2}$$

soit

$$\frac{M}{M_s} \sim \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \quad (9.59)$$

En réalité on observe des exposants critiques proches de  $1/3$ . Nous donnons dans la Table 9.1 les valeurs de l'exposant critique ( $\beta$ ) obtenu pour divers ferromagnétiques.

	$\gamma$			$\beta$		
Fe	1.33	$\pm$	0.015	0.34	$\pm$	0.04
Co	1.21	$\pm$	0.04	--		
Ni	1.35	$\pm$	0.02	0.42	$\pm$	0.07
Gd	1.3	$\pm$	0.1	--		
CrO <sub>2</sub>	1.63	$\pm$	0.02	--		
CrBr <sub>3</sub>	1.21	$\pm$	0.02	0.37	$\pm$	0.005
Eu S				0.33	$\pm$	0.015

TABLE 9.1 – Exposants critiques de substances ferromagnétiques. L'exposant  $\gamma$  est tel que lorsque  $T \rightarrow T_c$  (avec  $T > T_c$ ) la susceptibilité  $\chi \sim (T - T_c)^{-\gamma}$ . L'exposant  $\beta$  est tel que lorsque  $T \rightarrow T_c$  ( $T < T_c$ ) <sup>$\beta$</sup> , l'aimantation  $M(T) \sim (T_c - T)^\beta$ . Dans l'approximation du champ moyen  $\gamma = 1$  et  $\beta = 1/2$ .

De même le comportement de  $M(T)$  pour  $T \sim 0$  peut être calculé, on trouve

$$M_s - M(T) \sim \exp \left[ -\frac{\nu JS}{k_B T} \right] \quad (9.60)$$

ce qui est en désaccord avec l'expérience et un calcul tenant compte de l'existence d'ondes de spin (voir 9.8) qui indique que

$$\frac{M_s - M(T)}{M_s} \sim \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad (9.61)$$

Nous donnons dans la Table 9.2 les valeurs expérimentales mesurées pour quelques ferromagnétiques

Les **valeurs de  $n_B$**  observées sont souvent non entières. Il peut y avoir plusieurs raisons à cela, l'une est l'interaction spin-orbite qui permet d'ajouter ou de soustraire des composantes orbitales au moment magnétique de spin. Une autre raison dans les métaux ferromagnétiques est liée à l'effet des électrons de conduction (voir 9.6).

A partir de l'expression calculée pour  $T_c$  (9.58) et la valeur de la **constante de champ moyen  $\lambda$**  (9.51) on peut déterminer la valeur numérique de  $\lambda$ .

$$\lambda = \frac{3k_B T_c}{N/V (g\mu_B)^2 S(S+1)} \quad (9.62)$$

Substance	Magnétisation $M_s$ , [Gauss]		$n_B$ (0k) par unité de formule chimique	Temp. de Curie [K]
	Temp. ambiante	0K		
Fe	1707	1740	2.22	1043
Co	1400	1446	1.72	1388
Ni	485	510	0.606	627
Gd	- - -	2060	7.63	292
Dy	- - -	2920	10.2	88
MnAs	670	870	3.4	318
MnBi	620	680	3.52	630
MnSb	710	- - -	3.5	587
CrO2	515	- - -	2.03	386
MnOFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	410	- - -	5.0	573
FeOFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	480	- - -	4.1	858
NiOFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	270	- - -	2.4	858
CuOFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	135	- - -	1.3	728
MgOFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	110	- - -	1.1	713
EuO	- - -	1920	6.8	69
Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	130	200	5.0	560

TABLE 9.2 – Valeurs mesurées pour quelques solides ferromagnétiques.  $n_B$  est défini par  $M_s = \frac{N}{V} n_B \cdot B$ .

Dans le cas du  $Fe$ ,  $T_c \sim 1000K$ ,  $g \sim 2$ ,  $S = 1$ , on en déduit  $\lambda[Vs/Am] = 5000$ , soit avec  $M_s = 1700$  G, un champ interne

$$(B_{int})_{Fe} \sim 10^7 \text{ G} = 10^3 \text{ T}$$

Ainsi le champ interne est beaucoup plus grand que les champs extérieurs ou que le champ magnétique qu'un moment magnétique placé dans le cristal crée. En effet pour un moment  $m = \mu_B$  placé à distance  $a = 1\text{\AA}$  on trouve un champ

$$B \sim \frac{\mu_0 \mu_B}{4\pi a^3} \sim 1 \text{ T}$$

De même on peut estimer la **constante d'échange J** à partir de (9.58). Si l'on admet que le  $Fe$  est représenté par un modèle de Heisenberg, on trouve



$$J = \frac{3k_{\text{B}}T_c}{2\nu S(S+1)} \sim \frac{k_{\text{B}}T_c}{10} \sim 14 \text{ meV}$$

### 9.5.3 La loi de Curie-Weiss

A des températures  $T > T_c$  l'échantillon est dans une phase paramagnétique. Le champ appliqué  $B$  induit une aimantation et l'on a

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \cong \mu_0 \frac{\partial M}{\partial B} \quad (9.63)$$

où l'on a utilisé le fait que  $\chi$  est faible dans la phase paramagnétique.  $M$  est donné par (9.53) et pour des champs faibles par son développement limité (9.54). Il vient donc

$$\chi = \mu_0 \frac{N}{V} g\mu_{\text{B}} S \cdot \frac{S+1}{3S} \frac{\partial x}{\partial B} \quad \text{où}$$

$$\frac{\partial x}{\partial B} = \frac{g\mu_{\text{B}} S}{k_{\text{B}} T} \frac{\partial B_{\text{eff}}}{\partial B} = \frac{g\mu_{\text{B}} S}{k_{\text{B}} T} [1 + \lambda \chi / \mu_0]$$

En remplaçant  $\lambda$  par sa valeur et en résolvant pour  $\chi$ , on obtient

$$\chi = \frac{\chi_{\text{Curie}}}{1 - T_c/T} \sim \frac{1}{T - T_c} \quad (9.64)$$

où  $\chi_{\text{Curie}}$  est donné par (9.31), soit

$$\chi_{\text{Curie}} = \mu_0 \frac{N}{V} \frac{(g\mu_{\text{B}})^2}{3} \frac{S(S+1)}{k_{\text{B}} T} \quad (9.65)$$

Cette expression décrit relativement bien la variation de la susceptibilité au-dessus du point de Curie. Les calculs détaillés prédisent

$$\chi \sim \frac{1}{(T - T_c)^\gamma} \quad \text{avec} \quad \gamma = 1.33 \quad (9.66)$$

Les paramètres  $\gamma$  expérimentaux pour divers ferromagnétiques sont donnés dans la Table 9.1.

## 9.6 Le modèle de bande du ferromagnétisme

Le modèle de Heisenberg n'est valable, au moins en première approximation, que dans le cas d'électrons localisés, alors que les ferromagnétiques usuels sont des métaux ou des alliages métalliques. Il est donc nécessaire d'introduire un modèle qui tienne compte du fait que les électrons délocalisés forment des bandes. Un tel modèle explique naturellement le fait que le nombre de magnéton de Bohr  $n_B$  (voir Table 9.2) n'est pas entier et le comportement des alliages métalliques.

### 9.6.1 Origine de l'interaction ferromagnétique dans les métaux

Nous avons montré au § 4 que le principe d'exclusion de Pauli conduit à une interaction, dite d'échange, entre les électrons qui dépend de leur spin. La constante d'échange  $J_{ij}$  entre les électrons  $i$  et  $j$  de la molécule  $H_2$  est négative, elle conduit à une énergie de l'état singulet ( $S = 0$ ) inférieure à celle dans laquelle les spins sont parallèles (état triplet  $S = 1$ ). Dans le cas des électrons délocalisés la constante d'échange est positive.

Pour le montrer qualitativement considérons deux électrons libres  $i$  et  $j$  et la fonction d'onde à deux électrons  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ . Dans le cas où les électrons sont de spin parallèle, la partie spatiale de la fonction d'onde doit être antisymétrique (voir 9.4), on a donc,

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}V} [\exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_1) \exp(i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}_2) - \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_2) \exp(i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}_1)] \quad (9.67)$$

La probabilité que l'électron 1 se trouve dans le volume  $d^3r_1$  et l'électron 2 dans le volume  $d^3r_2$  est donc égale à

$$|\psi|^2 d^3r_1 d^3r_2 = \frac{1}{V^2} [1 - \cos(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j) (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] d^3r_1 d^3r_2 \quad (9.68)$$

Cette expression contient tous les éléments importants : la probabilité que deux électrons de même spin se trouvent au même endroit est nulle, quels que soient  $\mathbf{k}_i$  et  $\mathbf{k}_j$ . Ainsi pour un électron de spin "up", les autres électrons de spin up ne peuvent pas écranter localement le potentiel du coeur ionique

efficacement, ce qui conduit à une réduction de l'énergie des électrons de spin-up. Cette réduction en énergie est renforcée lorsque le nombre d'électrons de spin "up" par rapport aux électrons de spin "down" augmente. L'effet résultant est ainsi un gain en énergie électronique pour les électrons de spins parallèles, ce qui correspond à une énergie d'échange collective de spin négative et donc (voir 9.43) à une constante d'échange positive.

Ces idées peuvent être rendues plus quantitatives en introduisant le concept de trou d'échange (voir par ex. Ibach et Luth, § 8.3) et l'effet de l'interaction coulombienne entre les électrons que l'on néglige dans un modèle d'électrons libres.

On peut tenir compte qualitativement de ces effets en introduisant une énergie de bande à un électron différente pour les spins up et les spins down

$$\begin{aligned} E_{\uparrow}(\mathbf{k}) &= E(\mathbf{k}) - I \frac{n_{\uparrow}}{N} \\ E_{\downarrow}(\mathbf{k}) &= E(\mathbf{k}) - I \frac{n_{\downarrow}}{N} \end{aligned} \quad (9.69)$$

où  $n_{\uparrow}$  et  $n_{\downarrow}$  sont respectivement le nombre d'électrons de spin  $\uparrow$  et  $\downarrow$  et  $N$  est le nombre d'atomes. En accord avec ce que nous avons dit ci-dessus, les relations (9.69) tendent à abaisser l'énergie des électrons de spin up par rapport à celle des électrons de spin down si  $n_{\uparrow} > n_{\downarrow}$ , et ainsi conduire à une séparation en énergie des bandes pour les électrons de spin up et down.

### 9.6.2 Le modèle de bande du ferromagnétisme

Tous les métaux ferromagnétiques simples sont soit des terres rares (Gd, Dy) ou formés à partir des éléments de transition de la série  $3d$  (Fe, Co, Ni). Le modèle de bande décrit ici s'applique particulièrement aux métaux de la série  $3d$ , pour lesquels on sait que les électrons  $d$  participent à la conduction et forment une bande, relativement étroite.

Prenons **pour exemple le cas du Ni**. On peut schématiquement représenter sa structure de bande comme étant formée de la superposition d'une bande  $s$  large et d'une bande  $d$  plus étroite. Nous montrons dans la Fig. 9.6 un schéma de bande au zéro absolu en ne tenant pas compte (Fig. 9.6 a) et en tenant compte (Fig. 9.6 b) de la séparation entre les bandes de spins up et down.

Au zéro absolu on mesure dans le Ni (voir Table 9.2) une aimantation à

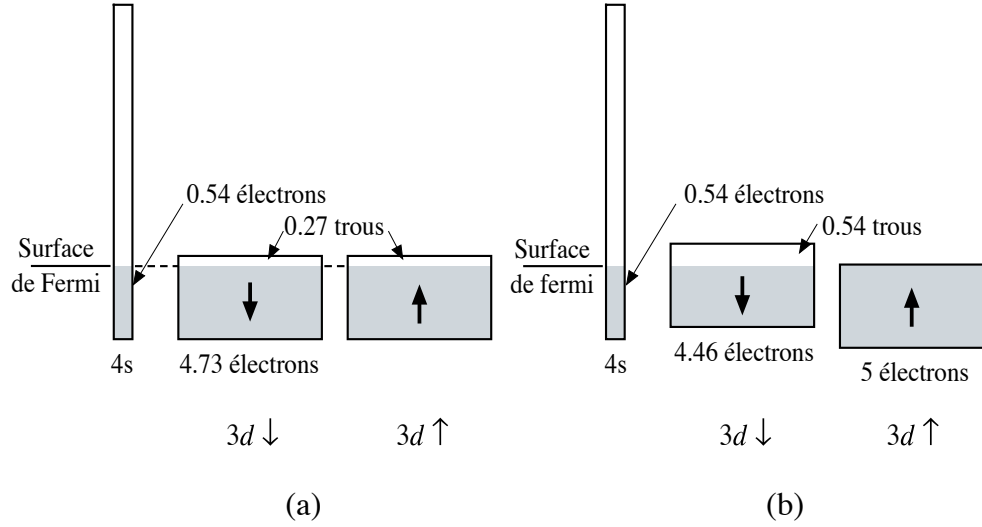


FIGURE 9.6 – Relation schématique entre les bandes du Nickel au zéro absolu. Dans la Fig. 9.6 a) le moment magnétique résultant est nul, car il y a un nombre égal de trous dans les bandes up et down. Dans le Fig. 9.6 b) les énergies des bandes  $3d \uparrow$  et  $3d \downarrow$  sont séparées par l'interaction d'échange. Le moment magnétique résultant de  $0.54\mu_B$  par atome provient de l'excès de population de spins up par rapport aux spins down.

saturation  $M_s = \frac{N}{V}n_{BB}$  telle que  $n_B = 0.606$  magnéton de Bohr par atome. Si l'on tient compte de la contribution due au moment magnétique orbital ( $m_L = 0.066\mu_B$ ) on conclut que le Ni a un excès de 0.54 électrons par atome de spin  $\uparrow$  par apport au spin  $\downarrow$ . Bien que l'atome de Ni possède 8 électrons dans la couche  $3d$  et 2 dans la couche  $4s$ , le calcul de bande indique que dans le solide on a un transfert  $s - d$ , et l'on peut schématiquement décrire la structure de bande comme contenant 0.54 électrons dans la bande  $4s$  et 9.46 dans la bande  $d$ . En présence de l'interaction d'échange apparaît une séparation entre les bandes  $3d \uparrow$  et  $3d \downarrow$ , qui conduit à un excès d'électrons  $\uparrow$  par rapport aux électrons  $\downarrow$  (voir Fig. 9.6 b). Une façon de parler est de dire que l'aimantation résulte de la présence de 0.54 trous dans la bande  $3d \downarrow$ . Nous donnons dans la Fig. 9.7 le résultat d'un calcul plus réaliste de la densité d'état du Ni, qui fait apparaître clairement la séparation entre les bandes  $3d \uparrow$  et  $3d \downarrow$ .

On considère que la situation est similaire dans le Cobalt ( $n_B = 1.72$ ) pour lequel la bande  $3d \downarrow$  contient 5 électrons et la bande  $3d \uparrow$  3.28 électrons.

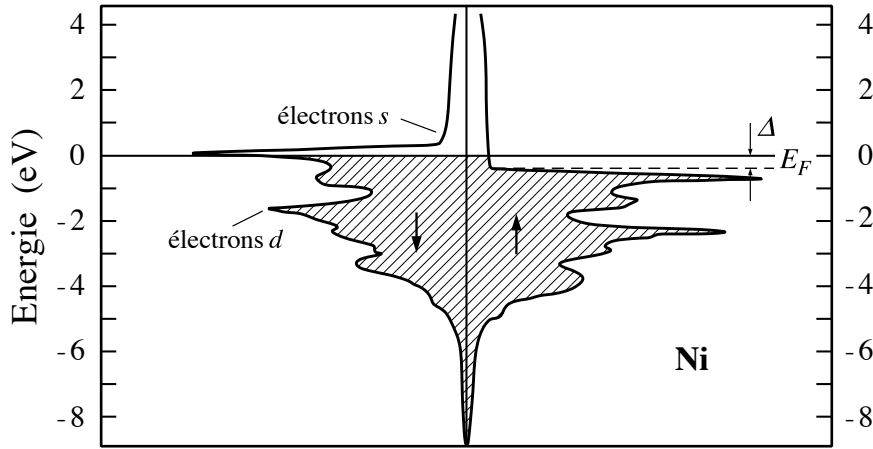


FIGURE 9.7 – Densité d'état du Nickel dans l'état ferromagnétique.

Par contre dans le cas du Fe les bandes  $3d \uparrow$  et  $3d \downarrow$  sont l'une et l'autre partiellement remplies, avec un excès de spin  $\uparrow$  de 2.2 électrons/atome.

### 9.6.3 Condition d'instabilité de l'état paramagnétique

On peut se demander pour quelle raison seuls Fe, Co et Ni sont ferromagnétiques, tandis que les autres éléments de la série  $3d$  ou  $4d$  ne le sont pas. On peut répondre qualitativement à cette question en utilisant un modèle simple. Pour cela, il faut réaliser que la séparation en énergie des bandes sous l'effet de l'interaction d'échange s'accompagne d'une augmentation de l'énergie de bande (cinétique dans le cas d'électrons libres), le ferromagnétisme apparaît si,

$$\delta E_{cin} + \delta E_{ech} < 0 \quad (9.70)$$

où  $\delta E_{cin} (> 0)$  est la variation de l'énergie de bande lorsqu'on a un transfert d'électrons  $\delta n$  de la bande  $\downarrow$  à la bande  $\uparrow$  et  $\delta E_{ech} (> 0)$  est le gain en énergie d'échange. On peut écrire

$$\delta E_{cin} = \delta n \left( \frac{\partial E}{\partial n} \delta n \right) = \frac{1}{V g(E_F)} (\delta n)^2 \quad (9.71)$$

où l'on a introduit la densité d'état par unité de volume au niveau de Fermi  $g(E_F)$ .  $\delta E_{ech}$  est donné par

$$\delta E_{ech} = \left[ \left( \frac{n}{2} + \delta n \right)^2 + \left( \frac{n}{2} - \delta n \right)^2 - 2 \left( \frac{n}{2} \right)^2 \right] \Delta E_c \quad (9.72)$$

où  $\Delta E_c(0)$  est l'énergie d'échange moyenne entre 2 électrons de la bande, elle est proportionnelle à la constante  $I$  introduite en (9.69). On a introduit une dépendance quadratique de  $\delta E_{ech}$  en fonction du nombre d'électrons pour tenir compte du fait que (voir 9.69) le gain d'énergie par électron du à l'interaction d'échange est proportionnel au nombre d'électrons de spin up ou down. La condition (9.70) s'écrit ainsi,

$$\delta E_{cin} + \delta E_{ech} = (\delta n)^2 \left[ \frac{1}{Vg(E_F)} + 2\Delta E_c \right] \langle 0$$

soit

$$2V |\Delta E_c| g(E_F) \langle 1 \quad (9.73)$$

Cette condition, dite **critère de Stoner**, a été estimée pour divers métaux et il apparaît clairement qu'elle n'est vérifiée que pour Fe, Co, Ni.

Les lecteurs intéressés liront avec profit les § 8.4 et 8.5 de Ibach et Lüth dans lesquels le **modèle de Stoner - Wohlfart** du magnétisme itinérant est introduit. Une conséquence intéressante de ce modèle est le calcul de la susceptibilité paramagnétique des électrons de conduction en tenant compte de l'interaction d'échange. On trouve que

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - I \frac{Vg(E_F)}{2N}} \quad (9.74)$$

où  $\chi_0$  est la susceptibilité de Pauli donnée par (2.72). L'augmentation de susceptibilité peut être très importante, elle est égale à 4.5 dans le cas du *Pd*.

## 9.7 L'antiferromagnétisme

### 9.7.1 Diffusion de neutrons et antiferromagnétisme

Les rayons  $X$  "voient" la distribution spatiale de la charge électronique, qu'elle soit polarisée magnétiquement ou pas. Un neutron "voit" deux aspects d'un cristal : la distribution spatiale des noyaux et la distribution des moments magnétiques. En effet le moment magnétique du neutron interagit avec le moment magnétique de l'électron et les sections efficaces pour l'interaction neutron-électron et l'interaction neutron-noyau sont du même ordre

de grandeur. Ainsi la diffraction des neutrons par un cristal permet de déterminer la distribution, la direction et l'arrangement ordonné des moments magnétiques.

A titre d'exemple nous donnons dans la Fig. 9.8 la figure de diffraction du MnO, qui a la structure NaCl, à deux températures, soit 80 K et 293 K.

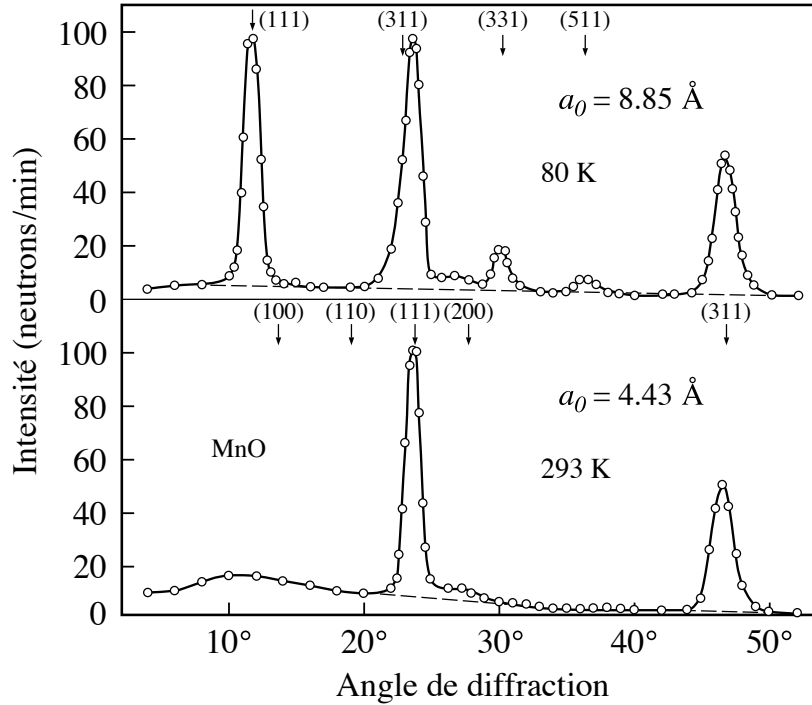


FIGURE 9.8 – Spectre de diffraction de neutrons du MnO à 2 températures (80 K et 293 K). La température la plus basse se trouve sous la température de transition antiferromagnétique (120 K), et 293 K se trouve au-dessus de la température de transition. Les indices de réflexion sont basés sur une cellule unité de 8.85 Å (à 80 K) et de 4.43 Å à 293 K. Au-dessus de 120 K les ions  $\text{Mn}^{++}$  sont encore magnétiques, mais il ne sont plus ordonnés.

On constate que pour des températures inférieures à 120 K, la cellule unité est de 8.85 Å tandis qu'elle est de dimension moitié pour  $T > 120 \text{ K}$ . On peut en conclure que au-dessous de 120 K les ions  $\text{Mn}^{++}$ , porteurs du moment magnétique, sont ordonnés dans un arrangement non ferromagnétique. Si MnO était ferromagnétique les cellules unité "chimique" et "magnétique" donneraient le même spectre de diffraction.

En fait l'arrangement des moments magnétiques décrit dans la Fig. 9.9 rend compte des résultats obtenus par diffraction de neutrons. Les spins dans un même plan  $[111]$  sont parallèles, mais les spins dans les plans  $[111]$  adjacents sont antiparallèles. On dit que MnO est un **antiferromagnétique**.

Dans un cristal antiferromagnétique (voir aussi 9.4.1) les spins sont ordonnés dans un arrangement antiparallèle, avec une aimantation totale nulle aux températures inférieures à une température de transition, dite **température de**

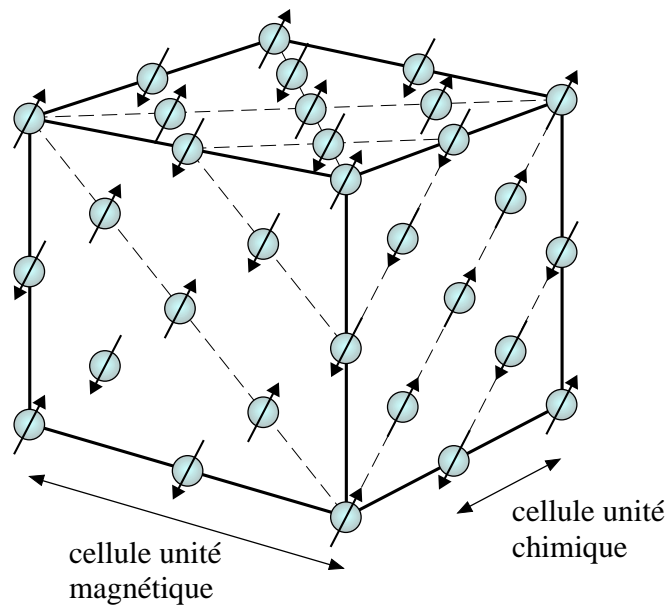


FIGURE 9.9 – Arrangement des spins des ions  $\text{Mn}^{++}$  dans MnO. Les ions  $\text{O}^{--}$  ne sont pas représentés.

**Néel** ( $T_N$ ). C'est un cas particulier d'une classe de substances plus générales dans lesquelles il existe aussi deux sous-réseaux magnétiques de spins opposés mais dont l'aimantation résultante n'est pas nulle. On parle de substances **ferrimagnétiques**.

Nous donnons dans la Table 9.3 les valeurs mesurées pour quelques cristaux antiferromagnétiques.



Substance	Réseau de ion paramagnétique	Température de transition $T_N$ , [K]	Température de Curie-Weiss $\theta$ , [K]
MnO	fcc	116	610
MnS	fcc	160	528
MnTe	hex. layer	307	690
MnF <sub>2</sub>	bc tetr	67	82
FeF <sub>2</sub>	bc tetr	79	117
FeCl <sub>2</sub>	hex. layer	24	48
FeO	fcc	198	570
CoCl <sub>2</sub>	hex. layer	25	38.1
CoO	fcc	291	330
NiCl <sub>2</sub>	hex. layer	50	68.2
NiO	fcc	525	$\sim 2000$
Cr	bcc	308	

TABLE 9.3 – Valeurs mesurées de quelques cristaux antiferromagnétiques.

### 9.7.2 Calcul de $T_N$ dans l'approximation du champ moyen

Nous choisissons ici le cas d'une structure modèle, particulièrement simple, dans laquelle **tous les plus proches voisins ont des spins antiparallèles**, c'est le cas par exemple des structures a) et b) représentées dans la Fig. 9.10, mais cela ne peut pas être le cas dans la structure du MnO présentée dans la Fig. 9.9.

Nous pouvons pour étudier ce cas utiliser pour chaque sous-réseau magnétique les résultats dérivés dans l'approximation du champ moyen au § 5, mais il faut tenir compte du fait que **la constante de couplage  $J$  est négative**. Dans cette situation le champ moyen pour le sous-réseau d'orientation de spin positive est créé par le sous-réseau de spins négatifs et vice-versa. On obtient donc dans le cas d'un état ordonné antiferromagnétique la paire d'équations (voir Eq.9.53)

$$\begin{aligned}
 M^+ &= \frac{N^+}{V} g\mu_B S \mathcal{B}_s \left[ \frac{g\mu_B S}{k_B T} B_{eff}^+ \right] \\
 M^- &= \frac{N^-}{V} g\mu_B S \mathcal{B}_s \left[ \frac{g\mu_B S}{k_B T} B_{eff}^- \right]
 \end{aligned} \tag{9.75}$$

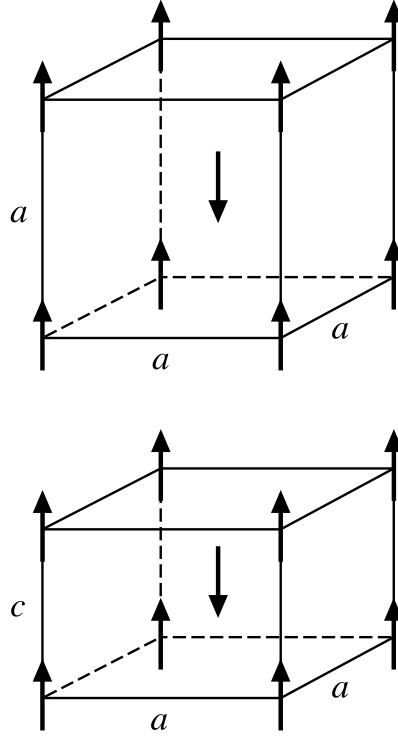


FIGURE 9.10 – a) Cristal modèle avec une orientation antiferromagnétique des spins plus proches voisins, b) structure simple de réseau tétragonal, elle est observée pour les cristaux  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{FeF}_2$  et  $\text{CoF}_2$ .

où

$$B_{eff}^{\pm} = B + \lambda^{\mp} M^{\pm} \quad (9.76)$$

avec

$$\lambda^{\mp} = \frac{V}{N^{\mp}} \frac{\nu J}{(g\mu_B)^2} \quad (9.77)$$

Dans ces relations  $N^+$  et  $N^-$  correspondent respectivement au nombre de moments magnétiques contenus dans le volume  $V$  de spins up et de spin down. Dans l'exemple que nous avons choisi  $N^+ = N^- = N/2$ . De plus les constantes  $\lambda^+$  et  $\lambda^-$  sont reliées à  $\lambda$  défini en (9.51) par

$$\lambda^\pm = 2\lambda = 2\frac{V}{N} \frac{\nu J}{(g\mu_B)^2} \quad (9.78)$$

Dans l'état antiferromagnétique et pour un champ extérieur nul,  $M^+ = -M^-$  nous obtenons donc

$$M^+ = \frac{N^+}{V} g\mu_B S \mathcal{B}_s \left[ -\frac{V}{N^+} \frac{S}{(g\mu_B)} \frac{\nu J}{k_B T} M^+ \right] \quad (9.79)$$

et une équation correspondante pour  $M^-$ . En introduisant, comme au § 5,

$$M_s^+ = \frac{N^+}{V} g\mu_B S \quad (9.80)$$

et

$$T_0^+ = T_0^- = -\frac{\nu J S^2}{k_B} = T_0 \quad (9.81)$$

on vérifie que par analogie avec (9.57)

$$\frac{M^+(T)}{M_s^+} = \mathcal{B}_s \left( \frac{M^+(T)}{M_s^+} \frac{T_0^+}{T} \right) \quad (9.82)$$

L'aimantation de chaque sous-réseau  $M^+(T)$  et  $M^-(T)$  suit une équation identique à celle obtenue pour l'aimantation résultante dans le cas ferromagnétique. Le comportement de  $M^+(T)$  est donc semblable à celui donné dans la Fig. 9.5. En particulier l'aimantation spontanée de chaque sous-réseau s'annule à la température critique de Néel, donnée par

$$T_N = -\frac{S(S+1)\nu J}{3k_B} \quad (9.83)$$

### 9.7.3 Calcul de la susceptibilité

Le calcul de la susceptibilité, contrairement au cas des ferromagnétiques, peut être aussi fait pour des températures  $T < T_N$ , car ce n'est qu'en présence d'un champ extérieur qu'apparaît une aimantation totale  $M = M^+ + M^-$  non nulle.

Il faut bien distinguer le cas où le champ  $\mathbf{B}$  extérieur s'applique parallèlement aux aimantations  $\mathbf{M}^+$  et  $\mathbf{M}^-$  des sous-réseaux et le cas où  $\mathbf{B}$  est perpendiculaire. Les 2 situations sont schématisées dans la Fig. 9.11.

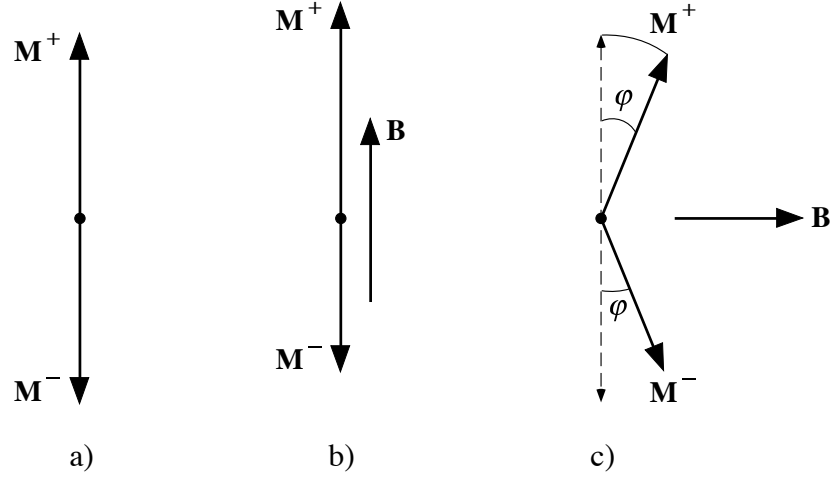


FIGURE 9.11 – Aimantations  $M^+$  et  $M^-$  des sous-réseaux dans le cas où a)  $B = 0$  b)  $B$  parallèle (ou antiparallèle) aux aimantations  $M^+$ ,  $M^-$  c)  $B$  perpendiculaire à  $M^+$  et  $M^-$ . Il faut noter que si on ne tient pas compte de l'anisotropie cristalline, en présence de  $B$  les aimantations  $M^+$  et  $M^-$  "tourneraient" toujours de telle sorte que l'énergie soit minimisée, elle choisirait donc la situation b) ou c). La dépendance de  $\chi$  en-dessous de  $T_c$  est donc due à l'anisotropie cristalline.

Nous choisissons de traiter tout d'abord le cas où  **$B$  parallèle (ou antiparallèle) à  $M^+$  et  $M^-$** .

Nous devons donc calculer

$$\chi = \mu_0 \frac{\partial M}{\partial B} = \mu_0 \left( \frac{\partial M^+}{\partial B} + \frac{\partial M^-}{\partial B} \right) \quad (9.84)$$

où

$$M^\pm = \frac{1}{2} \frac{N}{V} g \mu_B S \mathcal{B}_s(x^\pm) \quad (9.85)$$

avec

$$x^\pm = \frac{g \mu_B S}{k_B T} (B + 2\lambda M^\mp) \quad (9.86)$$

Il vient donc après calculs, en utilisant le fait que  $\partial M^+ / \partial B = \partial M^- / \partial B = \frac{1}{2} \partial M / \partial B$ ,

$$\chi = \mu_0 \frac{1}{2} \frac{N}{V} g \mu_s S \frac{g \mu_B S}{k_B T} \left( 1 + \lambda \frac{\chi}{\mu_0} \right) \left[ \left. \frac{\partial \mathcal{B}_s}{\partial x} \right|_{x^+(B=0)} + \left. \frac{\partial \mathcal{B}_s}{\partial x} \right|_{x^-(B=0)} \right] \quad (9.87)$$

Dans **le cas où**  $\mathbf{T} \rangle \mathbf{T}_N$ , l'aimantation en l'absence de  $\mathbf{B}$  est nulle, l'argument de la fonction de Brillouin est faible et l'on peut utiliser le développement (9.54), on a donc par un développement semblable à celui qui a conduit à la loi de Curie-Weiss

$$\chi = \frac{\chi_{\text{Curie}}}{1 + T_N/T} \sim \frac{1}{T + T_N} \quad (9.88)$$

où la différence de signe entre les cas ferromagnétique et antiferromagnétiques est liée au fait que  $\lambda$  est  $\langle 0$  (car  $J \langle 0$ ).

On constate donc que la susceptibilité  $\chi$  ne diverge pas à la température de transition antiferromagnétique. Il faut cependant remarquer que dans un cas plus général, c'est-à-dire en tenant aussi compte des seconds plus proches voisins, etc., on obtiendrait

$$\chi = \frac{A}{T + \theta} \quad (9.89)$$

Les valeurs de  $\theta$  mesurées sont données dans la Table 9.3.

Dans **le cas où**  $\mathbf{T} \langle \mathbf{T}_N$  la situation est plus difficile à analyser algébriquement. Par simplicité nous prenons le cas  $S = 1/2$ , car dans ce cas la fonction de Brillouin se réduit à

$$\mathcal{B}_{S=1/2}(x) = \tanh x \quad (9.90)$$

En effectuant les calculs de la relation (9.87) on obtient alors,

$$\chi_{\parallel}(T) = \frac{\chi_{\text{Curie}}}{\cos^2 h \left( \frac{T_N}{T} \frac{M^+(T)}{M_s^+(T)} \right) + \frac{T_N}{T}} \quad (9.91)$$

On retrouve le résultat (9.88) dans le cas où  $T > T_N$  car  $M^+(T) = 0$ . Dans le cas où  $T \ll T_N$ , soit lorsque  $M_s(T) \cong M_s^+$ , on a

$$\chi_{\parallel} = \frac{\chi_{\text{Curie}}}{\cos^2 \left( \frac{T_N}{T} \right) + \frac{T_N}{T}} = \frac{A}{T \cos^2 \left( \frac{T_N}{T} \right) + T_N} \quad (9.92)$$

La susceptibilité résultante  $\chi$  est dans ce cas très faible, elle tend vers zéro comme

$$\chi_{\parallel}(T) \approx \mu_0 \frac{g^2 \mu_B^2 N}{V k_B T} \exp \left( -2 \frac{T_N}{T} \right) \quad (9.93)$$

La situation est résumée dans la Fig. 9.12.

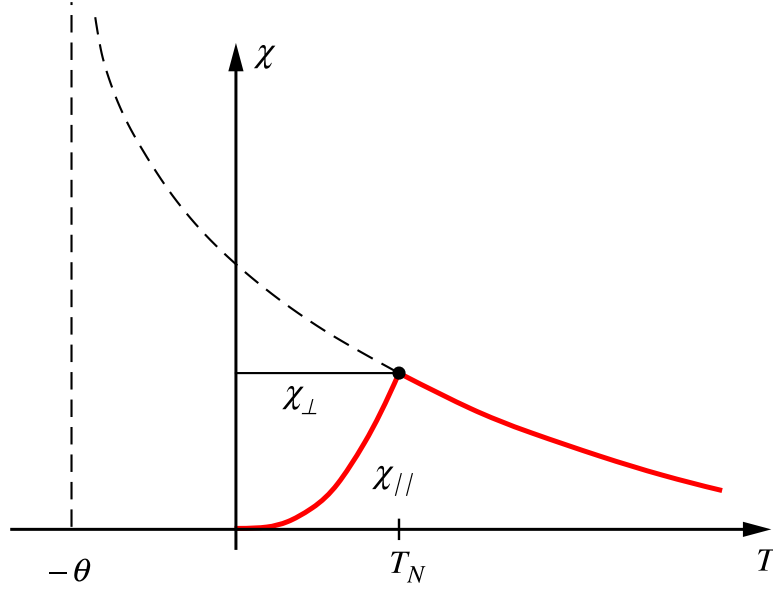


FIGURE 9.12 – Représentation de la susceptibilité magnétique  $\chi$  d'un cristal anti-ferromagnétique. Sous la température de Néel  $T_N$  la susceptibilité diffère pour les orientations parallèle et perpendiculaire du champ extérieur par rapport à l'orientation des spins.

Dans le cas où **B est perpendiculaire** à l'aimantation des sous-réseaux, on peut interpréter l'Hamiltonien (9.46) comme une équation classique pour l'énergie (voir aussi 9.52),

$$U = -(\mathbf{M}^+ + \mathbf{M}^-) \cdot \mathbf{B} - \frac{1}{2} (\mathbf{M}^+ \cdot \lambda^- \mathbf{B}_{int}^- + \mathbf{M}^- \lambda^+ \mathbf{B}_{int}^+) \quad (9.94)$$

où l'on a introduit un facteur  $\frac{1}{2}$  pour tenir compte de ce que les champs internes  $\mathbf{B}_{int}^\pm$  associés aux 2 sous-réseaux sont proportionnels à  $\mathbf{M}^\pm$ . En tenant compte de (9.76) et de  $\lambda^\pm = 2\lambda$ , (9.94) peut être réécrit

$$U = -\mathbf{B} \cdot (\mathbf{M}^+ + \mathbf{M}^-) - 2\lambda \mathbf{M}^+ \cdot \mathbf{M}^- \quad (9.95)$$

En admettant que pour des angles de rotation  $\varphi$  faibles (voir Fig. 9.10 b) l'amplitude des aimantations des sous-réseaux ne change pas, on a,

$$U = -2BM \sin \varphi + 2\lambda M^2 \cos(2\varphi)$$

L'angle  $\varphi$  est tel que  $U$  est minimum, soit

$$\frac{\partial U}{\partial \varphi} = 0 \implies \sin \varphi = -\frac{1}{4} \frac{B}{\lambda M} \quad (9.96)$$

L'aimantation perpendiculaire résultante  $M_{\perp}$  vaut donc

$$M_{\perp} = 2M \sin \varphi = -\frac{B}{2\lambda} \quad (9.97)$$

On en déduit

$$\chi_{\perp} = \mu_0 \frac{\partial M_{\perp}}{\partial B} = -\frac{\mu_0}{2\lambda} = -\mu_0 \frac{\frac{N}{V} (g\mu_B)^2}{2\nu J} \quad (9.98)$$

On vérifie sans peine en utilisant les relations (9.88) et (9.83) que  $\chi_{\perp}$  est la susceptibilité calculée précédemment en  $T = T_N$

$$\chi_{\perp}(T < T_N) = \chi(T = T_N) \quad (9.99)$$

La susceptibilité perpendiculaire est représentée dans la Fig. 9.12. Il faut remarquer que le comportement décrit dans la Fig. 9.12 n'est vérifié que si l'on a un seul domaine magnétique. Dans le cas d'une substance polycristalline par exemple on n'observe qu'une susceptibilité moyenne, intermédiaire entre  $\chi_{\perp}$  et  $\chi_{\parallel}$ . Nous donnons dans la Fig. 9.13 la susceptibilité mesurée dans le cas d'un monocristal de  $\text{MnF}_2$

## 9.8 Les ondes de spin

L'énergie nécessaire pour inverser le spin d'un électron est donnée par l'interaction d'échange. Ceci est vrai dans les cas du ferromagnétisme de moments localisés et pour le magnétisme itinérant. Dans le modèle de bande le renversement d'un spin correspond à une transition interbande d'un électron entre les deux bandes de spins up et down, qui sont séparées en énergie. L'énergie nécessaire pour renverser un spin est donc égale à la différence d'énergie entre les 2 bandes, elle correspond à l'énergie  $\Delta$  de la Fig. 9.6. Il existe d'autres excitations d'énergie inférieure à celle associée au renversement d'un spin, ce sont les **ondes de spin**. Pour les décrire très brièvement nous considérons le cas d'un ferromagnétique à moments localisés, dont l'interaction entre les spins est décrite par un Hamiltonien de Heisenberg (voir 9.43).

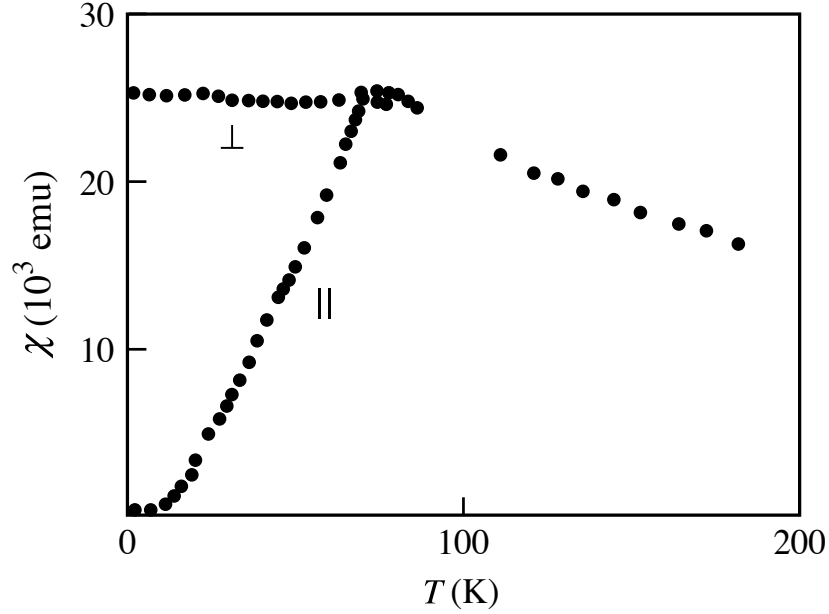


FIGURE 9.13 – Susceptibilité mesurée pour un monocristal de  $\text{MnF}_2$  sous la température de Néel.

### 9.8.1 Ondes de spins dans le cas localisé

Nous ne donnons ici qu'une description très qualitative, en utilisant un traitement classique. Le lecteur intéressé à un traitement quantique pourra consulter Ascroft-Mermin, chap. 33 ou Ibach-Lüth § 8.8.

Dans l'état fondamental d'un **ferromagnétique** tous les spins sont parallèles (voir Fig. 9.14 a). Considérons  $N$  spins d'amplitude  $S$  situés sur un anneau, dont les plus proches voisins sont couplés par l'interaction de Heisenberg

$$U = -J \sum_{p=1}^N \mathbf{S}_p \cdot \mathbf{S}_{p+1} \quad (9.100)$$

Si l'on traite les spins comme des vecteurs classiques,  $\mathbf{S}_p \cdot \mathbf{S}_{p+1} = S^2$  dans l'état fondamental et l'énergie d'échange du système vaut

$$U_0 = -NJS^2 \quad (9.101)$$

Nous cherchons l'énergie du 1<sup>er</sup> état excité. Considérons pour cela un état



avec un spin inversé, comme dans la Fig. 9.14 b). On voit à partir de (9.100) que l'énergie a augmenté de  $4JS^2$ , ainsi pour cet état

$$U_1 = U_0 + 4JS^2 \quad (9.102)$$

On peut en fait former une excitation d'énergie inférieure si le renversement de spin est réparti entre tous les spins, comme dans la Fig. 9.14 c).

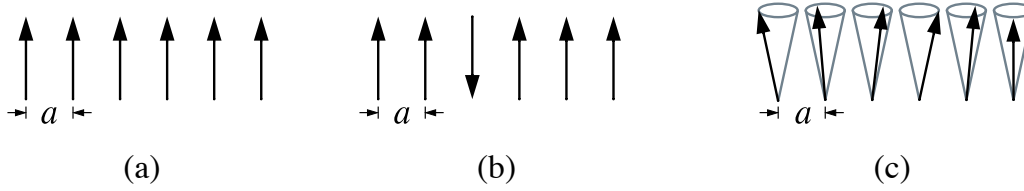


FIGURE 9.14 – Représentation classique de l'état fondamental d'un ferromagnétique b) une excitation possible où un spin est inversé c) les excitations de plus basse énergie sont des ondes de spin. L'extrémité des vecteurs précesse sur la surface d'un cône, les spins successifs étant en avance de phase d'un angle constant.

On peut montrer classiquement sans difficulté (voir exercices) que l'énergie associée à ces oscillations dépend du vecteur d'onde  $k$  de l'onde de spin, elle est donnée dans le cas de la chaîne linéaire par

$$\hbar\omega = 2JS(1 - \cos ka) \quad (9.103)$$

C'est la relation de dispersion pour les ondes de spin à une dimension en ne tenant compte que de l'interaction entre plus proches voisins. Le même résultat est obtenu dans un traitement quantique. Pour des grandes longueurs d'onde ( $ka \ll 1$ ), on obtient

$$\hbar\omega = (JSa^2) k^2 \quad (9.104)$$

La fréquence est proportionnelle à  $k^2$ , dans la même limite la fréquence des phonons est proportionnelle à  $k$ .

Dans le cas d'un ferromagnétique cubique on obtiendrait en ne tenant compte que des plus proches voisins

$$\hbar\omega = JS \left[ \nu - \sum_{\delta} \cos(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}) \right]$$

où  $\delta$  correspond au vecteur reliant l'atome central considéré aux  $\nu$  plus proches voisins.

Dans le cas des ondes de vibrations dans un cristal, on a associé 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. L'énergie d'une onde de spin de fréquence  $\omega_{\mathbf{k}}$  contenant  $n_{\mathbf{k}}$  magnons est donnée par

$$E(\mathbf{k}) = \left(n_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_{\mathbf{k}} \quad (9.105)$$

L'excitation d'un magnon correspond au renversement d'un spin  $1/2$ . ( $n_k$  change d'une unité). La variation d'énergie est certainement inférieure à (9.102) pour les magnons tels que  $ka \ll 1$ .

La valeur moyenne du nombre de magnons à l'équilibre thermique est, comme pour les phonons, donnée par la statistique de Planck (voir Chap. 4, § 2), on a

$$\langle n_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{\exp(\hbar \omega_{\mathbf{k}} / k_B T) - 1}$$

En utilisant cette valeur de  $\langle n_{\mathbf{k}} \rangle$ , on peut calculer la variation de l'aimantation  $\Delta \mathbf{M}$  par rapport à l'aimantation à saturation. On montre que (voir 9.61)

$$\frac{\Delta M}{M(0)} \sim T^{3/2}$$

Ce résultat, connu sous le nom de **loi de Block en  $T^{3/2}$** , a été confirmé expérimentalement.

Les ondes de spin ont été observées jusqu'à des températures proches de la température de Curie, nous donnons dans la Fig. 9.15 les résultats obtenus pour un alliage de Cobalt.

Il existe aussi des ondes de spins dans les **cristaux antiferromagnétiques**, cependant la théorie quantique est plus complexe. Dans un traitement classique on montre que (voir par ex. Kittel, chap. 15) que

$$\omega = \omega_0 |\sin ka|$$

Ainsi la relation de dispersion est différente pour un antiferromagnétique, en particulier elle est linéaire en  $k$  pour de faibles valeurs de  $k$ . Nous donnons dans la Fig. 9.15 b) la relation de dispersion du  $\text{MnF}_2$ .

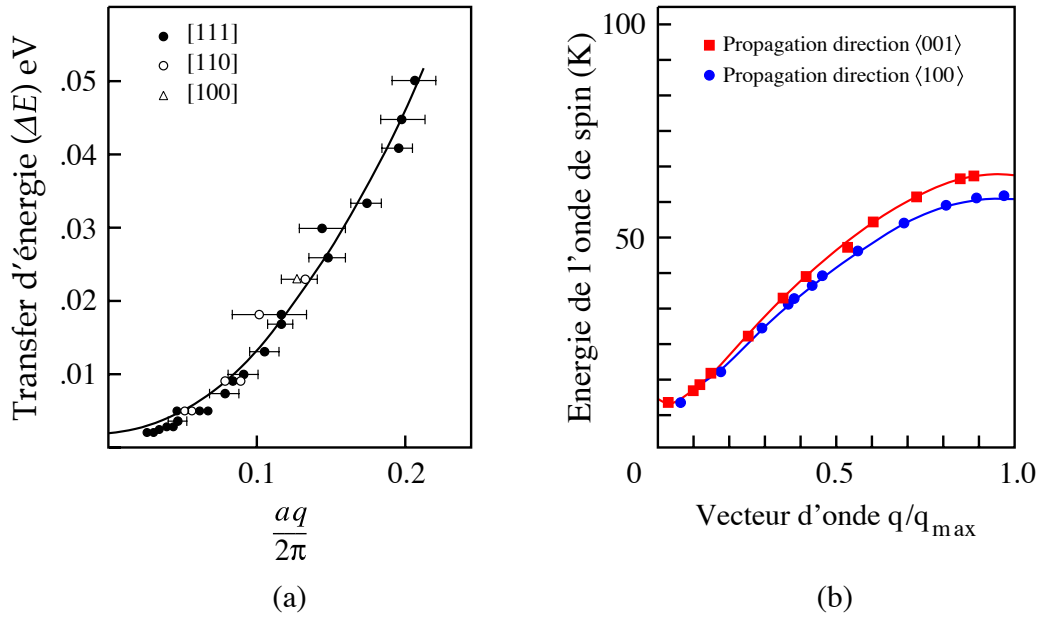


FIGURE 9.15 – Spectres des ondes de spin mesurés par diffusion inélastique des neutrons dans a) un ferromagnétique (alliage de Co avec 8% de Fe). La courbe est parabolique comme on l’attend pour un ferromagnétique le saut en  $q = 0$  est dû à l’anisotropie (voir § 9). b) cas d’un antiferromagnétique ( $\text{MnF}_2$ ). A faibles valeurs de  $q$  la courbe de dispersion est linéaire. Le saut à  $q = 0$  est aussi dû à l’anisotropie.

## 9.9 Domaines ferromagnétiques

Pour les températures nettement inférieures au point de Curie les moments magnétiques électroniques d’un ferromagnétique sont tous parallèles, quand on regarde le cristal au niveau microscopique on constate que le cristal est composé de petites régions, appelées **domaines**, à l’intérieur desquels les moments sont tous parallèles. Cependant d’un domaine à l’autre l’orientation de l’aimantation change. L’existence de domaines est liée à des considérations énergétiques.

### 9.9.1 Origine des domaines

Pour comprendre l’origine des domaines, considérons la Fig. 9.16.

Dans la situation a) il n’y a qu’un seul domaine, le champ d’induction magnétique résultant de l’aimantation à saturation  $\mathbf{M}$ , est intense et par

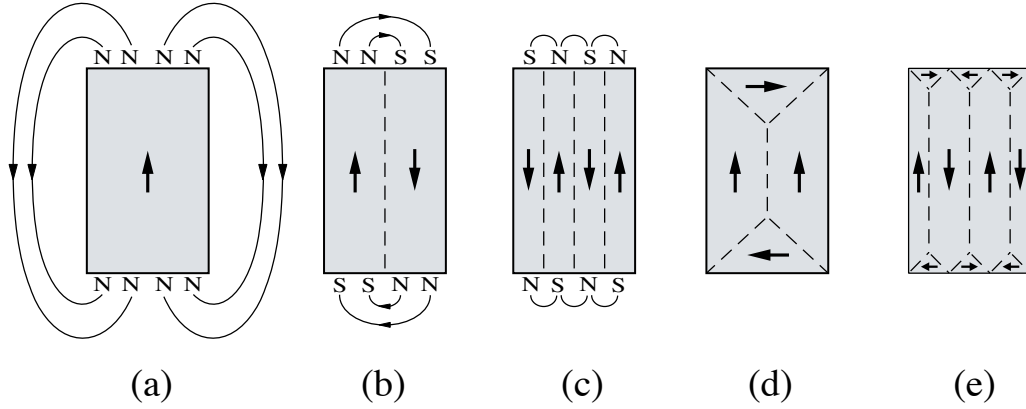


FIGURE 9.16 – Origine des domaines.

conséquent l'énergie magnétique. En b) l'énergie magnétique est approximativement réduite d'un facteur deux par division du cristal en deux domaines et en c) elle est réduite de  $1/N$  par division en  $N$  domaines. Dans les arrangements tels que d) et e) l'énergie magnétique est encore réduite car le champ extérieur  $\mathbf{B}$  créé par le ferromagnétique est essentiellement nul.

### 9.9.2 Energie d'anisotropie

Les cristaux ne sont pas isotropes d'un point de vue magnétique et les courbes d'aimantation ont des formes différentes lorsque le champ extérieur  $\mathbf{B}$  est orienté selon des directions cristallographiques différentes. On parle de directions d'aimantation **"faciles"**, les cristaux hexagonaux (par ex. Co) sont particulièrement difficiles à aimanter dans les directions autres que l'axe  $c$ . Cette anisotropie est dite **"magnétocristalline"**, elle ne peut pas provenir de l'interaction d'échange qui est isotrope. Elle est en fait liée au couplage spin-orbite qui couple le moment magnétique de spin avec le mouvement orbital de l'électron. En faisant tourner le spin, on modifie la distribution des charges responsable du moment orbital, ce qui modifie l'énergie d'échange ou électrostatique. Dans le cas du Cobalt, on peut écrire la densité d'énergie

$$U = k_1 \sin^2 \theta + k_2 \sin^4 \theta$$

où  $\theta$  est l'angle que forme l'aimantation avec l'axe  $c$  du cristal.

Pour illustrer l'importance de l'énergie magnétocristalline sur l'aimantation d'un cristal, nous donnons dans la Fig. 9.17 les courbes d'aimantation

du Fe, Ni (cubiques) et du Co (hexagonal).

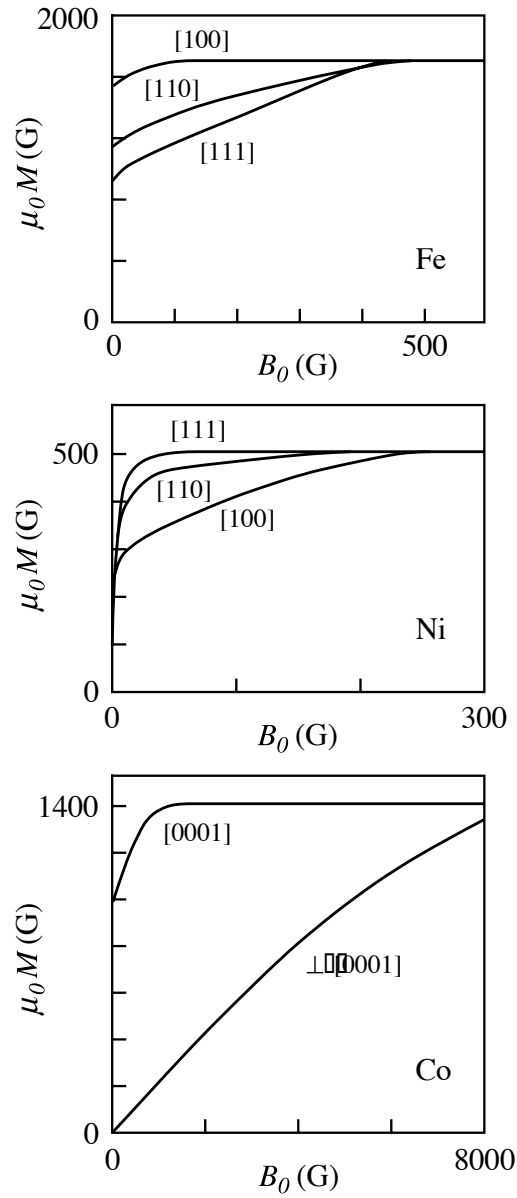


FIGURE 9.17 – Anisotropie magnétocristalline observée dans Fe, Ni, Co.

### 9.9.3 Les parois de Bloch

La paroi de Bloch d'un cristal est la couche de transition qui sépare deux domaines adjacents aimantés dans des directions différentes. La variation dans la direction du spin lorsqu'on passe d'un domaine à l'autre n'a pas lieu de façon discontinue, mais a lieu de façon graduelle sur plusieurs plans atomiques (voir Fig. 9.18).

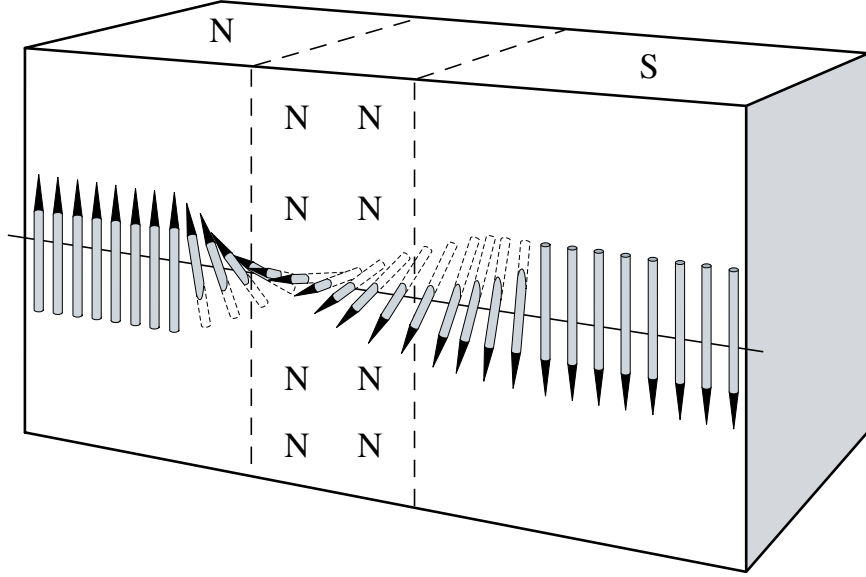


FIGURE 9.18 – Structure de la paroi de Bloch séparant deux domaines. Dans le Fe l'épaisseur de la région de transition est de 300 constantes du réseau.

Le comportement peut s'expliquer en tenant compte de l'interaction d'échange de Heisenberg. Si deux spins forment un angle  $\varphi$  faible entre eux, on peut écrire

$$U_{éch.} = -J\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = -JS^2 \cos \varphi \cong -JS^2 \left(1 - \frac{1}{2}\varphi^2\right)$$

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

$$\Delta U_{éch.} = \frac{1}{2}JS^2 \frac{\Pi^2}{N} \quad (9.106)$$

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 correspondent en général à des directions faciles. Les spins 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

$$\sigma p = \sigma_{éch.} + \sigma_{anisotr.} \quad (9.107)$$

où  $\sigma$  est l'énergie par unité d'aire de la paroi. La valeur de  $\delta_{éch.}$  se calcule à partir de (9.106) en remarquant qu'il y a  $1/a^2$  lignes par unité d'aire de la paroi

$$\sigma_{éch.} = \frac{1}{2} JS^2 \Pi^2 / Na^2$$

L'énergie d'anisotropie est de l'ordre de la constante d'anisotropie  $K$  (voir § 9 b) multipliée par l'épaisseur  $Na$  de la paroi

$$\sigma_{anisotr.} = KNa$$

En minimisant (9.107) par rapport à  $N$ , on trouve

$$N = (\Pi^2 J^2 S^2 / 2Ka^3)^{1/2} \quad (9.108)$$

ce qui donne  $N \sim 300$  pour le Fe. Les applications des substances ferro, antiferro ou ferrimagnétiques sont nombreuses. En particulier la possibilité de créer des mémoires magnétiques permanentes est basée sur l'existence de "bubbles" magnétiques.