

Introduction aux matériaux magnétiques

Damien Le Roy

ILM, CNRS et Univ. Lyon 1

Équipe « Nanostructures Magnétiques »

Organisation: Agnès Piednoir (ILM), Marie-Charlotte Deschamp (INL), Florence Marchi (I NEEL), David Albertini (INL)

15 novembre 2018

Une grande variété de phénomènes

Dia/para/ferro/antiferro, transitions de phase, verres de spin, skyrmions, magnétostriction, magnéto-résistance, magnéto-calorique, magnéto-électrique, multiferroïque, exchange bias,...

Dans différents matériaux

métaux, céramiques, semi-conducteurs, composites à matrice polymère, aimants moléculaires, ... à l'état massif, sous forme de films minces, nanoparticules, ...

Des applications aujourd'hui dans les domaines de :

l'énergie



*Moteurs électriques,
réfrigération magnétique*

le stockage d'information



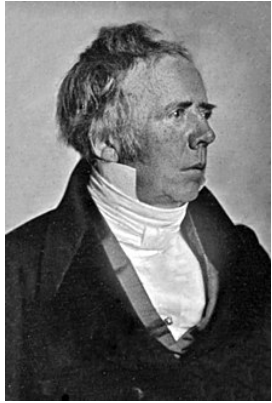
*Bit magnétique,
dispositifs de lecture et
d'écriture*

la biologie

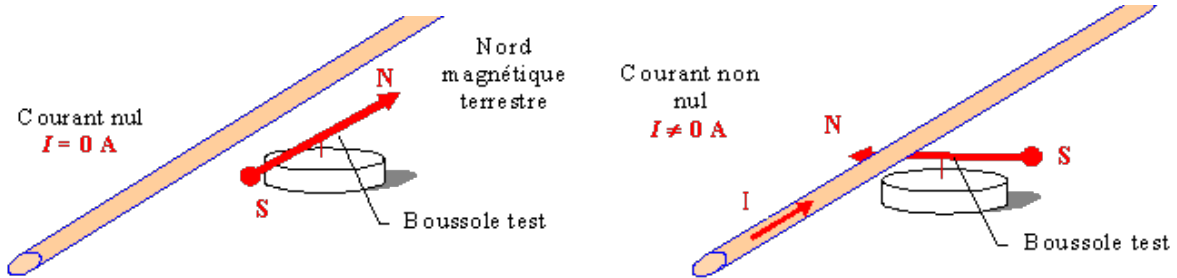


*Nanoparticules,
microsystèmes
magnétiques*

- 1820 : L'expérience de Oersted

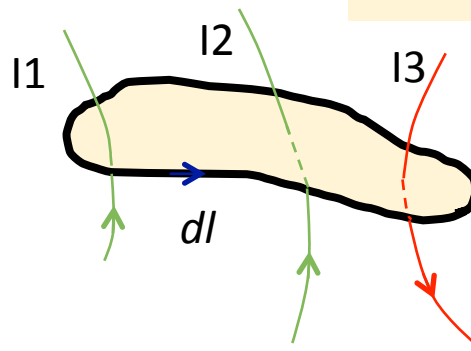
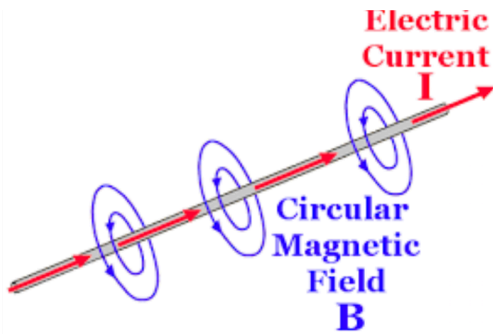


H. C. Oersted



Théorème d'Ampère

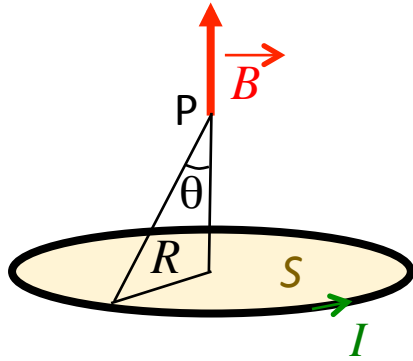
$$\oint_{\Gamma} \vec{B} \cdot d\vec{l} = \mu_0 \sum_i I_{i, \text{enl, alg}}$$



A. M. Ampère

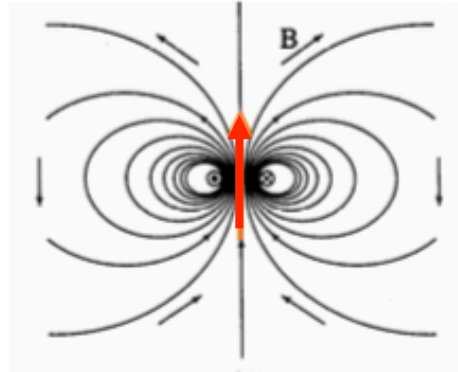
Une charge en mouvement crée un champ magnétique

Un moment magnétique équivaut à une spire de courant



$$m = I \times S$$

en A.m²



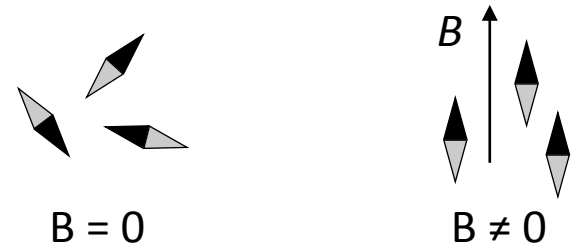
$$B = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[3 \frac{(m \cdot r) r}{r^5} - \frac{m}{r^3} \right]$$

***m* source d'un champ magnétique *B* dans son environnement**
Un aimant = un ensemble de dipôles magnétiques

• Action d'un champ magnétique extérieur

Energy (Zeeman):

$$E_z = -m' \cdot B$$



Un moment magnétique *m'* en un point quelconque s'aligne selon *B*

1. Moment magnétique atomique

2. Ordre magnétique

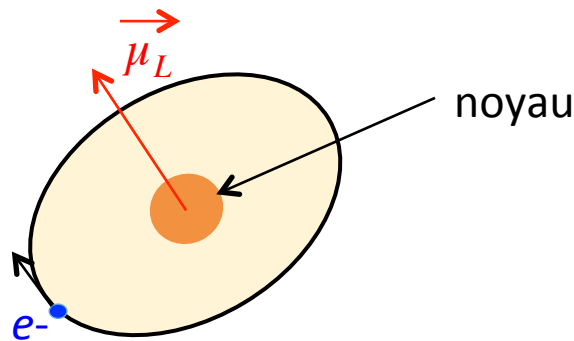
3. Anisotropie magnétique

4. Energie magnétostatique

Contribution des électrons environ 1000 fois plus grande que celle du noyau

Moment magnétique associé à un électron

Moment orbital

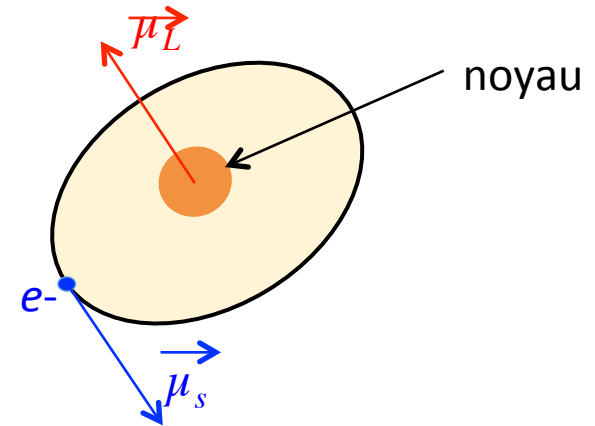


Electron en rotation autour du noyau atomique

$$\mu_L = i \times A$$

$$\mu_L = -\frac{e}{2m_e} L = -g_l \mu_B L$$

Moment de spin (intrinsèque à l'électron)



$$\mu_S = -g_s \mu_B S$$

avec $g_l = 1$, $g_s = 2$ et μ_B le magneton de Bohr

$$\mu_B = \frac{\hbar e}{2m_e}$$

$$1 \mu_B \approx 9.274 \cdot 10^{-24} \text{ A.m}^2$$

$$\mu_{total} = \mu_L + \mu_S$$

**Construction du moment magnétique d'un atome
= contribution de tous les électrons**

Distribution des e- sur les couches électroniques minimisant l'énergie
Interactions électrostatiques + satisfaire le principe de Pauli

L'état quantique d'un électron = 4 nombres quantiques :

n (couche),

l (azimutal),

m_l (nombre quantique magnétique = $-l, -l+1, \dots, l$),

m_s (nombre quantique de moment de spin = $+1/2$ ou $-1/2$)

Ex : la couche 4f peut accueillir 14 électrons

n	n = 4						
l	l = 3						
m_l	-3	-2	-1	0	1	2	3
$m_s = 1/2$							
$m_s = -1/2$							

Le moment de l'atome dépend de la somme des m_s et la somme des m_l

Cas des couches électroniques complètes

Ex : Couche électronique n=2				
n (Principal)	l (azimutal)	m_l (moment magnétique)		
		-1	0	+1
n = 2	l = 0 (2s)		↑ ↓	
	l = 1 (2p)	↑ ↓	↑ ↓	↑ ↓

↑ $m_s = +1/2$

↓ $m_s = -1/2$

Dans les sous-couches électroniques complètes :

- la somme des m_l est nulle
- la somme des m_s est nulle

→ Pas de moment magnétique

Le magnétisme est une propriété des couches électroniques incomplètes

Cas d'une couche incomplète

Règles de Hund

1. Maximiser la somme des m_s = **spin total S**
2. Maximiser la somme des m_l = **moment cinétique orbital total L**
3. Couplage Spin-Orbite :
 - (a) Couche moins qu'à moitié remplie
 $J = |L - S|$
 - (b) Couche plus qu'à moitié remplie
 $J = L + S$
 - (c) Couche à moitié remplie
 $L = 0, J = S$

La couche 4f peut accueillir 14 électrons

Pour le Tb^{3+} : 8e⁻ à répartir sur 14 niveaux

n	n = 4						
l	l = 3						
m_l	-3	-2	-1	0	1	2	3
$m_s = 1/2$	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
$m_s = -1/2$							↓

(1) $S = 3$

(2) $L = 3$

(3) $J = 3 + 3 = 6$

Moment porté par chaque atome :

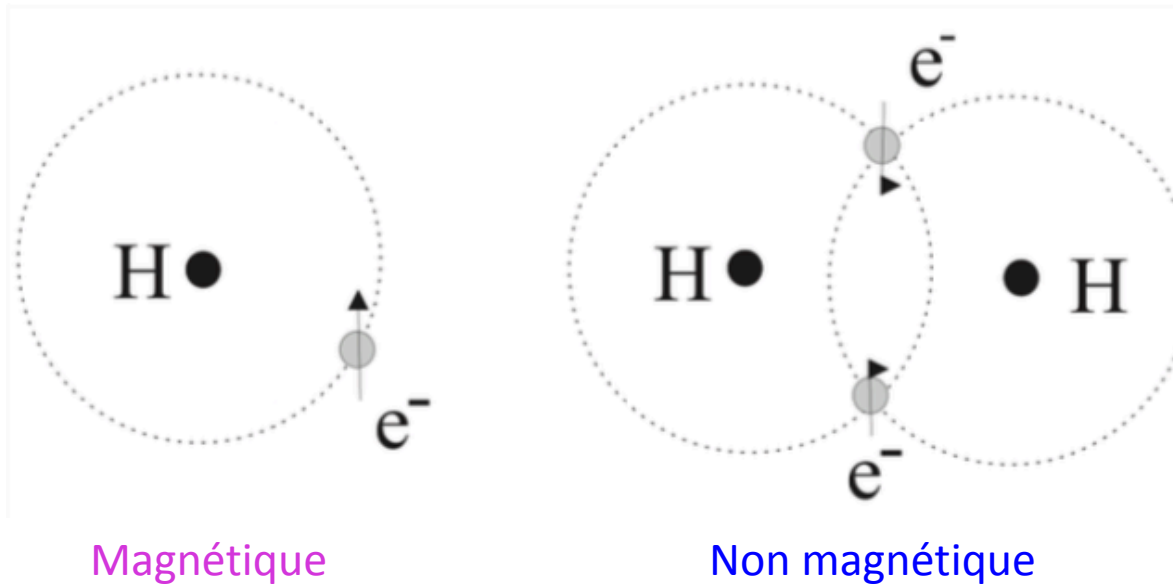
$$\mu_J = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}$$

Calc. : $9.7 \mu_B$; Exp. : $9.8 \mu_B$

Moment magnétique atomique dans la matière

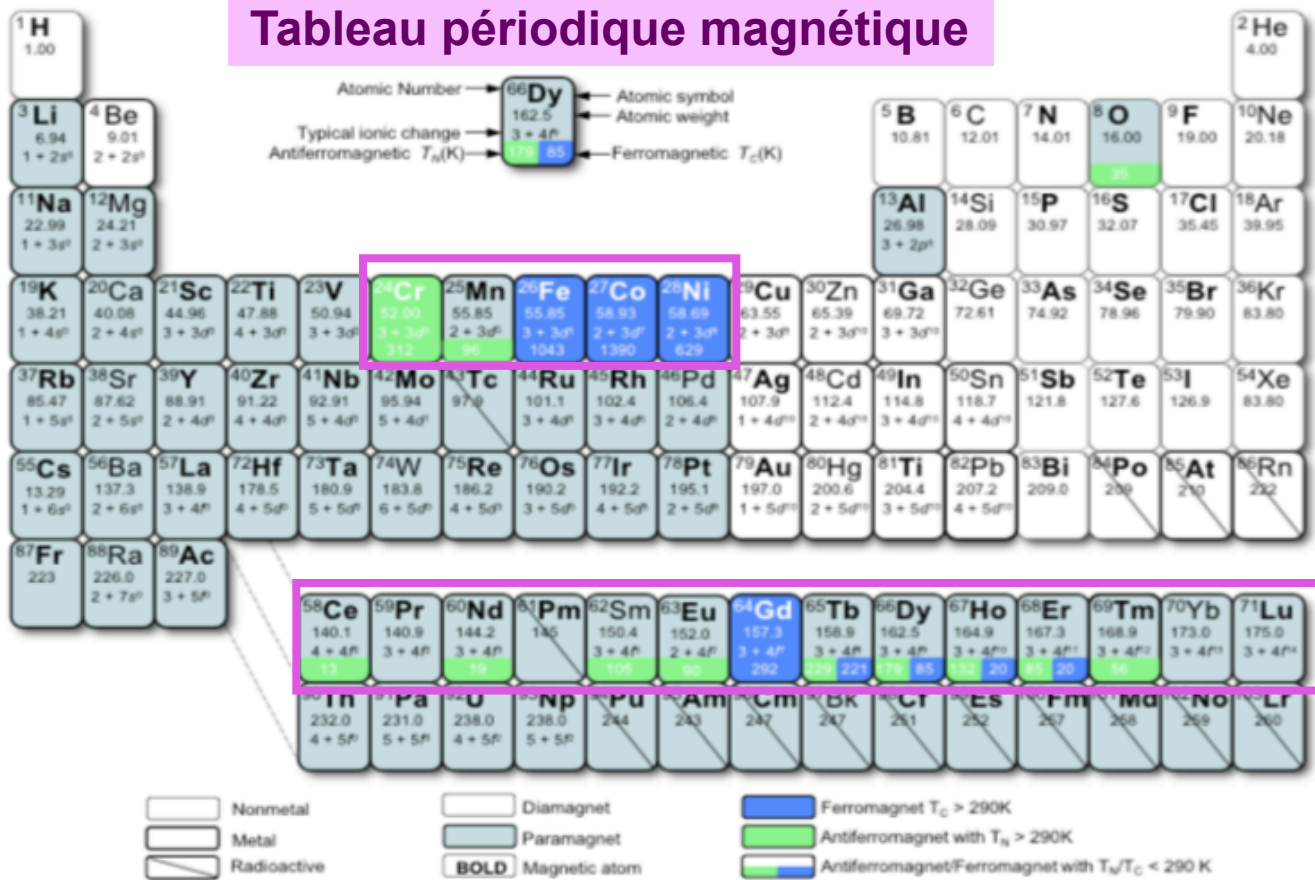
Liaison chimique → remplissage des couches électroniques

Peu d'éléments sont magnétiques dans la matière



Moment magnétique atomique dans la matière

Tableau périodique magnétique



Deux classes : les métaux de transitions 3d et les terres rares 4f

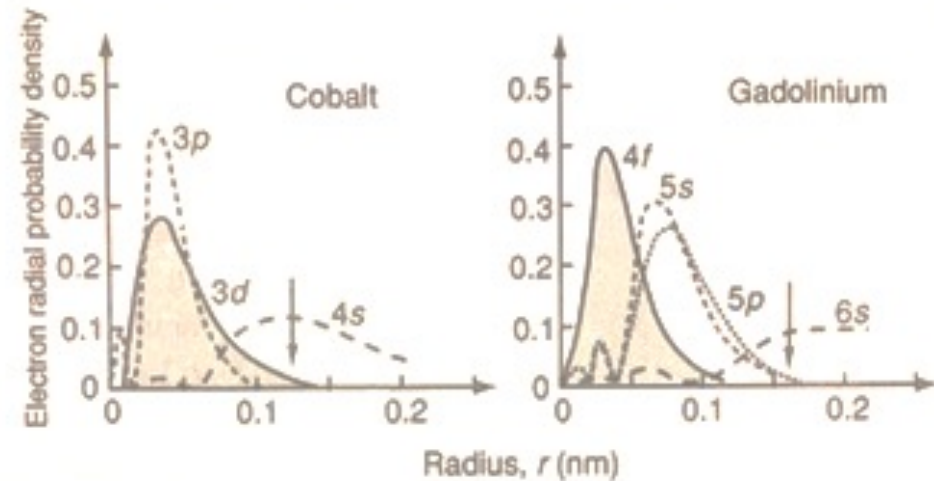
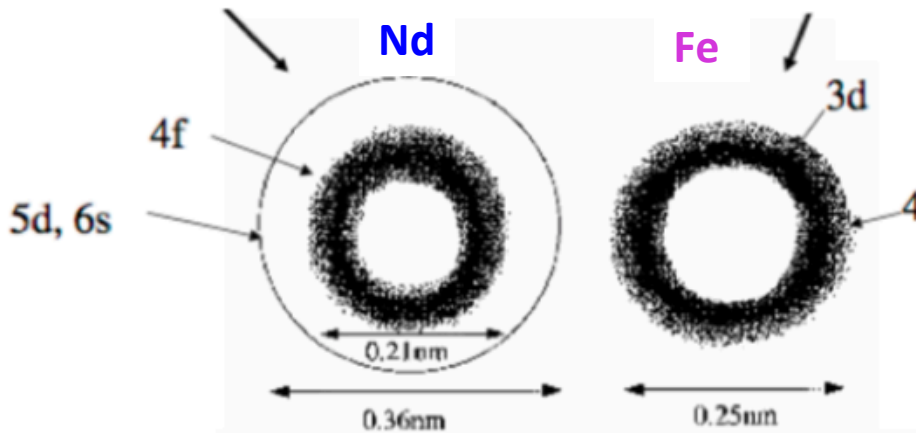
Moment magnétique atomique dans la matière

Deux séries d'éléments au comportement très différent

Couche 4f : couche profonde
Couche 3d : couche externe

Terre rare

Métal de transition

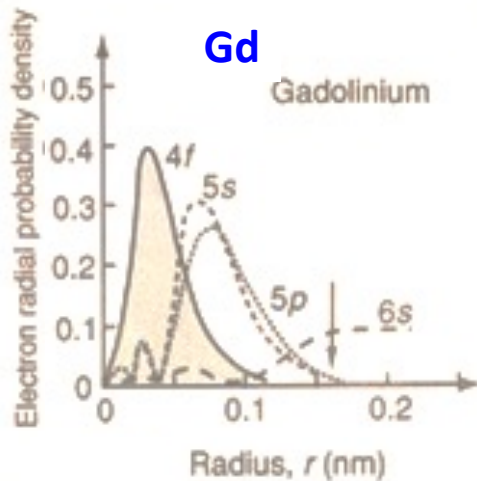
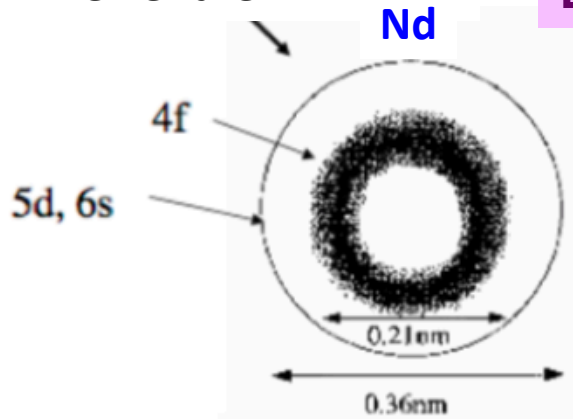


Magnétisme **délocalisé** (ou « itinérant ») dans les métaux de transition 3d
Magnétisme **localisé** dans les terres rares 4f

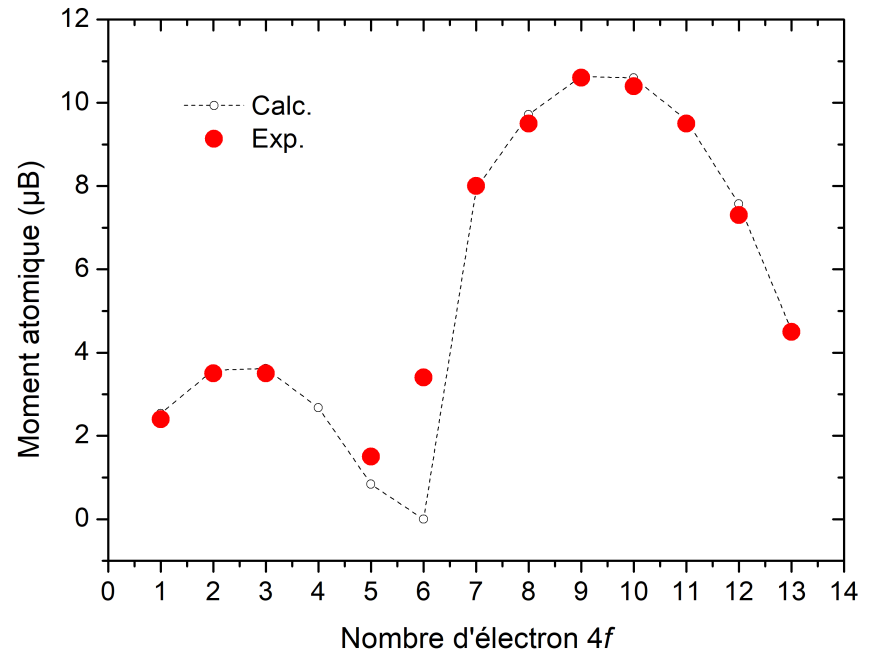
Moment magnétique atomique dans la matière

Terre rare

Les éléments de la série 4f



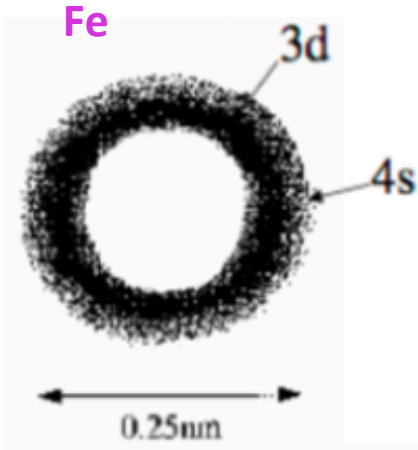
Moment magnétique porté par les ions terres rares (Hund)



Magnétisme **localisé** dans les terres rares 4f

Moment magnétique atomique dans la matière

Les éléments magnétiques de la série 3d : exemple du fer



A partir des règles de Hund :

$$\text{Fe}^{3+} : 3d^5 \rightarrow \mu = 5.9 \mu_B$$

$$\text{Fe}^{2+} : 3d^6 \rightarrow \mu = 6.7 \mu_B$$

Fe à différents états dans la matière :

$$\text{FeO - Wustite (Fe}^{2+}) : \mu = 5.33 \mu_B$$

$$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \text{ – Maghemite (Fe}^{3+}) : \mu = 5 \mu_B$$

$$\alpha\text{-Fe – ferrite métallique} : \mu = 2.2 \mu_B$$

$$\text{YFe}_2 \text{ (intermétallique)} : \mu = 1.45 \mu_B$$

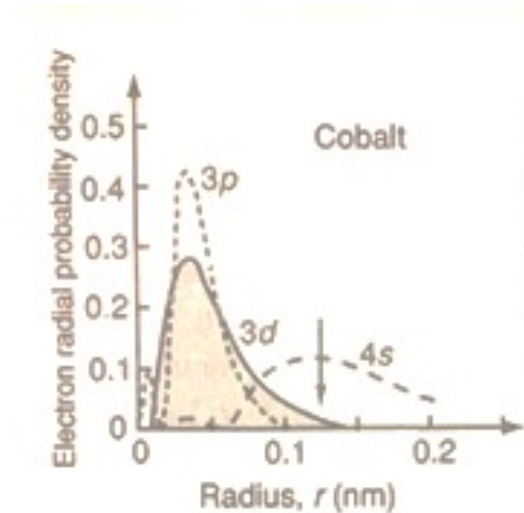
$$\text{Atomes de surface Fe} : \mu = 2.8 \mu_B$$

Le moment cinétique total J ne rend pas compte du moment magnétique atomique

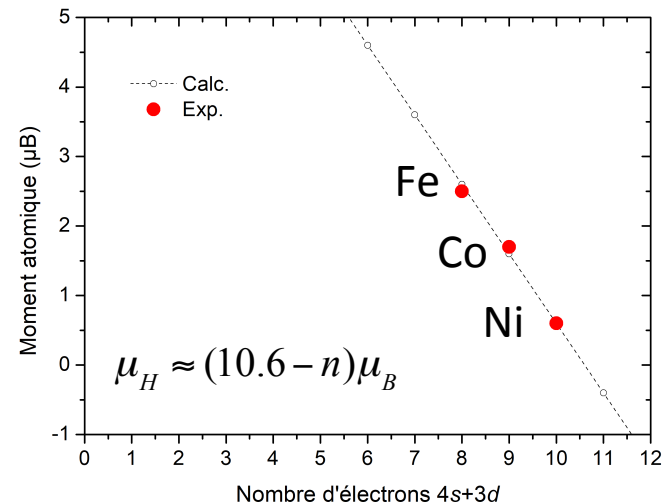
Moment magnétique atomique dans la matière

Les éléments magnétiques de la série 3d : Magnétisme de bande

Caractère itinérant des électrons à prendre en compte



Modèle de bande ou modèle de l'électron itinérant



Bandes électroniques avec des densités d'état différentes pour les spins « up » et les spins « down ».

La polarisation en spin (déséquilibre des densités d'état) → moment magnétique

Moments atomiques + Volume de la maille élémentaire → Aimantation

1. Moment magnétique atomique

Combinaison de tous les électrons

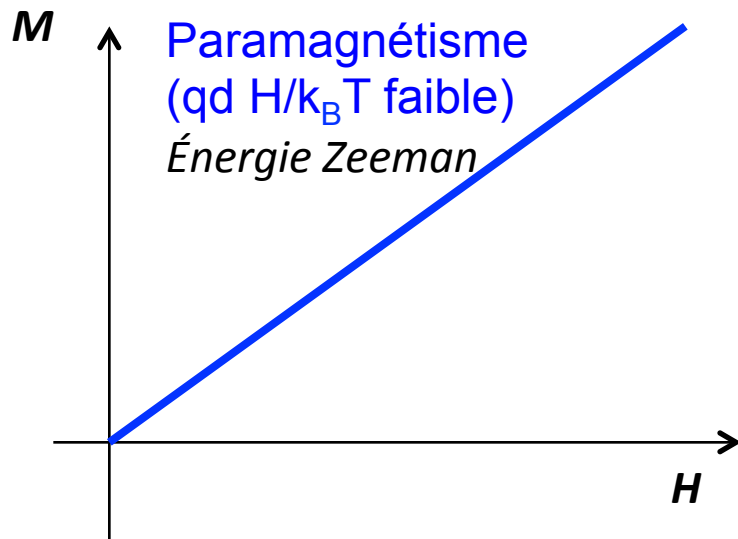
Peu d'éléments sont magnétiques

2. Ordre magnétique

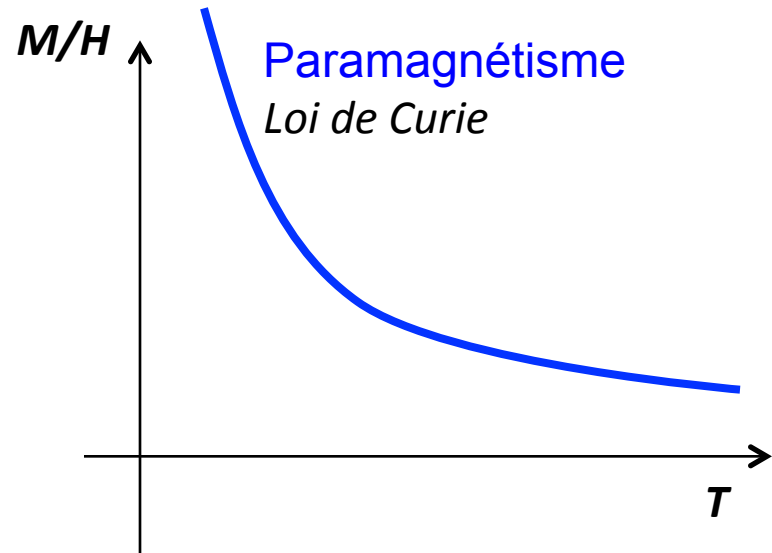
↑
Des éléments 3d : Fe, Co, Ni
Des éléments 4f

Réponse à un champ magnétique extérieur

Aimantation (Champ)



Susceptibilité (Température)



*Un cristal (1 cm³) de fer est amené à saturation (1.7 MA.m²) sous un champ de 5 mT.
Moments atomiques sans interaction → on s'attend à 10⁶ fois moins d'aimantation.*

Une interaction au sein de la matière aligne les moments atomiques « Champ moléculaire » H_m (Weiss 1906)

- ***Ne peut pas être d'origine dipolaire*** Interaction beaucoup **plus forte**
Champ magnétique créé par les atomes voisins : ~1T (3 ordres de grandeur inférieur)

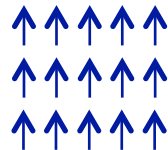
$$H = n_w M + H_{ext}$$

Origine du champ moléculaire de Weiss

- (1929) Origine physique du champ moléculaire : Modèle d'Heisenberg
Recouvrement des orbitales → origine électrostatique et principe de Pauli
Interaction d'échange

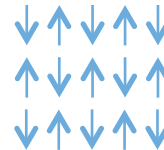
$$\xi = -2 \sum_{i>j} J_{i,j} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j$$

$J_{i,j} > 0$

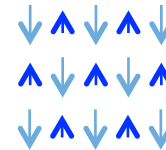


Ferro

$J_{i,j} < 0$

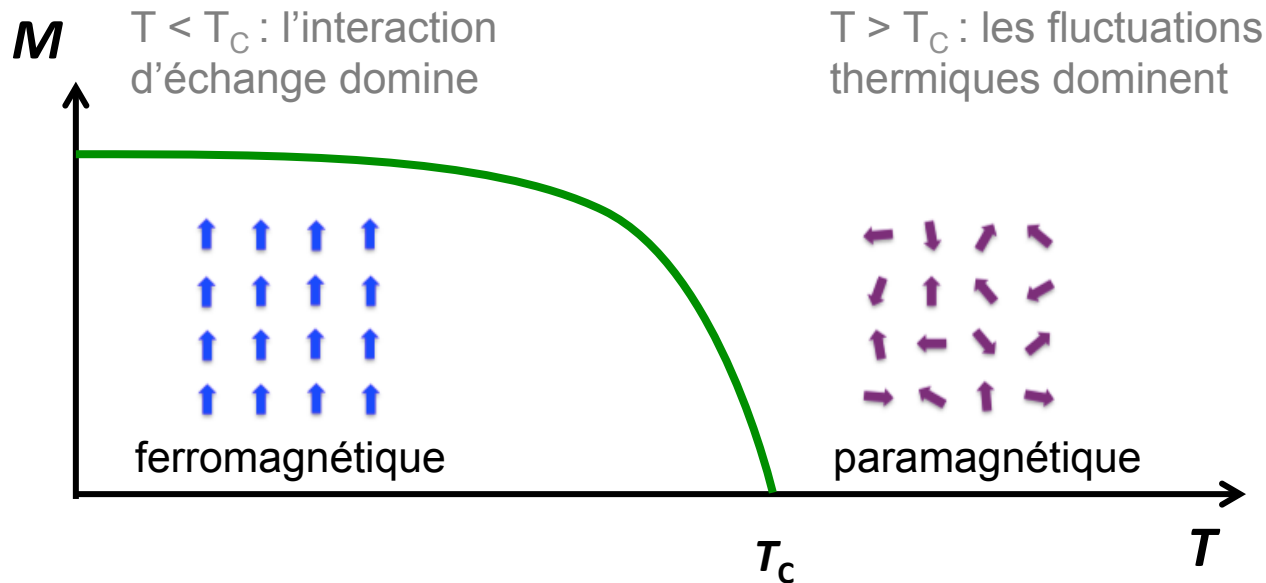


Antiferro



Ferri

- **Echange contrecarrée par l'agitation thermique**
État ferromagnétique (basse T) → état paramagnétique (haute T)
Transition de phase à une température critique : **température de Curie**



Matériau	T_c
Fe	1043 K
Co	1388 K
Ni	631 K
Gd	292 K

1. Moment magnétique atomique

Combinaison de tous les électrons
Peu d'éléments sont magnétiques

↑
Des éléments 3d : Fe, Co, Ni
Des éléments 4f

2. Ordre magnétique

Moments fortement couplés entre eux
« *champ moléculaire* »
Interaction d'échange
(forte, courte portée)

↑↑↑↑
Ferromagnétisme
Curie (1892)
Weiss (1905)

↑↓↑↓
Antiferromagnétisme
Néel (1936)

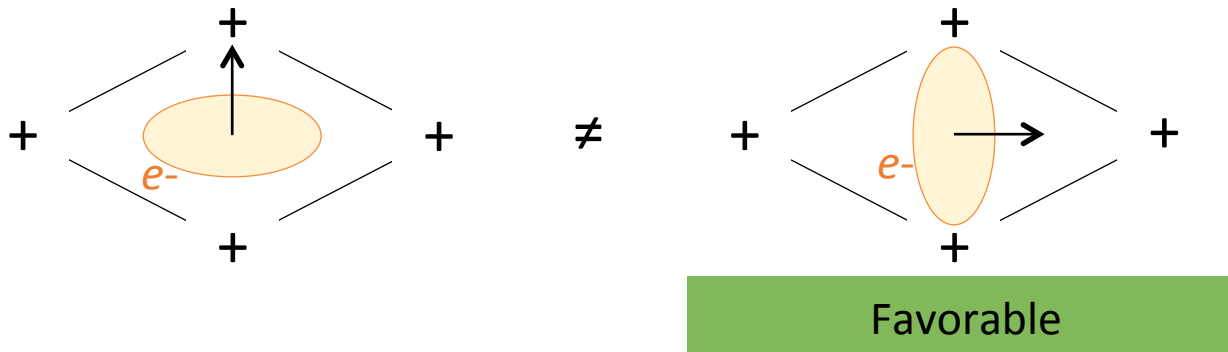
3. Anisotropie magnétique

Aimantation selon des directions privilégiées

- Sur les courbes d'aimantation : la réponse dépend de la direction dans laquelle est appliqué le champ magnétique
- **Une source principale : l'anisotropie magnéto-cristalline**
Orientation préférentielle du moment magnétique orbital dans un environnement ionique

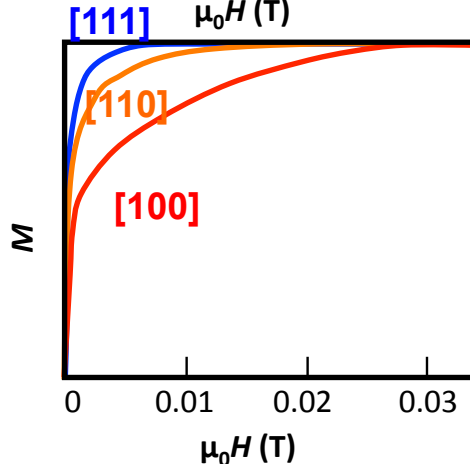
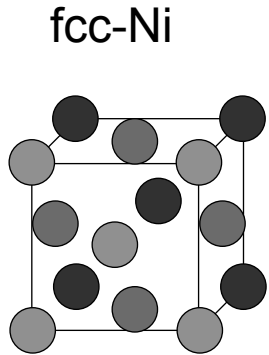
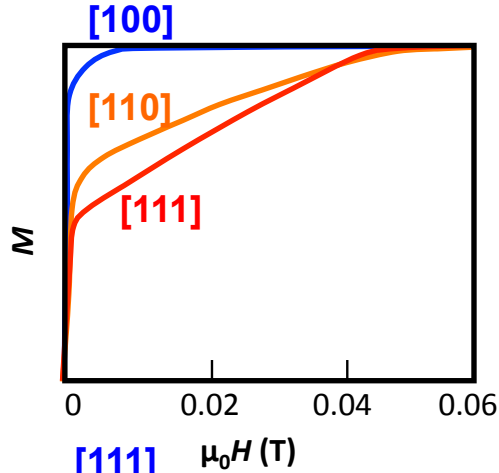
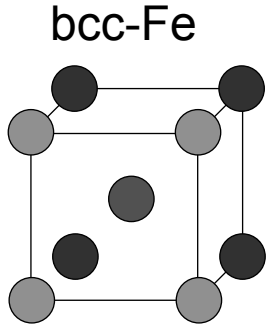
J.H. van Vleck (1935)

Dans un solide = dans un environnement ionique

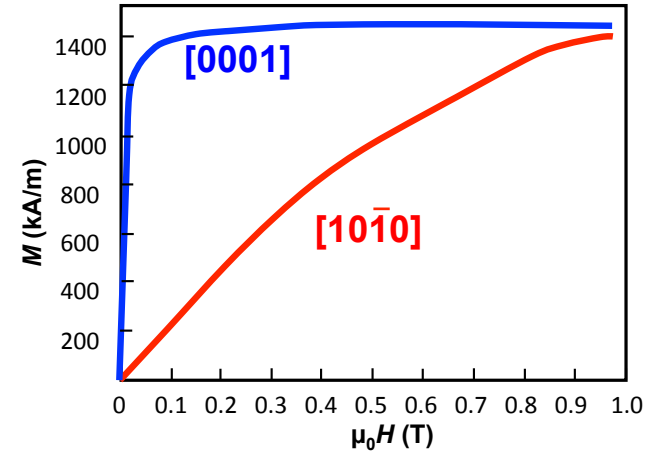
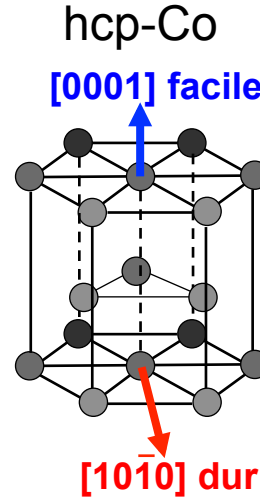


- L'anisotropie magnéto-cristalline reflète la symétrie du cristal

Symétrie cubique



Symétrie hexagonale



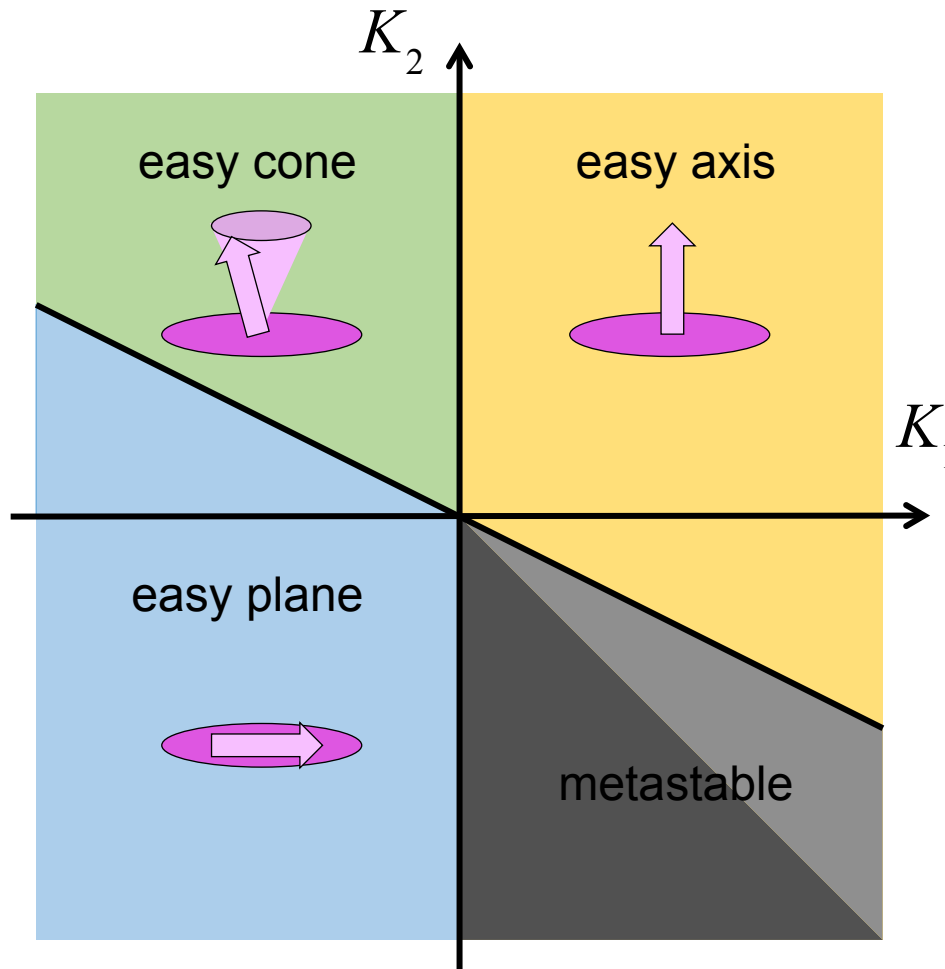
Un faible degré de symétrie (maille quadratique, hexagonale [$a=b \neq c$]) favorise une forte anisotropie

$$E_K = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots$$

K_i : constantes d'anisotropie
 θ : angle que fait l'aimantation avec l'axe c

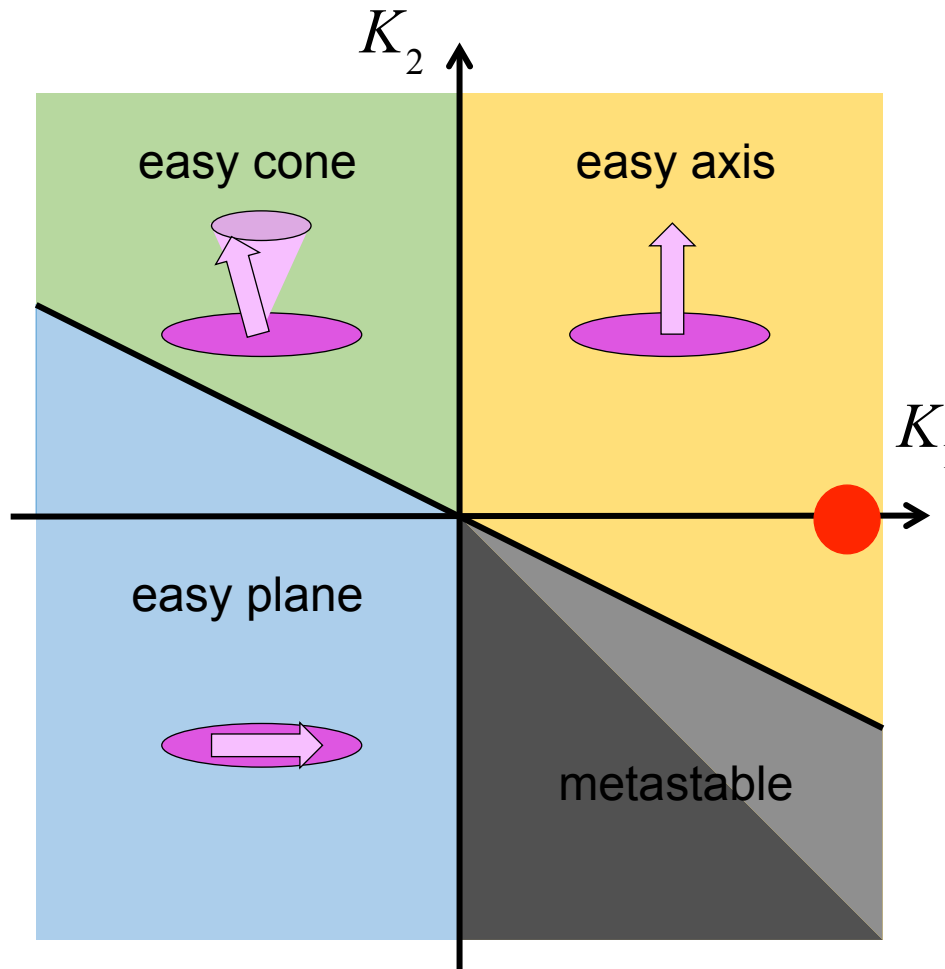
En général, on peut considérer uniquement les deux premiers termes

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



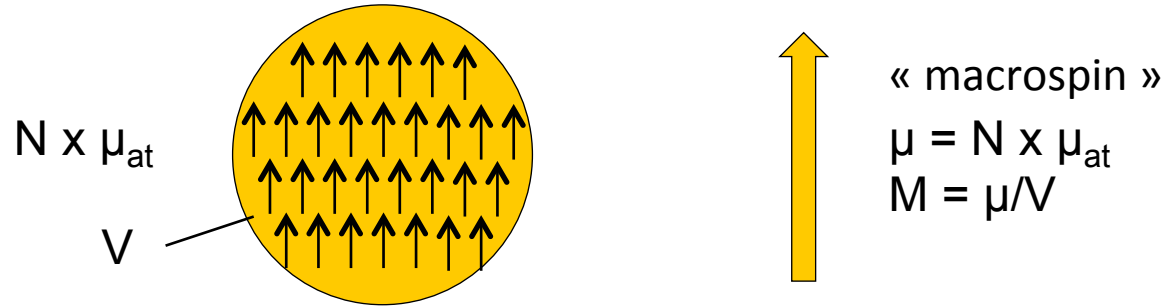
Cas particulier : $K_1 > 0$ et K_2 négligeable devant K_1

$$E_K = K_1 \sin^2 \theta$$



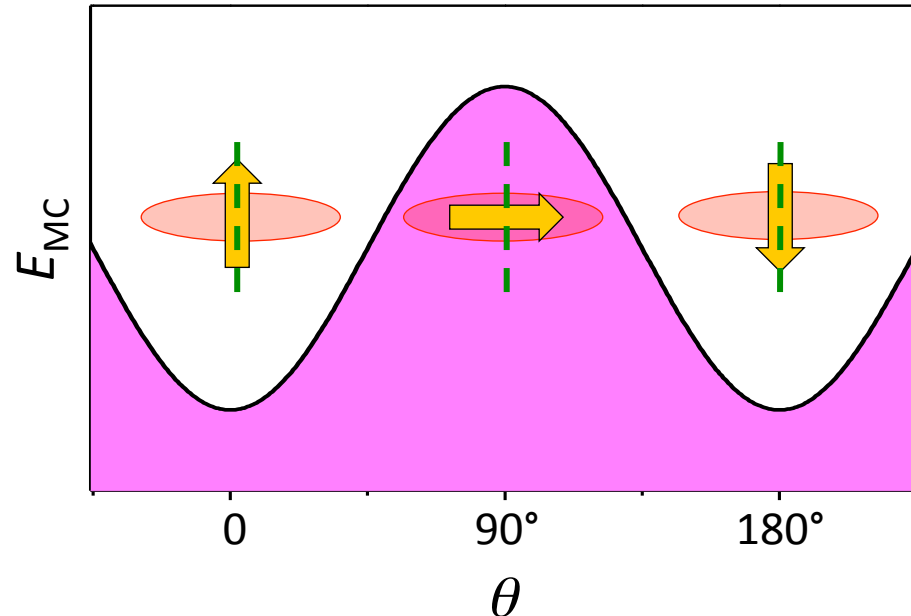
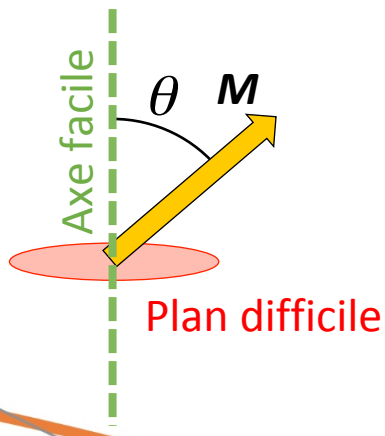
- Modèle du macrospin**

Rotation cohérente des moments magnétiques → « macrospin » ($\mu = N \times \mu_{at}$)
 C'est le cas dans les nanoparticules de quelques nanomètres

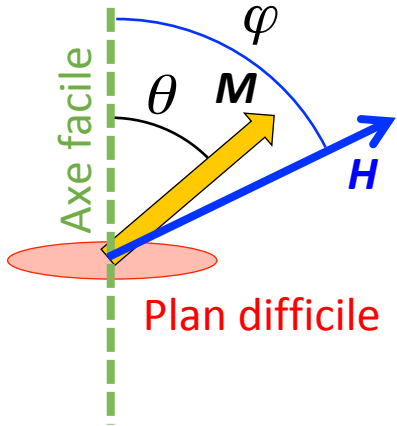


- Anisotropie uniaxiale = un axe facile et un plan difficile**

$$E_{MC} = K_u V \sin^2 \theta$$



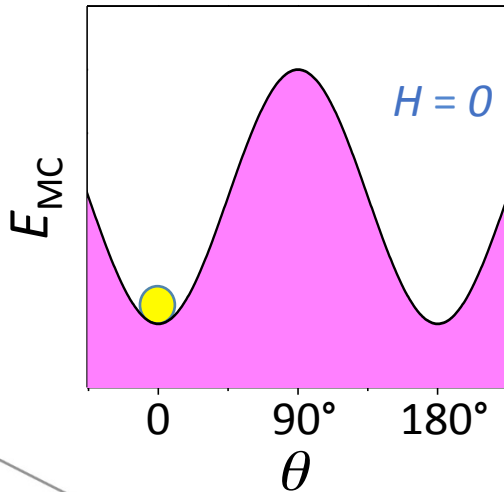
Réponse à un champ magnétique



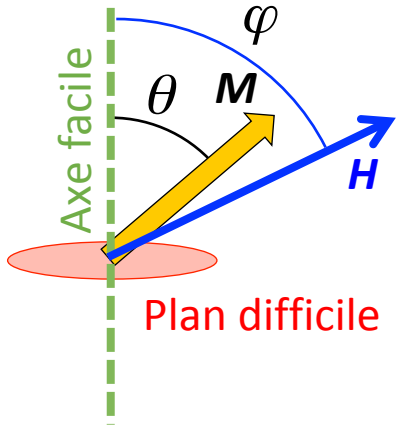
Compétition entre deux termes d'énergie :

- (1) « Zeeman » (les moments s'alignent dans la direction du champ)
- (2) anisotropie (les moments s'alignent selon la direction facile).

$$E = -\mu_0 M_S H \cos(\theta - \varphi) + K_u \sin^2 \theta$$



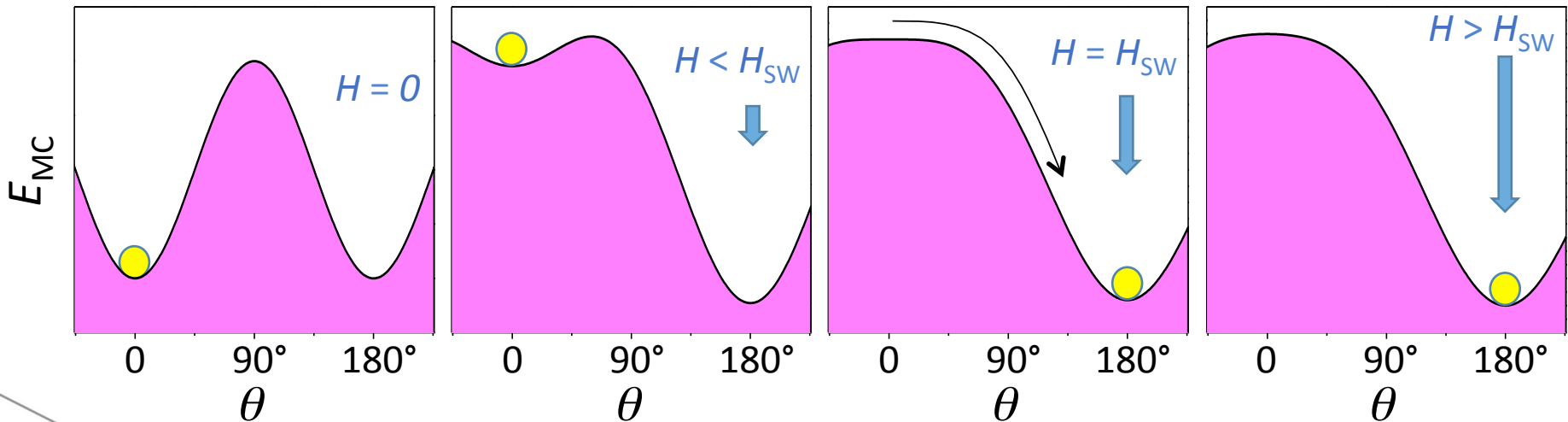
Réponse à un champ magnétique



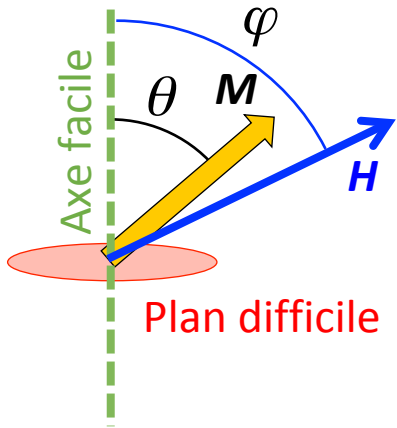
Compétition entre deux termes d'énergie :

- (1) « Zeeman » (les moments s'alignent dans la direction du champ)
- (2) anisotropie (les moments s'alignent selon la direction facile).

$$E = -\mu_0 M_S H \cos(\theta - \varphi) + K_u \sin^2 \theta$$



Réponse à un champ magnétique



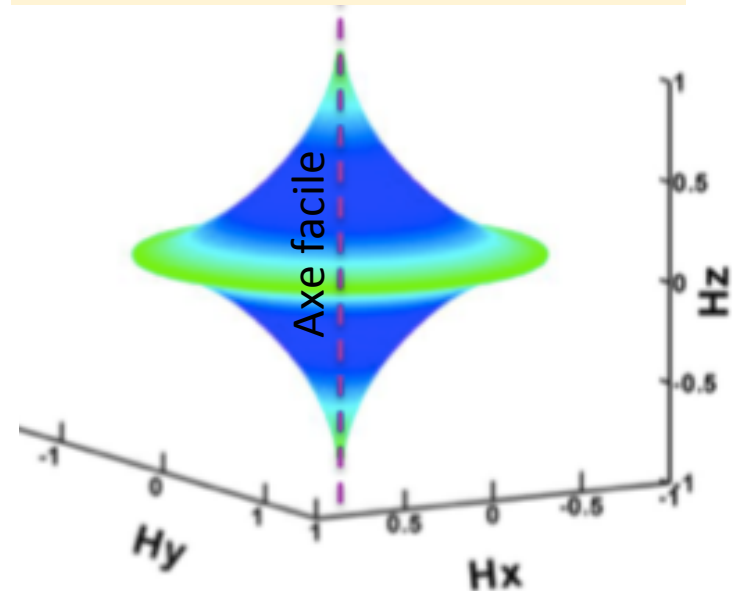
Compétition entre deux termes d'énergie :

- (1) « Zeeman » (les moments s'alignent dans la direction du champ)
- (2) anisotropie (les moments s'alignent selon la direction facile).

$$E = -\mu_0 M_S H \cos(\theta - \varphi) + K_u \sin^2 \theta$$

Champ de retournement en 3D

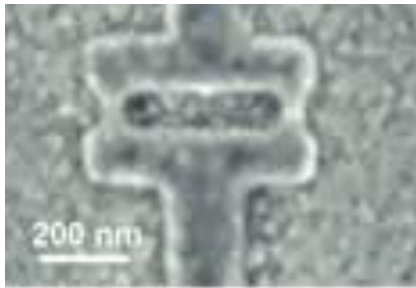
$$H_{SW} = H_A (\sin^{2/3} \varphi + \cos^{2/3} \varphi)$$



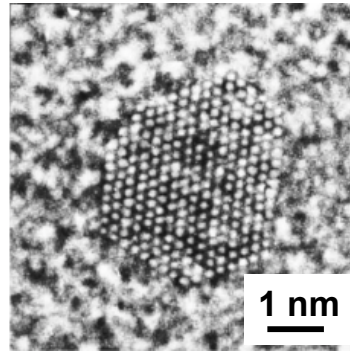
Validation expérimentale du modèle de Stoner-Wohlfarth

$$H_{SW} = H_A (\sin^{2/3} \varphi + \cos^{2/3} \varphi)$$

Mesure de H_{SW} sur une nanoparticule de Co cfc
Magnétométrie sur nano-objet unique par μ SQUID

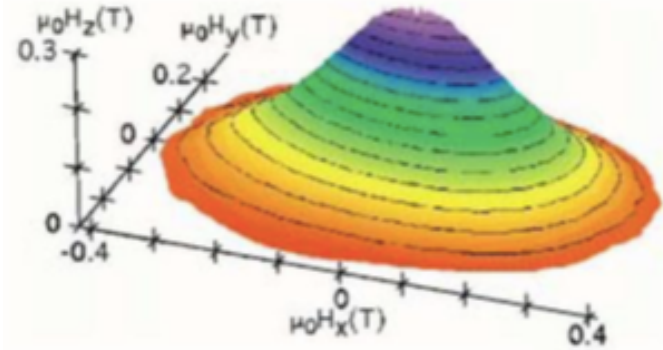


Boucle μ -SQUID (Nb)



Agrégat Co cfc

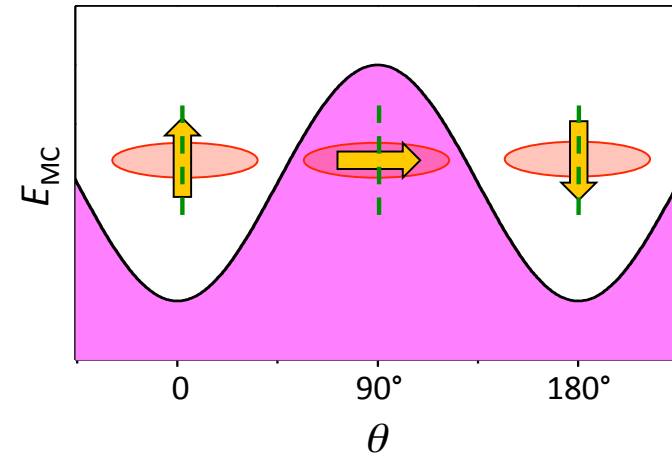
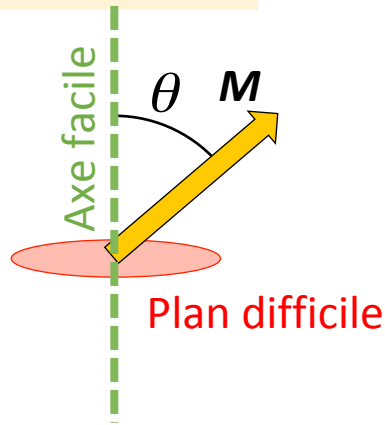
M. Jamet et al, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4676 (2001)



Mesure de la dépendance angulaire de H_{SW}

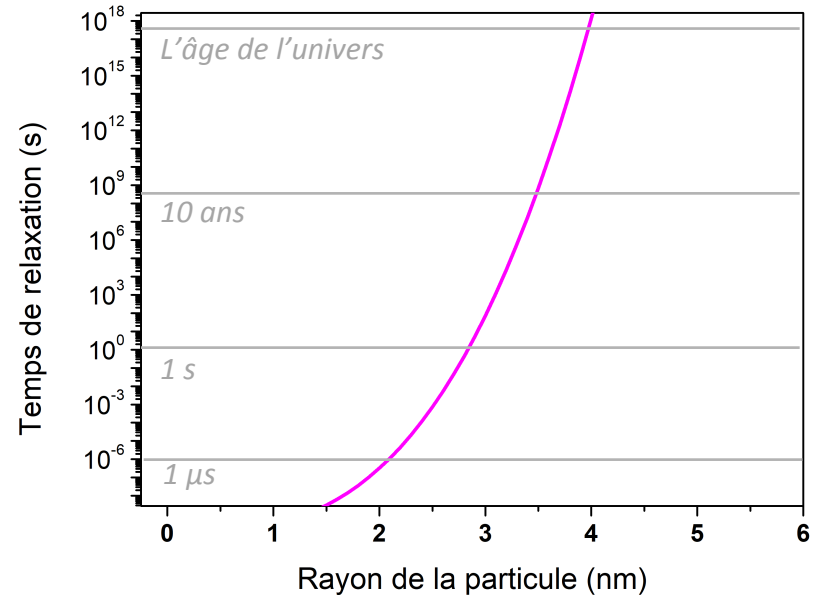
Agitation thermique

$$E_{MC} = K_u V \sin^2 \theta$$



Quand $K_u V$ comparable à $k_B T$
 → Retournement activé thermiquement
 → τ comparable au temps de mesure
limite *superparamagnétique*

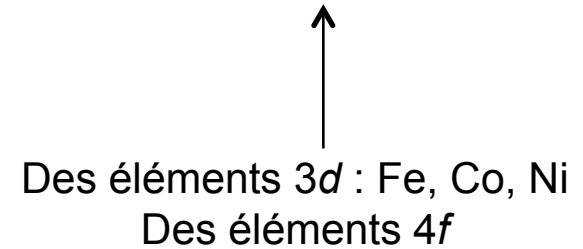
$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_u V}{k_B T}\right)$$



Un enjeu pour les applications :
 augmenter la stabilité thermique

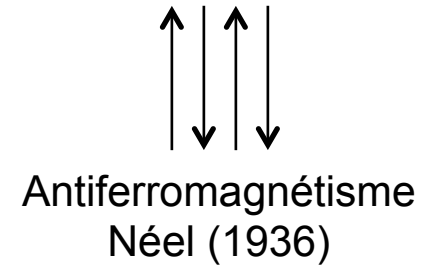
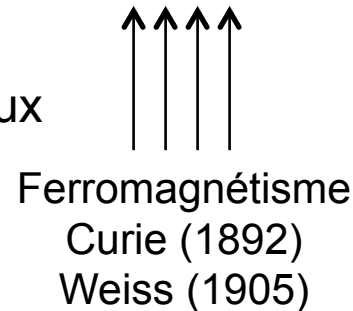
1. Moment magnétique atomique

Combinaison de tous les électrons
Peu d'éléments sont magnétiques



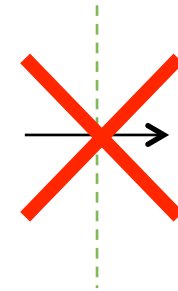
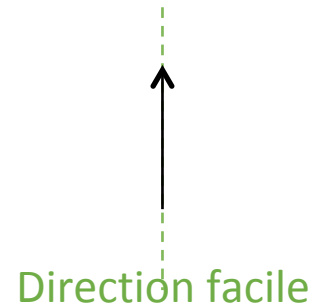
2. Ordre magnétique

Moments fortement couplés entre eux
« *champ moléculaire* »
Interaction d'échange
(forte, courte portée)



3. Anisotropie magnétique

Moments alignés selon une direction
Anisotropie magnetocristalline
Rôle du moment magnétique orbital

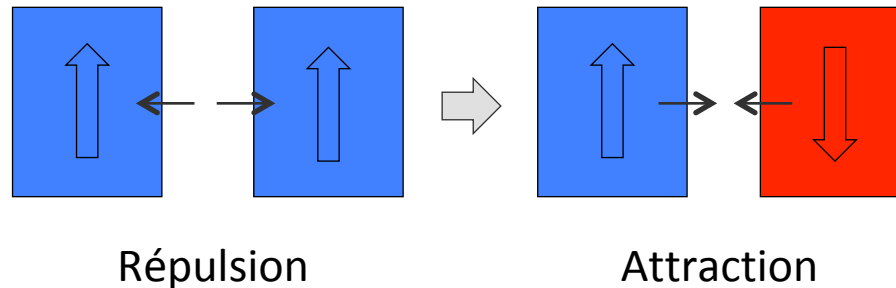


4. Energie magnétostatique

- **Interaction dipolaire entre deux aimants :**
L'énergie dipolaire entre deux moments magnétiques m_1 et m_2

$$E_{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left(\vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{m}_1 \cdot \vec{r})(\vec{m}_2 \cdot \vec{r}) \right)$$

Les pôles nord(/sud) se repoussent



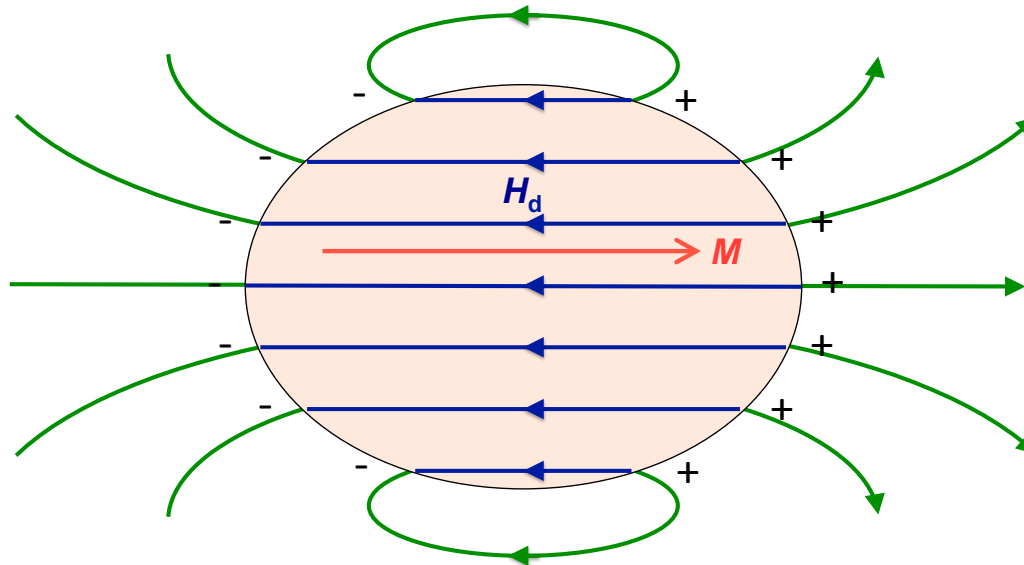
Interaction dipolaire (par rapport à l'interaction d'échange) : faible, longue distance

Un objet aimanté rayonne un champ magnétique à l'extérieur et dans son volume (champ démagnétisant H_d)

H_d s'oppose à M

- **Energie magnétostatique (dipolaire) associée à H_d**

$$\varepsilon_d = \frac{1}{2} \int \mu_0 H_d^2 d^3r$$



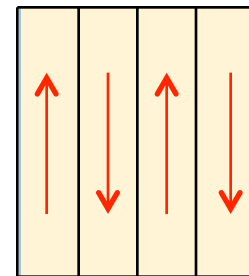
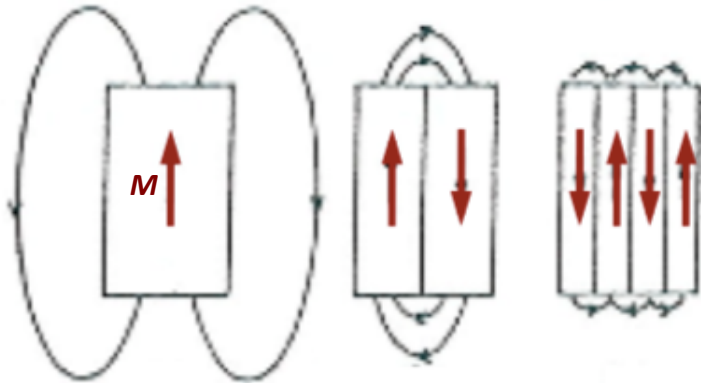
Un objet aimanté rayonne un champ magnétique à l'extérieur et dans son volume (champ démagnétisant H_d)

H_d s'oppose à M

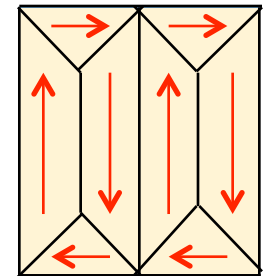
- **Energie magnétostatique (dipolaire) associée à H_d**

$$\varepsilon_d = \frac{1}{2} \int \mu_0 H_d^2 d^3r$$

Minimiser le champ dipolaire (démagnétisant) de objet aimanté **par l'alternance de région d'aimantation opposée**



Anisotropie uniaxiale



Anisotropie cubique

Explique l'aimantation nulle des matériaux ferromagnétiques (doux)

Formation de paroi de domaine → Coût en énergie (échange – anisotropie)

- Minimisation de l'énergie du système → *satisfaire le terme d'énergie dipolaire*

Coût en énergie d'échange

Coût en énergie d'anisotropie

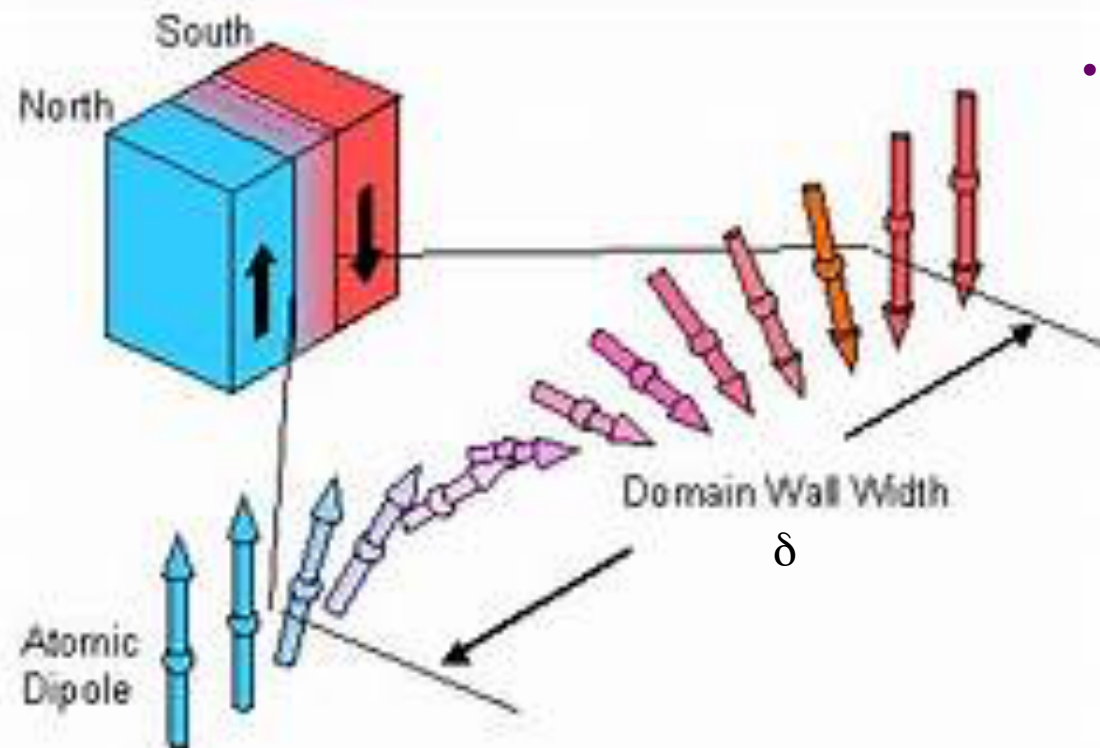
- Energie d'une paroi de domaine (densité surfacique) :

$$E_{DW} \propto \sqrt{AK}$$

- Largeur d'une paroi de Bloch :

$$\delta = \pi \sqrt{\frac{A}{K}}$$

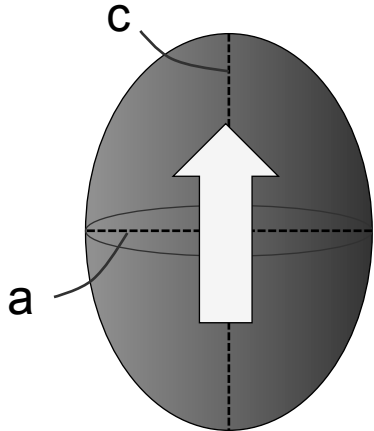
A caractérise la force de l'interaction d'échange (~ 10 pJ/m)



Substance	δ_w (nm)
Ni	125
NiFe	800
Nd ₂ Fe ₁₄ B	3.9
SmCo ₅	2.6

Une source d'anisotropie magnétique

Dans une ellipsoïde, le champ démagnétisant H_d est uniforme selon les axes principaux : $H_d = -NM$ avec $N_x + N_y + N_z = 1$



$$K_{sh} = \frac{1}{4} \mu_0 M_s^2 (1 - 3N)$$

N le facteur démagnétisant dans la direction facile
Exemple : $N = 0$, $\mu_0 M_s = 1 \text{ T} \rightarrow K_{sh} = 200 \text{ kJ/m}^3$

Forme	Direction d'aimantation	N
Longue aiguille	Parallèle axe long	0
	Perpendiculaire axe long	1/2
Sphère	Toute direction	1/3
Ellipsoïde de révolution	$N_c = (1 - 2N_a)$	

Substance	$\mu_0 M_s$ (T)	K_{sh} (kJ.m ⁻³)	K_{MC} (kJ.m ⁻³)
Fe _{0.65} Co _{0.35}	2.45	1200	18
Nd ₂ Fe ₁₄ B	1.61	520	4900
SmCo ₅	1.07	229	17200

Anisotropie relativement faible par rapport aux valeurs d'anisotropie magnéto-cristalline de certains alliages

1. Moment magnétique atomique

- La contribution des électrons dominant le moment magnétique atomique (deux contributions : **moment magnétique orbital et moment magnétique de spin**)
- Les interactions électrostatiques et le principe de Pauli régissent la construction du moment magnétique atomique

2. Ordre magnétique

- Les moments magnétiques atomiques voisins peuvent être fortement couplés par interaction d'échange

3. Anisotropie magnétique

- L'A.M. peut avoir différentes origines : la structure cristalline (environnement ionique), la forme (énergie magnétostatique), autre...

4. Energie magnétostatique

- Elle est liée à l'action du champ démagnétisant et conduit à la formation de domaines magnétiques

Lectures sur le sujet

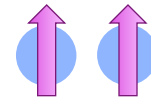
- Magnetism and Magnetic Materials, J. M. D. Coey
- Introduction to magnetic materials, Cullity

Quatre contributions à l'énergie magnétique d'un système

Interaction d'échange E_{ex}

Favorise une aimantation uniforme dans le matériau

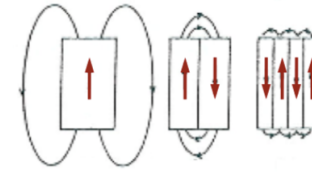
Très forte / à courte distance



Interaction dipolaire E_{dip}

Minimise la création de pôles magnétiques

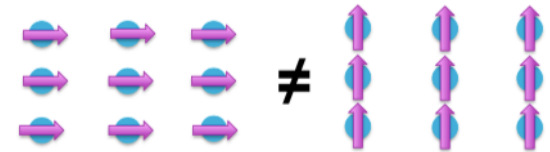
Faible / à longue distance



Anisotropie E_K

Favorise certaine direction pour l'aimantation

Origine multiple: cristalline, forme, interface,...

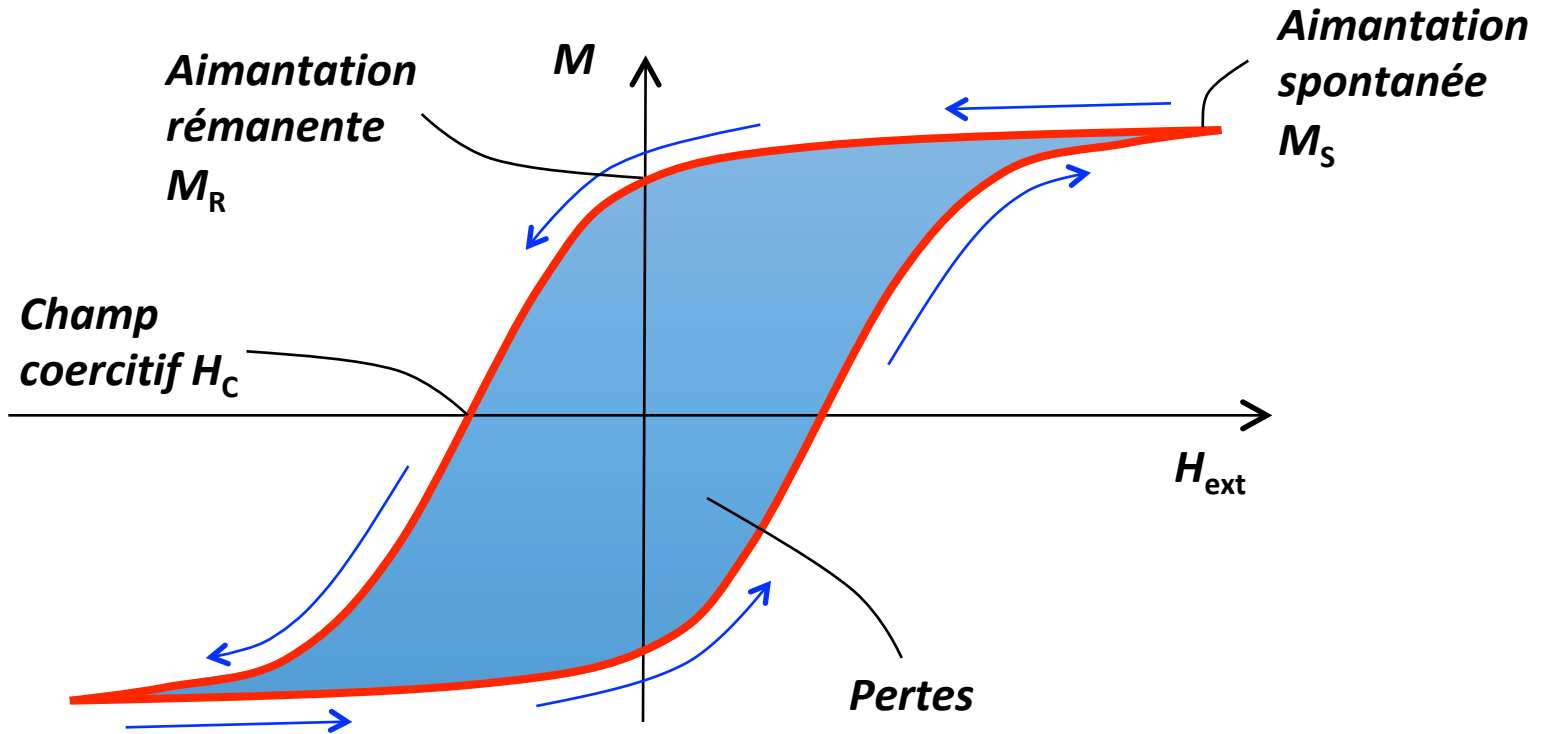


Energie Zeeman E_Z

Favorise l'orientation de l'aimantation selon la direction du champ

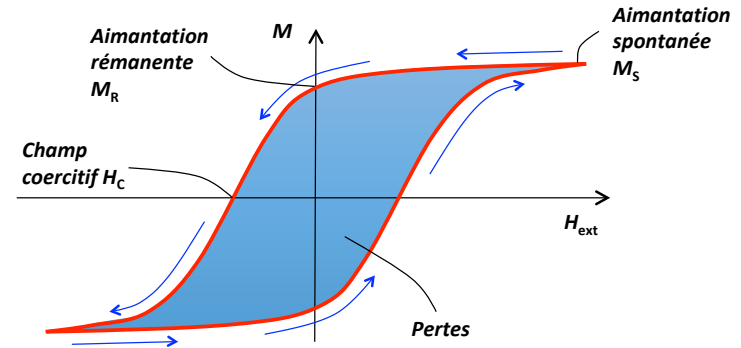
Pour un matériau ferromagnétique homogène, minimisation de l'énergie:

$$E = E_{ex} + E_{dip} + E_K + E_Z$$

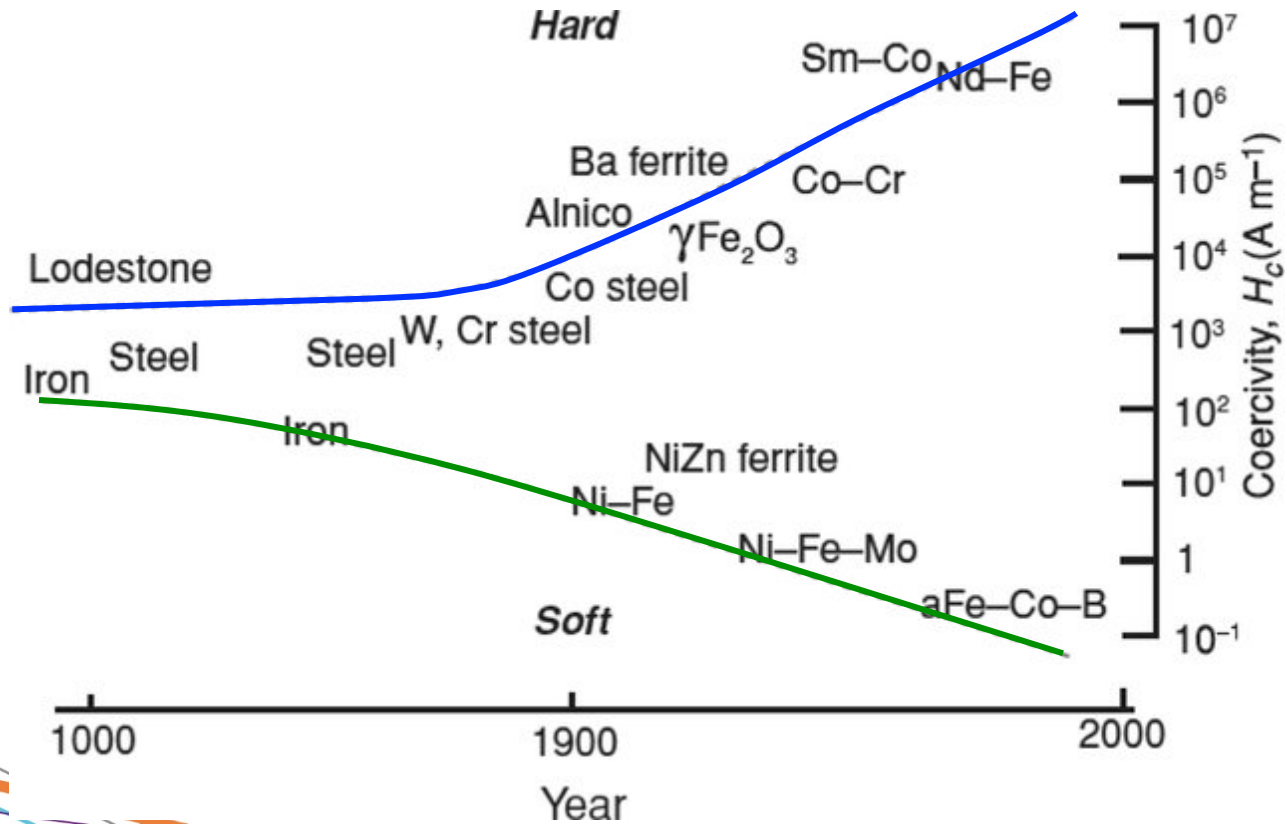


- Projection des moments magnétiques sur la direction du champ appliqué
- Paramètres: forme du cycle, M_R , H_C , ...

- Deux grandes familles de matériaux ferromagnétiques :
- « ferro dur » et ferro « doux »

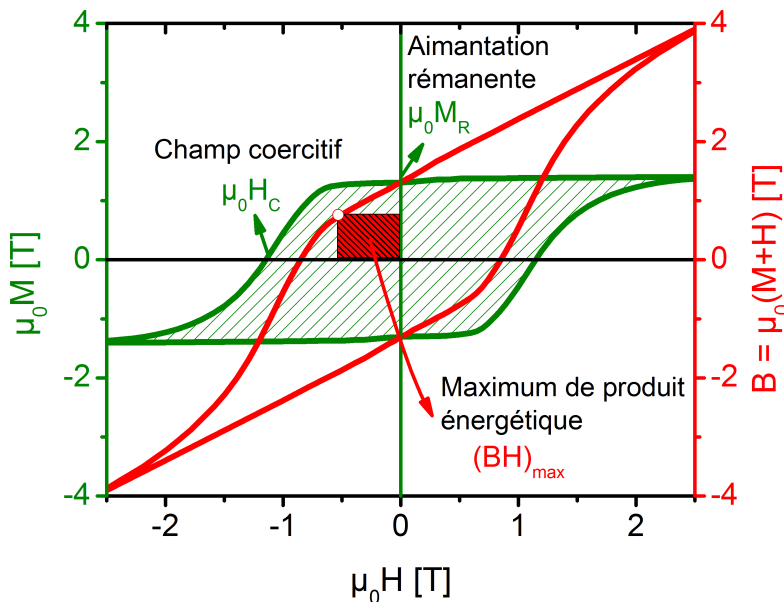


Avancées obtenues sur la valeur du champ coercitif au cours du temps





- Une demande grandissante pour des aimants plus « performants »
Record de performance aujourd'hui: aimants à base de NdFeB

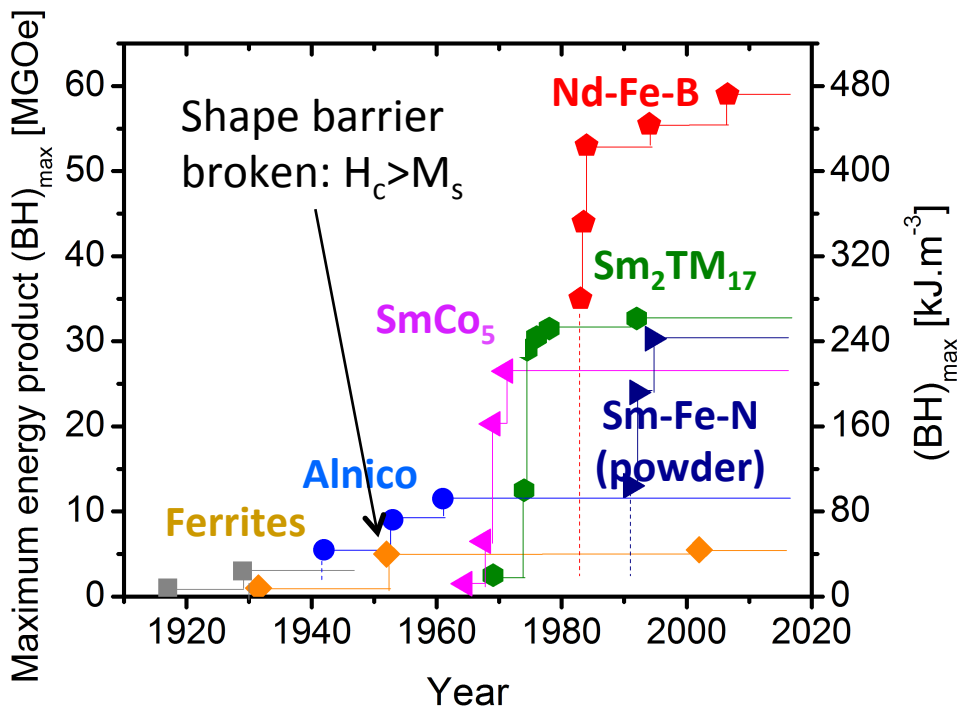


- Deux paramètres (extrinsèques) importants: M_R et H_C
Performance = produit énergétique max
« $(BH)_{max}$ »
Au delà d'un seuil de H_C , ne dépend que de M_S
Valeur maximale théorique (intrinsèque):

$$(BH)_{MAX} = \frac{1}{4} \mu_0 M_S^2$$



- L'évolution du $(BH)_{\max}$ des aimants permanents en un siècle



$N \rightarrow 0$



$N = 1/2$

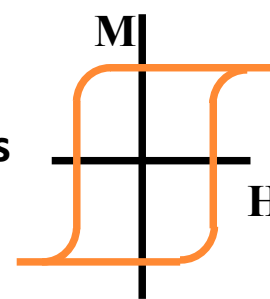


$\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$: $M_s = 1.95 \text{ MA/m}$. BCC $K_{1c} \sim 20 \text{ kJ/m}^3$. If $K_1 > 4.8 \text{ MJ/m}^3 \rightarrow (BH)_{\max} \sim 1200 \text{ kJ/m}^3$

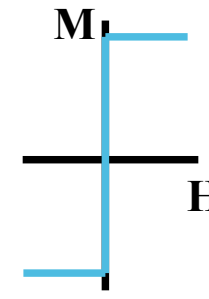


- **Principe : mélange de deux phases magnétiques**
(grande aimantation) + (grande anisotropie)

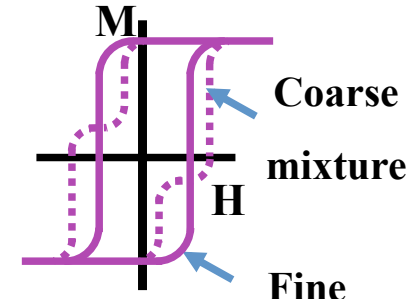
- **Condition principale : grains nanométriques**
Etude théorique : R. Skomski et JMD Coey 1993
Taille des grains « doux »: $D_s \leq 2\delta^h$ (10nm)



Hard Phase
High H_c

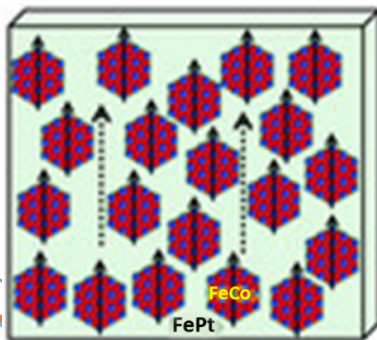


Soft Phase
High M_s



Hard + Soft

→ **Défi de fabrication !**



- **Projet ANR SHAMAN 2016-2020**

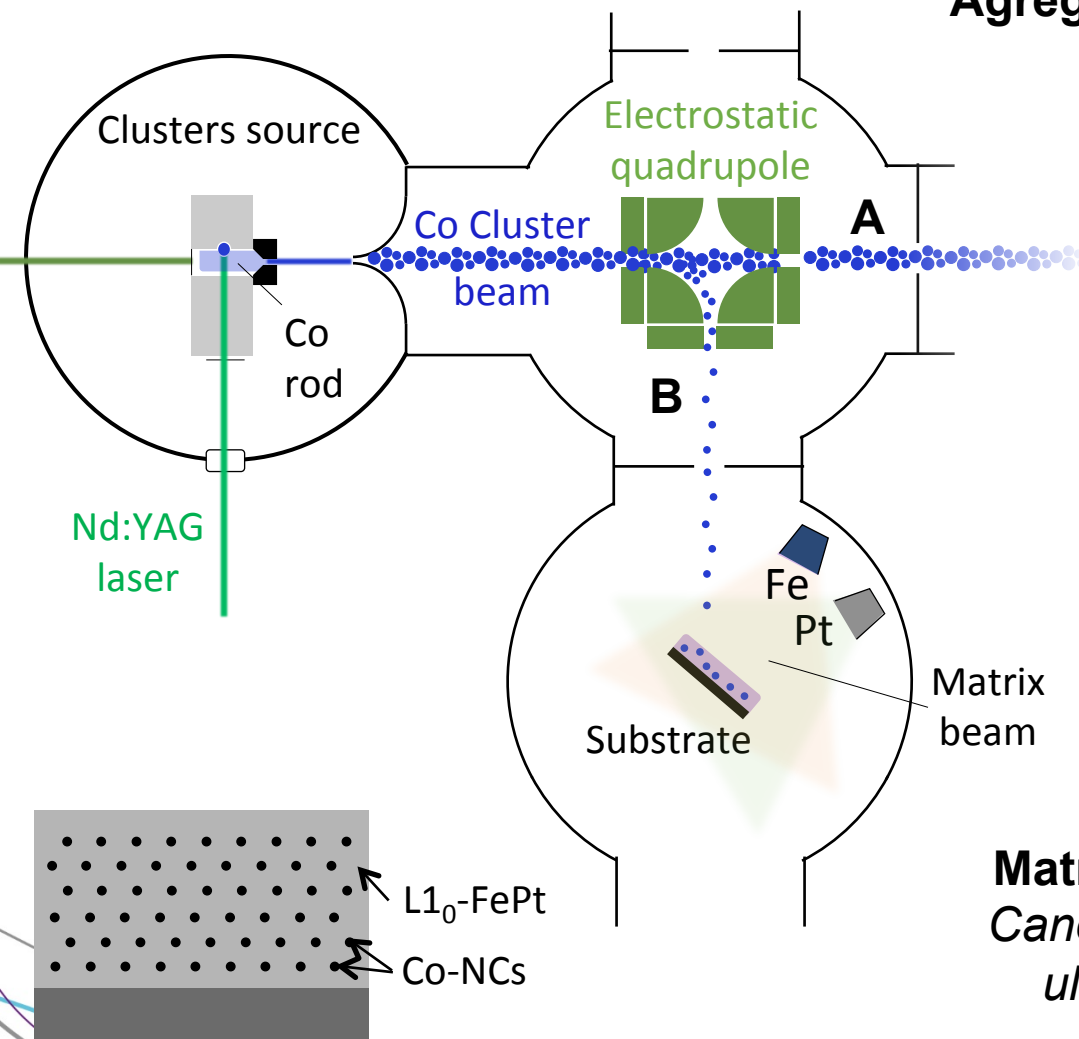
Inst. NEEL, ESRF (ID12), SPCTS, ILM (PLYRA)

Systemes modèles d'aimants nanocomposites

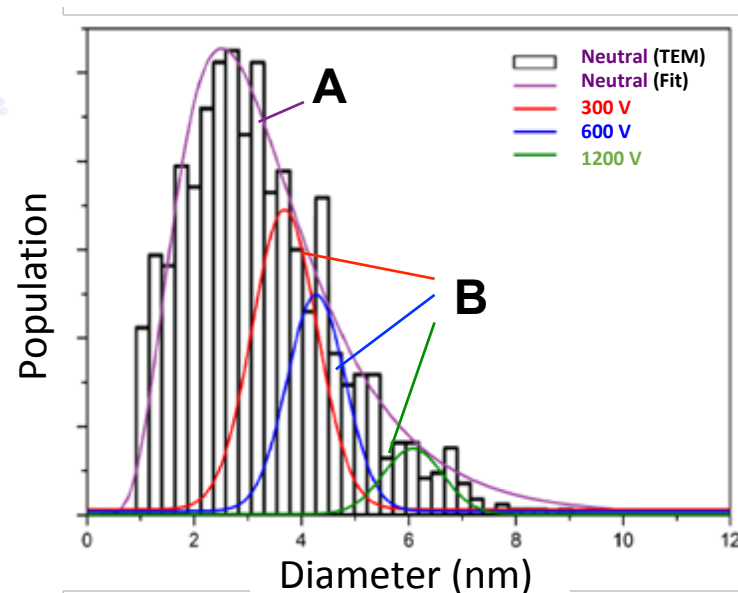
Microstructure contrôlée à l'échelle du nanomètre

Thèse à l'ILM: Charles Paléo, 2018-2021, ED PHAST

- Dépôt séquentiel d'agrégats nanométriques Co et couches minces FePt



Agrégats nanométriques sélectionnés en taille de 2 à 8 nm



Matrice préparée par dépôt atomique Canon à électron pour évaporation sous ultra-vide, 4 creusets, chauffage,...