

Méthodes expérimentales d'étude du magnétisme

Les méthodes expérimentales d'étude du magnétisme comprennent :

- **les méthodes classiques** : détermination de l'aimantation en fonction du champ et de la température. Constituent les premières méthodes et permirent l'établissement des grands faits expérimentaux du magnétisme. Permettent de déterminer uniquement le comportement macroscopique de la matière sous l'influence du champ magnétique. C'est alors à la théorie de fournir la relation entre les effets observés et la structure magnétique ou les mécanismes d'aimantation à l'échelle atomique.

- **les méthodes nouvelles** : diffraction des neutrons, résonance magnétique et effet Mössbauer. Elles permettent d'explorer directement la structure atomique et donc les mécanismes d'aimantation associés.

Les domaines de température et de champ magnétique dans lesquels on peut étudier les matériaux se sont beaucoup étendus dans les dernières décennies. Des conditions de travail que l'on pouvait considérer comme exceptionnelles il y a vingt ans sont maintenant à la portée de tout laboratoire qui désire faire l'effort technique et financier nécessaire.

Nous allons examiner quelques méthodes classiques et faire un survol des méthodes modernes. Nous reviendrons plus en détail à la diffraction des neutrons dans la seconde moitié de ce cours

I – LES METHODES CLASSIQUES

La grandeur qu'il faut déterminer est toujours une aimantation mais les méthodes de mesures utilisées peuvent être différentes suivant qu'il s'agit d'une faible aimantation (paramagnétisme) ou d'une forte aimantation (ferro ou ferrimagnétisme).

Deux principes de base :

- soit mesurer les actions mécaniques exercées sur un corps aimanté ; Ce sont les méthodes statiques.
- soit mesurer la force électromotrice d'induction produite par la variation du flux d'induction à travers un circuit entourant l'échantillon, lorsque l'aimantation de celui-ci varie. Ce sont les méthodes dynamiques.

1- Méthodes statiques

Ce sont les méthodes traditionnellement utilisées pour la mesure des susceptibilités para

Dans un champ H , un corps dont le moment magnétique est m possède une énergie :

$$W = - \int_0^m H dm$$

dans le cas d'un paramagnétique de volume V , dont le tenseur de susceptibilité est $[\chi]$:

$$W = - V H \cdot [\chi] H$$

dans le cas d'une poudre, le tenseur $[\chi]$ est diagonal, m est donc parallèle à H , et l'échantillon est soumis à une force F parallèle au gradient de H^2 :

$$W = -V\chi H^2$$

$$F = -\nabla W = V\chi \nabla H^2$$

$$F = m \chi H \frac{dH}{dz}$$

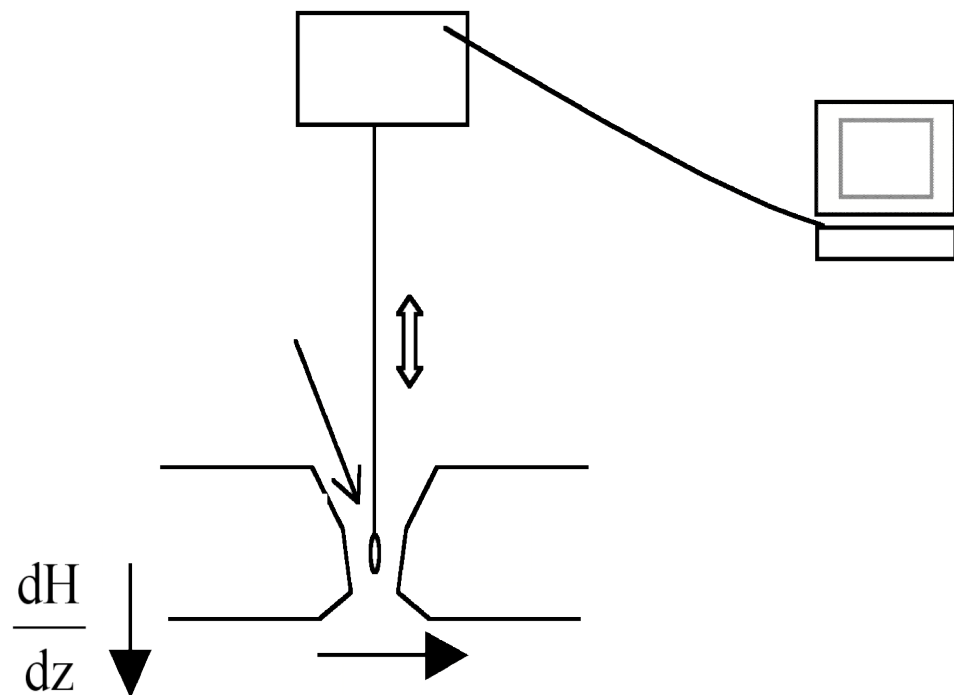
Tous les dispositifs expérimentaux sont analogues dans leur principe : un champ inhomogène est créé par un électroaimant dont les pièces polaires sont dissymétriques. Le profil des pièces polaires doit être étudié de façon que le gradient de H soit le plus grand possible afin d'augmenter la sensibilité et constant dans un volume le plus étendu possible, afin de minimiser l'erreur provenant d'un positionnement défectueux de l'échantillon.

Les différents dispositifs (balance de Faraday, magnétosusceptomètre à torsion) ne diffèrent que par le système permettant de mesurer la force F

a) La balance de Faraday

Principe : mesure de la force F via la mesure de la variation de poids d'un volume de matériau étudié.

PPB^{Echantillon}H



Sensibilité : $\approx 10^{-5}$ uem/mol

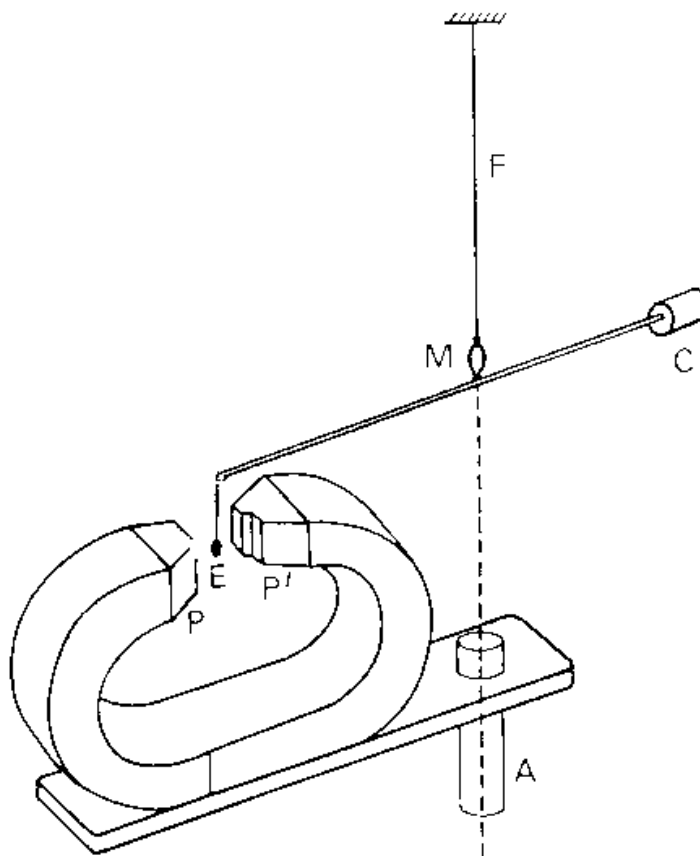
Pb : poussé d'Archimède

Si bien réglée, adaptée aux mesures classiques, de routine

b) La balance de Curie

C'est une balance de torsion.

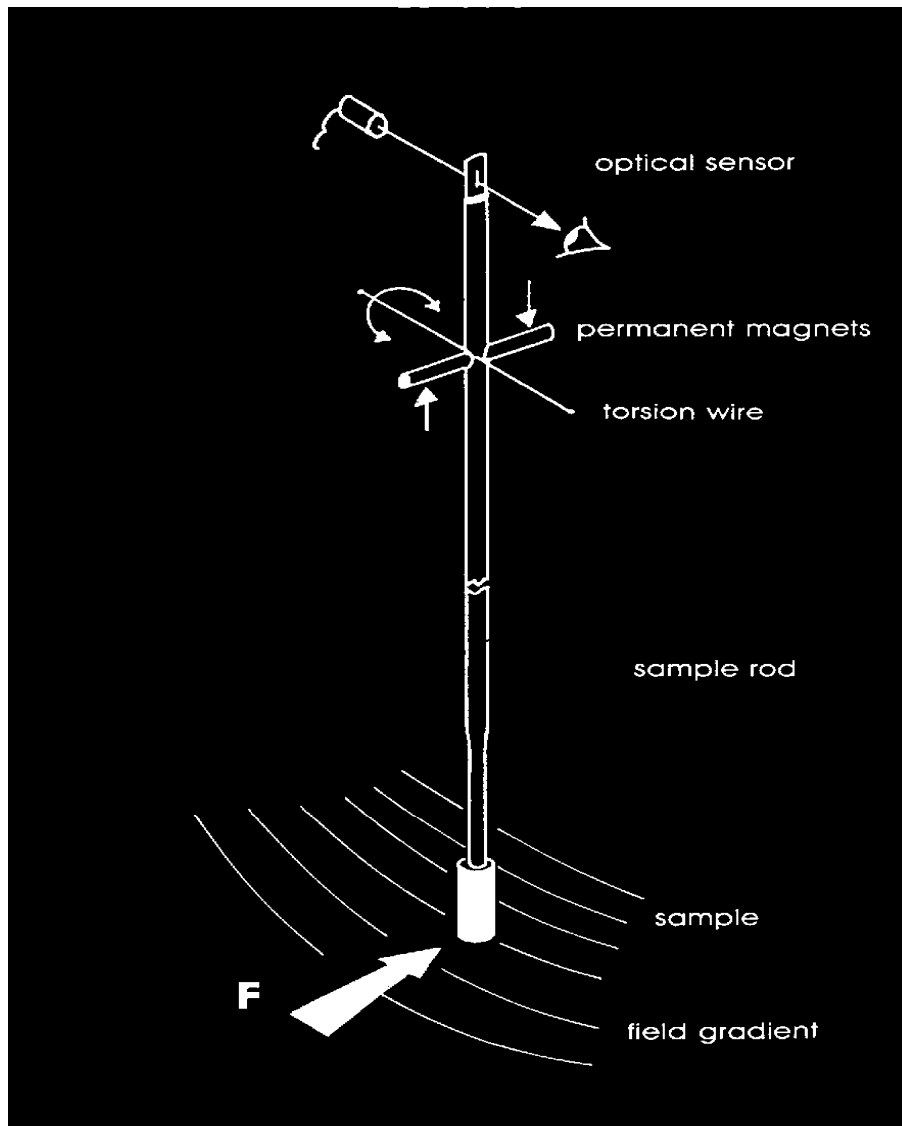
Version primitive : le couple est compensé par un fil de torsion (F). On déplace l'électroaimant en le faisant tourner autour d'un axe (A) qui coïncide avec le fil de torsion et on mesure la force (rotation du miroir M) en fonction du déplacement de l'aimant.



$F_{\max}$ quand l'échantillon est dans le gradient Max

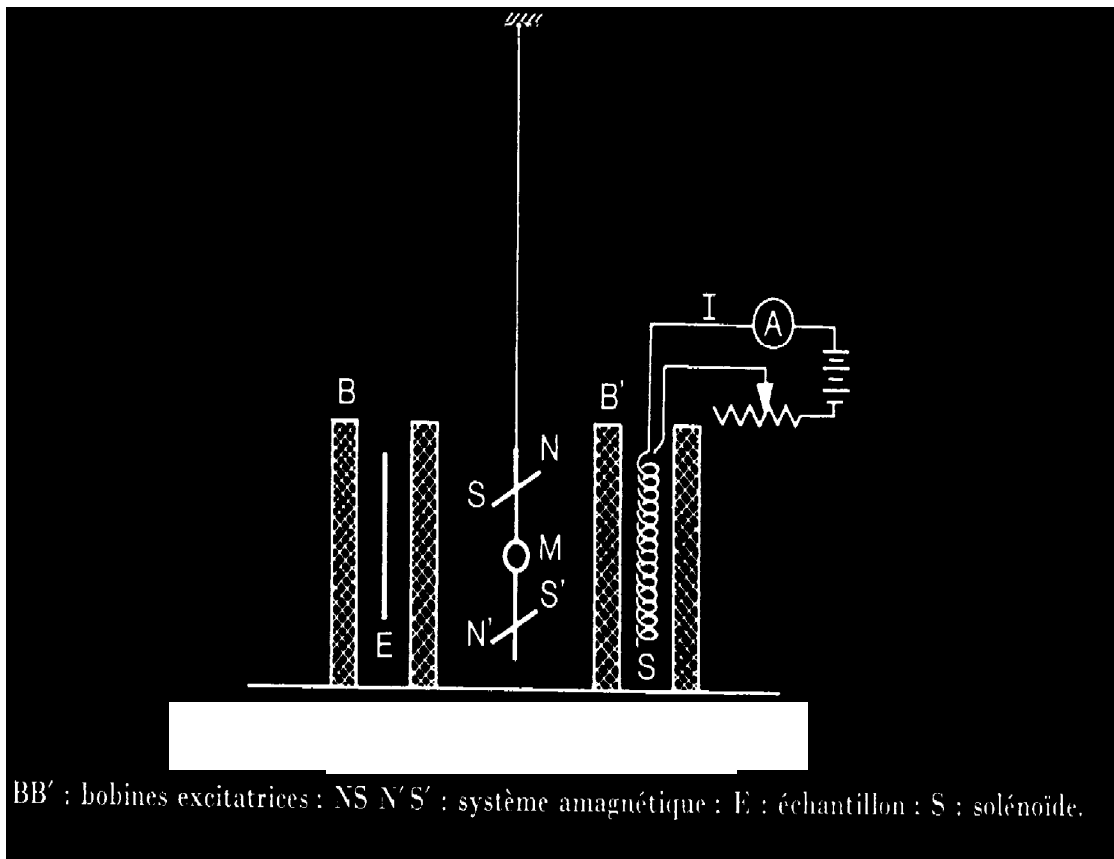
Version moderne :

Le couple produit par l'action du champ sur l'échantillon est compensé par la force répulsive s'exerçant entre deux bobines ou une bobine et un couple d'aimants. La balance est alors fixe, sa position étant contrôlée par un dispositif électronique qui provoque un courant dans la ou les bobines de façon à rétablir l'équilibre.



2- Les magnétomètres

Bien que, d'après leur principe, les magnétomètres soient des instruments de mesure statiques, on les classe à part car on ne mesure plus l'action mécanique subit par l'échantillon mais on détermine l'aimantation d'un barreau allongé (forme de l'échantillon) à partir du champ qu'il crée et on compare ce champ à celui produit par un solénoïde (c'est une méthode dite de zéro).



3- Les méthodes dynamiques

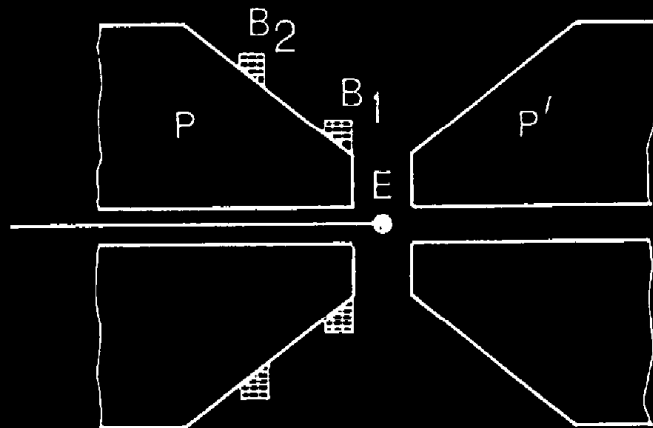
Ces méthodes sont essentiellement des méthodes balistiques, un fluxmètre mesurant la variation de flux dans un circuit, soit lorsqu'on déplace l'échantillon aimanté par rapport à ce circuit, soit lorsqu'on fait varier l'aimantation de cet échantillon.

On ne parlera ici que de la méthode dite d'arrachement mais il existe d'autres montages imaginés par les physiciens pour mesurer en particulier les cycles d'hystérésis sur les matériaux ferro ou ferrimagnétiques.

- La méthode d'arrachement

L'échantillon E de forme sphérique ou ellipsoïdale est placé dans l'entrefer d'un électroaimant où règne un champ H. Il est brusquement retiré de l'entrefer et on mesure la variation d'induction dans une bobine fixe placée dans l'entrefer.

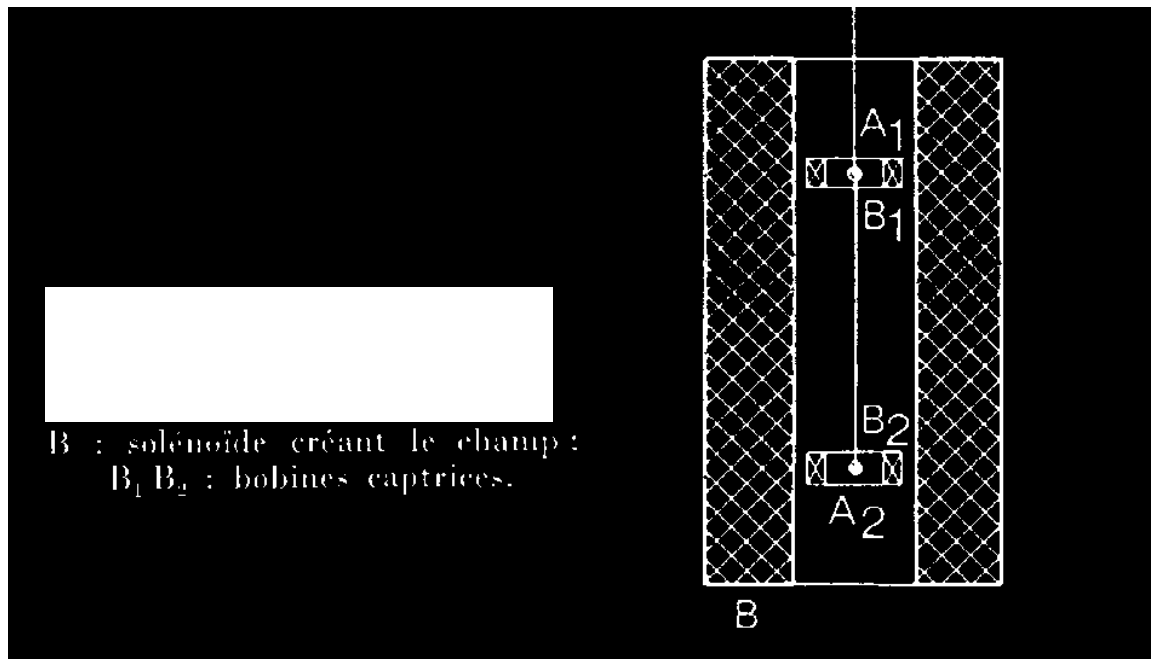
Méthode d'arrachement



E : échantillon ; PP' : pôles de l'électroaimant ;
B₁ : bobine caprice ; B₂ : bobine compensatrice.

En réalité, la bobine fixe est remplacée par deux bobines montées en opposition. Ces bobines sont calculées de sorte qu'une variation de champ de l'électroaimant ne produira aucune déviation du galvanomètre.

On peut aussi créer un champ magnétique par un solénoïde. Celui-ci est alors homogène dans une étendue spatiale plus grande et on peut laisser l'échantillon dans un champ constant en le déplaçant entre deux bobines B1 et B2.



La sensibilité des balistiques est aujourd'hui suffisante pour que la méthode d'arrachement soit utilisable à la mesure de la susceptibilité paramagnétique, alors que c'était traditionnellement la méthode de mesure des aimantations spontanées.

Ce cours ne traite pas de la création des champs magnétiques. Il existe trois sortes de bobine :

- Les bobines statiques (60 kOe), les bobines pulsées (500 kOe) et les bobines supra (150 kOe)

Montages permettant d'effectuer des mesures en température

Les Fours

- Nécessité d'un double enroulement, d'un espace suffisant pour l'échantillon et d'une plage isotherme suffisante.

Les cryostats (Hélium)

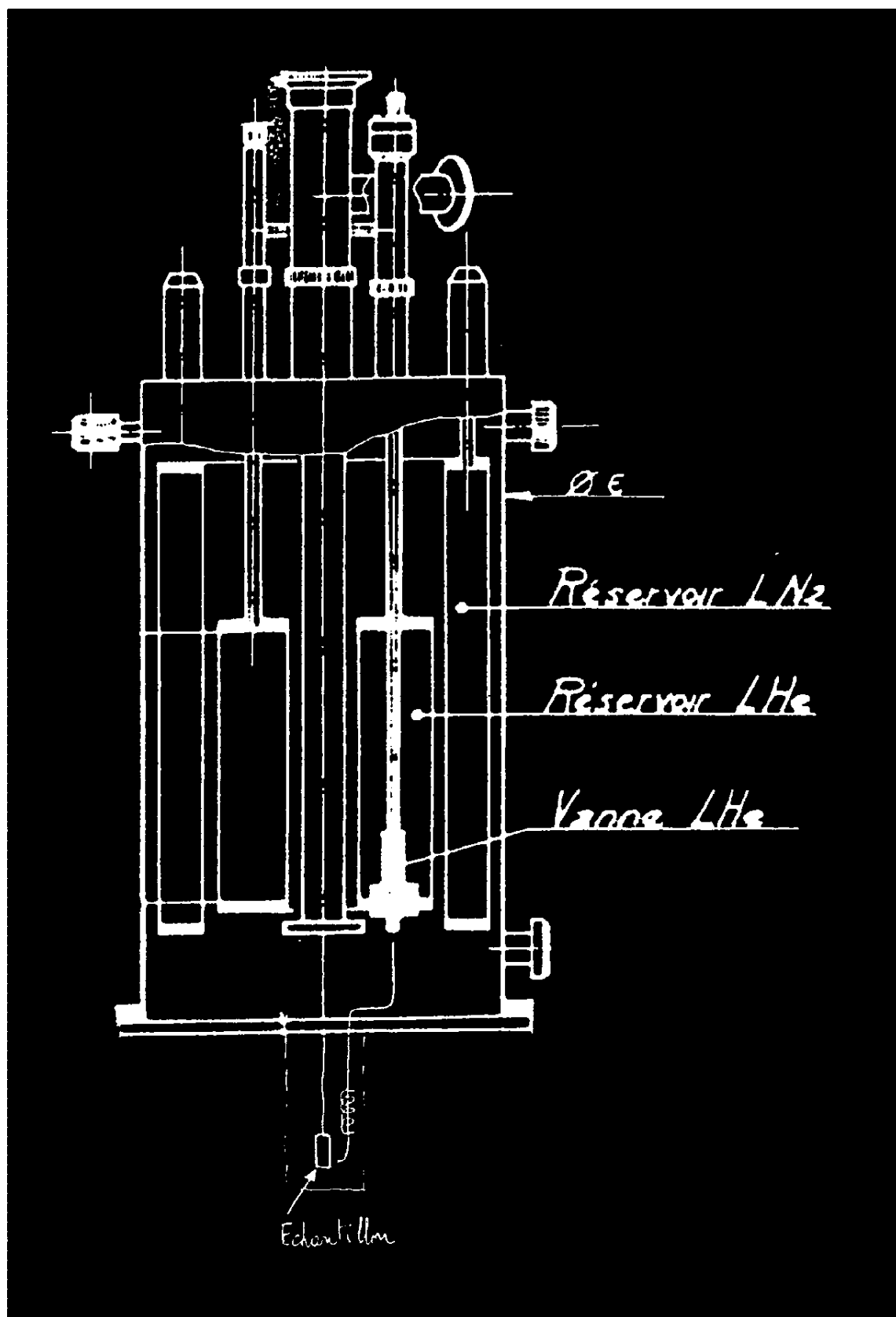
- Deux sortes :

- Cryostat à circulation d'hélium

Bien adapté aux mesures magnétiques classiques – mise en température rapide – aujourd'hui régulation facilitée par les progrès de l'électronique

- Cryostat à bain d'Hélium

Permet une stabilité thermique (isotherme) longue (de plusieurs heures à plusieurs jours). Nécessite une préparation plus longue



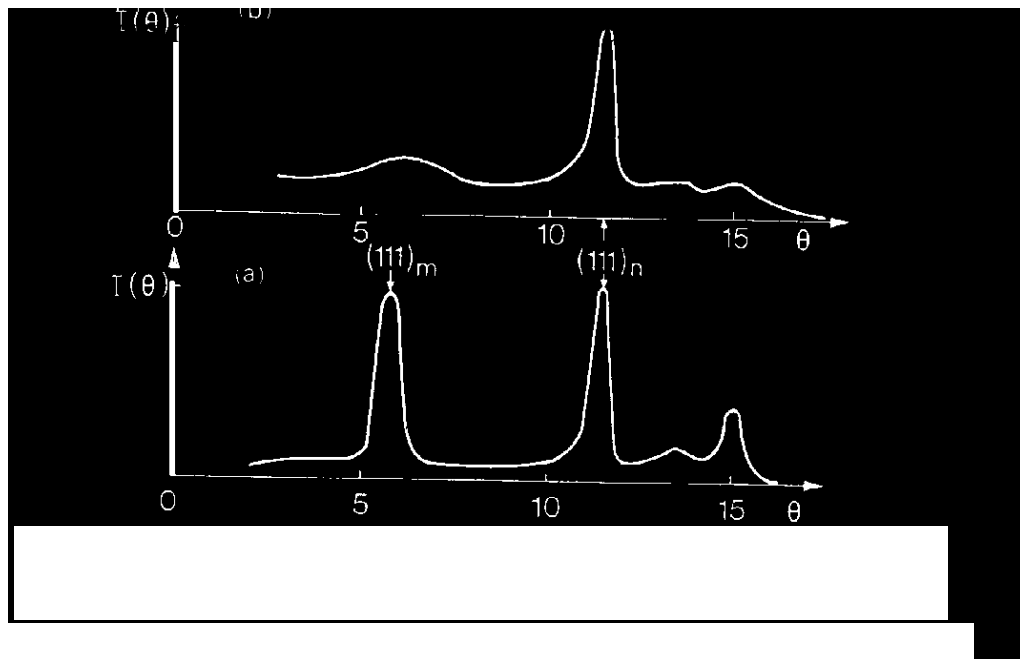
II – LES METHODES MODERNES

1- La diffraction des neutrons

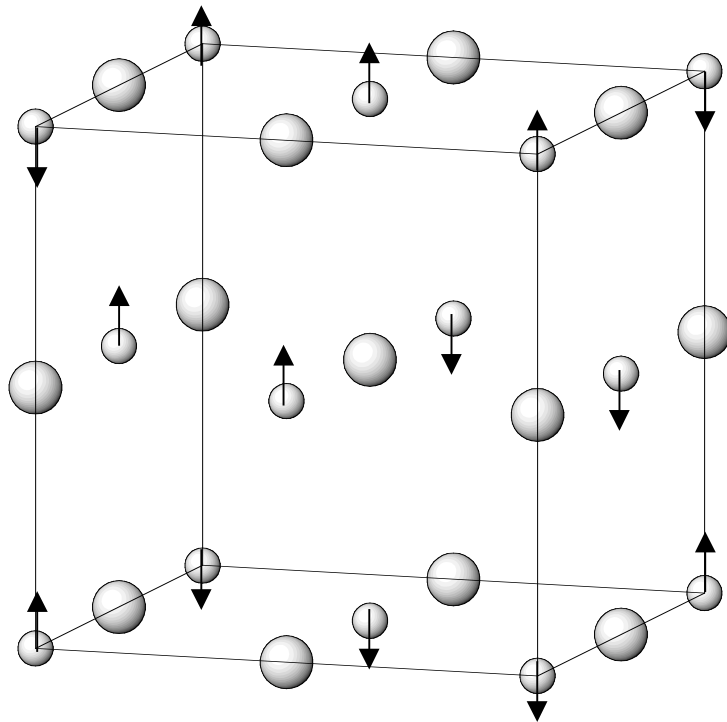
L'existence de structures antiferromagnétiques a pu être découverte par Néel et Landau par une analyse de la théorie du champ moléculaire. Le fait qu'on retrouvait ainsi les propriétés magnétiques de ce qu'on appelait jusqu'alors les 'paramagnétiques constants' prouvait la justesse de leurs vues.

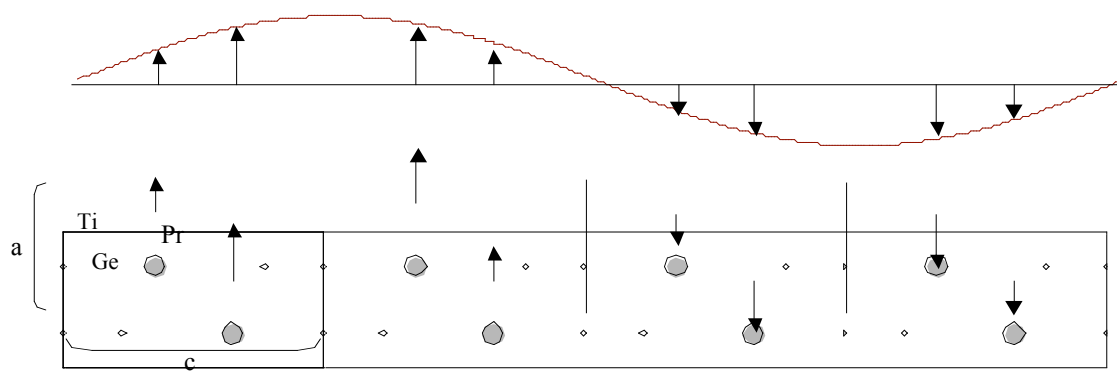
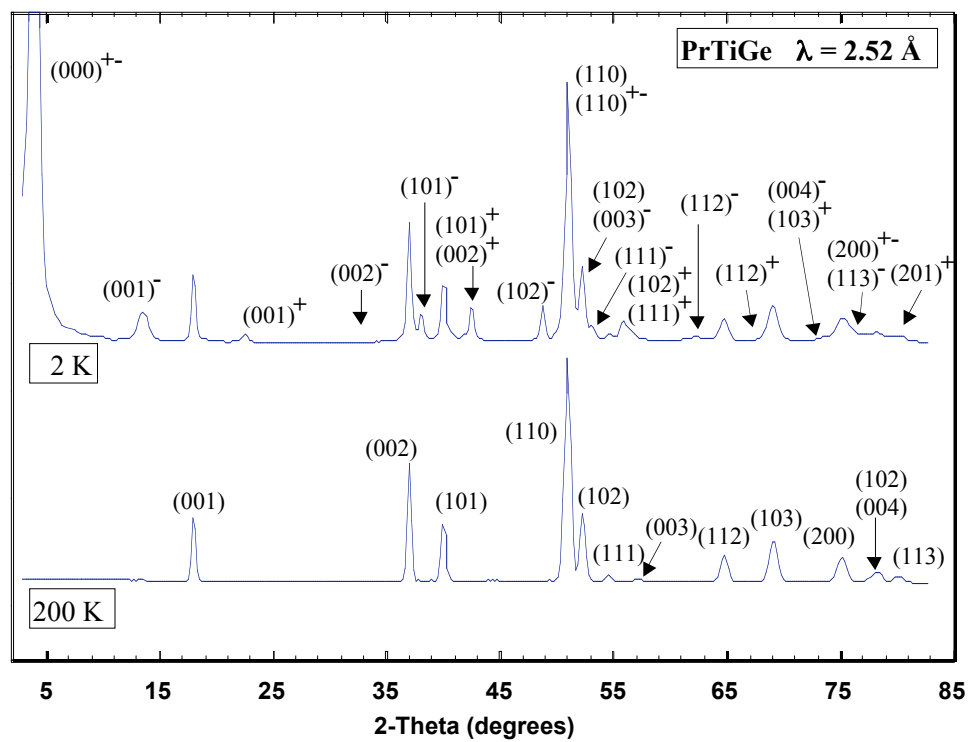
De même, les théories atomiques avaient permis de conclure à l'existence dans les cristaux de structures atomiques triplement périodiques mais ce fait ne fut établi de façon irréfutable que par la détermination de structure cristalline par diffraction des RX. De même, ce fut l'expérience de diffraction des neutrons faites par Shull et Wollan en 1951 sur l'oxyde de manganèse qui permit de vérifier l'existence de l'ordre antiferromagnétique (décomposition en deux sous réseaux)

Exemples



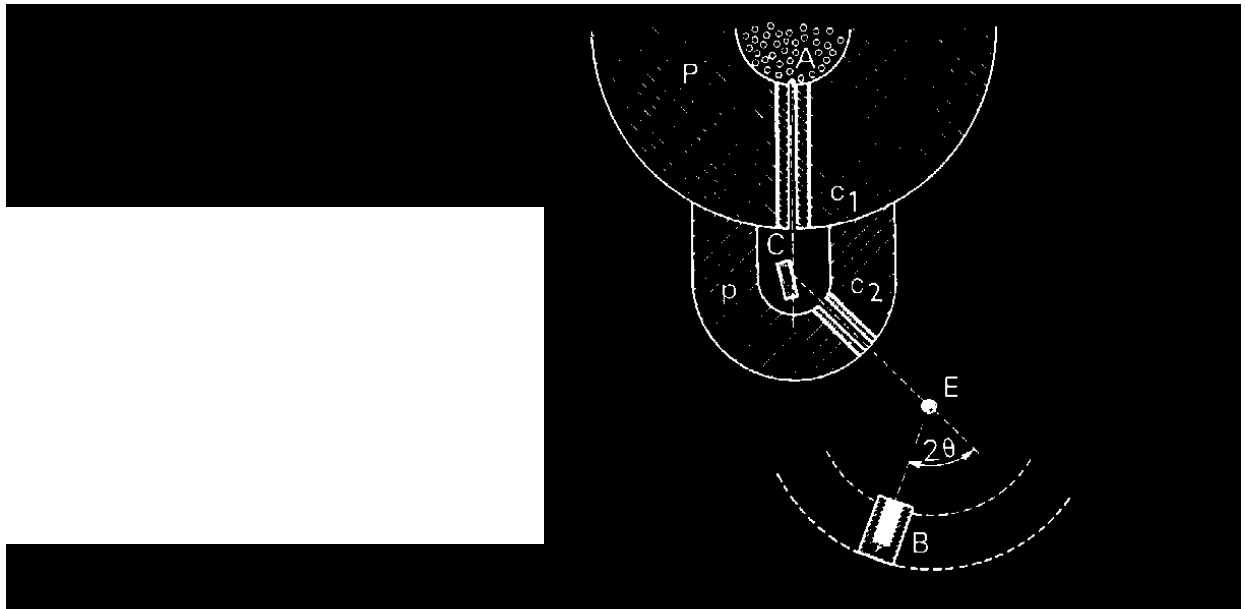
Structure magnétique de MnO pour $T < T_N$





Principes généraux

Un spectromètre à neutrons est l'analogue, aux dimensions près, d'un spectromètre à rayons X. Un faisceau parallèle de neutrons (produits dans le réacteur nucléaire) sort d'un collimateur et tombe sur un monocristal servant de monochromateur. C'est ce faisceau monochromatique ($0.5 < \lambda < 30 \text{ \AA}$) qui est diffracté par l'échantillon à étudier. Au moyen d'un compteur, on enregistre l'intensité diffractée par cet échantillon (quelques cm^3 de matière nécessaire).



Les neutrons sont diffusés par les noyaux atomiques. Ils sont également diffusés par les moments magnétiques atomiques.

Dans une direction de vecteur unitaire u , le nombre $I(u)$ de neutrons de longueur d'onde λ diffractés par seconde par un cristal de volume V est :

$$I(u) = \Phi_0 |F(K)|^2$$

où Φ_0 est le flux incident de neutrons, leur direction de propagation étant défini par le vecteur u_0 . K est le vecteur de diffusion :

$$K = 2\pi/\lambda (u - u_0)$$

$F(K)$ est le facteur de structure du cristal :

$$F(K) = \sum F_j(K) \exp(iK \cdot R_j)$$

La sommation doit être étendue à tous les atomes du cristal, repérés par les vecteurs R_j .

$F_j(K)$ est la somme d'une contribution nucléaire et d'une contribution magnétique. Cette dernière, qui provient de l'interaction entre le moment magnétique du neutron et le moment magnétique atomique, dépend du spin σ du neutron.

$$F(K) = a_j^c + 2 F_j^{(m)} \cdot \sigma$$

NB : L'interaction nucléaire dépend également du spin du neutron, et on doit écrire en réalité l'amplitude de diffusion nucléaire sous la forme :

$$a_j = a_j^c + b_j I_j \cdot \sigma$$

où I_j est le spin nucléaire. On ne considère habituellement que la partie cohérente a_j^c car le second terme ne traduit qu'une diffusion incohérente dont l'intensité est indépendante de la direction de K .

En raison de la petite taille du noyau, la diffusion nucléaire est isotrope et donc a_j^c est indépendant de K . La diffusion magnétique est au contraire pointée vers l'avant, comme la diffusion de RX, ce que traduit un facteur de forme $f_j(K)$, qui est la transformé de Fourier

de la répartition spatiale des électrons responsables du moment magnétique de l'atome j .

$$\mu_j = g_j \beta S_j$$

Le calcul montre :

$$F_j^{(m)}(K) = \gamma_N r_0 f_j(K) S_j^\perp$$

où γ_N est le rapport gyromagnétique du neutron(=-1.89), r_0 le rayon classique de l'électron et $S_j^\perp$ la composante de S_j perpendiculaire au vecteur de diffusion K .

Lorsque le faisceau de neutrons n'est pas polarisé, il n'y a pas interférence entre la diffusion nucléaire et magnétique. Ainsi, l'intensité de chaque 'raie' est la somme d'une contribution nucléaire et d'une contribution magnétique.

Diffusion paramagnétique

Dans un matériau paramagnétique, il y a incohérence entre les directions des moments magnétiques. Il n'y a donc pas d'interférence, et l'intensité diffusée par tout le cristal est la somme des intensités diffusées par les différents atomes. C'est une diffusion incohérente ; la section efficace d'un cristal est alors la somme des sections efficaces des différents atomes :

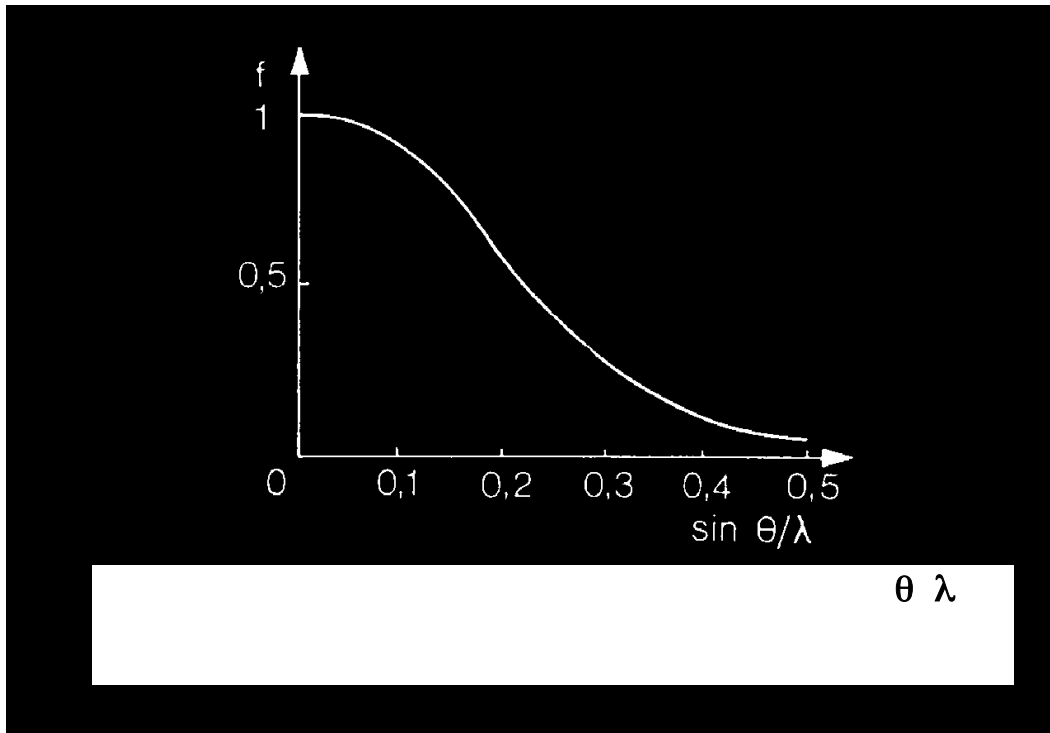
$$\sigma_{\text{cristal}}^{(p)} = \sum \sigma_i^{(p)} = N\sigma^{(p)}$$

où N est le nombre d'atomes paramagnétiques du cristal et $\sigma^{(p)}$ la section efficace paramagnétique :

$$\sigma^{(p)} = \frac{2}{3} (\gamma_N r_0)^2 S(S+1)f(K)$$

Alors que la diffusion incohérente nucléaire est indépendante du vecteur de diffusion, la diffusion paramagnétique est pointée vers l'avant comme le

montre l'évolution du facteur de forme de l'ion Mn^{2+} en fonction de $\sin\theta/\lambda$.



Lorsque, dans le domaine paramagnétique, les interactions entre moments ne sont plus négligeables, il apparaît un ordre à courte distance qui se traduit par une modulation de la diffusion paramagnétique ; le diffractogramme comporte alors des ‘bosses’ magnétiques.