



HAL
open science

Le phénomène de superparamagnétisme

J.L. Dormann

► **To cite this version:**

J.L. Dormann. Le phénomène de superparamagnétisme. Revue de Physique Appliquée, Société française de physique / EDP, 1981, 16 (6), pp.275-301. 10.1051/rphysap:01981001606027500 . jpa-00244920

HAL Id: jpa-00244920

<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00244920>

Submitted on 1 Jan 1981

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

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

Classification
Physics Abstracts
75.60J

Le phénomène de superparamagnétisme (*)

J. L. Dormann

Laboratoire de Magnétisme, C.N.R.S., 1, place Aristide-Briand, 92190 Meudon Bellevue, France

(Reçu le 28 novembre 1980, révisé le 4 mars 1981, accepté le 10 mars 1981)

Résumé. — Une revue sur le magnétisme des très petites particules, le superparamagnétisme, est effectuée. Dans l'introduction, un bref historique des mesures mettant en évidence le phénomène et une rapide revue des domaines où son étude peut apporter des renseignements importants sont faits. La première partie est consacrée à la théorie du phénomène. Il est examiné en détail les modèles de Néel et de Brown et comparé les valeurs asymptotiques du temps de relaxation aux valeurs numériques calculées par Aharoni. Des développements particuliers sont consacrés aux énergies d'anisotropie et leurs effets sur les énergies de barrières et les temps de relaxation, aux particules de plus grand diamètre où le mode de rotation des spins devient complexe et aux particules antiferromagnétiques. La deuxième partie de cette revue porte sur les mesures expérimentales. Après un exposé des problèmes concernant l'ensemble des mesures, telles les notions de temps de mesure et de température de blocage, tels les effets d'une répartition des volumes des particules..., il est examiné en détail, aussi bien du point de vue théorique qu'expérimental, les conséquences du phénomène du superparamagnétisme sur l'aimantation, l'aimantation rémanente, le cycle d'hystérésis, la susceptibilité en continu et en alternatif, la magnétorésistance, sur les mesures de spectroscopie Mössbauer et de résonance ferromagnétique.

Abstract. — Superparamagnetism phenomenon are reviewed. A short historical account of the first significant measurements and a short review of the topics where the study of the superparamagnetism bring pertinent results are done in the introduction. The theory of the phenomenon is studied in the first part. The Néel's model and the Brown's model are discussed in detail. The asymptotic values of the relaxation time are compared with the numerical solutions of Aharoni. Several chapters discuss the anisotropy energies and their effects on the barrier energy, the rotation mode of the spin particles and the antiferromagnetic particles. The different measurements are studied in the second part. At once, problems of general interest are analysed, i.e. : the measuring time, the blocking temperature, the effects of a diameter distribution... Afterwards the different measurements are reviewed from both theoretical and experimental points of view : magnetization, remanent magnetization, hysteresis loop, susceptibility, a.c. susceptibility, magnetoresistance, Mössbauer effect and FRM. Some examples are given.

1. **Introduction.** — En 1949, Néel [1, 2] montrait que les très petites particules magnétiques pouvaient présenter un état magnétique particulier. Celui-ci, appelé plus tard *superparamagnétisme* [3], peut se décrire de façon simple. Soit une particule magnétique très petite (par exemple, dans le cas du fer, inférieure à 150 Å de diamètre). Du fait des interactions d'échanges, les spins s'orientent dans une direction, et suivant le nombre de sous-réseaux et le signe de ces interactions, il y a un état ferromagnétique, ferrimagnétique ou antiferromagnétique. Si le milieu est anisotrope du point de vue de l'énergie magnétocristalline, tous les spins s'orientent suivant une des directions de facile

aimantation, la particule étant monodomaine à cette dimension [4]. Pour passer d'une des directions de facile aimantation à l'autre, une énergie, appelée énergie de barrière E_B , doit être fournie. Compte tenu de la taille des particules, E_B est très faible et peut être d'un ordre de grandeur comparable à l'énergie thermique kT . Dans ce cas, la probabilité de passage des spins d'une direction de facile aimantation à l'autre n'est plus nulle, en d'autres termes, le système de spins va relaxer avec une certaine période τ entre les directions de facile aimantation. La conséquence sur les mesures des phénomènes magnétiques va dépendre du temps de mesure τ_m . Si $\tau_m \ll \tau$, la relaxation n'est pas perçue et l'état magnétique est celui du corps massif. Par contre si $\tau_m \gg \tau$, les propriétés magnétiques mesurées résultent d'une moyenne dans le temps

(*) Conférence présentée à la réunion 1979 du Groupe Français de Spectrométrie Mössbauer [108].

du mouvement des spins. Ceux-ci relaxent entre les directions de facile aimantation, l'état constaté est apparemment désordonné, analogue donc au paramagnétisme. Mais par rapport à ce dernier état, le temps de relaxation est nettement plus grand, le mouvement des spins est synchrone et a lieu entre les différentes directions de facile aimantation.

Les propriétés magnétiques des très petites particules ont fait l'objet de nombreux travaux. Parmi les premières mesures significatives, citons les mesures de l'aimantation thermo-rémanente [5, 6], du champ coercitif [7, 8], de l'aimantation [9, 10], de la susceptibilité en continu [11], de la susceptibilité alternative [12, 13], de la magnétorésistance [14], du champ de résonance et de la largeur de raie de la résonance ferromagnétique [15, 16] et des paramètres hyperfins par effet Mössbauer [17]. S'effectuant directement au niveau du noyau, cette dernière mesure a été de loin la plus employée. En effet, elle permet en outre de distinguer les particules qui sont superparamagnétiques de celles qui sont dans un état magnétique normal, situation fréquente puisque la température de transition dépend du diamètre des particules, toujours distribué. C'est pourquoi aussi les articles de revue [18-21] consacrés au superparamagnétisme ou aux petites particules magnétiques ont surtout été axés sur cette mesure.

L'étude du phénomène de superparamagnétisme permet d'accéder à certains paramètres fondamentaux utiles à d'autres disciplines, par exemple en catalyse [22-25], il permet de déterminer les distributions en volume des particules et l'influence des réactions catalytiques sur les atomes de surface. Autre exemple, les argiles peuvent contenir des oxydes ferriques (α - Fe_2O_3 , α - FeOOH , ...) sous forme de petites particules et leurs propriétés magnétiques [26-28] vont dépendre des processus de formation, de leur histoire. Des renseignements intéressants non seulement sont obtenus du point de vue de la pédogenèse des sols, mais s'appliquent à d'autres domaines; identification et datation des céramiques [29-31], des pigments de peintures [32], paléomagnétisme [2, 5, 21, 33, 34]. Plus généralement, chaque fois que des petites particules magnétiques existeront dans des corps, l'étude du superparamagnétisme apportera des informations intéressantes (entre autres la distribution des diamètres des particules). Citons l'étude de poussières atmosphériques [35, 36] (problème de pollution), de nodules métalliques [37], d'échantillons lunaires [38], de bandes magnétiques [39], de ciments Portland [40], de produits de corrosion [41, 42]. Enfin, les propriétés de superparamagnétisme ont été aussi observées dans des échantillons non cristallins, copolymères contenant du chlorure ferrique (formation d'agrégat de complexe du fer trivalent) [43], protéines (ferritine) [44] et même dans des bactéries porteuses de micro-particules de Fe_3O_4 [45]. Une revue plus détaillée des domaines où le superparamagnétisme peut se manifester est faite dans la référence [20].

Dans le deuxième chapitre de cet article, nous passerons en revue les développements théoriques concernant le calcul de relaxation lorsque la symétrie est axiale ou cubique. En particulier, seront vus les cas limites de l'énergie de barrière petite ou grande devant l'énergie thermique. Nous traiterons aussi le problème de l'évaluation de l'énergie de barrière en fonction des énergies d'anisotropie et les problèmes particuliers des particules de grand diamètre et des particules antiferromagnétiques. Le troisième chapitre concernera l'observation du phénomène de superparamagnétisme, en relation avec le temps de mesure et les différentes expériences possibles, mesures d'aimantation, de la rémanence, de l'hystérésis, de la magnétorésistance, de la susceptibilité alternative, d'effet Mössbauer et de résonance ferromagnétique. Enfin dans le dernier chapitre, il sera examiné quelques points particuliers ou généralisations possibles.

2. **Éléments de théorie.** — Après une introduction sur l'énergie magnétocristalline et le mouvement de rotation des spins, nous examinerons les modèles de Néel et de Brown et les formules asymptotiques du temps de relaxation déduites de ces modèles. Pour permettre une discussion plus aisée, les notations originelles des auteurs n'ont pas été toujours gardées. Une comparaison détaillée de ces formules, confrontées avec les valeurs numériques exactes et l'expérience est faite, ce qui permet d'en faire le choix suivant les différents cas de symétrie et de valeurs de l'énergie de barrière. Le problème de l'évaluation de celle-ci est ensuite abordé, car en dehors de particules *idéales*, elle ne prend pas souvent une forme simple. Enfin, des compléments sont indiqués sur le temps de relaxation des particules de grand diamètre et sur les particules antiferromagnétiques.

2.1 **ÉNERGIE MAGNÉTOCRISTALLINE, POSITION ET MOUVEMENT DES SPINS.** — Considérons d'abord le cas le plus simple d'une particule uniaxiale (Fig. 1). Pour une direction quelconque de l'aimantation, l'énergie totale d'anisotropie magnétique s'écrit :

$$E = E_B \sin^2 \theta \quad (1)$$

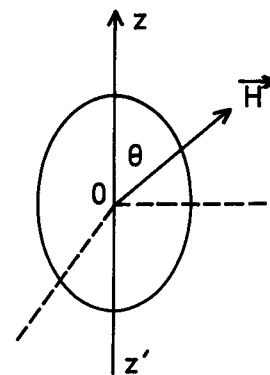


Fig. 1. — Particule uniaxiale, la direction de facile aimantation est l'axe $z'Oz$.

[Uniaxial particle; the easy axis of magnetization is $z'Oz$.]

où θ est l'angle entre la direction de facile aimantation $z'Oz$ et l'aimantation et E_B est l'énergie d'anisotropie maximum (lorsque l'aimantation est perpendiculaire à $z'Oz$). Comme nous le verrons plus loin au paragraphe 2.5, E_B ne prend une forme simple que pour des particules *idéales*, ayant des volumes pas trop petits, suffisamment éloignées les unes des autres, ... Alors $E_B \approx KV$, où K est la constante d'anisotropie et V le volume de la particule.

Si un champ magnétique H est appliqué suivant $z'Oz$, l'énergie devient :

$$E = E_B \sin^2 \theta - HVM_s \cos \theta \quad (2)$$

où M_s est l'aimantation (à saturation) à la température considérée. E présente un seul minimum ($\theta = 0$) pour $H > 2 E_B/V M_s$ (ou $H > 2 K/M_s$) et il existe un seul état stable. Pour H inférieur à cette dernière valeur, il y a deux minima ($\theta = 0$ et π), mais la barrière d'énergie $\Delta E = E_B \left(1 + \frac{HVM_s}{2 E_B}\right)^2$ entre $\theta = 0$ et $0 = \pi$ est plus grande que la barrière d'énergie $\Delta E = E_B \left(1 - \frac{HVM_s}{2 E_B}\right)^2$ entre $\theta = \pi$ et $\theta = 0$ (Fig. 2).

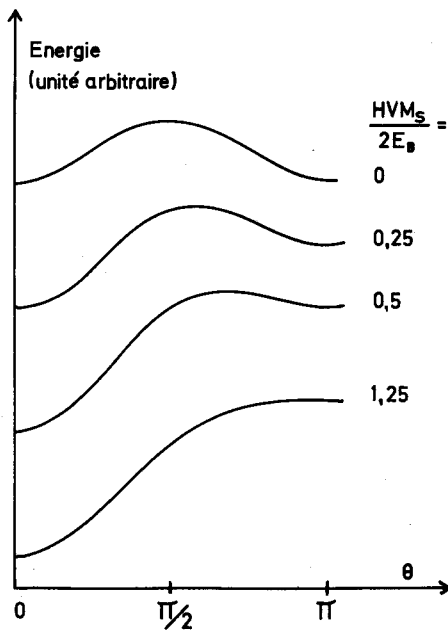


Fig. 2. — Variation de l'énergie totale d'une particule uniaxiale en fonction de l'angle entre l'aimantation et la direction de facile aimantation et du champ appliqué suivant cette dernière direction.

[Dependence of the total energy of an uniaxially particle as a function of the angle between the magnetization and the easy magnetization axis with an applied field along this axis.]

A la température T , lorsque l'équilibre thermodynamique est réalisé, la probabilité $f(\theta) d\theta$ de trouver l'aimantation suivant θ est donnée par la formule de Boltzmann avec $f(\theta)$ égal à :

$$f(\theta) = \frac{1}{C} \exp[- E/kT] \sin \theta \quad (3)$$

où k est la constante de Boltzmann et

$$C = \int_0^\pi \exp[- E/kT] \sin \theta d\theta .$$

Lorsque E est très grand devant kT , $f(\theta)$ n'est fini qu'aux minima de E . S'il y a deux minima d'énergie (H petit ou nul), seuls sont probables les deux états correspondant à ces minima, avec une probabilité égale si $H = 0$. La probabilité de passer de l'un à l'autre état est nulle : un ensemble de petites particules *idéales* (en particulier sans interactions entre elles) aura donc une aimantation stable, nulle si $H = 0$. Dans ce cas, si E est donné par la formule (2), C s'écrit :

$$C \approx \frac{1}{2} kT \frac{\exp\left(\frac{H M_s V}{kT}\right)}{E_B + \frac{H M_s V}{2}} + \frac{\exp\left(-\frac{H M_s V}{kT}\right)}{E_B - \frac{H M_s V}{2}} . \quad (4)$$

Lorsque E diminue, $f(\theta)$ s'élargit autour du (ou des) minimum(s) de E (Fig. 3) et l'aimantation peut fluctuer

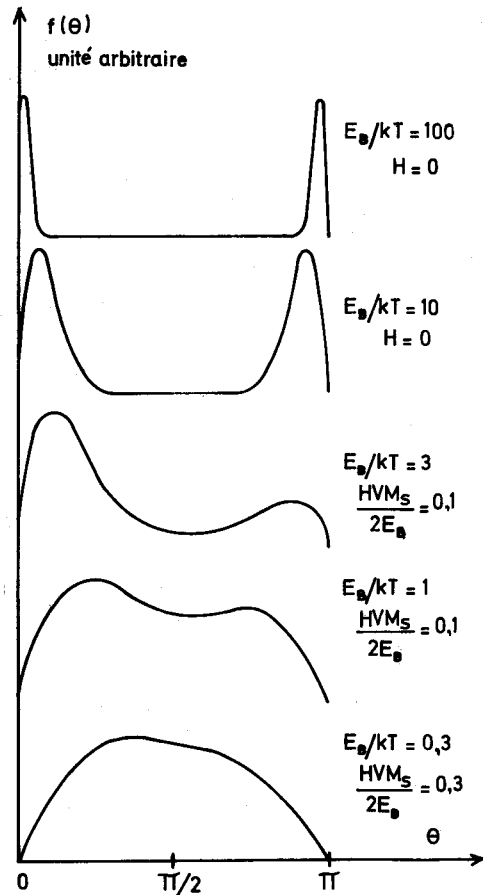


Fig. 3. — Variation de la fonction de probabilité $f(\theta)$ de trouver l'aimantation suivant un angle θ dans une particule uniaxiale en fonction de E_B/kT et du champ appliqué H .

[Dependence of the probability $f(\theta)$ to find the magnetization along an angle θ of an uniaxially particle as a function of E_B/kT and of the applied field H .]

autour de la (ou des) direction(s) correspondante(s) à ce minimum. Si le temps de mesure τ_m est long par rapport à la durée de ces fluctuations, la moyenne de $\cos \theta$ sur τ_m sera inférieure à 1 et l'aimantation mesurée sera plus faible. $\langle \cos \theta \rangle$ s'écrit [46] :

$$\langle \cos \theta \rangle \simeq 1 - kT / \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} \right)_{\theta=0} \quad (5)$$

Sans champ appliqué, (5) se réduit à :

$$\langle \cos \theta \rangle \simeq 1 - kT/2 E_B. \quad (6)$$

Pour E inférieur ou de l'ordre de grandeur de kT , $f(\theta)$ prend des valeurs significatives quel que soit θ (Fig. 3), à condition qu'il y ait plusieurs minima d'énergie. L'aimantation a donc la possibilité de franchir la barrière d'énergie, il y a donc relaxation de l'aimantation. Lorsque $E \ll kT$, C et $f(\theta)$ peuvent s'écrire, E étant donné par (2) :

$$C \simeq 2 \left(1 - \frac{2}{3} \frac{E_B}{kT} \right)$$

$$f(\theta) \simeq \frac{1}{2} \times \left(1 + \frac{E_B}{kT} \left(\frac{2}{3} - \sin^2 \theta \right) + \frac{HVM_s}{kT} \cos \theta \right) \sin \theta. \quad (7)$$

Ces formules peuvent être adaptées sans trop de difficultés à une particule cubique, ou à une autre direction du champ appliqué. Leurs modifications ne changeront pas essentiellement la description faite ci-dessus.

Le calcul du temps de relaxation de l'aimantation dépend de la façon dont s'effectue le mouvement de rotation des spins. Il peut présenter plusieurs modes dont les principaux [47] sont la rotation synchrone, la rotation avec torsion (curling), la rotation avec ondulation (buckling) (Fig. 4). Seul le premier cas est un mode de rotation cohérent, minimisant l'énergie d'échange. Au contraire, les deux autres modes sont plus favorables du point de vue énergie magnéto-cristalline, dans l'ordre la rotation avec torsion, puis la rotation avec ondulation. Ceci permet de façon qualitative de déduire quel sera le mode de rotation de l'aimantation d'une petite particule. En effet, les interactions d'échanges sont à plus courte distance que les interactions d'anisotropie. Le mode de rotation synchrone correspondra plutôt aux très petites particules, d'un diamètre inférieur à environ 150 Å [48]. Au-dessus de ce diamètre, cela sera plutôt la rotation avec torsion.

2.2 CALCUL DU TEMPS DE RELAXATION, MODÈLE DE NÉEL. — Néel [1, 2] a décrit le premier le phénomène de superparamagnétisme et a calculé le temps de relaxation de l'aimantation de particules uniaxiales avec les hypothèses suivantes : le mode de rotation

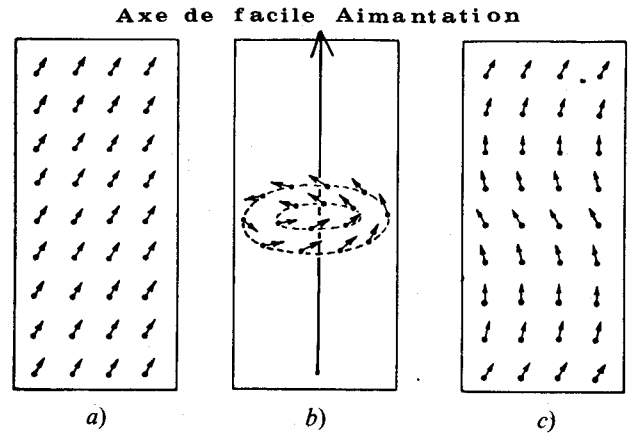


Fig. 4. — Mode de rotation des spins dans un cylindre infini : (a) rotation synchrone, (b) rotation avec torsion (curling), (c) rotation avec ondulation (buckling); d'après [47].

[Modes of magnetization rotation for an infinite cylinder : (a) spin rotation in unison; (b) magnetization curling; (c) magnetization buckling; after [47].]

des spins est synchrone et E_B suffisamment grand devant kT ($f(\theta)$ n'a des valeurs significatives qu'au voisinage de $\theta = 0$ et π). Il introduit le temps de relaxation τ en considérant un système de N particules identiques dans lequel, à l'instant t , P particules ont leur aimantation autour de Oz et $N-P$ particules autour de Oz' . Pendant un intervalle de temps dt , un certain nombre de particules voit leur aimantation se retourner, proportionnel à P (passage de Oz vers Oz') ou à $N-P$ (passage de Oz' vers Oz). Sans champ magnétique appliqué, le bilan peut s'écrire :

$$dP = \frac{N-P}{2\tau} dt - \frac{P}{2\tau} dt \quad (8)$$

τ dépend donc du nombre de moments magnétiques qui franchissent la barrière d'énergie E_B . Ceci serait impossible sans l'action de couples perturbateurs Γ capables de transférer au système de spins couplés l'énergie d'agitation thermique du réseau. Si on désigne par $|\bar{\Gamma}|$ la valeur moyenne de la composante de ces couples dans une direction perpendiculaire à $z'Oz$, l'équivalence du système de spins à un gyroscope permet d'écrire :

$$\frac{1}{\tau} = E_B \frac{eg}{mkT} \frac{|\bar{\Gamma}|}{M_s} \exp\left(-\frac{E_B}{kT}\right) \quad (9)$$

où g est le facteur de Landé, e et m la charge et la masse de l'électron.

$|\bar{\Gamma}|$ peut s'évaluer à partir de l'énergie magnéto-élastique et du champ démagnétisant :

$$|\bar{\Gamma}| = |3G\lambda_s + DM_s^2| \sqrt{\frac{2kT}{\pi VG}} \quad (10)$$

où D est le facteur démagnétisant (compris entre $4\pi/3$ et π), G le module de glissement et λ_s la magnétostriction longitudinale à saturation. En général, le terme DM_s^2 est petit devant $3G\lambda_s$. Il résulte alors :

$$\frac{1}{\tau} = 2A \exp(-E_B/kT) \quad (11)$$

où

$$A = \frac{eg}{2m} \frac{E_B}{VM_s} |3G\lambda_s + DM_s^2| \sqrt{\frac{2V}{\pi GkT}} \\ \cong \frac{eg}{2m} \frac{K}{M_s} 3|\lambda_s| \sqrt{\frac{2VG}{\pi kT}} \text{ avec } E_B = kV.$$

Notons que dans le modèle de Néel, E_B est égal à $H_c M_s V/2$ où H_c est le champ coercitif de la particule isolée, qui dépend de K et de la forme de la particule.

Si un champ H est appliqué suivant $z'Oz$, la barrière d'énergie dépend du sens de franchissement et la formule (8) doit être modifiée en :

$$dP = \frac{(N - P)}{\tau_-} dt - \frac{P}{\tau_+} dt. \quad (12)$$

Deux constantes de temps différentes sont introduites. Elles correspondent respectivement au passage de $\theta = 0$ à π (τ_+) et au passage inverse (τ_-). Elles sont données par (13), h étant égal à $M_s VH/2 E_B$:

$$\frac{1}{\tau_{\pm}} = A(1 \pm h) \sqrt{1 - h^2} \exp\left[-\frac{E_B}{kT}(1 \pm h)^2\right]. \quad (13)$$

Finalement, on peut calculer le moment magnétique total M_t :

$$M_t = VM_s[S_1 + (S_0 - S_1) \exp[-t/\tau]] \quad (14)$$

avec

$$S_1 = N \frac{\tau_+ - \tau_-}{\tau_+ + \tau_-} \\ \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_+} + \frac{1}{\tau_-}$$

S_0 est la valeur initiale à $t = 0$ de $S = 2P - N$.

Ultérieurement [10], la formule (11) a été simplifiée en prenant A constant de l'ordre de 10^9 s^{-1} . Cette formule simplifiée a été aussi étendue au cas des particules cubiques en prenant $E_B = KV/4$ pour $K > 0$ (6 directions de facile aimantation du type [100]) ou $E_B = KV/12$ pour $K < 0$ (8 directions de facile aimantation du type [111]). Notons que par la suite, beaucoup d'auteurs ont utilisé la formule simplifiée en l'appelant formule de Néel, *omettant* la formule originale. Certains ont même reproché à ladite formule de Néel d'avoir un facteur pré-exponentiel A constant !

2.3 CALCUL DU TEMPS DE RELAXATION, MODÈLE DE BROWN; APPROXIMATIONS ET LEUR VALIDITÉ. — Dans son modèle, Brown [49] utilise un processus

stochastique et écrit que l'orientation de l'aimantation d'une petite particule obéit à une équation de Gilbert dans laquelle est ajouté un terme $h(t)$ décrivant les forces aléatoires agissant sur une particule :

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma_0 \mathbf{M} \times \left[-\frac{\partial U}{\partial \mathbf{M}} - \eta \left(\frac{d\mathbf{M}}{dt} \right) + \mathbf{h}(t) \right] \quad (15)$$

où γ_0 est le rapport gyromagnétique, η est la constante du terme dissipatif et U l'énergie de la particule. Les hypothèses sur $h(t)$ sont similaires à celles prises pour les forces aléatoires dans la théorie du mouvement Brownien et U peut s'écrire si un champ est appliqué :

$$U = A - \mathbf{M} \cdot \mathbf{H} \quad (16)$$

où A est l'énergie libre de la particule qui dépend de l'anisotropie et de l'énergie de forme.

La densité de probabilité $W(\theta, \varphi)$ des orientations de \mathbf{M} est solution d'une équation différentielle de type Fokker-Plank et peut s'écrire sous la forme :

$$W = W_0 + \sum_{n=1}^{\infty} AC_{in} F_n(\theta, \varphi) \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \quad (17)$$

où F_n et $1/\tau_n$ sont respectivement les fonctions propres et les valeurs propres de l'équation différentielle et les coefficients C_{in} dépendent des conditions initiales ($t = 0$).

2.3.1 Symétrie axiale. — Le système se simplifie considérablement si la symétrie est axiale. D'une part, à l'exception des toutes premières étapes de l'approche de l'équilibre thermodynamique, les seuls termes appréciables de (17) sont W_0 et le terme correspondant à la plus grande des constantes de temps τ_m soit $n = 1$. D'autre part l'équation différentielle à laquelle obéit F_1 et $1/\tau_1$ (noté F et $1/\tau$) s'écrit suivant (18) :

$$\frac{d}{dx} \left[(1 - x^2) \frac{d\phi}{dx} \exp[-\beta U] \right] + \lambda \phi \exp[-\beta U] = 0 \quad (18)$$

où

$$F = \phi(x) \exp[-\beta U], \quad \beta = V/kT$$

et

$$\lambda = \frac{1}{\tau} \frac{V}{kT\eta} \left[\frac{1}{\gamma_0^2} + \eta^2 M_s^2 \right].$$

Si le champ H est appliqué suivant l'axe de facile aimantation,

$$U = K \sin^2 \theta - HM_s \cos \theta = K(\sin^2 \theta - 2h \cos \theta)$$

où

$$h = M_s H/2K (= M_s VH/2 E_B).$$

La constante η du terme dissipatif peut être trouvée à partir de la largeur de raie expérimentale de la raie

de résonance ferromagnétique, mais peut être évaluée [49] à $\eta = 1/\gamma_0 M_s$. Alors

$$\lambda = \frac{1}{\tau} 2 \alpha \frac{M_s}{K \gamma_0} \quad \alpha = \frac{KV}{kT}. \quad (19)$$

L'emploi des variables réduites λ , α et h permet d'écrire (18) sans autres constantes, ce qui facilite sa résolution numérique. En effet (18) ne peut se résoudre analytiquement, mais des expressions asymptotiques peuvent être déterminées lorsque l'énergie de barrière est petite ou grande devant kT .

Dans le premier cas ($\alpha \ll kT$) Brown [49] a calculé λ sous forme d'un développement limité :

$$\lambda \cong 2 \left(1 - \frac{2}{5} \alpha + \frac{48}{875} \alpha^2 + \frac{2}{5} h^2 \alpha^2 \right). \quad (20)$$

Cette approximation a été améliorée ultérieurement [50] pour $h = 0$ et le développement prend la forme :

$$\lambda = 2 \sum_{n=0}^{\infty} C_n \left(\frac{2}{5} \alpha \right)^n.$$

Les sept coefficients C calculés permettent une précision meilleure que 1% lorsque $\alpha < 4$. Pour $H \neq 0$, λ a été calculé numériquement d'après (18) [51] et il est possible de constater que l'approximation de la formule (20) permet une précision meilleure que environ 4% pour $\alpha \lesssim 1,5$ quel que soit h .

Pour $\alpha \gg kT$ et $H \neq 0$, la situation est plus compliquée car la barrière d'énergie prend deux valeurs différentes correspondant au passage $0 \rightarrow \pi$ et au passage inverse. Deux constantes de temps τ_+ et τ_- existent et sont données par :

$$\lambda_{\pm} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (\alpha^{3/2}) (1-h)^2 (1 \pm h) \exp[-\alpha(1 \pm h)^2]$$

ou encore, en prenant $\eta = 1/\gamma_0 M_s$ [49]

$$\frac{1}{\tau_{\pm}} = \frac{\gamma_0 K}{\sqrt{\pi} M_s} \sqrt{\alpha} (1-h)^2 (1 \pm h) \exp[-\alpha(1 \pm h)^2]. \quad (21)$$

Si $H = 0$, les deux constantes de temps sont égales et $\tau = \tau_+/2$. Si H est différent de zéro, la constante du temps du système peut encore être calculée par la relation $1/\tau = 1/\tau_+ + 1/\tau_-$. Le système (18) a été aussi résolu numériquement sans approximations pour différentes valeurs de H . Pour $H = 0$ [50] et pour $\alpha > 1,5$ l'approximation (21) permet une précision meilleure qu'environ 20%. Signalons qu'une autre approximation a été calculée [52] permettant une meilleure précision. Pour $H \neq 0$ [51], l'approximation n'est bonne que pour des valeurs de α élevées et de h faibles, des écarts non négligeables apparaissant pour les autres valeurs de α et de h (Fig. 5).

Il faut noter néanmoins que la détermination

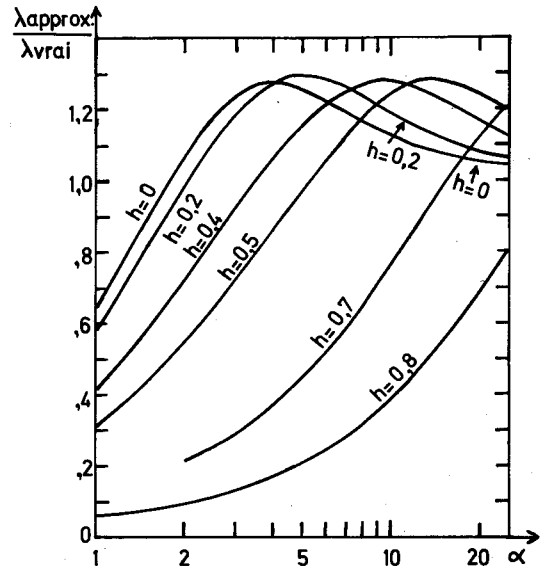


Fig. 5. — Rapport de la fréquence de relaxation calculée d'après l'approximation de Brown (formule (20)) et la fréquence de relaxation exacte en fonction de $\alpha = KV/kT$ et de $h = M_s/H/2K$; d'après [51].

[Ratio of Brown's asymptotic solution (formulae (20)) to the exact eigenvalue λ , plotted as a function of $\alpha = KV/kT$ and $h = M_s/H/2K$; after [51].]

expérimentale de τ ne sera jamais très précise, comme nous le verrons plus loin. Il est donc assez inutile d'avoir une grande précision et les formules données ci-dessus l'ont suffisamment.

2.3.2 *Symétrie cubique.* — Si la symétrie est cubique U s'écrit (sans champ appliqué) :

$$U = \frac{K}{4} (\sin^2 2\theta + \sin^4 \theta \sin^2 2\varphi).$$

La densité de probabilité $W(\theta, \varphi)$ des orientations de \mathbf{M} n'a plus une symétrie axiale et l'équation différentielle du type Fokker-Planck ne peut plus être réduite à une forme simple. Une résolution numérique directe de cette équation est donc nécessaire pour calculer les valeurs des constantes de temps τ . Pour obtenir des valeurs asymptotiques des τ ($\alpha \rightarrow 0$ et $\alpha \rightarrow \infty$), des approximations sont aussi nécessaires.

Lorsque K est positif (6 directions de facile aimantation de type [100]), les trois premières valeurs propres réduites λ_1 , λ_2 et λ_3 de l'équation différentielle (λ étant lié à τ par $\lambda = \frac{1}{\tau} \frac{V}{kT \eta} \left| \frac{1}{\gamma_0^2} + \eta^2 M_s^2 \right|$) ont été calculées [53, 54] pour $\alpha \geq 1$. Si $\alpha \rightarrow \infty$, il est montré que deux et seulement deux constantes de temps sont nécessaires pour décrire l'évolution du système, avec :

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{3}{2} \frac{1}{\tau_1}. \quad (22)$$

Deux approximations assez équivalentes sont données pour λ_1 et comparées avec les valeurs exactes.

La plus simple s'écrit :

$$\lambda_1 \cong \alpha \frac{8\sqrt{2}}{\pi} \frac{1}{\gamma_0 \eta M_s + 1/\gamma_0 \eta M_s} \exp(-\alpha/4).$$

Si $\eta \cong 1/\gamma_0 M_s$, λ_1 se réduit à (23), τ étant donné par (19) :

$$\lambda_1 \cong \alpha \frac{4\sqrt{2}}{\pi} \exp(-\alpha/4). \quad (23)$$

Le rapport entre la valeur de λ_1 exacte et la valeur déterminée par (23) varie entre 1,5 et 0,65 pour $\alpha > 1$ ou entre 1 et 0,65 pour $\alpha > 1,6$: l'approximation (23) est donc assez bonne.

Pour $\alpha \rightarrow 0$, il est possible d'écrire [55] :

$$\lambda_1 \cong 2. \quad (24)$$

Cette approximation est d'ailleurs valable pour $K < 0$ et pour la symétrie axiale et constitue une bonne approximation pour $\alpha \lesssim 3$ lorsque K est positif.

Les valeurs de λ_1 ont été aussi calculées lorsqu'un champ magnétique est appliqué suivant un axe [100] pour $\alpha = 1,3$ et 6 et h variant entre 0 et 1 [56]. Ces valeurs ont été confrontées avec celles déduites de mesures par effet Mössbauer et l'accord est satisfaisant.

Lorsque K est négatif (8 directions de facile aimantation de type [111]), les valeurs de λ_1 , λ_2 , λ_3 et λ_4 ont été calculées [54, 57] pour $\alpha > 1$. Si $\alpha \rightarrow \infty$, trois et seulement trois constantes de temps sont nécessaires pour décrire l'évolution du système avec :

$$\frac{1}{\tau_2} = 2 \frac{1}{\tau_1}, \quad \frac{1}{\tau_3} = 3 \frac{1}{\tau_1}. \quad (25)$$

L'approximation de λ_1 la plus simple s'écrit aussi :

$$\lambda_1 \cong \alpha \frac{4\sqrt{2}}{3\pi} \frac{1}{\gamma_0 \eta M_s + 1/\gamma_0 \eta M_s} \exp(-\alpha/12)$$

ou si $\gamma_0 \eta M_s \cong 1$, avec τ lié à λ par (19)

$$\lambda_1 \cong \alpha \frac{2\sqrt{2}}{3\pi} \exp(-\alpha/12). \quad (26)$$

Les écarts entre les valeurs de λ_1 déduites de (26) et les valeurs exactes sont nettement plus grands que dans le cas précédent ($K > 0$), mais ceci est compréhensible car le facteur à l'intérieur de l'exponentielle est $\alpha/12$ au lieu de $\alpha/4$, ce qui implique que, pour avoir la même validité, il faille avoir au moins α trois fois plus grand. Heureusement, l'approximation (24) quand $\alpha \rightarrow 0$ est correcte pour des valeurs de α nettement plus grandes $\alpha \lesssim 10$ [57], ce qui permet d'utiliser (26) à partir de $\alpha > 10$, alors avec une bonne approximation.

Notons que, pour la symétrie cubique, il n'est pas possible de calculer la constante de temps globale de la particule, car elle dépend du type de mesure. Par exemple, pour $K > 0$, supposons que tous les n spins de la particule sont orientés suivant l'axe [001].

Au bout du temps, la répartition obtenue sera [53] ($\alpha \gg kT$) :

$$\begin{aligned} n_1 &= \frac{n}{6} [1 + 3 \exp(-t/\tau_1) + 2 \exp(-t/\tau_2)] \\ n_2 &= \frac{4n}{6} [1 - \exp(-t/\tau_2)] \\ n_3 &= \frac{n}{6} [1 - 3 \exp(-t/\tau_1) + 2 \exp(-t/\tau_2)] \end{aligned} \quad (27)$$

où n_1 , n_2 et n_3 sont les nombres de spins orientés respectivement suivant $\theta = 0$, $\theta = \pi/2$ et $\varphi = 0, \pi/2, \pi$ et $3\pi/2$ et $\theta = \pi$. L'aimantation rémanente M_r , mesurée suivant [001] sera égale à :

$$M_r = M_s \frac{(n_1 - n_3)}{n} = M_s \exp(-t/\tau_1) \quad (28)$$

M_r ne dépend que de la première constante de temps. Un raisonnement analogue conduit au même résultat si $K < 0$. Mais ceci n'est pas une règle générale et la combinaison des constantes de temps pourra être différente suivant le phénomène mesuré.

2.4 COMPARAISON DES VALEURS ASYMPTOTIQUES DE τ AUX VALEURS NUMÉRIQUES EXACTES ; CHOIX DES FORMULES. — Pour délimiter le domaine de validité des formules asymptotiques, il est nécessaire de les comparer aux valeurs numériques exactes. Une autre comparaison intéressante concerne les formules asymptotiques valables pour la symétrie axiale. En effet, celles-ci étant plus simples et plus complètes, il est intéressant de savoir si une fois adaptée à la symétrie cubique, en prenant le facteur à l'intérieur de l'exponentielle égal à $-\alpha/4$ ($K > 0$) ou $-\alpha/12$ ($K < 0$), elles donnent des résultats corrects.

Pour la symétrie axiale et α grand, il faut remarquer que les formules de Néel (13) et de Brown (20) sont très semblables. Pour $H = 0$, elles ne diffèrent que par une constante et si $6 \lambda_s \sqrt{G/H_c M_s} = 1$, elles sont identiques ($E_B = KV$ — Brown — ou $E_B = H_c M_s V/2$ — Néel). Pour $H \neq 0$ une autre différence existe dans le facteur préexponentiel, $(1 - h^2)$ — Brown — pour $(1 - h^2)^{1/2}$ — Néel. Cette différence n'est appréciable que si h est voisin de 1. Par ailleurs, l'on peut aussi comparer aux valeurs exactes les résultats issus des formules simplifiées [51] :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \exp[-\alpha(1 + h)] \quad (29)$$

où τ_0 est pris constant ou égal à :

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\gamma_0 K}{M_s} \sqrt{\alpha}. \quad (30)$$

Pour $1 < \alpha < 25$ et $0 < h < 1$, le rapport entre valeur exacte et valeur approchée varie, pour (29) (τ_0 constant) entre 0,5 et 20, pour (30) entre 0,8 et 7. Rappelons que pour la formule asymptotique com-

plète (20) ce même rapport varie entre 0,8 et 1,2. Ces formules simplifiées sont donc à écarter.

Sans champ appliqué Krop *et al.* ont effectué une comparaison assez complète des formulations [58, 59]. En s'inspirant de ce travail nous avons représenté sur la figure 6 λ/α en fonction de α dans les cas suivants :

1) Symétrie uniaxiale, développement asymptotique pour α petit, formule (20), courbe a; développement asymptotique pour α grand, formule (21) ou formule (20) dans laquelle

$$K = H_c M_s/2 \text{ et } 6 \lambda_s \sqrt{G/H_c M_s} = 1,$$

courbe b; formule simplifiée (facteur τ_0 constant) avec $2 M_s/K\gamma_0 = 0,15 \times 10^{-8}$ s et $\tau_0 = 0,5 \times 10^{-8}$ s, courbe c, ou $\tau_0 = 0,5 \times 10^{-9}$ s, courbe d.

2) Symétrie cubique ($K < 0$), développement asymptotique pour α petit, formule (24), courbe a_1 ;

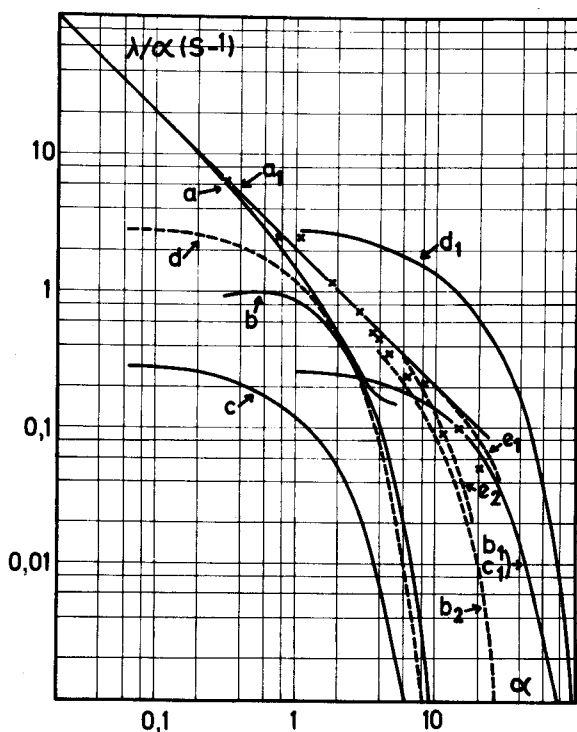


Fig. 6. — Valeurs de λ/α en fonction de α : valeurs asymptotiques pour α petit symétrie uniaxiale (a), symétrie cubique (a_1). Valeurs asymptotiques pour α grand symétrie axiale (b), symétrie cubique $K < 0$ (b_1) et $K > 0$ (b_2). Valeurs tirées de la formule simplifiée avec $2 M_s/K\gamma_0 = 0,15 \times 10^{-8}$ s, $\tau_0 = 0,5 \times 10^{-8}$ s et $\tau_0 = 0,5 \times 10^{-9}$ s symétrie axiale (c) et (d), symétrie cubique ($K < 0$) (c_1) et (d_1). Valeurs numériques exactes symétrie cubique $K < 0$ (e_1) et $K > 0$ (e_2). Valeurs expérimentales (\times) de particules de β Co dans des solutions solides de Cu-Co_{0,02} d'après [59].

[Dependence of λ/α on α . Asymptotic values for $\alpha \ll 1$, (a) uniaxial symmetry, (a_1) cubic symmetry. Asymptotic values for $\alpha \gg 1$, (b) uniaxial symmetry, (b_1) and (b_2) cubic symmetry for $K < 0$ and $K > 0$ respectively. Values of the simplified formulae with $2 M_s/K\gamma_0 = 0,15 \times 10^{-8}$ s, $\tau_0 = 0,5 \times 10^{-8}$ and $0,5 \times 10^{-9}$ s, (c) and (d) uniaxial symmetry, (c_1) and (d_1) cubic symmetry ($K < 0$). Numerical values, (e_1) and (e_2) cubic symmetry for $K < 0$ and $K > 0$ respectively. Experimental values of β Co particles (\times); after [59].]

développement asymptotique pour α grand, formule (26), courbe b_1 ; formule simplifiée (τ_0 constant) adaptée (le facteur à l'intérieur de l'exponentielle est égal à $-\alpha/12$) pour les mêmes cas que précédemment, courbes c_1 et d_1 ; valeurs numériques exactes d'après [57], courbe e_1 .

3) Symétrie cubique ($K > 0$), développement asymptotique pour α petit, identique à celui pour $K < 0$, courbe a_1 ; développement asymptotique pour α grand, formule (23), courbe b_2 ; valeurs numériques exactes d'après [53], courbe e_2 . De plus, les résultats des mesures effectuées sur des particules de β Co dans des solutions solides Cu-Co_{0,02} [59] (symétrie cubique, $K < 0$) sont indiqués.

On peut constater sur la figure 6 les points suivants :

— Pour la symétrie uniaxiale, les formules asymptotiques se recouvrent correctement, la limite d'utilisation de l'une ou l'autre des formules étant $\alpha \approx 2$ à 3. Avec cette limite, ces développements donnent d'ailleurs des valeurs de λ très proches des valeurs numériques exactes (non indiquées sur la figure). La formule simplifiée avec $\tau_0 = 0,2 \times 10^{-9}$ s donne une approximation correcte pour $\alpha > 2$, mais pour une valeur précise de $2 M_s/K\gamma_0$ correspondant à β Co. Pour un autre matériau, ayant une valeur différente de $2 M_s/K\gamma_0$, cela sera une autre valeur de τ_0 qui permettra une bonne approximation. Il vaut mieux donc utiliser les formules (20) et (21).

— Les valeurs expérimentales ne coïncident pas avec les valeurs calculées. Les formules de la symétrie uniaxiale ne peuvent être de façon générale, utilisées pour la symétrie cubique, surtout si $K < 0$.

— Pour la symétrie cubique ($K < 0$) les formules asymptotiques se recouvrent moins bien; (24) est à utiliser pour $\alpha < 10$ et (26) pour $\alpha > 30$. Pour des valeurs de α intermédiaires, il vaudra mieux utiliser les valeurs numériques exactes. Notons que dans les limites indiquées ci-dessus, les développements donnent des valeurs de λ très proches des valeurs numériques exactes (non indiquées sur la figure). Pour la formule simplifiée, c'est maintenant celle pour $\tau_0 = 0,5 \times 10^{-8}$ s qui donne une bonne approximation pour $\alpha > 30$, mais les mêmes remarques que précédemment peuvent être faites.

— Les valeurs expérimentales sont cohérentes avec les valeurs calculées.

— Pour la symétrie cubique ($K > 0$) les mêmes remarques peuvent être faites que dans le cas $K < 0$. Les limites d'utilisation des formules sont néanmoins différentes $\alpha < 6$ et $\alpha > 20$.

2.5 ENERGIES D'ANISOTROPIE. — Le calcul du temps de relaxation nécessite la connaissance de l'énergie de barrière, soit l'énergie totale d'anisotropie. Dans les paragraphes précédents, nous n'avons tenu compte que de deux termes, l'énergie magnétocristalline et l'énergie due à un champ magnétique appliqué. Mais pour les petites particules d'autres termes

peuvent avoir un ordre de grandeur non négligeable et il est important de les analyser et de connaître leur forme en θ . En effet, si celle-ci est du type énergie magnétocristalline, ou énergie due au champ appliqué ($\cos \theta$) il suffira de modifier les valeurs des constantes en écrivant par exemple pour la symétrie axiale $K' = K + C_0$, $C_0 \sin^2 \theta$ étant le terme additionnel. Les calculs des paragraphes précédents sont alors toujours valables. Mais ce n'est plus toujours le cas si la forme en θ est différente.

Par exemple, dans le cas d'une symétrie cubique ($K > 0$) supposons le terme additionnel de la forme $C_0 \sin^2 \theta$. Il existe alors plusieurs énergies de barrière différentes, E_{B_i} , pour passer de $\theta = 0$ à

$$\theta = \pi/2 (\varphi = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2),$$

E_{B_2} pour le passage inverse et E_{B_3} pour le passage entre les directions $\theta = \pi/2$. E_{B_3} ($= KV/4$) étant indépendant de C_0 et des directions $\theta = \pi/2$, l'évolution du système ne dépend pas de E_{B_3} (le bilan des aimantations de ces directions gagnées ou perdues par rapport à elles-mêmes est nul); le système dépend donc de deux constantes de temps τ_{12} ($\theta \rightarrow \pi/2$) et τ_{21} ($\theta \pi/2 \rightarrow 0$) liées à $E_{B_1} = (KV/4)(1 + C_0/K)^2$ et $E_{B_2} = (KV/4)(1 - C_0/K)^2$. Si C_0/K est inférieur à environ 0,2 la forme de l'énergie de barrière sera proche de celle de la symétrie cubique ($K > 0$) (Fig. 7) et la formulation correspondante pourra être utilisée avec $\alpha = (KV/kT)(1 + C_0/K)^2$. Si C_0/K est supérieur à environ 0,35 la forme de l'énergie de barrière

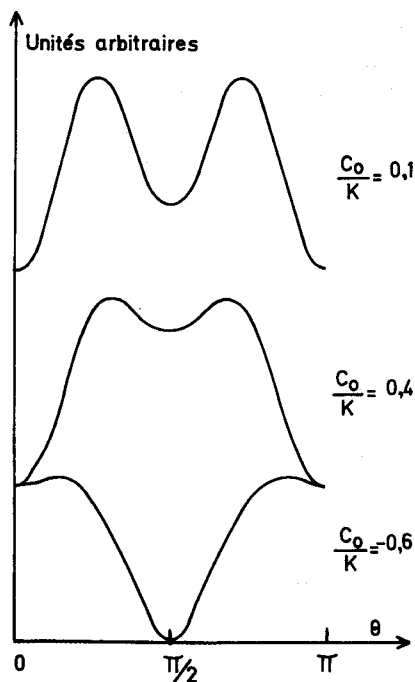


Fig. 7. — Variation de l'énergie de barrière en symétrie cubique ($K > 0$) avec un terme additionnel de forme $C_0 \sin^2 \theta$ en fonction de θ ($\varphi = 0$) et de C_0/K .

[Dependence of the barrier energy of a cubic ($K > 0$) particle with an additional term ($C_0 \sin^2 \theta$) to the anisotropy energy as a function of θ and of C_0/K .]

sera proche de celle de la symétrie axiale (Fig. 6), la formulation correspondante pouvant être utilisée avec $\alpha = (KV/4kT) \times (1 + C_0/K)^2$ ou

$$\alpha = (C_0 V/kT) C_0(1 + K/C_0)^2/4K.$$

Il n'est pas possible de conclure pour C_0/K autour de 0,25 (des valeurs de τ intermédiaires entre celles calculées par les formulations uniaxiales ou cubiques sont probablement obtenues), et pour C_0/K , voisin de -1 ou plus petit (Fig. 6); dans ce cas, l'aimantation relaxe entre les directions $\theta = \pi/2$, $\varphi = 0, \pi/2, \pi$, et $3\pi/2$, système bidimensionnel encore à étudier.

Mørup *et al.* [20] ont examiné en détail les différents termes additionnels possibles contribuant à l'énergie totale d'anisotropie. Reprenons cette étude et essayons de prévoir leurs conséquences sur le calcul des temps de relaxation.

2.5.1 *Energie magnétocristalline.* — Jusqu'à présent, nous n'avons tenu compte que du premier terme (en K_1). S'il s'agit d'une symétrie uniaxiale, il n'y a pas de difficultés car l'énergie s'écrit sous la forme (par unité de volume)

$$E_c = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots \quad (31)$$

Celle-ci ne change pas les hypothèses du calcul du temps de relaxation et α s'écrit alors :

$$\alpha = \frac{V}{kT} (K_1 + K_2 + \dots). \quad (32)$$

Pour la symétrie cubique, la situation est nettement plus complexe. En effet, la forme en θ, φ du terme en K_2 est différente de celle du terme en K_1 et E s'écrit (par unité de volume)

$$E = K_0 + \frac{K_1}{4} (\sin^2 2\theta + \sin^4 \theta \sin^2 2\varphi) + \frac{K_2}{16} \sin^2 \theta \sin^2 2\theta \sin^2 2\varphi + \dots \quad (33)$$

Suivant le signe et l'ordre de grandeur de K_2 par rapport à K_1 plusieurs possibilités se présentent : ou l'énergie de barrière n'est pas ou peu modifiée et l'aimantation a le même mouvement que pour $K_2 = 0$, et les calculs des paragraphes précédents sont inchangés. Ou l'énergie de barrière est modifiée, sa forme n'est plus tout à fait celle pour $K_2 = 0$, mais en est proche, les calculs sont alors encore valables, quoique approchés. Ou enfin, les minima d'énergie sont différents et la situation est autre : cette possibilité n'arrive seulement que pour des valeurs de K_2 grandes devant K_1 , ce qui n'est généralement pas le cas. Ces résultats sont résumés dans le tableau I.

L'ordre de grandeur de l'énergie magnétocristalline est indiqué sur la figure 8 pour différents cas concrets. Il est aussi indiqué celui des contributions possibles

Tableau I. — *Energie de barrière et mouvement des spins dans le cas de la symétrie cubique et K_2 non négligeable devant K_1 .*

[Barrier energy and spin motion in cubic symmetry, with K_2 non negligible.]

K_1	K_2	α	Calcul	Mouvement des spins
$K_1 > 0$	$K_2 \geq -2K_1$	$K_1 V/kT$	exact	plans des axes de coordonnées
	$-3K_1 \leq K_2 \leq -2K_1$	$\frac{K_1 V}{kT} \left(1 - \left(1 - 2 \frac{K_1}{ K_2 } \right)^2 \right)$	exact	via les axes du type $\varphi = \pi/4$, $55^\circ < \theta < \pi/2$ qui représentent des minima d'énergie
	$-9K_1 \leq K_2 \leq -3K_1$	$\frac{K_1 V}{kT} \left(1 - \frac{1}{3} \left(\frac{4}{9} \frac{ K_2 }{K_1} - 1 \right) \right)$	approché	via les axes du type [111] qui représentent des minima d'énergie
	$K_2 < -9K_1$?		axes type [111] minima minimorum d'énergie, autre configuration
$K_1 < 0$	$K_2 \leq 2 K_1 $	$\frac{ K_1 V}{kT} \left(1 + \frac{12}{27} \frac{K_2}{K_1} \right)$	exact	plans du type (110)
	$2 K_1 \leq K_2 \leq \frac{9}{4} K_1 $	$\frac{ K_1 V}{kT} \left[1 + 3 \left(1 - 2 \frac{ K_1 }{K_2} \right)^2 - \frac{12}{27} \frac{K_2}{ K_1 } \right]$	approché	idem
	$K_2 > \frac{9}{4} K_1 $?		diagonales de face minima minimorum d'énergie, autre configuration

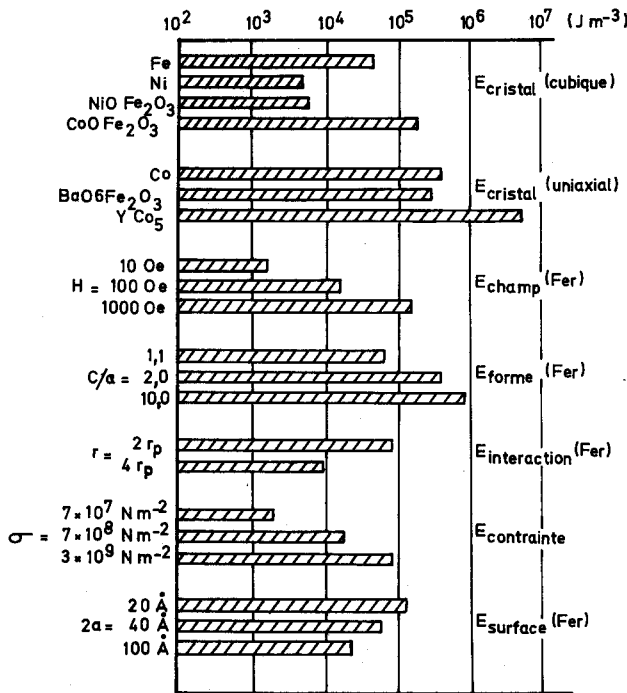


Fig. 8. — Valeurs des énergies d'anisotropie par unité de volume pour l'énergie magnéto-cristalline, $E_{cristal}$ (symétries axiales et cubiques); l'énergie due au champ appliqué H , E_{champ} , dans le cas du fer ($M_s \approx 1700$ G); l'énergie magnéto-statique, E_{orme} (cas du fer), pour différentes valeurs de c/a rapport des longueurs du grand axe et du petit axe d'un ellipsoïde de révolution supposé être la forme de la particule; l'énergie d'interaction, $E_{interaction}$ (cas du fer), de deux particules sphériques de rayon r et de distances des centres r_p ; l'énergie magnétoélastique, $E_{contrainte}$, pour $\lambda_s = 2 \times 10^{-5}$ et différentes valeurs des contraintes; l'énergie due à l'anisotropie de surface, $E_{surface}$ (cas du fer), pour $K_s = 10^{-3}$ J/m², $c/a = 1,1$ et différentes valeurs de $2a$; d'après [20].

[Magnitudes of the anisotropy energy constants per unit volume : magnetocrystalline energy $E_{cristal}$; energy due to the applied field E_{champ} (iron); magnetostatic energy E_{orme} (iron), the shape of the particle is supposed to be a prolate ellipsoid with semi-major axis c and semiminor axis a ; interaction energy $E_{interaction}$ (iron) of two identical spherical particles of radius r and relative separation r_p ; magnetoelastic energy $E_{contrainte}$ with $\lambda_s = 2 \times 10^{-5}$; surface anisotropy energy $E_{surface}$ with $K_s = 10^{-3}$ Jm⁻² and $c/a = 1.1$; after [20].]

à l'énergie totale d'anisotropie, contributions que nous allons examiner ci-dessous.

2.5.2 *Energie de forme.* — La particule étant aimantée, il existe un champ démagnétisant et l'énergie magnéto-statique résultante s'écrit

$$E = N_x M_{sx}^2 + N_y M_{sy}^2 + N_z M_{sz}^2$$

où N_x, N_y, N_z sont les facteurs démagnétisants. Si la particule à la forme d'un ellipsoïde dont le grand axe coïncide avec une direction [001], la partie dépendante de θ de l'énergie s'écrit (par unité de volume) :

$$E_f = -\frac{1}{2} (N_x - N_z) M_s^2 \sin^2 \theta \quad (34)$$

E_f est nul dans le cas d'une sphère, mais prend des valeurs non négligeables dès qu'il y a aplatissement. Si l'ellipsoïde est allongé, $(N_x - N_z) = 2\pi$, la contribution de l'énergie de forme peut être d'un ordre de grandeur comparable ou supérieure à l'énergie magnéto-cristalline (Fig. 8). Il faut donc en tenir compte pour le calcul de τ . Par exemple, si une particule de fer (symétrie cubique) a une forme ellipsoïdale marquée, l'énergie de forme sera prédominante et la formulation de la symétrie uniaxiale devra être employée.

2.5.3 *Energie d'interaction.* — Les particules ferri-ou ferromagnétiques ayant un moment magnétique non nul, chaque particule est donc soumise à un champ additionnel créé par l'ensemble des dipôles magnétiques voisins. Pour deux particules identiques, si r de longueur r est le vecteur joignant le centre de ces particules et θ et θ' les angles de l'aimantation avec r l'énergie d'interaction de ces particules sera (par particule et unité de volume)

$$E_i = -\frac{M_s^2 V}{r^3} (2 \cos \theta \cos \theta' - \sin \theta \sin \theta'). \quad (35)$$

Si les particules sont identiques, l'aimantation relaxe à la même fréquence $1/\tau$ et l'énergie minimum est obtenue quand $\theta = -\theta'$. Alors la dépendance en θ de (35) s'écrit :

$$E_i = -\frac{M_s^2 V}{r^3} \cos^2 \theta.$$

L'ordre de grandeur de cette énergie est indiquée sur la figure 8. Pour une assemblée de particules, l'expression de l'énergie n'est pas simple et dépend de leur arrangement. Si les particules sont très dispersées E_i sera nul, par contre si elles sont très compactes, on pourra considérer le champ de Lorentz et écrire pour une particule ellipsoïdale et par unité de volume :

$$E_i = -\frac{1}{2} (N_x - N_z) M_s \overline{M}_s \sin^2 \theta$$

où \overline{M}_s représente la moyenne de M_s sur l'assemblée de particules. Une autre possibilité est la formation d'amas de particules [60, 61] ayant des interactions à l'intérieur de l'amas, mais très peu entre amas. Il sera donc difficile de tenir compte de cette interaction du fait de sa forme trop complexe et des multiples cas possibles. En réalité l'effet principal de l'interaction est autre et se révèle lorsque les particules n'ont pas le même volume, donc pas le même temps de relaxation. Comme nous verrons au paragraphe 3.1, cette interaction pourra coupler les particules entre elles et imposer, si elle est suffisante, une même fréquence de relaxation.

2.5.4 Energie magnétoélastique. — Une particule aimantée subit des contraintes dans la direction de l'aimantation due à la magnétostriction. L'énergie magnétoélastique correspondante est faible et si pour une particule de symétrie cubique

$$\lambda_{100} \simeq \lambda_{111} \simeq \lambda_s,$$

la dépendance en (θ, φ) sera encore plus faible. Mais lorsque des contraintes extérieures existent, cette énergie peut s'écrire par unité de volume :

$$E_e = -\frac{3}{2} \lambda_s \sigma \cos^2 \theta \quad (36)$$

où σ est la valeur des contraintes par unité de surface et θ l'angle entre l'aimantation et l'axe du tenseur de contrainte. Les minima de cette énergie sont parallèles ou perpendiculaires à cet axe suivant le signe de $\lambda\sigma$. La forme en θ de cette énergie est encore du type uniaxial, mais il est difficile de prévoir ses conséquences sur τ , car cela dépend de la nature et de la direction des contraintes extérieures. Par exemple, si des particules de fer sont incluses dans une matrice solide en couche mince sur un substrat, il peut y avoir des contraintes importantes perpendiculairement au plan de la couche [16]. L'énergie magnétoélastique

peut être nettement plus grande que l'énergie magnétoélastique (cubique) et entrer en compétition avec l'énergie magnétoélastique si les particules ne sont pas sphériques.

2.5.5 Energie de surface. — Si l'énergie magnétique est considérée comme la somme sur tous les atomes pris deux à deux [62] d'une énergie élémentaire d'interaction, cette dernière peut se développer en polynôme de Legendre :

$$E = g_1(r) P_2(\cos \varphi) + g_2(r) P_4(\cos \varphi) + \dots \quad (37)$$

où r est la distance entre deux atomes et φ l'angle entre l'aimantation et la droite joignant le centre des deux atomes, $g_1(r)$ est relatif aux énergies magnétoélastique et magnétoélastique, $g_2(r)$ à l'énergie magnétoélastique. Pour la symétrie cubique, la somme sur $g_1(r) P_2(\cos \varphi)$ n'est pas nulle dans un milieu fini et va faire apparaître un terme correspondant à l'énergie de forme et un autre terme qui peut être relié à une anisotropie superficielle K_s dont la densité d'énergie s'écrit :

$$D_s = K_s \cos^2 \theta'$$

où θ' est l'angle entre l'aimantation et la normale à la surface. K_s dépend de λ_{100} et λ_{111} et peut être évalué [62] de 10^{-4} à 10^{-3} J/m². Si la particule est un ellipsoïde de révolution (longueur du grand axe $2c$, du petit axe $2a$), la partie dépendante de θ de l'énergie de surface par unité de volume s'écrit :

$$E_s = +\frac{4}{4} K_s \frac{e^2}{a} \sin^2 \theta \quad (38)$$

où e est l'excentricité de l'ellipsoïde $e^2 = 1 - a^2/c^2$, θ l'angle entre l'aimantation et le grand axe. Si K_s est positif et $a = 2K_s/\pi M_s^2$ (pour le fer $2a \approx 40$ Å), E_s a le même ordre de grandeur (Fig. 8) et la même variation que l'énergie de forme E_f : ceci renforce la tendance uniaxiale de la particule due à l'énergie de forme. Par contre si $K_s < 0$, E_s est en sens contraire de E_f . Pour un diamètre donné de la particule $E_s + E_f$ a une variation en θ nulle. Ceci peut amener les conséquences suivantes. Considérons une particule cubique, pour un diamètre très faible, E_s est prédominant et le temps de relaxation dépend de ce terme (symétrie uniaxiale). Lorsque le diamètre croît, à partir d'une certaine valeur, le terme E_c devient prédominant devant $E_s + E_f$ et le temps de relaxation dépend de K_1 (symétrie cubique). Si α est assez grand, cela se traduit par une diminution prononcée du temps de relaxation (Fig. 6). (On pourra d'ailleurs revenir à la symétrie uniaxiale si E_f est assez grand.) Si le temps de mesure est bien choisi, on peut observer à diamètre croissant l'état superparamagnétique, puis ferromagnétique, puis de nouveau superparamagnétique, mais il faut reconnaître que le nombre de conditions à remplir pour cette observation est très grand, ce qui rend sa probabilité très faible ; néanmoins ce phéno-

mène a été observé par effet Mössbauer sur des particules de fer [63] et les considérations exposées ci-dessus pourraient être l'une des interprétations possibles.

Enfin, d'autres termes peuvent contribuer à l'énergie totale d'anisotropie, citons l'anisotropie d'échange à l'interface s'il existe deux systèmes magnétiques différents en contacts étroits, les modifications de l'énergie magnétocristalline dues aux distorsions cristallographiques ou aux effets d'un recuit et refroidissement sous champ magnétique qui peut créer de nouvelles directions de facile aimantation. Le cas le plus intéressant concerne l'anisotropie de surface qui va dépendre aussi de la nature de l'interface et de l'adsorption éventuelle d'atomes. Toutes ces questions sont traitées en détail dans la référence [20].

2.6 PARTICULES DE GRAND DIAMÈTRE, MODE DE ROTATION AVEC TORSION. — Nous avons vu au paragraphe 2.1 que le mode de rotation des spins pouvait ne pas être synchrone au-dessus d'un diamètre critique de la particule et qu'alors le mode de rotation probable était celui avec torsion (curling), ce qui change évidemment la valeur des énergies de barrière et les temps de relaxation de l'aimantation. Ce problème a été étudié par plusieurs auteurs [64-66] et nous résumerons ci-dessous les résultats de la dernière référence.

L'énergie de barrière E_B entre deux directions de facile aimantation a été calculée en fonction des paramètres $k = K/\pi M_s^2$ et $S = RM_s\sqrt{C/2}$ où R est le rayon de la particule supposée sphérique et C la constante d'échange. Pour $S < 1,44$, E_B est plus faible dans le cas du mode de rotation synchrone et celui-ci doit être pris en compte. Pour S supérieur à cette valeur, il n'en est plus de même. E_B diminue jusqu'à $S \simeq 2,06$ (et $E_B \simeq 0$) puis réaugmente avec S pour la symétrie uniaxiale, diminue et présente deux minima (et $E_B \simeq 0$) pour $S = 1,56$ et $2,18$, puis réaugmente dans le cas de la symétrie cubique.

Une diminution de E_B devrait entraîner une diminution de τ , ce qui amène un phénomène analogue à celui décrit dans le paragraphe précédent. Si pour un matériau et une température donnée, et une expérience ayant un temps de mesure τ_m , τ_m est inférieur au τ correspondant à E_B maximum dans le mode de rotation synchrone et τ_m est supérieur au τ correspondant à la valeur de E_B faible dans le mode de rotation avec torsion, on peut observer lorsque V augmente un état superparamagnétique ($\tau_{syn.} < \tau_m$), un état magnétique normal ($\tau_{syn.} > \tau_m$) puis de nouveau un état superparamagnétique ($\tau_{tor.} < \tau_m$). Un tel phénomène a été effectivement vu dans des expériences de spectrométrie Mössbauer [63, 64], mais on ne peut pas dire qu'il soit confirmé car de nombreuses autres expériences similaires ne l'ont pas mis en évidence.

Cette contradiction pourrait être expliquée par le fait que τ ne diminue pas nécessairement, ou ne diminue pas suffisamment lorsque E_B diminue avec V

dans le mode de rotation avec torsion. En effet, pour ce mode, il est possible de donner une approximation de τ_1 [66] :

$$\frac{1}{\tau_1} = C_0 \frac{\gamma_0 |K|}{2 \alpha M_s} \lambda_1(\alpha') \quad (39)$$

où C_0 est un coefficient dépendant de l'orientation de l'axe de symétrie de la rotation des spins avec les directions de facile et difficile aimantation et λ_1 est calculé comme pour le mode de rotation synchrone avec :

$$\alpha' = \frac{E_B}{kT} a$$

et $a = 1; 4$ ou 12 pour respectivement les symétries uniaxiale, cubique $K > 0$ et cubique $K < 0$. A partir de (39) et des calculs de E_B , il a été montré [66] que effectivement τ pouvait diminuer lorsque le mode de rotation avec torsion se substitue au mode de rotation synchrone, mais pouvait aussi continuer d'augmenter avec une pente plus faible (cas le moins fréquent). Mais compte tenu des approximations des calculs le cas habituel est peut-être une augmentation moins rapide de τ qui doit être de toute façon observé pour des particules de grand volume.

2.7 PARTICULES ANTIFERROMAGNÉTIQUES. — Les particules antiferromagnétiques vont avoir un temps de relaxation τ nettement plus faible que les particules ferromagnétiques. En effet, si l'on considère le modèle de Brown, et il n'y a pas de raisons particulières que celui-ci ne soit pas valable, τ est égal à $2 M_s/\gamma_0 K_t(\alpha/\lambda)$, λ/α étant obtenu à partir de formules ne dépendant que de α (voir chapitre 2.3). K_t représente l'énergie d'anisotropie totale par unité de volume, définie à partir de l'énergie de barrière $K_1 V$. Celle-ci s'exprime en fonction des différentes énergies d'anisotropie agissant sur la particule (voir § 2.5). Pour un antiferromagnétique parfait $M_s = 0$, mais pour une petite particule les nombres d'atomes dans chacun des deux sous-réseaux ne seront pas égaux. Plusieurs approches de la détermination de M_s sont possibles [67]. Ou l'on considère, pour une petite particule très petite, que l'appartenance à l'un ou l'autre des réseaux résulte d'un tirage au sort, et le moment magnétique s'écrit $M = \sqrt{n}\mu$, n étant le nombre d'atomes de la particule et μ le moment magnétique par atome. Ou bien, pour une particule plus grande, on peut penser qu'elle est composée de plans réticulaires appartenant successivement à chacun des deux sous-réseaux. Si le nombre de plans est pair, $M = 0$, s'il est impair $M = n^{2/3} \mu$ (proportionnel à la surface). Supposons que la loi est du type $M = n^f$ avec $\frac{1}{2} \leq f \leq \frac{2}{3}$, on obtient :

$$M = n_{\text{eff}} \mu_B \left(V \rho \frac{N_a}{M_m} \right)^f \quad (40)$$

où n_{eff} est le nombre effectif de magnéton de Bohr (variant avec la température), μ_B le magnéton de Bohr, ρ la densité, N_a le nombre d'Avogadro et M_m la masse molaire. Si l'on introduit $M_{\text{sr}} = n_{\text{eff}} \mu_B \rho N_a / 2 M_m$ aimantation de chacun des sous-réseaux, le coefficient $2 M_s / \gamma_0 K_1$ devient :

$$(2 M_s / \gamma_0 K_1)_{\text{antiferro}} = \frac{4 M_{\text{sr}}}{\gamma_0 K_1} \frac{1}{\left(\frac{V \rho N_a}{M_m} \right)^{1-f}} \quad (41)$$

ou, si on introduit le diamètre ϕ de la particule supposé sphérique :

$$= \frac{4 M_{\text{sr}}}{\gamma_0 K_1} \left(\frac{\phi_0}{\phi} \right)^{3(1-f)} \quad (42)$$

avec $\phi_0 \approx (2 M_m / \rho N_a)^{1/3}$. Par rapport à une particule ferromagnétique τ est donc diminué par un facteur $(\phi_0 / \phi)^{3(1-f)}$. Par exemple, pour Fe_2O_3 , $\phi_0 \approx 4 \text{ \AA}$ et nous pouvons calculer ce facteur (tableau II) qui est de l'ordre de 0,05 à 0,005 pour des particules dont ϕ varie de 40 à 400 \AA respectivement.

Tableau II. — Valeur du facteur de réduction du temps de relaxation pour une particule antiferromagnétique en fonction de ϕ_0 / ϕ et ϕ ($\phi_0 \approx 4 \text{ \AA}$, valable pour $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

[Reduction factor of relaxation time of an antiferromagnetic particle with ϕ_0 / ϕ and ϕ ($\phi_0 \approx 4 \text{ \AA}$ for $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).]

ϕ (\AA)	ϕ_0 / ϕ	$f = \frac{1}{2}$	$f = \frac{1}{3}$
40	0,1	0,03	0,1
100	0,04	8×10^{-3}	0,04
400	0,01	10^{-3}	0,01

Notons que Néel [67] a formulé le premier τ sous la forme $\tau = (h/w_g) \exp |w_g / kT|$ où h est la constante de Planck et w_g l'énergie de barrière avec h/w_g de l'ordre de 10^{-12} s, et appliqué cette valeur à NiO. Un peu plus tard, une autre formulation a été indiquée [68], $\tau = (h \rho N_a V / w_g M_m) \exp [w_g / kT]$ et appliquée à $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ avec $w_g = 2 KV / kT$ et

$$K \approx 4 \times 10^{-3} \text{ J/m}^3$$

(déterminé d'après les mesures). On obtient alors un facteur préexponentiel de l'ordre de 3×10^{-9} s, plus proche de celui des particules ferromagnétiques. Les critiques exprimées pour les formules simplifiées sont aussi valables ici (voir chapitre 2.4). De plus, elles ne tiennent pas compte de la valeur de l'aimantation. Elles ne peuvent donc être employées.

Quels termes vont contribuer à l'énergie totale d'anisotropie pour une particule antiferromagnétique ? Il est certain que l'énergie de forme (E_f) et l'énergie d'interaction (E_i) seront complètement négligeables, car en M_s^2 , dans une moindre mesure, l'énergie due au champ appliqué le sera aussi (en M_s). Il reste donc l'énergie magnétocristalline (E_c) ((31) ou (33)) et

l'énergie de surface (E_s) (37) (et l'énergie magnéto-élastique E_e (36) s'il existe des contraintes). Il faudra évaluer l'énergie dominante pour connaître le type de formulation à employer. Par exemple, considérons NiO (et le raisonnement sera valable pour $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ au-dessus de la température de Morin). L'aimantation se place dans un plan perpendiculaire à la déformation rhomboédrique et E_c varie très peu dans ce plan. Si la particule est rigoureusement sphérique $E_s = 0$ et α sera très petit, alors τ s'écrit :

$$\tau = \frac{2 M_{\text{sr}}}{\gamma_0} \left(\frac{\phi_0}{\phi} \right)^{3(1-f)} \frac{V}{kT} \quad (43)$$

Si $K_1 \approx 10 \text{ J/m}^3$ et $\phi \approx 100 \text{ \AA}$ (43) sera valable pour $T \gtrsim 10 \text{ K}$; si $M_{\text{sr}} \approx 1000 \text{ uem}$, $\tau \approx 3 \times 10^{-9}$ pour $T = 10 \text{ K}$ (pour une particule ferromagnétique ayant $M_s = 2 M_{\text{sr}}$ et le même E_c , $\tau \approx 3 \times 10^{-7}$). Mais en réalité, la particule n'étant pas sphérique, E_s ne doit pas être négligé. Si l'on suppose que l'intersection avec le plan des spins est une ellipse [67] de grand axe $2c$ et de petit axe $2a$, la formule (38) peut s'employer. Par exemple, pour $K_s \approx 2 \times 10^{-5} \text{ J/m}^2$ [67], $a/c = 0,5$, $E_s = 2 \times 10^3 \text{ J/m}^3$, valeur très supérieure à K_1 . E_s a donc toutes les chances d'être le terme prédominant et la formulation uniaxiale doit être employée. Notons que dans ce cas E_B sera proportionnel à la surface dont la distribution peut être très différente de celle des volumes.

Les propriétés magnétiques des petites particules antiferromagnétiques vont résulter de la superposition d'un état antiferromagnétique, de susceptibilité χ_{\perp} et χ_{\parallel} (perpendiculaire et parallèle au champ appliqué) et d'un état ferromagnétique de moment permanent M . Néel [67] a étudié cette situation en détail et distingue plusieurs cas. Considérons un champ H appliqué et les termes E_B / kT correspondant au moment permanent, soit $\alpha_a = MH / kT$, et à la susceptibilité antiferromagnétique, soit $\alpha_b = (\chi_{\parallel} + \chi_{\perp}) H^2 / 2 kT$. Si α_b est petit (ce qui correspond généralement à des champs faibles ou moyens, compte tenu de l'ordre de grandeurs des susceptibilités antiferromagnétiques), nous aurons suivant les ordres de grandeurs respectifs de α_a et α_b , dominance des effets dus, soit aux susceptibilités antiferromagnétiques, soit au moment magnétique. Si α_a et α_b sont du même ordre de grandeur, nous aurons superposition des deux effets. D'autre part, l'énergie de barrière ne sera pas beaucoup modifiée par le terme dû à H (H petit ou moyen), donc τ va beaucoup dépendre de la valeur de M et du paramètre $\alpha = K_1 / kT$. Par exemple si $\alpha_a \gg \alpha_b$, le comportement sera celui d'une particule ferromagnétique de moment M . Si α_b est grand (champs forts) l'influence du moment permanent disparaît si $\alpha_a < 2 \alpha_b$. De plus, la relaxation est bloquée car E_B ne présente plus qu'un seul minimum d'énergie (α_b grand). Les propriétés ne sont analogues à celles du massif que pour $\alpha_a < 2 \alpha_b$. Il faut noter que lorsque le moment permanent domine, la variation de l'aimantation en fonction de la température va être diffé-

rente de celle d'un sous-réseau, car ce moment permanent est surtout dû aux atomes de surface. Par rapport à ceux du cœur, le moment magnétique des atomes de surface diminue plus rapidement lorsque la température augmente; ils peuvent même avoir une température de transition paramagnétique plus basse (voir chapitre 4).

Un dernier point à citer est le phénomène de superantiferromagnétisme prévu par Néel [67]. Si le nombre de plans réticulaires est pair, le moment permanent est nul. Dans ce cas, la susceptibilité est la somme de deux termes, l'un correspondant approximativement à la susceptibilité antiferromagnétique normale, l'autre correspondant à une susceptibilité χ_s due à la surface. χ_s décroît avec H d'autant plus vite que le volume du grain est grand, et sa valeur initiale dépend de la valeur des intégrales d'échanges entre les premiers et les seconds voisins, pouvant être du même ordre de grandeur ou beaucoup plus grand que le terme normal. Pour ces grains où $M = 0$, τ est théoriquement nul, la direction d'antiferromagnétisme fluctue très rapidement, ce qui explique peut-être pourquoi ce phénomène n'a jamais été clairement mis en évidence expérimentalement.

3. Mesures expérimentales. — Dans ce chapitre, nous allons examiner la plupart des mesures significatives qui peuvent détecter le phénomène de superparamagnétisme et permettent d'obtenir des informations sur certains de ses paramètres, soit, classées suivant leur temps de mesure, l'aimantation, l'aimantation rémanente et le cycle d'hystérésis, la susceptibilité, la magnétorésistance, la susceptibilité alternative, l'effet Mössbauer et la résonance ferromagnétique.

En début de chapitre, nous traiterons des généralités s'appliquant à toutes les mesures comme la nature des particules, la notion de température de blocage ou les problèmes posés par la distribution des volumes des particules.

3.1 PROBLÈMES GÉNÉRAUX. — Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la forme de la particule et la nature de l'interface avaient une grande importance. Il est possible de définir plusieurs catégories de particules qui auront de ce point de vue des caractéristiques semblables. Premier type de particules, celles en contact avec des liquides ou des gaz (air), de forme (sphéroïde à ellipsoïde, Fig. 9) dépendant beaucoup de leur symétrie. L'interface n'a pas une grande importance sauf s'il y a possibilité de réaction (problème de la catalyse) ce sont presque toujours des particules *artificielles*. Deuxième type de particules, celles situées dans une matrice solide. Ou bien ce sont des particules *naturelles*, essentiellement des oxydes ou hydroxydes ferriques dans les argiles [28] de forme très irrégulière et l'interface a une grande importance car des liaisons entre la particule et l'argile sont possibles. La particule peut même présenter, sur deux ou trois couches atomiques en surface, un oxyde différent (en particulier



Fig. 9. — Particules de β -FeOOH d'après [69].

[β -FeOOH small particles; after [69].]

FeOOH). Cette question sera un peu abordée au chapitre 4. Ou bien il s'agit de particules *artificielles* dans une matrice cristalline ou amorphe, de forme plutôt sphéroïde (Fig. 10). L'interface aura, ou n'aura peu d'importance suivant la nature de la matrice (magnétique ou non) et du processus de fabrication (liaisons établies ou non). Enfin le 3^e type, les particules magnétiques: si pour une raison quelconque, à l'intérieur d'un matériau magnétique, les spins dans un

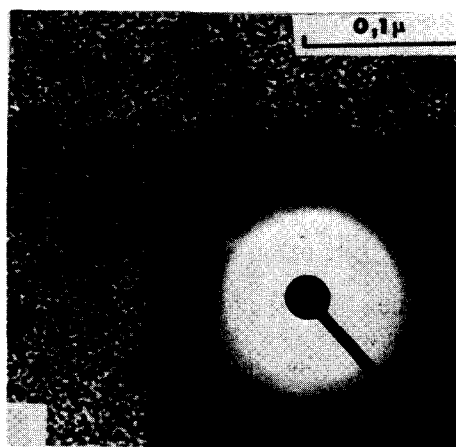


Fig. 10. — Particules de Fe dans une matrice de Al_2O_3 , d'après [70].

[Iron small particles in Al_2O_3 matrix; after [70].]

volume limité ont un ordre, alors qu'à l'extérieur de ce volume, ils sont désordonnés (ou ont un ordre différent), l'ensemble de ces spins peut être considéré comme une particule magnétique (cela ne sera pas une particule cristallographique) qui peut présenter les propriétés de superparamagnétisme. Par exemple, les polarons magnétiques dans EuO lacunaire ou dopé [71]; autre possibilité: de nombreuses propriétés de *spin-glass* (pic de susceptibilité, susceptibilité thermorémanente...) ressemblent étrangement à celles liées au superparamagnétisme. Dans certains cas, ne s'agit-il pas de phénomènes découlant de la formation de particules magnétiques?

Autre point que nous devons aussi aborder dans ce paragraphe, la notion de temps de mesure τ_m et de température de blocage T_B . Si un phénomène variable dans le temps est observé, le résultat va dépendre de τ_m , mais aussi de la nature du phénomène et de la façon de le mesurer. Le résultat dépendra aussi bien entendu du temps de relaxation τ , donc de α . A ce propos il ne faut pas oublier que si $\alpha \gg 1$, on peut définir τ (chapitres 2.2 et 2.3) mais en réalité, cela n'a pas grand sens car dans ce cas, la probabilité de présence de l'aimantation en dehors des minima d'énergie est nulle, donc $\tau = \infty$. Heureusement, la nature des expériences décrites ci-dessous est assez semblable et l'on peut en définir deux catégories, celles dont l'aimantation ou un phénomène en découlant, vont être mesurés dans une direction fixe par rapport à l'assemblée de particules (par exemple la direction du champ appliqué), ce qui signifie que par rapport aux axes de la particule nous mesurons suivant une direction au hasard, ou bien celle (effet Mössbauer) dont la mesure dépend de l'orientation de l'aimantation par rapport aux axes de la particule. Les différentes situations peuvent se décrire ainsi :

Si $\tau_m \ll \tau$, les propriétés seront généralement semblables à celles de l'échantillon massif sauf naturellement dans le cas spécifique des antiferromagnétiques (voir § 2.7).

Si $\tau_m \gg \tau$, les propriétés résulteront d'une moyenne spatiale (ou dans le temps) par rapport à une direction au hasard (catégorie 1) ou par rapport aux axes de la particule (catégorie 2).

Si τ_m est de l'ordre de grandeur de τ , nous aurons une situation intermédiaire entre les deux précédentes.

Nous indiquons dans le tableau III les temps de mesure caractéristiques de différentes expériences. Notons que si le temps de mesure n'est pas défini particulièrement (mesures en continu), cela pose une difficulté si τ est de l'ordre de grandeur de τ_m . Il sera alors nécessaire de fixer une valeur précise de τ_m .

Tableau III. — Temps de mesure τ_m caractéristique de différentes expériences.

[Characteristic measuring time of different experiments.]

Mesures	τ_m
Aimantation, Rémanence, Hystérésis, Magnéto-résistance, Susceptibilité en continu	non défini précisément de 1 à 100 s
Susceptibilité alternative	0,1 à 10^{-7} s suivant la fréquence
Effet Mössbauer	2×10^{-8} s (Fer)
Résonance ferromagnétique	3 à $0,5 \times 10^{-10}$ s suivant la fréquence
Neutrons	10^{-14} s

Il est commode de définir la température de blocage T_B obtenue lorsque $\tau = \tau_m$. Comme nous le verrons dans les paragraphes suivants, T_B peut être déterminé relativement facilement pour certaines expériences, même s'il existe une distribution de τ .

Si l'on dispose de mesure de T_B pour différents τ_m , soit $T_{B_1}, T_{B_2} \dots$ il est possible d'accéder à la valeur de l'énergie totale d'anisotropie K_1 (par unité de volume) sans avoir besoin de connaître le volume (ou la distribution de volumes) des particules. En effet, considérons par exemple la symétrie cubique ($K > 0$), d'après (23) et (24) nous avons :

$$\left(\frac{k}{K_1 V}\right) T_B = \frac{1}{4 \text{Log} \left(\frac{4\sqrt{2}}{\pi} \left(\frac{K_1 \gamma_0}{2 M_s} \right) \tau_m \right)} \left(\frac{K_1 \gamma_0}{2 M_s} \right) \tau_m \gtrsim 6$$

ou

$$\left(\frac{k}{K_1 V}\right) T_B = \frac{1}{2} \frac{1}{\left(\frac{K_1 \gamma_0}{2 M_s} \right) \tau_m} \left(\frac{K_1 \gamma_0}{2 M_s} \right) \tau_m \lesssim 6.$$

Le rapport $T_{B_2}/T_{B_1}, T_{B_3}/T_{B_1} \dots$ ne dépend que du facteur $K_1 \gamma_0 / 2 M_s$, ce qui permet d'accéder à l'énergie totale d'anisotropie. S'il existe une répartition des volumes, il faut s'assurer néanmoins que T_{B_1}, T_{B_2}, \dots correspondent toujours au même volume moyen, ce qui sera seulement le cas des particules idéales, comme nous le verrons à l'alinéa ci-dessous. Nous indiquons dans le tableau IV, les valeurs de $(k/K_1 V) T_B$ pour différentes valeurs de $(K_1 \gamma_0 / 2 M_s) \tau_m$, indépendantes des caractéristiques des particules et nous appliquons ces valeurs au cas de particule de fer. On peut constater que pour $\tau_m \simeq 10^{-14}$ (neutrons), les valeurs de T_B sont très grandes, ce qui signifie que pour cette expérience, les particules ne seront jamais vues dans un état superparamagnétique.

Le dernier point à préciser concerne les conséquences d'une répartition de volume des particules, toujours existante dans un échantillon réel, entraînant une répartition de temps de relaxation. Ou bien l'énergie d'interaction entre les particules est faible, particules antiferromagnétiques, particules dispersées... (voir § 2.5 et 2.7) et les propriétés de l'ensemble seront la superposition des propriétés de chaque particule. Cette situation a été discutée notamment dans le cas des mesures magnétiques [2] en classant les particules en deux catégories, celles dont $\tau < \tau_m$ et celles dont $\tau > \tau_m$ et en supposant que leurs propriétés correspondent au cas $\tau \ll \tau_m$ et $\tau \gg \tau_m$ respectivement. Cette approximation, assez importante, semble justifiée car pour ces mesures, l'aimantation ou la susceptibilité est déterminée pour l'ensemble des particules et des effets de moyenne doivent exister. Pour la spectrométrie Mössbauer, cette approximation ne peut plus généralement être prise car il est possible de distinguer les particules qui ont $\tau \ll \tau_m$, $\tau \simeq \tau_m$ et $\tau \gg \tau_m$. La forme des spectres en tenant compte de la distribution des τ a été calculée théoriquement pour τ de l'ordre de grandeur de τ_m [72, 73] mais aussi pour $\tau > \tau_m$ en prenant en compte les fluctuations de l'aimantation autour des minima

Tableau IV. — Valeurs de $(k/K_t V) T_B$ en fonction de $(K_t \gamma_0/2 M_s) \tau_m$; valeurs de T_B (en K) température de blocage pour différents diamètres de particules en fonction de τ_m temps de mesure pour le cas du fer.

[Values of the product $(k/K_t V) T_B$ as a function of $(K_t \gamma_0/2 M_s) \tau_m$; blocking temperature $T_B(K)$ as a function of the measuring time τ_m and the particle diameter for iron.]

τ (s)	2×10^{-14}	2×10^{-12}	2×10^{-10}	2×10^{-8}	2×10^{-6}	2×10^{-4}	2×10^{-2}	2	200
$\left(\frac{K_t \gamma_0}{2 M_s}\right) \tau_m$	6×10^{-5}	6×10^{-3}	0,6	60	6×10^3	6×10^5	6×10^7	6×10^9	6×10^{11}
$\left(\frac{k}{K_t V}\right) T_B$	8×10^3	80	1	0,053	0,027	0,018	0,013	0,011	0,009
T_B (250 Å)	$2,5 \times 10^8$	$2,5 \times 10^6$	3×10^4	$1,5 \times 10^3$	790	530	400	315	265
T_B (100 Å)	$1,6 \times 10^7$	$1,6 \times 10^5$	$1,9 \times 10^3$	99	51	34	25	20	17
T_B (40 Å)	10^6	10^4	122	6,3	3,2	2,2	1,6	1,3	1,1

d'énergie (voir § 2.1) [46, 74]. Nous examinerons un peu plus en détail ces problèmes au paragraphe 3.6.

Si l'énergie d'interaction est plus importante, nous pourrions avoir une situation finalement plus simple. Pour la comprendre, il faut faire appel à la théorie des oscillateurs couplés. Si deux oscillateurs de périodes propres τ_1 et τ_2 sont couplés, en dessous d'un certain niveau de couplage, il existera deux périodes propres du système τ_a et τ_b avec $\tau_a < \tau_1 < \tau_2 < \tau_b$. Mais au-dessus d'un niveau critique, il existera une seule période propre et si le couplage n'est pas trop grand, $\tau = (\tau_1^2 + \tau_2^2)^{1/2}$. Cette formule est aisément généralisable à une répartition $p(\alpha)$ des α avec $\int p(\alpha) d\alpha = 1$.

Par exemple, pour la symétrie cubique ($K > 0$) nous avons d'après (23) :

$$\tau = \frac{2 M_s}{K \gamma_0} \frac{\pi}{4\sqrt{2}} \left[\int p(\alpha) \exp(\alpha/2) d\alpha \right]^{1/2}. \quad (45)$$

Si la distribution des α est gaussienne, centrée sur $\alpha = \alpha_0$ et de variance σ :

$$= \frac{2 M_s}{K \gamma_0} \frac{\pi}{4\sqrt{2}} \exp[\alpha_0/4] \exp[\sigma^2/16].$$

Le temps de relaxation du système couplé sera plus grand que celui correspondant au volume moyen et dépendra de la forme de la distribution, mais il sera unique. Mais si le couplage est inférieur au niveau critique, il aura plutôt tendance à élargir le spectre des τ , la question étant de savoir si τ moyen correspond au volume moyen.

Une autre approche des problèmes d'interactions peut être faite. Considérons les petits grains de la répartition ($\tau = \tau_p$); leur action sur les gros grains ($\tau = \tau_g$) sera nulle si $\tau_g \gg \tau_p$. Par contre, l'action des gros grains sera analogue à celle d'un champ appliqué (§ 2.1) et correspondra à une augmentation de l'énergie de barrière, donc une augmentation de τ_p . La répartition des τ ne sera pas homologuée à celle des volumes, les maxima pouvant ne pas correspondre.

3.2 MESURES DE L'AIMANTATION EN FONCTION DU CHAMP APPLIQUÉ; AIMANTATION RÉMANENTE, CYCLES D'HYSTÉRÉSIS. — Pour ces expériences, le temps de mesure est élevé, $\tau_m = 10$ à 100 s et les champs magné-

tiques appliqués peuvent être relativement importants. Il est bon d'avoir une idée des ordres de grandeur des paramètres lorsque $\tau < \tau_m$. Par exemple, pour la symétrie cubique ($K > 0$) et sans champ appliqué, $\tau = \tau_m$ pour $\alpha \approx 100$, ce qui correspond à des particules de fer de 230 Å de diamètre à 300 K (voir tableau IV). Si un champ magnétique est appliqué, l'énergie de barrière augmente et au-dessus d'un champ critique ne dépendant pas du volume ($= 2 K/M_s$ pour la symétrie axiale, voir chapitre 2.1, valable aussi pour la symétrie cubique), il n'y a plus de phénomène de relaxation ($\tau = \infty$). Pour le fer, ce champ est de l'ordre de 500 Oe.

Considérons d'abord le cas $\tau_m \gg \tau$, nous pouvons alors calculer l'aimantation moyenne de particules uniaxiales orientées suivant la direction du champ appliqué, $\langle M \rangle$ s'écrit lorsque l'énergie d'anisotropie est faible devant l'énergie due au champ appliqué :

$$\langle M \rangle = M_s L\left(\frac{M_s HV}{kT}\right) \quad (46)$$

où $L(x)$ est la fonction de Langevin,

$$L(x) = \coth x - 1/x.$$

Deux approximations peuvent en être données :

$$\frac{M_s HV}{kT} \ll 1 \quad \langle M \rangle = \frac{M_s^2 HV}{3 kT} \quad (47)$$

$$\frac{M_s HV}{kT} \gg 1 \quad \langle M \rangle = M_s \left(1 - \frac{kT}{M_s HV}\right). \quad (48)$$

Si l'énergie d'anisotropie n'est plus négligeable, (46) n'est valable que pour $\alpha \lesssim 0,1$ [75]; pour $\alpha > 10$, on obtient une bonne approximation en écrivant :

$$\langle M \rangle = M_s \operatorname{th}\left(\frac{M_s HV}{kT}\right) \quad (\text{formule de la référence [2]}).$$

Par contre, si la direction des particules uniaxiales est aléatoire, ou si les particules ont la symétrie cubique, les approximations (47) et (48) peuvent être considérées comme acceptables [21]. On peut montrer que si $\tau_m \gg \tau$, $M_s HV/kT$ est soit $\ll 1$ soit du même ordre de grandeur. L'approximation (47) est applicable la plupart du temps et $\langle M \rangle$ varie suivant le paramètre H/T . Une fois effectuée la correction

concernant la variation de M_s due à la température, les valeurs de M en fonction de H/T doivent se placer sur une courbe unique (Fig. 11) (voir aussi référence [76]) ceci tant que H/T est suffisamment petit pour que $\tau_m \gg \tau$ quel que soit τ . Pour des valeurs supérieures de H/T , $\langle M \rangle$ s'écarte de cette courbe soit doucement (particules non couplées), soit assez brutalement (particules couplées). Lorsque les écarts sont relativement faibles une partie des particules n'est plus superparamagnétique ou (et) la transition est proche.

Si $\tau_m \gg \tau$, $\langle M \rangle_{\tau_m} = \langle M \rangle$, mais si $\tau_m \approx \tau$, $\langle M \rangle_t$ a une valeur plus faible dépendant de t : il y a traînage magnétique.

Pour analyser les propriétés d'un cycle d'hystérésis de petites particules, il est nécessaire de distinguer deux possibilités. Nous pouvons définir un cycle d'hystérésis, caractérisé par l'aimantation rémanente M_r et le champ coercitif H_c , lorsque H varie à température constante. Ou bien, nous pouvons appliquer un champ H constant à une température T_0 , puis diminuer la température jusqu'à une certaine valeur T_f ; si alors nous annulons H , il peut rester une aimantation M_{tr} dite thermorémanente.

Dans le premier cas, considérons à T donné un ensemble de particules en équilibre thermodynamique (aimantation moyenne = 0), de temps τ de relaxation à $H = 0$ et faisons décrire au champ un cycle, $0 + H_m - H_m$ et 0. Si $\tau \gg \tau_m$, les particules ont le comportement des particules monodomaines [77] et $M_{r0} = M_s/2$ et $H_{c0} = K/M_s$ (symétrie uniaxiale). Si $\tau \ll \tau_m$, les particules sont superparamagnétiques à $H = 0$. Si H_m est suffisamment grand, τ peut devenir $\gg \tau_m$ à partir d'un certain champ et l'aimantation est décrite par (48). Lorsque H diminue, il n'y aura pas de réversibilité exacte dans cette zone de champ, mais lorsque H redevient nul, l'aimantation est égale à :

$$\langle M \rangle_{H=0} = \langle M \rangle_H \exp[-\tau_m/\tau].$$

Soit $\langle M \rangle_{H=0} = 0$. Donc $H_r = M_r = 0$. Le cycle d'hystérésis se réduit à une courbe passant par l'origine, linéaire pour H petit (la pente est donnée par (47)). Les phénomènes sont plus difficiles à prévoir lorsque τ est de l'ordre de grandeur de τ_m à $H = 0$. M_r va varier rapidement de 0 à M_{r0} à condition que H_m soit suffisamment grand pour approcher la saturation et H_c suivre une loi du type

$$H_c = H_{c0} \left(1 - \sqrt{\frac{V_p}{V}} \right),$$

V_p étant le volume de la particule pour lequel $\tau = \tau_m$ [78]. Cette approche a été raffinée [79] en introduisant une fonction de répartition des volumes du type Log normal et un bon accord expérimental est obtenu. A partir de la détermination de H_c , on ne peut donc accéder qu'au volume moyen (particules non couplées). Des cycles d'hystérésis de particules de fer dans une matrice d'alumine amorphe sont représentés sur la figure 12 [80]. Les cycles (A), (B), (C) et (D), correspondent respectivement à des particules d'environ 50, 70, 80 et 100 Å de diamètre. (A) et (B) montrent le comportement de particules superparamagnétiques, mais pour (A) on ne voit pas de début de saturation même à $H \cong 800$ Oe, ce qui signifie que pour l'échantillon concerné $K/2 M_s$ a une valeur beaucoup plus forte que la normale. Deux raisons peuvent expliquer ce phénomène. D'une part M_s doit être remplacé par M avec $M < M_s$: en effet l'importance relative des 2 à 3 couches atomiques en surface augmente

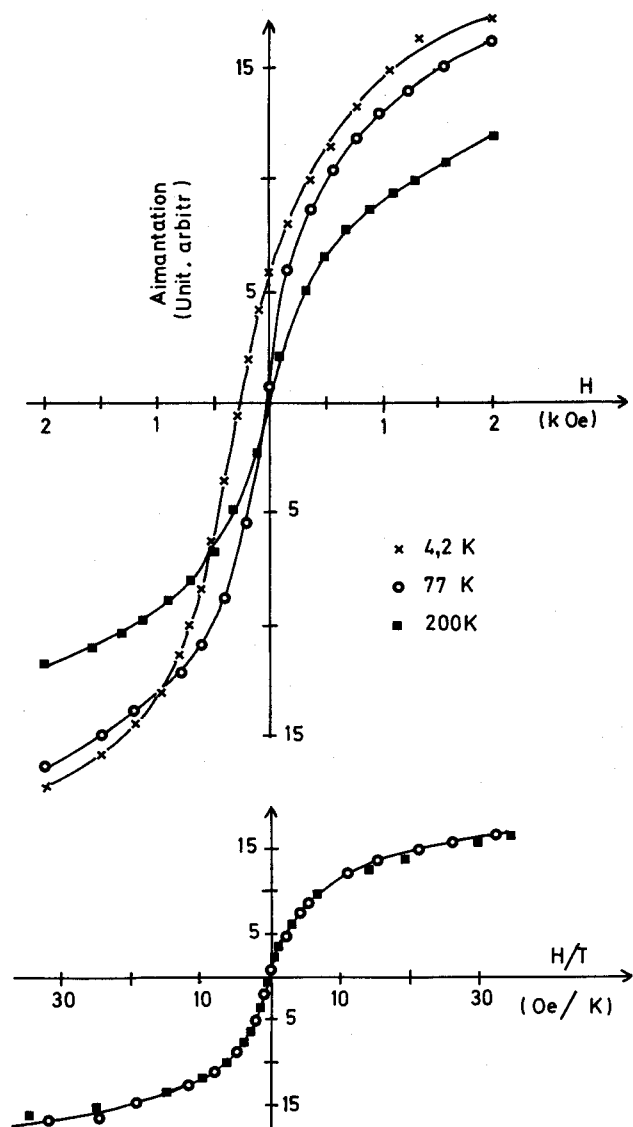


Fig. 11. — Courbes d'aimantation M de particule de fer de diamètre ≈ 45 Å dans du mercure et courbe $M = f(H/T)$, d'après [10].

[Magnetization curves of 45 Å diameter iron particles in mercury; H/T superposition of these data; after [10].]

Il faut noter que si τ_m est de l'ordre de τ , l'aimantation varie avec le temps. En effet, si l'aimantation initiale de la particule est nulle, l'aimantation au bout du temps t s'écrit [2] :

$$\langle M \rangle_t = \langle M \rangle (1 - \exp(-t/\tau)). \quad (49)$$

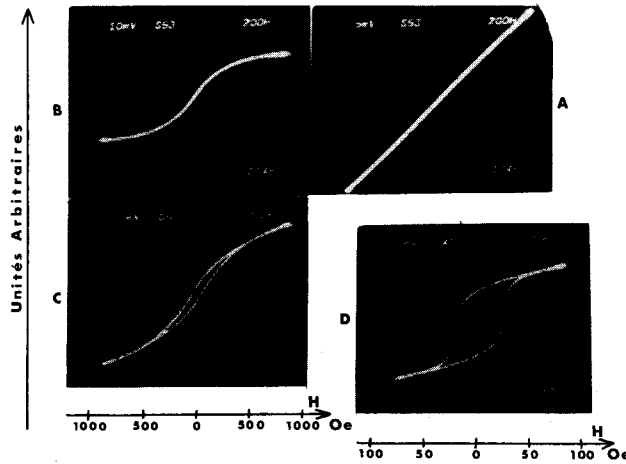


Fig. 12. — Cycles d'hystérésis de particules de fer dans une matrice d'alumine amorphe. Diamètre des particules $\approx 50 \text{ \AA}$ (A); 70 \AA (B); 80 \AA (C) et 100 \AA (D); noter l'échelle particulière en abscisse pour (D).

[Hysteresis loops of Fe particles in an Al_2O_3 matrix. The particle diameters are $\approx 50 \text{ \AA}$ (A); 70 \AA (B); 80 \AA (C) and 100 \AA (D). Note the special scale for (D).]

lorsque le diamètre des particules décroît. Les spins de ces couches présentent un certain désordre par rapport à ceux du cœur [69, 81-83] (au moins un manque de colinéarité). L'énergie d'anisotropie due au champ appliqué doit s'écrire alors $HMV \cos \theta$ avec $M < M_s$, qui tient compte de ce désordre. D'autre part K_i augmente probablement lorsque le diamètre diminue car, si l'on examine les différentes énergies d'anisotropie (chapitre 2.5), l'énergie d'interaction va fortement diminuer du fait de l'éloignement plus grand des particules (cette énergie est négative) et l'énergie de surface va augmenter. Les cycles (C) et (D) correspondent à des particules magnétiques (au moins partiellement). Pour (C), M_r est faible, les particules sont proches du superparamagnétisme; par contre pour (D) M_r est près de sa valeur maximum, donc $\tau \ll \tau_m$.

Le processus de l'acquisition de l'aimantation thermorémanente M_{tr} est simple [2, 33, 84, 85]. Considérons un ensemble de particules de diamètres différents dont les températures de blocage T_B sont comprises entre T_{B_1} et T_{B_2} . Elevons la température jusqu'à $T_d < T_{B_2}$ et appliquons un champ H faible. Les grains dont $T_B < T_d$ voient leur aimantation s'aligner avec H . Si la température est ramenée jusqu'à T_f (par exemple $> T_{B_1}$) et ensuite le champ H est annulé, les grains dont $T_B < T_f$ voient leur aimantation reprendre l'équilibre thermodynamique (aimantation en moyenne nulle). M_{tr} est donc proportionnelle au nombre de grains ayant $T_f < T_B < T_d$. On pourrait donc en sélectionnant T_d et T_f déterminer de façon simple la répartition des températures de blocages (et des diamètres). Mais l'intensité de H doit être bien choisie. Si H est trop élevé, des particules ayant $T_B > T_d$ sans champ appliqué, seront prises en compte dans M_{tr} ; si H est trop faible, les particules ayant T_B légèrement supérieure à T_f pourront relaxer

lorsque T sera voisin de T_d et donc non prises en compte dans M_{tr} . On pourrait réduire l'intervalle $T_d T_f$ mais la détermination n'est jamais précise pour $T_B \approx T_d$ ou T_f . Pour un H nettement plus petit que celui permettant d'atteindre la saturation, l'aimantation rémanente isotherme M_r déterminée à T_f sera toujours plus petite que M_{tr} [5] car les particules ayant T_B nettement plus grand que T_f ne pourront s'aligner avec le champ et leur aimantation ne sera pas prise en compte dans M_r . Notons qu'au cours du temps, la valeur de M_r et de M_{tr} va diminuer, d'autant plus lentement que T est éloigné de T_B .

La mesure de l'aimantation thermorémanente partielle est particulièrement intéressante dans le cas des particules antiferromagnétiques. Elle est insensible aux impuretés paramagnétiques (celles-ci peuvent perturber les mesures de particules antiferromagnétiques, compte tenu des ordres de grandeur de la susceptibilité), et permet de mesurer quantitativement le moment non compensé (voir chapitre 2.7). Elle a été appliquée en particulier aux particules de CoO (forte anisotropie de volume) [84] et de NiO (faible anisotropie de volume) [85, 86]. Pour ces particules le modèle de Néel [67] interprète qualitativement de façon convenable l'ensemble des résultats.

3.3 MESURES DE LA SUSCEPTIBILITÉ A FRÉQUENCE NULLE. — En général, le champ appliqué est toujours faible et lorsque $\tau_m \gg \tau$ la formule (47) est applicable. La susceptibilité s'écrit :

$$\chi \approx \frac{M_s^2 V}{3 kT}. \quad (50)$$

Pour $\tau_m \ll \tau$, compte tenu de la valeur élevée de τ_m (au moins 10 s), α est généralement grand et nous pouvons considérer que le champ et la température vont provoquer de légères oscillations de l'aimantation autour des positions d'équilibres (directions de facile aimantation). La formule (5) est alors applicable [46] et si des directions de facile aimantation sont réparties au hasard par rapport au champ appliqué χ peut s'écrire pour des particules uniaxiales :

$$\chi = \frac{M_s^2(T)}{4K} \left(\frac{kT}{KV} \right) \quad (51)$$

où M_s varie avec T suivant une fonction de Brillouin classique. Pour des particules cubiques χ aura une forme analogue à (51). Comme τ varie avec T , $\chi = f(T)$ sera proche de (51) pour $T < T_B$ et proche de (50) pour $T > T_B$. La forme résultante sera analogue à celle présentée sur la figure 13 avec un maximum de χ pour $T \cong T_B$ (ou $< T_B >$ pour des particules non couplées) (voir chapitre 3.5). Nous avons donc un moyen assez commode de déterminer T_B .

On peut aussi mesurer la susceptibilité thermorémanente en refroidissant sous champ à partir d'une température supérieure à T_B (s'il y a une distribution des T_B , la température de départ devra être supérieure à la plus grande des valeurs des T_B). Pour une parti-

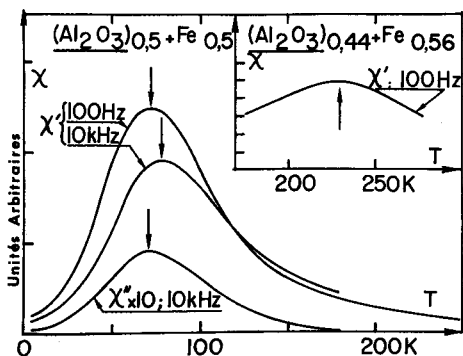


Fig. 13. — Susceptibilité alternative à plusieurs fréquences de matériaux granulaires fer-alumine en fonction de la température. Les flèches indiquent les températures de blocage T_B , d'après [81].

[Temperature dependence of the a.c. susceptibility of Fe particles in Al_2O_3 matrix. T_B corresponds to the vertical arrow : after [87].]

cule donnée, l'aimantation va être bloquée dans la direction de facile aimantation la plus proche de celle du champ appliqué dès que T sera inférieure à sa température de blocage. On n'observe plus une diminution de χ avec la température au-delà du maximum (correspondant approximativement à $T = T_B$ moyen), mais une stabilisation. Comme pour l'aimantation thermorémanente, il est possible d'effectuer des mesures de susceptibilité thermorémanente partielle.

Les particules antiferromagnétiques ont le même comportement que celui décrit ci-dessus, car les deux sous-réseaux ne sont jamais exactement compensés, ce qui provoque un léger ferrimagnétisme (voir paragraphe 2. 7). Les formules (50) et (51) sont applicables avec :

$$M_s = 2 M_{sr} \left(\frac{\phi_0}{\phi} \right)^{3(1-f)} \quad (52)$$

Un bon exemple est montré sur la figure 14 où l'on constate clairement que T_B décroît avec le volume de la particule, mais que χ augmente quand le volume diminue suivant des lois du type ci-dessus.

3.4 MESURE DE LA MAGNÉTORÉSISTANCE. — Cette mesure n'a de signification que pour des particules métalliques dans une matrice isolante et consiste à déterminer la variation de résistivité obtenue lorsqu'un champ magnétique est appliqué parallèlement au plan de la couche (magnétorésistance longitudinale) ou perpendiculaire au plan de la couche (magnétorésistance transverse). Elle s'exprime par :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\rho(H) - \rho(H = 0)}{\rho(H = 0)} \quad (53)$$

Pour des petites particules, il est possible de décrire de façon phénoménologique l'évolution de $\Delta\rho/\rho_0$ en fonction de la température. La conduction s'effectuant par effet tunnel entre grains, on peut considérer que celle-ci est facilitée lorsque les spins des grains

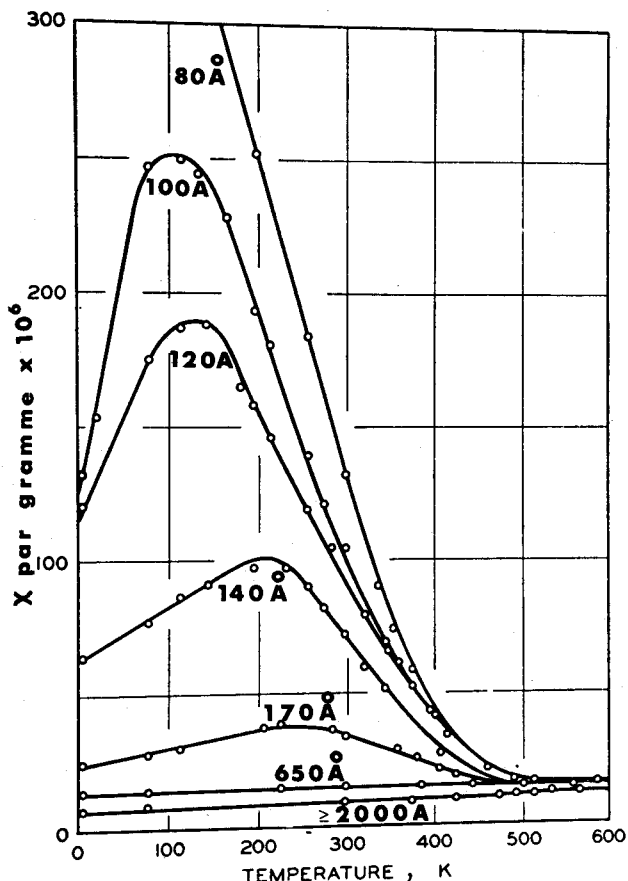


Fig. 14. — Susceptibilité de petites particules d'oxyde de nickel de différents diamètres en fonction de la température, d'après [11].

[Temperature dependence of the susceptibility of NiO particles; after [11].]

ont la même orientation. A une température nettement inférieure à T_B , les spins sont bloqués suivant les directions de facile aimantation et les corrélations sont moyennes ; au fur et à mesure que T augmente les spins vont pouvoir relaxer de plus en plus rapidement et la corrélation diminue : ρ_0 augmente donc avec T . Si un champ faible est appliqué, pour T nettement inférieure à T_B il ne va pas beaucoup changer les corrélations et $\Delta\rho$ est faible et négatif. Par contre, lorsque T augmente jusqu'à T_B , les corrélations augmentent, la conductivité aussi et il en est de même pour $\Delta\rho$ (en valeur absolue, $\Delta\rho$ étant toujours négatif) ; pour $T > T_B$ l'effet de la température va provoquer une diminution de $\Delta\rho$. Cette variation est bien visualisée sur la figure 15. Notons que l'augmentation de $\Delta\rho/\rho_0$ quand T diminue à basse température n'est pas due essentiellement aux petites particules mais à une variation de ρ_0 provoquée par l'anisotropie spontanée de la résistivité. Il est donc possible de déterminer T_B (ou $< T_B >$) de façon aisée. Un modèle théorique simple de la variation de $\Delta\rho/\rho_0$ en fonction de T est indiqué dans la référence [14].

3.5 MESURES DE SUSCEPTIBILITÉ ALTERNATIVE. — Lorsque un champ alternatif est appliqué, la suscep-

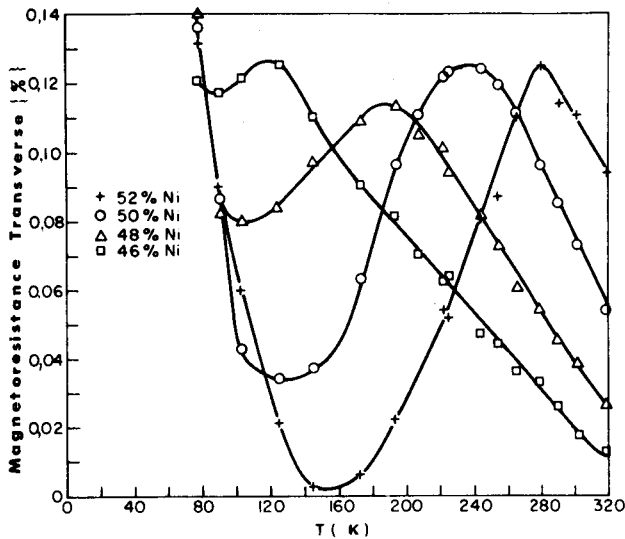


Fig. 15. — Magnétorésistance transverse de matériaux granulaires nickel-silice pour différentes compositions en fonction de la température, d'après [14].

[Experimental transverse magnetoresistance vs. temperature for Ni particles in SiO₂ matrix; after [14].]

tibilité mesurée va correspondre aux spins qui vont pouvoir suivre le champ. A basse température, α est grand, $\tau_m \ll \tau$ et l'énergie due au champ appliqué n'est pas suffisante pour retourner l'aimantation pendant le temps τ_m . χ est petit et donné par la formule (51). A haute température, α est petit, $\tau_m \gg \tau$ et l'aimantation peut se retourner (même de nombreuses fois) pendant le temps τ_m , χ est aussi petit et est donné par la formule (50). Entre ces températures χ présente un maximum χ_m pour $T = T_m$. Une variation typique de χ en fonction de T est montrée sur la figure 13 correspondant à des particules de fer de diamètre ≈ 50 Å dans une matrice d'alumine [87].

Pour déterminer de façon plus précise χ , on peut suivre la démarche de la référence [13] et écrire

$$\chi = \chi_0 - (\chi_0 - \chi_1) \exp[-\tau_m/\tau]$$

où χ_0 est donné par (50), χ_1 par (51), τ_m est la période de mesure et τ la période de relaxation de la particule (formules (20), (21), (23), (24) ou (26) suivant les cas). Notons que dans [13], il n'a pas été tenu compte des oscillations de l'aimantation lorsque T s'approche de T_B , ce qui ne permet pas de rendre compte de la forme de χ pour $T < T_B$. En supposant que le champ est une fonction échelon prenant la valeur H_0 à $t = 0$, on peut déduire :

$$\chi = \left(\chi_0 + i 2 \pi \frac{\tau}{\tau_m} \chi_1 \right) / \left(1 + i 2 \pi \frac{\tau}{\tau_m} \right) \quad (54)$$

χ' peut alors être calculé [88] et est égal pour une

particule cubique ($K > 0$) et $\alpha > 10$ à :

$$\chi' = \frac{M_s^2}{K} \frac{\frac{\alpha}{3} + \left(\frac{b}{\tau_m}\right)^2 \frac{1}{2\alpha} \exp(\alpha/2)}{1 + \left(\frac{b}{\tau_m}\right)^2 \exp(\alpha/2)} \quad (55)$$

avec $b = \pi^2 M_s / K \gamma_0 \sqrt{2}$ et τ_m l'inverse de la fréquence de mesure.

Lorsque α est très petit ou très grand, χ' a bien sur les valeurs données par (50) ou (51) respectivement. On peut calculer les valeurs de α pour lesquelles (50) et (51) correspondent à χ' à 1% près. Pour le fer, pour $\tau_m = 0,1$ s, $\alpha < 63$ et $\alpha > 82$ respectivement : pour $\tau_m = 10^{-6}$ s, $\alpha < 17$ et $\alpha > 36$ respectivement. Entre ces valeurs, il faut utiliser l'expression (55).

Si $\alpha_m = KV/kT_m$ (T_m étant la température correspondant au maximum de χ'), α_m est la solution de l'équation (56) en supposant que les particules ont le même volume et qu'elles ne sont pas couplées (cas cubique $K > 0$) :

$$\tau_m - \frac{M_s}{K \gamma_0} \frac{\pi^2}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\alpha_m}{2}} - 1 \exp(\alpha_m/4) = 0. \quad (56)$$

Deux éléments peuvent être remarqués. D'une part, T_m n'est pas exactement égal à T_B , valeur de T pour laquelle $\tau = \tau_m$, l'expression (56) différant de (23) d'un facteur égal à $2\pi \sqrt{\frac{\alpha_m}{2}} - 1$ (nettement plus grand que 1). Mais si nous avons affaire à des particules couplées, ce facteur diminue et le volume à considérer est supérieur au volume moyen. Si les particules ne sont pas couplées, χ' doit être moyenné sur l'ensemble des particules, ce qui changera le facteur. Finalement, du fait de l'exponentielle, le facteur n'introduit pas une différence importante entre T_B et T_m et s'il s'agit de déterminer le volume (moyen) et (ou) l'énergie totale d'anisotropie, T_B pourra être confondu avec T_m , tout en gardant une bonne approximation.

Deuxième remarque à propos de la formule (56), si l'on considère la variation de T_m avec τ_m , elle n'est pas décrite par l'inverse d'une loi d'Arrhénius ($\tau = \tau_i \exp(E_a/kT)$), elle s'en écarte un peu sans toutefois être proche de l'inverse de la loi de Fulcher ($\tau = \tau_i \exp(E_a/k(T - T_0))$). Or la variation expérimentale de T_m avec τ_m semble mieux décrite par cette dernière loi [87]. Cette contradiction n'est pas résolue et pourrait peut-être être due aux problèmes de couplages entre les grains. Notons que la même question peut être soulevée pour les spin-glass [89].

3.6 MESURES DE SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER. — La spectroscopie Mössbauer présente plusieurs avantages par rapport aux autres mesures. C'est une mesure locale, et le résultat obtenu provient de la superposition des effets locaux et non de la moyenne. Le résultat de la mesure n'est pas une grandeur, mais un spectre contenant beaucoup plus d'informations,

dont la forme peut être déterminée de façon assez précise même s'il existe des phénomènes de relaxation. En particulier, lorsque τ est de l'ordre de grandeur de τ_m , l'évolution de la forme du spectre en fonction de τ peut se reconnaître de façon précise. Il est donc possible, d'après l'évolution des spectres en fonction de la température, de connaître la répartition de volume des particules. C'est pourquoi cette mesure a été de loin la plus employée pour l'étude des petites particules (voir chapitre 1).

Un spectre Mössbauer est caractérisé par ses paramètres hyperfins : le déplacement isomérique δ , l'interaction quadrupolaire ε ($\varepsilon = eQV_{zz}/4$ où e est la charge du proton, Q le moment quadrupolaire du noyau dans l'état excité et V_{zz} la composante principale du gradient de champ électrique), le champ hyperfin H_{hyp} antiparallèle à l'aimantation (fer), le paramètre d'asymétrie η et les angles θ et φ définissant la direction du champ hyperfin par rapport à la direction principale du gradient de champ électrique. Reprenons les cas habituels pour étudier son évolution en fonction de τ . Si $\tau \gg \tau_m$ (ici

$$\tau_m = \hbar / |g_{3/2} \mu_N H_{hyp}| \cong 2 \times 10^{-8} \text{ s}$$

pour le fer métallique) le spectre correspond à un spectre magnétique, mais il peut être différent de celui de l'échantillon massif, car dans le cas de petites particules, l'influence de la surface peut être importante. Par exemple, si les deux couches atomiques en surface voient leur aimantation perturbée, cela représente environ 40 % du volume pour une particule de 100 Å de diamètre, 68 % pour une particule de 50 Å.

Si $\tau \ll \tau_m$, le champ hyperfin est en moyenne nul pendant le temps τ_m , et le spectre obtenu est paramagnétique. Mais il se pose un problème par rapport à l'interaction quadrupolaire ε . Si 2ε est petit devant $g_{3/2} \mu_N H_{hyp}$ ($g_{3/2}$ étant le facteur g nucléaire de l'état excité, μ_N le magnéton nucléaire), seul le paramètre ε_m est accessible avec

$$\varepsilon_m = \varepsilon(3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi)/2.$$

Pour les petites particules, la direction de l'aimantation relaxe entre les différentes directions de facile aimantation et le paramètre mesuré est égal à $\langle \varepsilon_m \rangle$. Le calcul de cette moyenne nécessite la connaissance des directions principales du gradient de champ électrique et de l'aimantation. Supposons par exemple l'axe principal V_{zz} suivant [001] et $\eta = 0$. Pour le matériau massif nous aurons $\varepsilon_m = \varepsilon$ pour la symétrie cubique ($K > 0$) et la symétrie uniaxiale ([001] étant l'axe de cette symétrie) ou $\varepsilon_m = 0$ pour la symétrie cubique ($K < 0$). Comme la probabilité de trouver l'aimantation en dehors des directions de facile aimantation n'est pas nulle (voir chapitre 2.1), on ne peut faire l'hypothèse d'un saut instantané de l'aimantation d'une direction de facile aimantation à l'autre. L'hypothèse d'égale probabilité de toutes les directions entre deux directions de facile aimantation est une meilleure approche. Dans ce cas, compte tenu des

symétries, $\langle \varepsilon_m \rangle = \varepsilon/4$ pour la symétrie uniaxiale, $\langle \varepsilon_m \rangle \cong 0$ pour la symétrie cubique ($K > 0$) et $\langle \varepsilon_m \rangle = -\varepsilon/8$ pour la symétrie cubique ($K < 0$). S'il existe une distorsion ($\eta \neq 0$), $\langle \varepsilon_m \rangle$ sera plus élevé. Il est donc possible d'avoir ε_m dans l'état superparamagnétique plus élevé que dans l'état magnétique (tout en ayant $\langle \varepsilon_m \rangle < \varepsilon$). Notons que si $\alpha (= K_1 V/kT)$ est de l'ordre de grandeur 1, τ peut être nettement plus grand que τ_m (M_s/K grand). Alors le spectre obtenu est magnétique, mais la probabilité de trouver l'aimantation en dehors des directions de facile aimantation n'est pas nulle, ce qui signifie que θ et φ ne sont plus fixes : il faudra considérer une moyenne ou une distribution des ε_m . Par ailleurs, si 2ε n'est plus petit devant $g_{3/2} \mu_N H_{hyp}$, le problème devient très complexe et doit être résolu pour chaque cas.

Pour τ de l'ordre de τ_m , il est possible de prévoir d'une façon assez précise l'évolution des spectres en fonction de τ . En effet la forme des spectres en présence de relaxation a fait l'objet de nombreux travaux. Il n'est pas possible d'en faire une revue détaillée dans le cadre de cet article, mais indiquons que le problème a été traité dans toute sa généralité [90-92], mais la formulation n'en est pas simple. Il a été aussi traité dans les cas particuliers de relaxation de spin entre les directions de facile aimantation pour la symétrie axiale [93, 94] et cubique [95, 96]. Deux des formulations obtenues dans le cas d'une transition $1/2 \rightarrow 3/2$ sont simples et peuvent être citées, mais ne sont valables que pour $\varepsilon \cong 0$. Pour la symétrie uniaxiale, le spectre Mössbauer peut être représenté par [93] :

$$\phi(\omega) = \sum_{j=1}^3 \frac{2 \beta_j^2 / \tau}{(\omega^2 - \beta_j^2)^2 + 4 \omega^2 / \tau^2} q_j \quad (57)$$

où q_j sont les intensités normalisées des raies égales respectivement à $1/4$, $1/6$ et $1/12$, τ est le temps de relaxation des spins, $\beta_j = E_j/\hbar$, E_j étant l'énergie correspondante aux transitions nucléaires permises et l'énergie E étant reliée à la fréquence angulaire ω par $E = \omega\hbar$. E_j est donné par :

$$\begin{aligned} E_1 &= (-3A_e + A_g)/2 \\ E_2 &= (-A_e + A_g)/2 \\ E_3 &= (A_e + A_g)/2 \end{aligned} \quad (58)$$

avec $A_e = |g_{3/2}| \mu_N H_{hyp}$, $A_g = g_{1/2}/g_{3/2}$ où $g_{1/2}$ et $g_{3/2}$ sont les facteurs nucléaires dans les états fondamentaux et excités, μ_N le magnéton nucléaire et H_{hyp} le champ hyperfin. Dans la formulation (57), la largeur naturelle ou la durée de vie τ_N de l'état excité a été négligée.

Dans le cas de symétrie cubique ($K > 0$), la formulation devient [95]

$$\phi(\omega) = -\text{Im} \left[\frac{\varphi_0(\omega) + \varphi_1(\omega)}{1 - i\varphi_0(\omega)/\tau} \right] \quad (59)$$

avec :

$$\varphi_0(\omega) = \sum_{j=1}^3 \frac{q_j \omega_1}{\omega_1 \omega_2 - \beta_j^2}$$

$$\varphi_1(\omega) = \frac{16}{\tau_b} \left(\frac{1}{\tau_a} - \frac{1}{\tau_b} \right) \prod_{j=1}^3 \frac{1}{\omega_1 \omega_2 - \beta_j^2}$$

$$\omega_1 = \omega + i \left(\frac{4}{\tau_a} + \frac{2}{\tau_b} + \frac{1}{2\tau_N} \right)$$

$$\omega_2 = \omega + i \left(\frac{6}{\tau_a} + \frac{1}{2\tau_N} \right)$$

τ_a et τ_b sont les temps de relaxation entre deux directions de facile aimantation faisant un angle de $\pi/2$ et π respectivement. Peut-on relier τ_a et τ_b aux deux constantes de temps τ_1 et τ_2 nécessaires à la description de l'évolution de l'aimantation d'une petite particule au cours du temps (paragraphe 2.3). Il est possible de prendre $1/\tau_b = 0$ (pas de saut direct d'une direction à son opposée) et $\tau_a = \tau_1$, mais ce n'est pas très rigoureux. En réalité, on peut montrer que τ_a et τ_b peuvent s'identifier à τ_1 et τ_2 avec, pour α très grand, $1/\tau_a \simeq (3/2) \tau_b$. Mais τ est de l'ordre de grandeur de τ_m seulement pour α de l'ordre de grandeur de 1 à 10, soit lorsque τ_1 tend vers τ_2 [53] : alors les deux possibilités sont pratiquement équivalentes et dans (58) $\varphi_1(\omega) \simeq 0$. Les deux formulations donnent des évolutions des spectres en fonction de τ assez équivalente ; néanmoins dans le cas de (59), l'évolution est nettement plus rapide que pour (57) ou que pour la formulation de la référence [94]. Il est donc nécessaire d'employer la formulation adaptée sinon la répartition des volumes déduite des expériences risque d'être nettement faussée.

En effet, dans le cas des particules non couplées, il faut tenir compte de la distribution des volumes, soit des τ . Et pour la spectroscopie Mössbauer, il y a trois possibilités, $\tau_m \ll \tau$ (spectre magnétique), $\tau_m \simeq \tau$ (spectre perturbé) et $\tau_m \gg \tau$ (spectre superparamagnétique). Si nous savons très bien analyser le 1^{er} et le 3^e cas, il n'en est pas de même pour le 2^e. Mais cela concerne-t-il beaucoup de particules dans la distribution ? Nous savons que le spectre est perturbé si $\tau_{i1} \lesssim \tau \lesssim \tau_{i2}$ avec par exemple pour la symétrie cubique $\tau_{i1} \simeq 2 \times 10^{-9}$, $\tau_{i2} \simeq 5 \times 10^{-7}$ (d'après les formules ci-dessus). Les τ vont représenter pour des particules de fer à 77 K des diamètres tels que $75 \lesssim \phi \lesssim 110$ Å, soit dans un rapport 1 : 1,5, ou bien pour des particules de 100 Å des températures telles que $60 \lesssim T \lesssim 200$ K, soit dans un rapport 1 : 3. Ceci est nettement appréciable et va donc obliger à introduire dans les formulations la fonction de répartition de volume. Ce problème a fait l'objet d'une étude détaillée pour la formulation (59) [72, 73]. La figure 16 représente les spectres de particules de $\simeq 60$ Å de diamètre de Fe_3O_4 : les spectres théoriques ont été calculés [74] à partir de la répartition des diamètres et de la formulation de la référence [94]. Si la répartition des diamètres est assez large, le

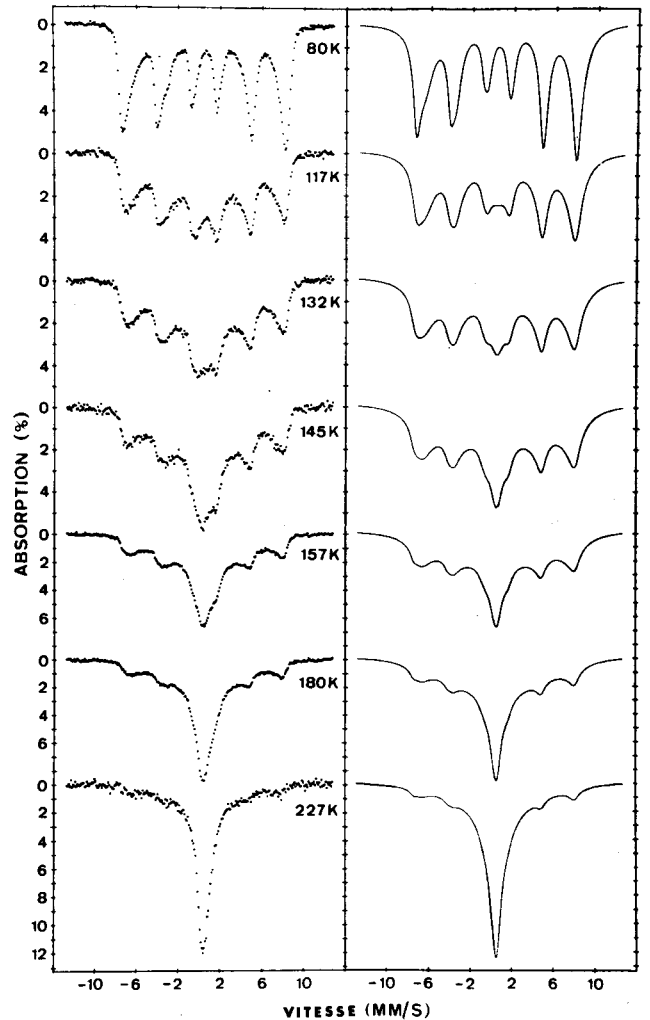


Fig. 16. — Spectres Mössbauer de particules de Fe_3O_4 de $\simeq 60$ Å de diamètre. Les spectres théoriques ont été calculés à partir de la distribution des diamètres et à l'aide de la formulation de la référence [89] ; d'après [74].

[Experimental and theoretical Mössbauer spectra of 60 Å Fe_3O_4 particles at various temperatures. The theoretical spectra have been computed with the formulae of [89] and taking into account the size distribution ; after [74].]

spectre obtenu est la superposition de spectres correspondant aux trois possibilités évoquées ci-dessus. A une température T suffisamment basse le spectre est purement magnétique. Lorsque T augmente, les particules qui ont les plus petits diamètres vont avoir leurs temps de relaxation situés dans la zone critique ($\tau_{i1} \simeq \tau \simeq \tau_{i2}$) et l'effet sera un élargissement asymétrique des raies magnétiques, analogue à celui indiqué sur la figure 17. Cet élargissement se produit en réalité avant qu'un quelconque τ entre dans cette zone critique car pour $\tau > \tau_m$ l'aimantation oscille autour de sa position d'équilibre et cela correspond à une diminution de la valeur moyenne de cette aimantation [46] (voir chapitre 2. 1). S'il existe une distribution de volume, le spectre total présente un élargissement asymétrique des raies. La figure 17 montre le spectre obtenu lorsque seul cet effet existe ($\tau \geq 5 \times 10^{-7}$ s)

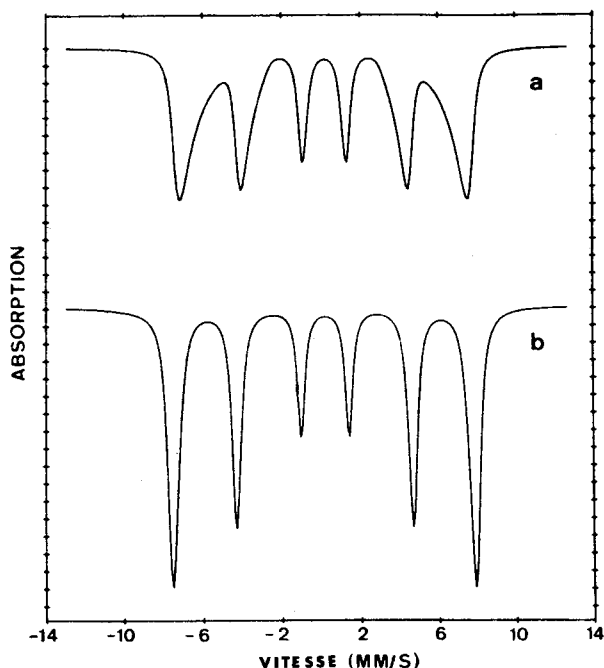


Fig. 17. — Spectres Mössbauer théoriques pour $H_{\text{hyp}} = 490$ kOe (b) échantillon massif; (a) petites particules où l'on a tenu compte de la diminution de l'aimantation due aux oscillations lorsque $\tau > \tau_m$ mais non $\tau \gg \tau_m$ et d'une distribution des volumes des particules; d'après [74].

[Theoretical Mössbauer spectra ($H_{\text{hyp}} = 490$ kOe): (b) bulk material; (a) small particles with a broad size distribution, $\tau \geq \tau_m$ and not $\tau \gg \tau_m$; after [74].]

[74]. La figure 18 représente les spectres de particules de ≈ 100 Å de diamètre de Fe_3O_4 ; les spectres théoriques ont été calculés à partir de ce modèle [74]: un très bon accord est obtenu.

Il est difficile dans le cas des mesures Mössbauer de définir T_B . Par contre il sera facile de connaître le rapport des surfaces des spectres superparamagnétique et magnétique, ce qui permet d'atteindre le pourcentage de particules ayant un $\tau \lesssim \tau_{i1}$. Il est possible de raffiner ce résultat en déterminant les surfaces relatives des spectres superparamagnétique, magnétique perturbé et magnétique normal, ce qui permet de calculer le pourcentage des particules ayant un τ dans les tranches $0 \tau_{i1}$, $\tau_{i1} \tau_{i2}$ et $\tau_{i2} \infty$.

Au lieu de faire varier la température pour connaître ces pourcentages, une autre façon intéressante est d'appliquer un champ magnétique H . En effet, comme nous l'avons vu aux paragraphes 2.2 et 2.3, τ va dépendre étroitement de la valeur de H (sauf pour des particules antiferromagnétiques où il faudra des champs importants pour faire varier τ , voir paragraphe 2.7). En fait, s'il s'agit plutôt d'une mesure complémentaire, car l'effet de H n'est pas strictement équivalent à l'effet de T (voir paragraphe 2.5) et permet de mieux préciser l'énergie totale d'anisotropie. La figure 19 représentant les spectres Mössbauer à 300 K de particules de Cu-1% Co [56] est un bon exemple de l'action d'un champ magnétique.

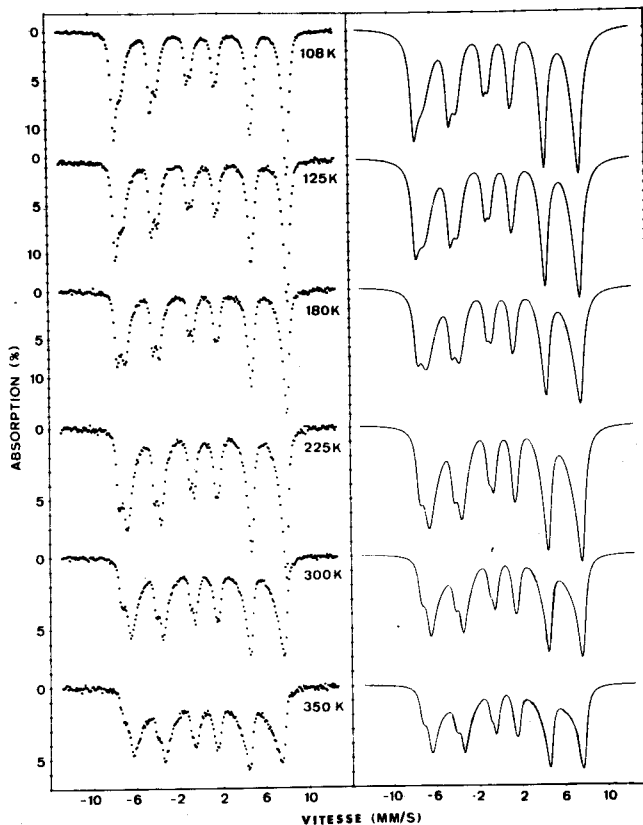


Fig. 18. — Spectres Mössbauer de particules de Fe_3O_4 de ≈ 100 Å de diamètre. Les spectres théoriques ont été calculés comme le spectre (a) de la figure 17; d'après [74].

[Experimental and theoretical Mössbauer spectra of 100 Å Fe_3O_4 particles at various temperatures. The theoretical spectra have been computed like the spectrum (a) of figure 17; after [74].]

Un dernier point à évoquer concerne les particules antiferromagnétiques. En effet, il existe un facteur de réduction affectant τ (voir chapitre 2.7). Si on considère des particules de diamètre de l'ordre de 100 Å, ce facteur est d'environ 10^{-2} . En reprenant le même calcul numérique que ci-dessus (avec les mêmes constantes, pour pouvoir comparer), τ est compris entre 2×10^{-9} et 5×10^{-7} pour $110 \lesssim \phi \lesssim 125$ Å à 77 K, donc dans un rapport 1 : 1,1, ou bien pour $36 \lesssim T \lesssim 65$ K pour $\phi = 100$ Å, donc dans un rapport 1 : 1,8. Plus le facteur de réduction sera faible, plus les rapports seront proches de 1. Par conséquent, même s'il existe une distribution de diamètre pas très large le pourcentage de particule ayant leur τ dans la zone critique ($\tau_{i1} \lesssim \tau < \tau_{i2}$) est faible: le spectre total est principalement la somme de spectres magnétiques non perturbés et de spectres superparamagnétiques et il n'y a pas (ou peu) d'élargissement asymétrique des raies. Ceci d'autant plus que les oscillations de l'aimantation lorsque $\tau > \tau_m$ n'entraîne qu'une diminution faible du champ hyperfin sur une gamme de température réduite. La figure 20 représente les spectres Mössbauer de particules de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pour différents diamètres: on n'observe pas d'élargissement asymétrique important des raies comme dans les figures 16 et 18.

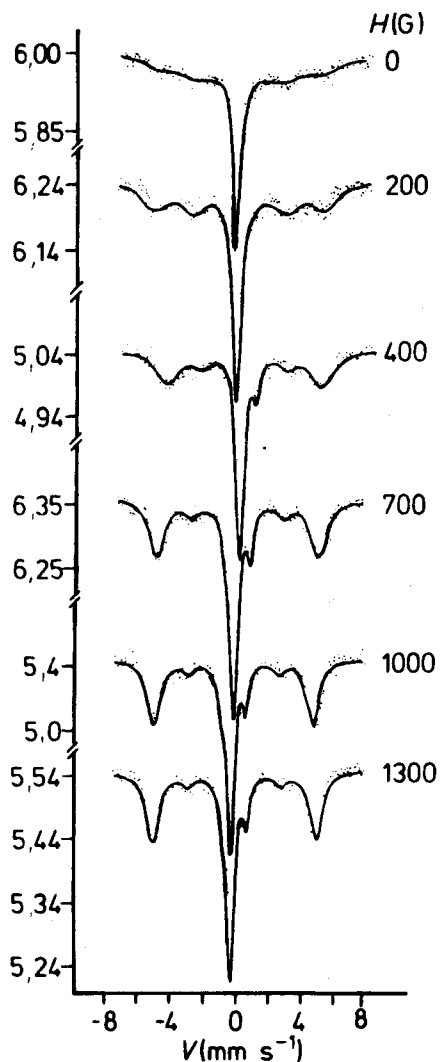


Fig. 19. — Spectres Mössbauer à 300 K de particules de Cu-1 % Co sous champ magnétique H ; d'après [56].

[Mössbauer spectra of Cu-1% Co particles with an applied field H at 300 K; after [56].]

Une revue détaillée de l'application de la spectroscopie Mössbauer aux petites particules est faite dans la référence [20] et dans le cas de la catalyse dans la référence [97].

3.7 MESURE DE RÉSONANCE FERROMAGNÉTIQUE. —

Appliquons à un matériau magnétique un champ H continu assez élevé de façon que tous les spins soient approximativement orientés suivant la direction de H . Soumettons ce matériau à un champ magnétique haute fréquence. Les spins vont précesser autour de la direction de H , mais cette précession sera rapidement amortie si la condition de résonance n'est pas remplie :

$$\frac{\omega}{\gamma_0} = f(H, H_f, H_A)$$

où ω est la fréquence angulaire du champ haute fréquence, H_f est le champ d'anisotropie de forme et H_A le champ des autres anisotropies (magnéto-

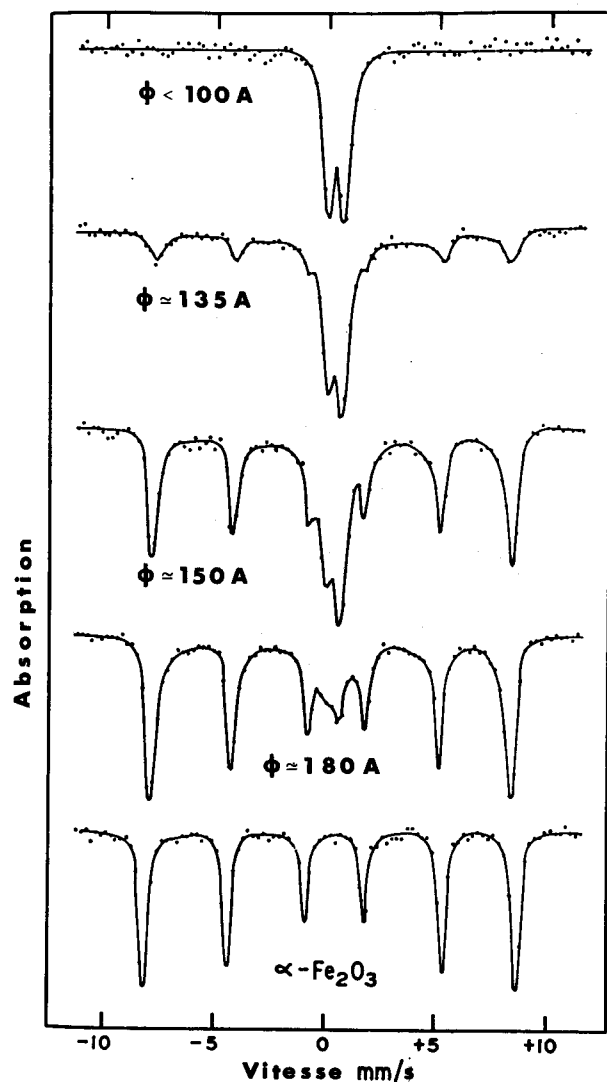


Fig. 20. — Spectres Mössbauer à 300 K de particules de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de différents diamètres. Le spectre de l'échantillon massif est indiqué; d'après [68].

[Mössbauer spectra of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as a function of the average particle size; after [68].]

crystalline, surface, contrainte...). Pour un échantillon sphérique $f(H, H_f, H_A) = H - 4\pi M_s/3 + H_A$.

Pour une petite particule, compte tenu de l'ordre de grandeur de H , HM_s est généralement grand devant K_v , la particule est presque saturée. Il n'existe qu'un seul minimum d'énergie et τ est très grand. Comme d'autre τ_m est très petit (3×10^{-10} à $0,5 \times 10^{-10}$ s) nous avons toujours $\tau_m \ll \tau$. La résonance ferromagnétique voit donc toujours une assemblée de particules monodomaines où le phénomène de superparamagnétisme n'apparaît pas. Mais celles-ci ne sont jamais homogènes, H_f et H_A varient et la résonance est obtenue pour des champs différents. Si l'on suppose γ_0 identique pour toutes les particules et si H_A est faible devant H_f :

$$\frac{\omega}{\gamma_0} = H - \langle H_f \rangle + \langle H_A \rangle.$$

La largeur de raie de résonance ΔH résulte essentiellement des distributions de H_f et H_A .

Plusieurs cas peuvent être prévus. Si les particules sont fortement couplées $H_f \cong N_e \langle M_s \rangle$ où N_e est le facteur de forme de l'ensemble des particules, avec de légères variations locales : ΔH ne résulte que de la distribution des H_A . Si les particules sont relativement homogènes H_f et H_A ne varie pas beaucoup et ΔH n'est pas très grand. D'autre part H_f et H_A augmente légèrement quand T diminue [98]. Par contre, pour des particules inhomogènes H_A peut beaucoup varier du fait de l'anisotropie de surface : ΔH est alors grand. De plus, le magnétisme de la surface du grain peut jouer un rôle important pour les très petites particules. Sur la figure 21 est représentée pour des particules de fer dans une matrice amorphe de silice : (a) la variation de H et de M_s (mesuré en statique) en fonction de T , (b) la variation de ΔH . On observe en dessous de $T \cong 100$ K une brutale décroissance de H et une augmentation de ΔH : les particules sont très inhomogènes (ΔH élevé) et l'interface est composée de complexes Fe-Si-O ayant un magnétisme différent du cœur de la particule (Fe) [16].

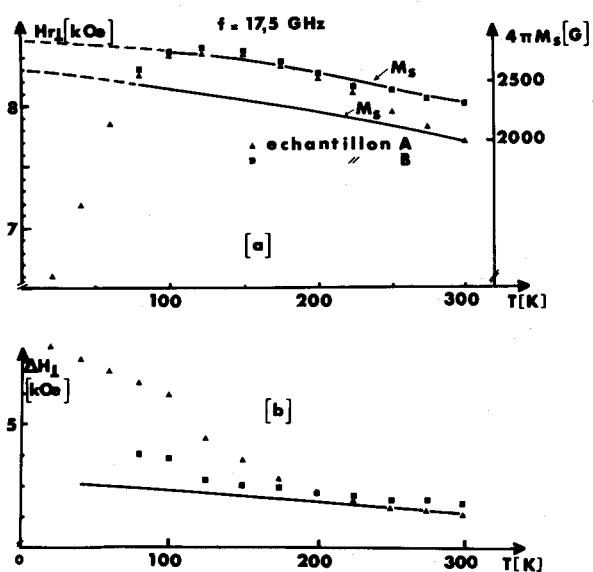


Fig. 21. — (a) Aimantation statique M_s (ligne continue) et champ de résonance $H_{r\perp}$ en résonance ferromagnétique pour des particules de fer dans une matrice amorphe de silice en fonction de la température; (b) Largeur de raie de résonance ΔH ; d'après [16].

[Static magnetization M_s (continuous line) (a); resonance field $H_{r\perp}$ for perpendicular orientation (a); resonance linewidth (b) vs. temperature deduced from FMR measurements; after [16].]

Si H_A est grand devant H_f , la forme de la courbe de résonance est très particulière [99] et permet une approche de H_A .

La résonance ferromagnétique permet donc d'apporter des renseignements précieux sur toutes les anisotropies jouant sur les particules, en particulier les anisotropies dues à la surface et aux contraintes. Mais il faut noter que les petites particules n'ont pas

fait l'objet de beaucoup d'études expérimentales ou théoriques du point de vue de la résonance ferromagnétique et qu'en particulier le problème des petites particules très dispersées n'est pas résolu.

4. Conclusion. — Dans cet article, nous avons examiné en détail le phénomène de superparamagnétisme aussi bien du point de vue théorique qu'expérimental. Pour conclure nous évoquerons trois directions de réflexion.

Nous avons vu que le superparamagnétisme résulte de la relaxation de l'aimantation et que la spectroscopie Mössbauer en permet l'observation la plus fine. Mais d'autres raisons peuvent amener des phénomènes de relaxation détectés par spectroscopie Mössbauer, par exemple, la relaxation spin-spin due au manque de corrélation à longue distance. Mais pour ce type de relaxation, τ n'augmente pas beaucoup avec la température, le champ appliqué n'a pas beaucoup d'influence sur τ s'il n'agit pas sur le degré de corrélation; de plus, ce type de relaxation peut ne pas être détectable par des mesures magnétiques classiques. Ceci montre bien les différences avec la relaxation de l'aimantation spécifique aux petites particules. Par exemple, la relaxation observée dans les ferrites de Ni-Zn ou de Li-Zn [100] présente bien toutes ces caractéristiques, malgré qu'elle ait été interprétée par certains auteurs en terme de superparamagnétisme.

Un problème du même type se pose pour les particules antiferromagnétiques du type α - Fe_2O_3 et α - FeOOH . On observe en spectroscopie Mössbauer ou la superposition de spectres magnétiques et apparemment paramagnétique (plutôt Fe_2O_3 , voir [68, 101, 102]), ou des spectres perturbés par la relaxation (plutôt FeOOH voir [103, 104]), ou enfin le mélange des deux types précédents (par exemple références [69, 105]). Si le premier type de spectres peut s'interpréter en terme de superparamagnétisme, il n'en est pas de même pour les autres car on ne devrait pas observer de spectre perturbé (voir paragraphe 3.6). Celui-ci pourrait correspondre à une structure magnétique très perturbée correspondant aux atomes situés en surface ou même à une autre phase magnétique située elle aussi en surface. Cette phase (ou ces atomes) pourrait avoir une température de Néel inférieure à celle de l'échantillon massif; les phénomènes de relaxation dus au manque de corrélation se superposeraient au phénomène de relaxation propre ou superparamagnétisme. Notons que l'existence d'une structure magnétique différente en surface a été bien mise en évidence [69, 81-83].

Ceci amène le dernier point de réflexion, le magnétisme des atomes en surface. Cette équation est fort complexe et les références [106] et [107] pourront être consultées utilement. Mais il est sûr que les petites particules sont une géométrie intéressante pour étudier ce phénomène, celui-ci ayant des répercussions importantes sur leurs propriétés.

Remerciements. — Nous tenons à remercier très vivement les Dr S. Mørup et H. Topsøe qui nous ont communiqué leur excellente revue [20] avant publication et nous ont permis d'utiliser leurs figures et leurs

travaux. Nous remercions également le Dr P. Mollard pour la communication de ses travaux sur les particules antiferromagnétiques et les Dr P. Gibart et G. Suran pour les utiles discussions que nous avons eues.

Bibliographie

- [1] NÉEL, L., *C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **228** (1949) 664.
- [2] NÉEL, L., *Ann. Geophys.* **5** (1949) 99.
- [3] BEAN, C. P., *J. Appl. Phys.* **26** (1955) 1381.
- [4] KITTEL, C., *Phys. Rev.* **70** (1946) 965.
- [5] THELLIER, E., Thèse Paris (1948), *C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **223** (1946) 319; voir aussi la bibliographie de la référence [2].
- [6] COHEN, J., CREER, K. M., PAUTHENET, R. et SRIVASTAVA, K., *J. Phys. Soc. Jpn* **17** (1962) 685.
- [7] MEIKLEJOHN, W. H., *Rev. Mod. Phys.* **25** (1953) 302.
- [8] WEIL, L., *J. Chim. Phys.* **51** (1954) 715.
- [9] HEUKELOM, W., BROEDER, J. J. et VAN REIJEN, K. L., *J. Chim. Phys.* **51** (1954) 474.
- [10] BEAN, C. P. et JACOBS, I. S., *J. Appl. Phys.* **27** (1956) 1448.
- [11] RICHARDSON, J. T. et MILLIGAN, W. O., *Phys. Rev.* **102** (1956) 1289.
- [12] MARTIN, G. A., *J. Chim. Phys.* **66** (1969) 140.
- [13] GITTELMAN, J. I., ABELES, B. et BOZOWSKI, S., *Phys. Rev. B* **9** (1974) 3891.
- [14] GOLDSTEIN, Y. et GITTELMAN, J. I., *Solid State Commun.* **9** (1971) 1197.
- [15] FRIEBELE, E. J., GRISCOM, D. L. et MARGUARDT, C. L., *AIP Conf. Proceed* **24** (1975) 386.
- [16] DORMANN, J. L., GIBART, P., SURAN, G. et SELLA, C., *Physica* **86-88B** (1977) 1431.
- [17] NAKAMURA, T., SHINJO, T., ENDOH, Y., YAMAMOTO, N., SHIGA, M. et NAKAMURA, Y., *Phys. Lett.* **12** (1964) 178.
- [18] COLLINS, D. W., DEHN, J. T. et MULAG, L. N., dans *Mössbauer effect Methodology* I. S. Gruverman edit., vol. 3 (Plenum Press, New York) 1967, p. 103.
- [19] SCHROEER, D., *opus. cit.* [18] vol. 5 (1970) 141.
- [20] MØRUP, S., DUMESIC, J. A. et TOPSØE, H., dans *Applications of Mössbauer Spectroscopy* R. L. Cohen edit., vol. 2 (Academic Press, New York) 1980, p. 1.
- [21] BEAN, C. P. et LIVINGSTONE, J. D., *J. Appl. Phys.* **30** (1959) 120S.
- [22] BOUDART, M., DELBOUILLE, A., DUMESIC, J. A., KHAMMOUMA, S. et TOPSØE, H., *J. Catal.* **37** (1975) 486.
- [23] DUMESIC, J. A., *J. Physique Colloq.* **37** (1976) C6-233.
- [24] DUMESIC, J. A. et TOPSØE, H., *Adv. Catalys.* **26** (1977) 121.
- [25] MARTIN, G. A., à paraître dans la *Revue Phys. Appl.*
- [26] GANGAS, N. H., SIMOPOULOS, A., KOSTIKAS, A., YASSOGLU, N. J. et FILIPPAKIS, S., *Clays Clay Miner.* **21** (1973) 151.
- [27] COEY, J. M. D., *Proceed. of 6^e Intern. Conf. on Mössbauer spectroscopy*, A. Z. Hryniewicz et J. A. Sawicki edit., vol. 2 (1975) 333.
- [28] COEY, J. M. D., *At. Energy Rev.* **18** (1980) 73.
- [29] SIMOPOULOS, A. et KOSTIKAS, A., *Proceed. of 5^e Intern. Conf. on Mössbauer Spectroscopy*, M. Hucl et T. Zemcik edit., (Czechoslovak Atomic Energy Commission, Prague) 1973, p. 395.
- [30] KOSTIKAS, A., SIMOPOULOS, A. et GANGAS, N. H., *J. Physique Colloq.* **35** (1974) C1-107; *opus. cit.* [20] vol. 1 (1976) 241.
- [31] CHEVALIER, R., COEY, J. M. D. et BOUCHEZ, R., *J. Physique Colloq.* **37** (1976) C6-861.
- [32] KEISCH, B., *J. Physique Colloq.* **35** (1974) C6-151; *opus. cit.* [20] vol. 1 (1976) 263.
- [33] NÉEL, L., *Rev. Mod. Phys.* **25** (1953) 293.
- [34] HELGASON, O., STEINTHORSSON, S., MØRUP, S., LIPKA, J. et KNUDSEN, J. E., *J. Physique Colloq.* **37** (1976) C6-829.
- [35] DZIENIS, B. et KOPCEWICZ, M., *opus. cit.* [29], p. 395.
- [36] KOPCEWICZ, B. et KOPCEWICZ, M., *J. Physique Colloq.* **37** (1976) C6-841.
- [37] JOHNSON, C. E. et GLASBY, G. P., *Nature* **222** (1969) 376.
- [38] HOUSLEY, R. M., GRANT, R. W., MUIR, A. H., BLANDER, M. et GAWAD, A., *Proc. 2nd Lunar Sci. Conf., Geochim. Cosmochim. Acta* **3** (1971) 2125.
- [39] SHINJO, T., PFANNES, H. D. et GONSER, U., *opus. cit.* [27] vol. 2, p. 465.
- [40] POBELL, F. et WITTMAN, F., *Zh. Angew. Phys.* **20** (1966) 488.
- [41] SIMMONS, G. W. et LEIDHEISER, H., *opus. cit.* [20] vol. 1 (1976) 85.
- [42] MEISEL, W., *J. Physique Colloq.* **41** (1980) C1-63.
- [43] MEYER, C. T., *J. Physique Colloq.* **37** (1976) C6-777.
- [44] OOSTERHUIS, W. T. et SPARTALIAN, K., *opus. cit.* [20] vol. 1 (1976) 141.
- [45] FRANKEL, R. B. et BLAKEMORE, R. P., *J. Magn. Magn. Mater.* **15-18** (1980) 1562 *J. Physique Colloq.* **41** (1980) C1-38.
- [46] MØRUP, S. et TOPSØE, H., *Appl. Phys.* **11** (1976) 63.
- [47] FREI, E. H., SHTRIKMAN, S. et TREVES, D., *Phys. Rev.* **106** (1957) 446.
- [48] CULLITY, B. D., *Introduction to Magnetic Materials* (Addison-Wesley Pub. Co, Reading USA) 1972.
- [49] BROWN Jr, W. F., *J. Appl. Phys.* **30** (1959) 130S; *ib.* **34** (1963) 1319; *Phys. Rev.* **130** (1963) 1677.
- [50] AHARONI, A., *Phys. Rev.* **135** (1964) A 447.
- [51] AHARONI, A., *Phys. Rev.* **177** (1969) 793.
- [52] BROWN Jr, W. F., *Physica* **86-88B** (1977) 1423.
- [53] EISENSTEIN, I. et AHARONI, A., *Phys. Rev. B* **16** (1977) 1278.
- [54] EISENSTEIN, I. et AHARONI, A., *Physica* **86-88B** (1977) 1429.
- [55] SMITH, D. A. et ROZARIO, E. A., *J. Magn. Magn. Mater.* **3** (1976) 213.
- [56] KORECKI, J., KROP, K., ZUKROWSKI, J., LEWICKI, A. et WOLNY, M., *Inst. Phys. Conf. Ser.* **39** (1978) 376.
- [57] EISENSTEIN, I. et AHARONI, A., *Phys. Rev. B* **16** (1977) 1285.
- [58] KROP, K., KORECKI, J., ZUKROWSKI, J., KAROS, W. et WILIAMS, J. M., *opus. cit.* [29], 462.
- [59] KROP, K., KORECKI, J., ZUKROWSKI, J. et KAROS, W., *Int. J. Magn.* **6** (1974) 19.
- [60] WEIL, L., *Rev. Mod. Phys.* **25** (1953) 324.
- [61] PAINE, T. O., MENDELSON, L. I. et LUBORSKY, F. E., *Phys. Rev.* **100** (1955) 1055.
- [62] NÉEL, L., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.*, **237** (1953) 1468; *J. Physique Radium* **15** (1954) 225.
- [63] AMULYAVICHUS, A. P. et SUZDALEV, I., *Sov. Phys. JETP* **37** (1973) 859.
- [64] AFANAS'EV, A. M., SUZDALEV, I. P., GEN, M. Ia., GOLDANSKII, V. I., KORNEEV, V. P. et MANYKIN, E. A., *Sov. Phys. JETP* **31** (1970) 65.
- [65] AFANAS'EV, A. M., MANYAKIN, E. A. et ONISHCHENKO, E. V., *Sov. Phys. Solid State* **14** (1973) 2175.
- [66] EISENSTEIN, I. et AHARONI, A., *Phys. Rev. B* **5** (1976) 2078.
- [67] NÉEL, L., *C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **252** (1961) 4075; **253** (1961) 9; **253** (1961) 203; *J. Phys. Jpn* **17 Suppl. B** **1** (1961) 676; *Cours de l'Ecole des Houches* 1961 Ed. De Witt (P.U.F. Paris) 1962, p. 413.
- [68] KÜNDIG, W., BÖMMEL, H., CONSTABARIS, G. et LINDQUIST, R. M., *Phys. Rev.* **142** (1966) 327.
- [69] VOZNYUK, P. O., DUBININ, V. N. et RAZUMOV, O. N., *Sov. Phys. Solid State* **19** (1977) 1884.
- [70] DORMANN, J. L., SELLA, C., RENAUDIN, P., KABA, A. et GIBART, P., *Thin Solids Films* **58** (1979) 265.
- [71] KASUYA, T. et YANASE, A., *Rev. Mod. Phys.* **40** (1968) 684.
- [72] BELOZERSKII, G. N. et PAVLYUKHIN, Yu., *Sov. Phys. Solid State* **19** (1977) 745.
- [73] BELOZERSKII, G. N., *Phys. Status Solidi A* **46** (1978) 131.

- [74] MØRUP, S., TOPSØE, H. et LIPKA, J., *J. Physique Colloq.* **37** (1976) C6-287.
- [75] WEST, F. G., *J. Appl. Phys. Suppl.* **32** (1961) 249S.
- [76] ABLEDO, C. R. et SELWOOD, P. W., *J. Appl. Phys. Suppl.* **32** (1961) 229S.
- [77] STONER, E. C. et WOHLFARTH, E. P., *Trans. R. Soc. London A* **240** (1948) 599.
- [78] KNELLER, E. F. et LUBORSKY, F. E., *J. Appl. Phys.* **39** (1963) 656.
- [79] CHANTRELL, R. W., POPPLEWELL, J. et CHARLES, S. W., *Physica* **86-88B** (1977) 1421.
- [80] DORMANN, J. L., SHARMA, K. C. et SURAN, G., en préparation.
- [81] COEY, J. M. D. et KHALAFALLA, D., *Phys. Status Solidi A* **11** (1972) 229.
- [82] VAN DER KRAAN, A. M., *Phys. Status Solidi, A* **18** (1973) 215.
- [83] MORRISH, A. H., HANEDA, K. et SCHURER, P. J., *J. Physique Colloq.* **37** (1976) C6-301.
- [84] MOLLARD, P., BRIANE, M., DE BERGEVIN, F., GERMI, P., FIEVET-VINCENT, F., FIEVET, F., LE BIHAN, S. et FIGLARZ, M.; *Semin. Chimie Etat Solide* **8**, Edité par J. P. Suchet (Masson et C^o Paris) 1974, p. 147.
- [85] MOLLARD, P., BRIANE, M., GERMI, P. et FIEVET, F., *J. Magn. Mater.* **7** (1978) 63.
- [86] MOLLARD, P. *et al.*, en préparation.
- [87] DORMANN, J. L., GIBART, P., SURAN, G., THOLENCE, J. L. et SELLA, C., *J. Magn. Mater.* **15-18** (1980) 1121.
- [88] DORMANN, J. L. *et al.*, en préparation.
- [89] THOLENCE, J. L., *Solid State Commun.* **35** (1980) 113.
- [90] BLUME, M. et TJON, J. A., *Phys. Rev.* **165** (1968) 446.
- [91] BLUME, M., *Phys. Rev.* **174** (1968) 351.
- [92] HARTMANN-BOUFRON, F., *Ann. Phys.* **9** (1975) 285 et les références indiquées; *J. Physique* **37** (1976) 533; *J. Physique* **40** (1979) 57; Conférence donnée à la réunion du Groupe Français de Spectrométrie Mössbauer (Saclay 1981) à publier.
- [93] VAN DER WOUDE, F. et DEKKER, A. J., *Phys. Status Solidi* **9** (1965) 775.
- [94] WICKMANN, H. H., *opus cit.* [18], **2** (1966) 39.
- [95] AFANAS'EV, A. M. et ONISHCHENKO, E. V., *Sov. Phys. JETP* **43** (1976) 322.
- [96] BELOZERSKII, G. B., PAVLYUKHIN, Yu. T. et GITTSOVICH, V. N., *Sov. Phys. JETP* **43** (1976) 371.
- [97] BUSSIÈRES, P., en préparation.
- [98] DE BIASI, R. S. et DEVERAS, T. C., *Physica* **86-88B** (1977) 1425.
- [99] SURAN, G., STANKOFF, A. et HOFFMANN, F., *Phys. Rev.* **B 8** (1973) 1109.
- [100] DORMANN, J. L.; *J. Physique Colloq.* **41** (1980) C1-175; *Revue Phys. Appl.* **15** (1980) 1113 et les références citées.
- [101] GEORGES-GIBERT, H., JANOT, Chr. et NALOVIC, Lj., *Revue Phys. Appl.* **15** (1980) 1123.
- [102] KRUPIANSKIY, Yu. et SUZDALEV, I. P., *Zh. Eksp. Teor. Fiz. (Academic Nauk SSSR)* **65** (1973) 1715.
- [103] GOVAERT, A., DAUWE, C., PLINKE, P., DE GRAVE, E. et DE SITTER, J., *J. Physique Colloq.* **37** (1976) C6-825.
- [104] HANZEL, D. et SEVŠEK, F., *Ibidem*, C6-277.
- [105] SHARMA, K. C., DORMANN, J. L. et EYMERY, J. P., en préparation.
- [106] SHINJO, T., *J. Physique Colloq.* **40** (1979) C2-63.
- [107] FREEMAN, A. J., WANG, C. S., KRAHAUER, H. et POSTERNAK, M., *J. Physique Colloq.* **41** (1980) C1-39; voir aussi FREEMAN, A. J., *J. Magn. Mater.* **15-18** (1980) 1070.
- [108] Lyon, Institut de la Catalyse, CNRS, F 69626 Villeurbanne; Liste des conférences présentées (sujet : catalyse et petites particules) :
 COEY, J. M. O., voir ref. [28];
 SCHEHTER, H., SUZANNE, J. et DASH, J. G., *J. Physique* **40** (1979) 467;
 DORMANN, J. L., cet article;
 MARTIN, G. A., voir ref. [25];
 BUSSIÈRES, P., voir ref. [97];
 MATHIEU, M. V., en préparation;
 VEDRINE, J., en préparation.