

# LP45 – FERROMAGNÉTISME, PARAMAGNÉTISME ET CHAMP MOYEN

10 juin 2021

Deleuze Julie & Jocteur Tristan

Niveau : L3

## Bibliographie

⚡ *Physique Statistique*, **Diu**

⚡ *Magnétisme*, **Trémolet**

⚡ *Cours de Volk*, **Volk**

Base

Compléments de compréhension pour les aspects quantiques

similaire

## Prérequis

- Changement de référentiel et formules de composition des vitesses/accélérations

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Origines du magnétisme</b>	<b>2</b>
1.1	Observations macroscopiques	2
1.2	Tentative de description classique	3
1.3	Description quantique	4
<b>2</b>	<b>Paramagnétisme</b>	<b>4</b>
2.1	Définition du système	4
2.2	Calcul de l'aimantation	5
2.3	Propriétés	5
<b>3</b>	<b>Ferromagnétisme</b>	<b>6</b>
3.1	Origine microscopique	6
3.2	Calcul de l'aimantation : approximation de champ moyen	7
3.3	Propriétés : transition de phase	8
<b>4</b>	<b>Remarques</b>	<b>8</b>

## Remarques sur les leçons précédentes

- 2011-2013 : Le moment magnétique, son image semi-classique et son ordre de grandeur doivent être maîtrisés. De même, le lien avec l'ordre de grandeur de l'aimantation d'un aimant doit être connu.
- 2009-2010 : L'origine microscopique de l'interaction d'échange doit être discutée. L'influence de la température sur les propriétés magnétiques est au coeur de la leçon.
- 2006 : Il s'agit ici de présenter une interprétation microscopique du paramagnétisme et du ferromagnétisme.
- 1999 : On doit faire ressortir l'aspect phénoménologique du champ moyen. Cette leçon est une occasion de faire apparaître les propriétés essentielles d'une transition de phase.
- 1997 : L'expérience du clou chauffé au-dessus de la température de Curie n'est pas la seule illustration possible du ferromagnétisme. Il serait par exemple souhaitable que les candidats manipulent des ferrofluides et puissent citer des applications dans le domaine de l'enregistrement magnétique.

Bon moi j'aime bien le plan classique de Lyon, c'est logique et ça avance bien. Parler de la modélisation classique je trouve ça bien quand même de le montrer, même si c'est bidon. J'avais fait une évolution d'Ising en simulé recuit en L2, ça peut être bien en conclusion mais jsp si je l'ai encore (les éléments ont l'air d'en avoir un).

## Introduction

Historique avec Oersted j'imagine ou alors paléomagnétisme.

## 1 Origines du magnétisme

### 1.1 Observations macroscopiques

Un matériau magnétique est un matériau dont l'application d'une excitation magnétique  $\vec{H}$  induit une aimantation  $\vec{M}$  (moment magnétique par unité de volume). Dans le cas général, l'équation constitutive associée est :

$$\vec{M} = [\chi_m] \vec{H} \quad (1)$$

avec  $[\chi_m]$  le tenseur de susceptibilité magnétique. Dans le cas où le milieu est de plus homogène et isotrope, la susceptibilité magnétique est un scalaire. Phénoménologiquement on observe alors trois types de matériaux :

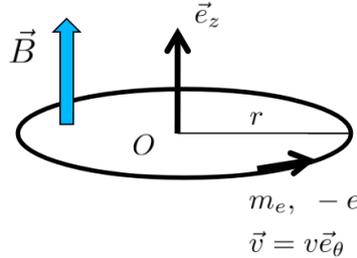
- Les matériaux **diamagnétiques** sont des matériaux linéaires, i.e.  $\chi_m$  ne dépend pas de l'excitation et tels que  $\chi_m < 0$ . Typiquement pour un gaz diamagnétique on a  $\chi_m \sim 10^{-9}$  et pour une phase condensée diamagnétique on a  $\chi_m \sim 10^{-5}$ . Ce sont donc des matériaux à réponse faible. C'est le cas notamment du graphite.
- Les matériaux **paramagnétique** sont aussi des matériaux linéaire mais avec cette fois-ci  $\chi_m > 0$ . Typiquement pour une phase condensée paramagnétique on a  $\chi_m \sim 10^{-3}$ , ils présentent donc une réponse plus forte en valeur absolue que les matériaux diamagnétiques. C'est le cas notamment du dioxygène.
- Les matériaux **ferromagnétiques**, eux, sont non linéaires. La susceptibilité magnétique dépend donc de l'excitation et peut varier sur plusieurs ordres de grandeurs allant de  $10^2$  à  $10^6$ . Une propriété remarquable de ces matériaux est que, par non-linéarité, ils peuvent présenter une aimantation non nulle en l'absence d'excitation magnétique. Ce sont alors des aimants permanents !

*Dans cette leçon, on propose d'expliquer ces différents comportements à partir d'une approche microscopique, plus particulièrement ceux de paramagnétisme et de ferromagnétisme.*



## 1.2 Tentative de description classique

On peut commencer par essayer de modéliser simplement notre système. Pour cela on se place à l'échelle atomique avec un modèle planétaire simple de l'atome :



Si l'on suppose l'électron sur une orbite circulaire de rayon  $r$  à la vitesse  $v$  autour du noyau, on peut calculer simplement son moment cinétique :

$$\vec{L} = mrv\vec{e}_z \quad (2)$$

Par ailleurs, ce système est équivalent à une spire circulaire traversée par un courant  $i$ . On peut donc lui associer un certain moment magnétique comme vous le savez :

$$\vec{M} = i\vec{S} \quad (3)$$

on a par ailleurs :

$$i = -\frac{ev}{2\pi r} \quad S = \pi r^2 \quad (4)$$

soit finalement :

$$\vec{M} = -\frac{evr}{2}\vec{e}_z = -\frac{e}{2m}\vec{L} \quad (5)$$

On remarque donc que le moment magnétique est directement proportionnel au moment cinétique. On appelle le coefficient de proportionnalité rapport gyromagnétique de l'électron :

$$\gamma = -\frac{e}{2m} \quad (6)$$

On comprend donc que par l'apparition d'un champ magnétique et donc par création d'un champ électrique, l'électron peut être accéléré de manière à augmenter son moment cinétique et donc son moment magnétique. La réponse du matériau serait alors contenue dans ce mécanisme microscopique simple. Les ordres de grandeurs de susceptibilité dégagés par ce modèle sont tout à fait cohérents avec les observations expérimentales. Mais pourtant ce modèle est faux ! En effet, si l'on traite statistiquement le phénomène dans le cadre de la mécanique classique on peut montrer que l'aimantation résultante est toujours nulle (voir Diu p327, c'est une histoire de changement de variable), c'est de théorème de Bohr-Van Leeuwen. Le magnétisme ne peut en fait être compris qu'en considérant l'aspect quantique du système.

*Et ce n'est pas qu'une histoire de calcul, on sait que le moment cinétique est quantifié d'après Stern et Gerlach donc bon...*



## 1.3 Description quantique

♣ Trémolet p249 pour être armé.

Dans la théorie quantique, vous savez déjà que les moments cinétiques sont quantifiés. Dans le cas des électrons, on considère leur moment cinétique orbitalaire  $\vec{L}$  (équivalent classique) mais aussi un moment cinétique intrinsèque  $\vec{S}$  que vous connaissez déjà : le spin. Comme dans le cas du modèle classique, à chacun de ces moments cinétiques est associé par proportionnalité un moment magnétique de telle sorte que, pour un état quantique donné, on retrouve de même une proportionnalité entre le moment cinétique totale de l'électron  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  et son moment magnétique total  $\vec{M}$  :

$$\vec{M} = -\frac{e}{2m}g\vec{J} \quad (7)$$

et donc par quantification de leur projection :

$$M = -\frac{e\hbar}{2m}g m_j = -\mu_B g m_j \quad (8)$$

on appelle alors  $g$  le facteur de Landé et  $\mu_B = 9.3 \cdot 10^{-24} \text{ A.m}^{-2}$  le magnéton de Bohr

Du fait de l'évolution en  $1/m$ , les électrons contribuent bien plus que les noyaux à l'établissement d'un moment magnétique global, on ne considère dans la suite plus que eux. Pour les électrons on a  $g \approx 2$  donc si on considère un moment cinétique orbitalaire nul on a simplement (car  $s = 1/2$ ) :

$$M = \pm\mu_B \quad (9)$$

↓ *Des moments magnétiques ça fait une aimantation et ça interagit avec un champ, on comprend mieux. Oki bah si on résolvait ? On va commencer par le para*

## 2 Paramagnétisme

♣ Diu p310

### 2.1 Définition du système

Le cas du paramagnétisme correspond au cas où l'on peut négliger les interactions entre les électrons. On va considérer  $N$  électrons dans un volume  $V$  localisés autour de leur noyau d'origine, pouvant présenter un moment magnétique  $\pm\mu_B$ . Le tout étant en contact d'un thermostat imposant la température  $T$  et placé dans un champ magnétique permanent  $B\vec{e}_z$ . On se place donc naturellement dans l'ensemble canonique. L'énergie d'interaction d'un dipôle avec un champ extérieur étant de la forme  $E = -\vec{M} \cdot \vec{B}$ , chaque électron peut avoir comme énergie  $\pm\mu_B B$

↓ *Déterminons  $M$  pour caractériser le système*



## 2.2 Calcul de l'aimantation

Les électrons étant indépendants, on peut étudier directement le comportement d'un seul électron. La fonction de partition à une particule est alors :

$$z = e^{-\frac{U_{\downarrow}}{k_B T}} + e^{-\frac{U_{\uparrow}}{k_B T}} = 2 \cosh \frac{\mu_B B}{k_B T}$$

On peut alors calculer le moment magnétique moyen pour un électron, en posant  $x \equiv \mu_B B / k_B T$  :

$$\langle m \rangle = \frac{m_{\uparrow} e^{-\frac{U_{\uparrow}}{k_B T}} + m_{\downarrow} e^{-\frac{U_{\downarrow}}{k_B T}}}{z} = \mu_B \frac{e^x - e^{-x}}{2 \cosh x} = \mu_B \tanh x$$

Pour les  $N$  électrons, l'aimantation (volumique) moyenne est alors

$$\langle M \rangle = \frac{N}{V} \mu_B \tanh \frac{\mu_B B}{k_B T}$$

### Code Python

## 2.3 Propriétés

On a une compétition entre l'énergie d'interaction magnétique qui tend à aligner les moments et l'énergie d'agitation thermique qui tend à désordonner aléatoirement le tout. Observons les cas limites :

- A fort champ / basse température, on tend vers une aimantation maximale de saturation : tous les moments magnétiques sont alignés dans la direction du champ. ODG : Pour des conditions usuelles  $T = 300 \text{ K}$ ,  $B = 1 \text{ T}$  et  $J = 1/2$ , on a  $x = 2 \times 10^{-3} \ll 1$ , c'est un cas extrême.
- A bas champ / haute température, on a  $M \approx \frac{n \mu_B}{k_B T} B$  donc la susceptibilité magnétique vaut  $\chi_M = \frac{n \mu_B}{k_B T} \propto \frac{1}{T}$ . C'est ce que l'on appelle la loi de Curie.

Expérimentalement, ce comportement est bien retrouvé dans certains matériaux.

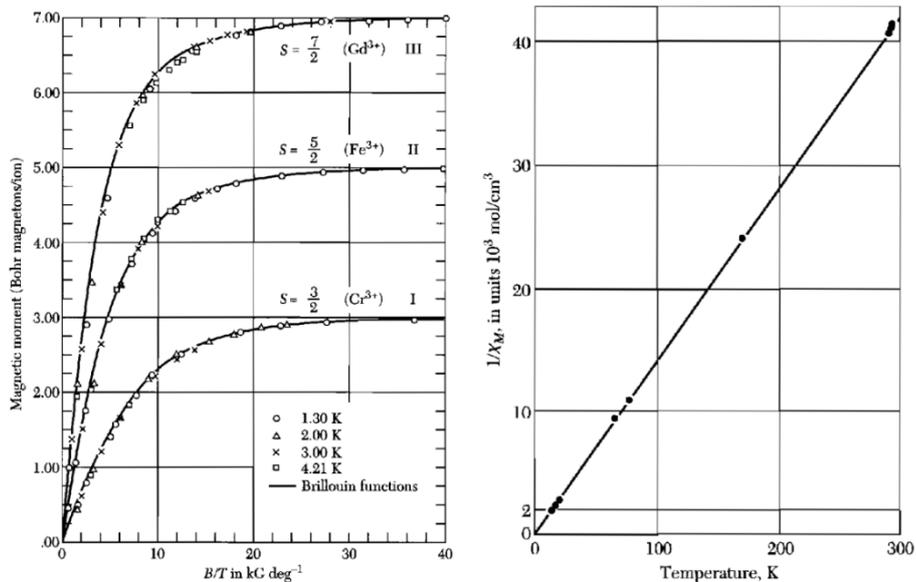


FIGURE 1 – à droite c'est Gd3+

Cependant certains matériaux présentent une aimantation permanente en l'absence de champ, ce que n'explique pas le paramagnétisme. Ce phénomène est appelé ferromagnétisme

## 3 Ferromagnétisme

### 3.1 Origine microscopique

↗ Diu p451

Comme nous l'avons étudié précédemment, l'apparition d'une aimantation est due à la prédominance des interactions d'origine magnétique et l'agitation thermique. Seulement ici l'aimantation persiste même en l'absence de champ : les interactions magnétiques sont donc celles entre les moments magnétiques portés par les atomes.

L'interaction magnétique dipolaire entre les moments magnétiques associés aux spins des atomes est trop faible pour rendre compte du phénomène. En effet, lorsque deux moments magnétiques  $\mu$  sont séparés par une distance  $r$ , leur énergie d'interaction vaut, en ordre de grandeur <sup>(12)</sup>

$$E_{\text{mag}} \sim \frac{\mu_0}{4\pi} \times \frac{\mu^2}{r^3}$$

Les moments magnétiques microscopiques sont de l'ordre du magnéton de Bohr ( $\mu_B = e\hbar/2m_e \simeq 10^{-23} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ ), ce qui donne, pour deux atomes situés à environ  $2\text{\AA}$  l'un de l'autre,

$$E_{\text{mag}} \sim 10^{-24} \text{ joule}$$

L'interaction magnétique dipolaire entre deux atomes voisins ne dépasse donc pas  $10^{-4} \text{ eV}$ . Cette énergie ne pourrait « geler » le système dans l'état ferromagnétique que si elle était supérieure à l'énergie d'agitation thermique  $kT$ ; il faudrait donc des températures inférieures à  $E_{\text{mag}}/k$ , c'est-à-dire à 1 K, alors qu'on observe bien des aimants permanents à température ambiante.

Il existe en fait une interaction beaucoup plus forte entre les spins électroniques, d'origine quantique, qu'on appelle l'interaction d'échange. Elle est due à la répulsion coulombienne entre les deux électrons combinée au principe d'exclusion de Pauli.

entre les deux électrons combinée au principe d'exclusion de Pauli. Pour le comprendre simplement, on va étudier le cas simple de deux électrons. La fonction d'onde associée aux deux électrons notés 1 et 2 peut s'écrire :

$$\psi(1, 2) = \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_s(1, 2)$$

qui est le produit d'une partie orbitale  $\varphi$ , ne dépendant que des positions des électrons, et d'une partie de spin  $\chi_s$ . Les électrons étant des fermions, ils sont soumis au principe de Pauli qui implique notamment que la fonction d'onde  $\psi(1, 2)$  doit être antisymétrique par échange des électrons  $\psi(2, 1) = -\psi(1, 2)$ .

Ainsi, si une partie de  $\psi$  est symétrique alors l'autre est obligatoirement antisymétrique. La partie de spin est symétrique si les deux spins sont parallèles. On peut maintenant faire le raisonnement :

Si les spins sont parallèles, la partie orbitale est antisymétrique et donc la fonction d'onde s'annule lorsque les deux électrons sont au même endroit ( $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ ) et elle est très petite lorsqu'ils sont voisins. Dans le cas contraire, les deux électrons peuvent s'approcher l'un de l'autre sans être « gênés » par le principe d'exclusion (pas même spin donc possible même position). Ainsi deux spins parallèles seront rarement voisins ; leur énergie d'interaction coulombienne (positive puisqu'ils sont de même charge) sera donc plus faible que celle de deux spins antiparallèles. On peut donc s'attendre à ce que deux électrons de même spin aient une énergie plus faible que deux électrons de spins opposés. Cette interaction est équivalente à une interaction entre les spins qu'on peut représenter par un hamiltonien effectif

$$H_{\text{int}} = -J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$$

avec  $J$ , constante nommée intégrale d'échange. Lorsque cette constante est positive, la configuration qui minimise l'énergie est effectivement celle de spins parallèles, c'est ce qu'on appelle ferromagnétisme. Le cas  $J < 0$  traduit le cas opposé, l'antiferromagnétisme. OdG 0.1 eV

Rajoutons donc ce terme d'interaction au Hamiltonien



### 3.2 Calcul de l'aimantation : approximation de champ moyen

Pour simplifier au maximum, nous considérerons un système constitué par  $N$  atomes placés aux nœuds d'un réseau cristallin et portant chacun un spin  $1/2$ , et nous supposerons que  $J_{ij}$  décroît de façon suffisamment rapide avec la distance pour que nous n'ayons à tenir compte que de l'interaction entre voisins immédiats. A chaque spin  $\vec{S}_i$  est associé un moment magnétique  $\vec{\mu}_i = g\mu_B\vec{S}_i$ . Placé dans un champ magnétique uniforme  $\vec{B}_0$ , le système a donc pour hamiltonien <sup>(11)</sup> :

$$H_H = -g\mu_B\vec{B}_0 \cdot \sum_{i=1}^N \vec{S}_i - J \sum_{(i,j)_v} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad J > 0$$

la deuxième sommation porte sur toutes les paires d'atomes (i) et (j) plus proches voisins ; si p est le nombre de voisins immédiats d'un atome particulier, elle comporte  $Np/2$  termes . Cet hamiltonien est connu sous le nom d'hamiltonien de Heisenberg. On vérifie aisément, puisque J est positif, que son état fondamental correspond au cas où tous les spins sont alignés dans la direction du champ extérieur.

On peut réécrire  $H_H$  en faisant apparaître un nouveau champ magnétique, le champ effectif  $\mathbf{B}_i^e$  qui dépend encore de l'indice  $i$  :

$$H_H = - \sum_i \mu_B \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B}_i^e, \quad \mathbf{B}_i^e = \mathbf{B}_0 + \frac{J}{\mu_B} \sum_{j, \text{ppv}(i)} \mathbf{S}_j$$

le terme rajouté au champ extérieur est nommé champ moléculaire. C'est ce terme qui est propre aux milieux ferromagnétiques mais il rend aussi le système insolvable analytiquement.

Proposée par P. Weiss en 1907 , l'approximation de champ moyen consiste à négliger les fluctuations de ce champ moléculaire et à le remplacer par sa valeur moyenne. Dans un cristal ferromagnétique, chaque spin a la même valeur moyenne, reliée à l'aimantation M par

$$\mathbf{M} = n\mu_B \sum_i \mathbf{S}_i$$

Le champ effectif moyen est donc le même en tout point du réseau et de la forme

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_i^e &= \mathbf{B}^e = \mathbf{B}_0 + \lambda \mathbf{M} \\ \mathbf{B}^e &= \mathbf{B}_0 + \lambda \mathbf{M}, \quad \lambda \equiv \frac{zJ}{n\mu_B^2} \end{aligned}$$

On peut alors ré-écrire le Hamiltonien avec ce champ effectif :

$$\begin{aligned} H_H &= - \sum_i \mu_B \mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{B}_0 + \lambda \mathbf{M}) \\ H_H &= - \sum_i \mu_B \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B}^e \end{aligned}$$

On reconnaît alors le Hamiltonien étudié pour le paramagnétisme, on utilise donc le résultat déjà trouvé, en remplaçant le champ  $B$  par  $B_e$  et on trouve une nouvelle équation d'auto-cohérence

$$M = \frac{N}{V} \mu_B \tanh \left[ \frac{\mu_B}{k_B T} (B_0 + \lambda M) \right]$$

Puis on fait l'étude en champ nul  $B_0 = 0$  en résolvant l'équation précédente

| *Seulement l'équation d'autocohérence dépend de la température...*

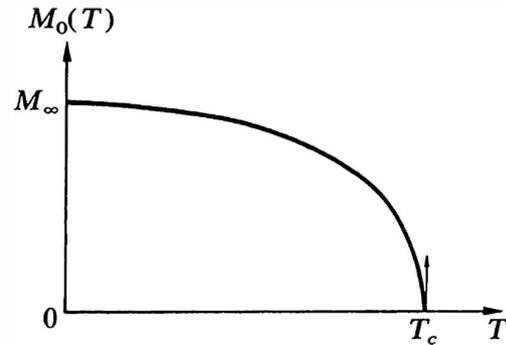


### 3.3 Propriétés : transition de phase

Code Py pour afficher la résolution graphique de l'équation auto-cohérente.

À partir de l'équation autocohérente obtenue, et sans champ extérieur, on remarque qu'il existe toujours une solution :  $M = 0$ . Elle correspond donc à un état non aimanté. Mais lorsque  $T$  passe en dessous d'une valeur critique appelée température de Curie, il existe deux autres solutions symétriques, témoins d'une aimantation permanente même sans champ extérieur.

	$T_c$ (K)	$M_\infty$ ( $\times 10^4$ A/m)
Fer (Fe)	1043	14
Cobalt (Co)	1388	11
Nickel (Ni)	627	4
Gadolinium (Gd)	293	16
Dysprosium (Dy)	85	24
Magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	858	4



Essayons de mettre en évidence cette transition :



Clou chauffé : Attention à ne pas dire que la force devient nulle pour le para : Elle est juste négligeable et insuffisante pour maintenir le clou.

## 4 Remarques

- Peut-être motiver le fait qu'on se place en champ nul pour montrer qu'on peut avoir une aimantation permanente dans le cas du ferromagnétisme.