

Généralités sur les ferrites, étude bibliographique

I. 1. Généralité sur les ferrites

I. 1. 1. La structure spinelle

Le réseau spinelle doit son nom au minéral $MgAl_2O_4$ de structure cubique, cette structure fut observée pour la première fois par Bragg et par Nishikawa ^[1]. Les ferrites sont des matériaux de structure spinelle, de groupe d'espace $Fd3m$ (n° 227 dans les tables internationales) et de formule chimique MFe_2O_4 où M est un ion métallique divalent (Co^{2+} , F^{2+} , Zn^{2+}). Les ions oxygènes dont les dimensions sont relativement grandes, forment un réseau cubique à faces centrées (CFC), définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B.

La maille élémentaire du réseau spinelle comporte 32 anions O^{2-} et 24 cations métalliques répartis au sein des 64 sites tétraédriques dont 8 sites seulement sont occupés par des ions métalliques et limités par quatre ions oxygènes, et 32 sites octaédriques dont 16 sites sont occupés et limités par six ions oxygènes (Figure I.1). Selon la répartition des ions divalents et trivalents dans les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B), on définit 2 types de spinelles : spinelle directs et inverse.

I.1.2. Spinelles directs et inverses

Les spinelles contenant des ions divalents et trivalents sont classés par rapport au spinelle $MgAl_2O_4$ selon que le cation divalent occupe les sites A ou les sites B. lorsque le cation divalent occupe les sites A, le spinelle est dit « normale » ou encore « direct » exemple $ZnFe_2O_4$ ($(Zn^{2+})_A[Fe^{3+}]_B O_4$). Lorsque le cation divalent occupe les sites B, le spinelle est dit « inverse ». Barth et Posnjak ^[2] ont montré que la distribution d'ions peut se faire d'une autre façon, c'est-à-dire que les cations M^{2+} occupent la moitié des sites octaédriques tandis que les ions Fe^{3+} se répartissent pour moitié dans les sites A et pour l'autre moitié dans les sites B. Les spinelles tels que les ferrites de cobalt $CoFe_2O_4$ possèdent une distribution ionique de cette nature, sont appelées spinelles inverses et la représentation du ferrite de cobalt avec la distribution des cations peut s'écrire $(Fe^{3+})_A(Fe^{3+}Co^{2+})_B O_4^{2-}$, les distances entre premiers voisins A et B sont $r_{AB}=0.3473$ nm, $r_{BB}=0.2962$ nm, $r_{AA}=0.3625$ nm, son paramètre de maille est 0.8392 nm.

Les données cristallographiques des ferrites de cobalt sont reportées dans le tableau I.1 :

Données cristallographiques	
Système cristallin	cubique à faces centrées
Groupe spatial	Fd-3m
Paramètre de maille (nm)	0.8392
Distances entre les premiers voisins A et B (nm)	$r_{AB}=0.3473$
	$r_{BB}=0.2962$
	$r_{AA}=0.3625$

Tableau I.1 : Données cristallographiques des ferrites de cobalt

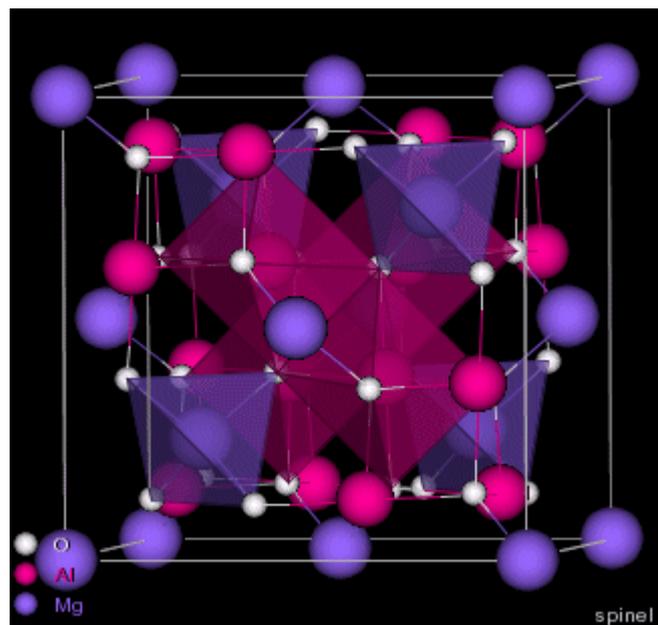


Figure I.1 : (a) Structure cristalline du spinelle MgAl₂O₄

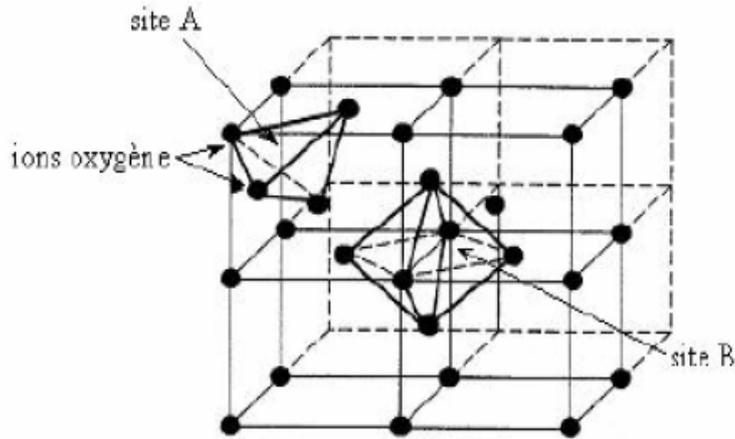


Figure I.1 : (b) Structure spinelle

L'existence au sein du réseau cubique à faces centrées des ions O^{2-} , de sites tétraédriques et octaédriques permet d'envisager des distributions ioniques variables entre ces différents sites cristallographiques. Ces arrangements cationiques peuvent être décrits par un terme appelé degré d'inversion λ . La formule d'un tel oxyde s'écrit de la façon suivante :



Où λ représente le taux d'inversion ou degré d'inversion ($0 \leq \lambda \leq 0.5$)

$\lambda = 0$: le spinelle est dit « normal »

$0 < \lambda < 0.5$: le spinelle est dit statiquement désordonné

$\lambda = 0.5$: le spinelle est dit « inverse »

I.1.3. Distribution cationique

La distribution cationique au sein des oxydes mixtes de métaux de transitions à structure spinelle constitue un problème fondamental pour comprendre les propriétés physiques de ces matériaux (électrique, magnétique...). Elle dépend de la préférence d'un cation pour l'un ou l'autre des sites (octaédrique et tétraédrique), influencée par divers paramètres tels que le rayon ionique des cations, l'énergie de stabilisation dans le champ cristallin, la configuration électronique...

La distribution cationique est aussi influencée par les méthodes de préparation et les conditions de traitements thermiques qui peuvent figer, à température ambiante, des distributions cationiques hors d'équilibre thermodynamique. C'est pour cela que la bibliographie relative à la distribution cationique dans les spinelles fait état de résultats

souvent contradictoires. Le tableau **I.2** présente les différentes répartitions cationiques rencontrées dans la littérature de ferrites de cobalt

$\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	Répartitions cationiques	Références
0.6	$\text{Fe}_{0.82}\text{Co}_{0.18}[\text{Co}_{0.82}\text{Fe}_{1.3}]\text{O}_4$	[3]
1	$\text{Co}_{0.14}^{2+}\text{Fe}_{0.86}^{3+}[\text{Co}_{0.86}^{2+}\text{Fe}_{1.14}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$	[4]
	$\text{Fe}^{3+}[\text{Co}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$	[5]
1.5	$\text{Co}_{0.58}^{2+}\text{Fe}_{0.42}^{3+}[\text{Co}_{0.42}^{2+}\text{Fe}_{1.04}^{3+}\text{Co}_{0.54}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$	[6]
0.6	$\text{Co}_{0.3}^{2+}\text{Fe}_{0.7}^{3+}[\text{Co}_{0.3}^{2+}\text{Fe}_{0.4}^{2+}\text{Fe}_{1.3}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$	[7]
1	$\text{Co}_{0.5}^{2+}\text{Fe}_{0.5}^{3+}[\text{Co}_{0.5}^{2+}\text{Fe}_{1.5}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$	[7]
1.2	$\text{Co}_{0.5}^{2+}\text{Fe}_{0.5}^{3+}[\text{Co}_{0.5}^{2+}\text{Fe}_{1.3}^{3+}\text{Co}_{0.2}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$	[7]

Tableau I.2 : Répartitions cationiques de ferrites de cobalt

I.2. Les propriétés électriques

Suivant l'interaction électron-réseau, le porteur de charge peut former un polaron.

I.2.1. Définition de polaron

L'introduction d'un porteur de charge (électron ou trou) sur un site dans un réseau périodique de cations et d'anions provoque des modifications locales des positions d'équilibre des ions (Figure I.2).

Les déplacements atomiques induits par l'interaction électron-réseau conduisent toujours à abaisser l'énergie de l'électron : des déplacements produisent ainsi un puit de potentiel dans lequel réside l'électron. Si le puit est suffisamment profond, l'électron se trouve dans un état de telle manière qu'il est incapable de quitter le site : on dit que l'électron s'est auto-piégré dans le réseau ^[8]. L'électron piégé et la polarisation qui l'accompagne constituent une entité appelée **polaron**.

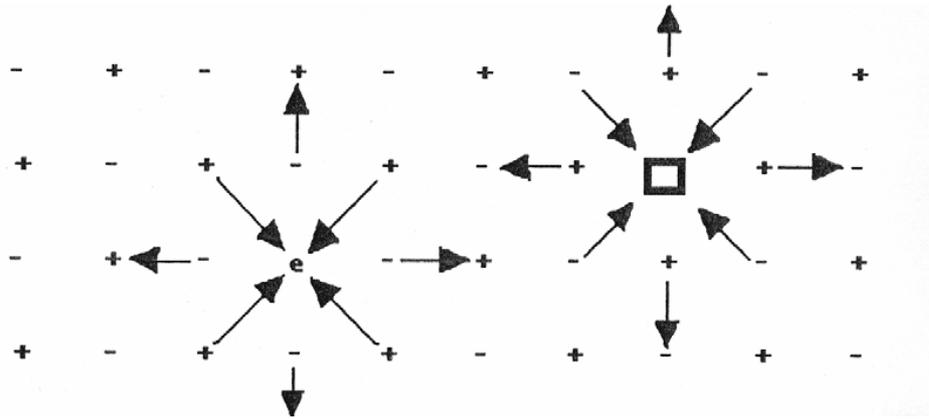


Figure I.2 : formation d'un polaron

I2.2. Conduction par saut de polarons

On distingue deux types de mécanismes de transport des polarons dans les solides, selon le domaine de température envisagé.

A haute température, la conduction électrique se fait par des sauts d'électrons entre les deux sites adjacents. La mobilité « μ_{hop} » des polarons au sein du réseau cristallin est définie par la relation d'Einstein :

$$\mu_{\text{hop}} = (eD) / (kT), \quad \text{I.2}$$

Avec D est le coefficient de diffusion ($D = d^2v$, v la fréquence des sauts telle que $v = v_0 \exp(-\frac{W_h + 1/2W_D}{kT})$, avec W_h l'énergie d'activation du processus, W_D un terme qui rend compte du désordre structural, d la distance des sauts), e la charge de l'électron et k_B la constante de Boltzmann.

La conductivité est de la forme :

$$\sigma = 1/\rho = N|e| \mu_p, \quad \text{I.3}$$

Avec N est la densité de porteurs de charges par unité de volume (cm^{-3}), e la charge de l'électron (C) et μ_p la mobilité associée à ce type de polaron ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)

A basse température, le mécanisme de conduction correspond à un saut assisté par phonon. Dans ce cas, la conductivité électrique suit **la loi de Mott** : $\sigma = \sigma_0 e^{-(T/T_0)^{1/n+1}}$; T_0 est la température de Mott qui dépend principalement de la longueur de localisation des porteurs de charges ainsi que leur densité au niveau de Fermi et n représente la dimensionnalité du système considéré.

Dans notre cas, la loi de variation de la conductivité (σ) en fonction de T est de la forme :

$$\text{Ln}\sigma \approx (T_0/T)^{1/2} \quad \text{I.4}$$

I.2.3. Conductivité électrique au sein des ferrites spinelles

La conduction électronique des ferrites spinelles est réalisée par le mécanisme de sauts d'électrons entre les cations occupant des sites cristallographiques équivalents. Ainsi du point de vue distance entre les sites, les transferts électroniques se font principalement entre les cations situés dans les sites octaédriques. En effet, la distance séparant deux sites octaédriques est plus faible que celle séparant deux sites tétraédriques ou deux sites de nature différente.

Les distances intersites dans les ferrites spinelles sont les suivantes :

$$d_{\text{OhOh}} = a \frac{\sqrt{2}}{4} = 0.353 a,$$

$$d_{\text{TdTd}} = a \frac{\sqrt{3}}{4} = 0.432 a,$$

et les distances Oh-Td voisins $d_{\text{OhTd}} = a \frac{\sqrt{11}}{8} = 0.414 a,$

Dans les années 1950, Verwey ^[9] a postulé que la conduction électronique au sein des ferrites spinelles n'est possible qu'entre cations d'un même élément occupant des sites cristallographiques équivalents et possédant des états d'ionisation différents d'une unité. Ce principe exclut toute possibilité de saut entre les sites Oh et Td.

I.3. Généralités sur le magnétisme dans les ferrites

I.3.1. Le ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme est une propriété magnétique que possède un matériau où les moments magnétiques sont antiparallèles mais d'amplitude différente. Il en résulte une aimantation spontanée du matériau. Il se distingue donc à la fois de l'antiferromagnétisme, pour lequel le moment magnétique résultant est nul et du ferromagnétisme pour lequel l'aimantation spontanée résulte au niveau microscopique d'un arrangement parallèle des moments magnétiques. Le nom de cette propriété est tiré de celle des ferrites. Les propriétés magnétiques des ferrites de type spinelle les plus simples s'interprètent dans le cadre de la

théorie du ferrimagnétisme de Louis Néel ^[10]. Selon son modèle, il existe deux sous réseaux magnétiques dont les moments magnétiques sont antiparallèles avec des valeurs inégales. Ces réseaux correspondent aux deux types de sites cristallographiques A et B de la structure spinelle. Le modèle de Néel est basé sur l'existence d'un ordre magnétique qui résulte de l'interaction entre spins magnétiques des cations paramagnétiques (comme Fe^{2+} , Co^{2+} , ..) via l'ion O^{2-} . Ce type de couplage est connu sous le "super-échange". Ainsi, l'intensité du couplage dépend de la nature des deux cations métalliques, de la longueur et de l'angle des liaisons entre les cations paramagnétiques engagés dans la structure spinelle. Trois types de couplage peuvent être observés entre premiers proches voisins : un couplage antiferromagnétique entre cations des sites A et ceux des sites B, caractérisé par une intégrale d'échange I_{AB} ($I_{AB} < 0$), un couplage entre les cations des sites A caractérisé par une intégrale d'échange I_{AA} et un couplage entre cations des sites B auquel correspond une intégrale d'échange I_{BB} . Dans le matériau, les moments magnétiques sont alors soumis à des effets antagonistes qui sont ceux de l'interaction d'échange et de l'interaction dipolaire, et qui ont des portées différentes. On peut donc définir une longueur caractéristique d'échange qui sépare les zones d'influence privilégiées des deux interactions. Ainsi, selon la nature des particules et celle de la matrice, des interactions peuvent intervenir, à longue portée et à courte portée (couplage d'échange ou de super-échange entre spins d'atomes situés sur des surfaces voisines). Pour les interactions à courte distance, la structure atomique de l'interface sera déterminante. Il est important de signaler que le couplage entre cations paramagnétiques dans des sites identiques sont de loin plus faibles que celui entre ions dans les sites A et B. En fait, ce sont les couplages les plus forts entre les sites A et B qui imposent la structure antiparallèle des moments magnétiques de spins.

I.3.2. Domaines magnétiques et hystérésis

Dans un matériau polycristallin, les cristallites ont des dimensions assez importantes comparées à la longueur d'échange. Ainsi, afin de minimiser son énergie magnétique, chaque cristallite se subdivise naturellement en plusieurs domaines magnétiques dits "domaines de Weiss" séparés par des parois de Bloch.

En l'absence de champ magnétique appliqué, comme pour l'antiferromagnétisme, les moments magnétiques des ions du cristal s'alignent **antiparallèlement** à l'intérieur d'un petit domaine de Weiss. Cependant les moments magnétiques opposés sont inégaux et ne se compensent pas totalement. On trouve alors un moment magnétique dans chaque domaine. À

l'échelle du cristal, on n'observe aucun moment magnétique résultant, étant donné que les domaines de Weiss sont dirigés dans toutes les directions. Par contre, en présence d'un champ magnétique extérieur, les moments magnétiques ont tendance à s'aligner dans la direction du champ magnétique. Comme pour les matériaux ferromagnétiques, les matériaux ferrimagnétiques ont une aimantation spontanée en dessous de la température de Curie, et deviennent paramagnétiques au-dessus de cette température. Cette aimantation dépend de la température, du champ extérieur appliqué et des champs auxquels elle a été soumise auparavant (rémanence, M_r). Elle peut être nulle même en dessous de la température de Curie pour un corps ferromagnétique ; on dit alors que le matériau est désaimanté. Ceci est dû au fait que l'intérieur du matériau est subdivisé en domaines magnétiques ; chaque domaine présente une aimantation spontanée dont la direction est différente des autres, de sorte que le moment résultant de l'échantillon soit nul. Cependant, l'application d'un champ magnétique modifie la répartition des domaines, d'où la variation de l'aimantation selon la courbe de première aimantation (figure I.3). Au fur et à mesure que le champ augmente, l'aimantation a tendance à se saturer et on parle de l'aimantation à saturation (M_s). Si on fait ensuite varier le champ entre deux valeurs du champ coercitif, $\pm H_c$, la variation de l'aimantation n'est pas réversible et décrit un cycle d'hystérésis (figure I.3).

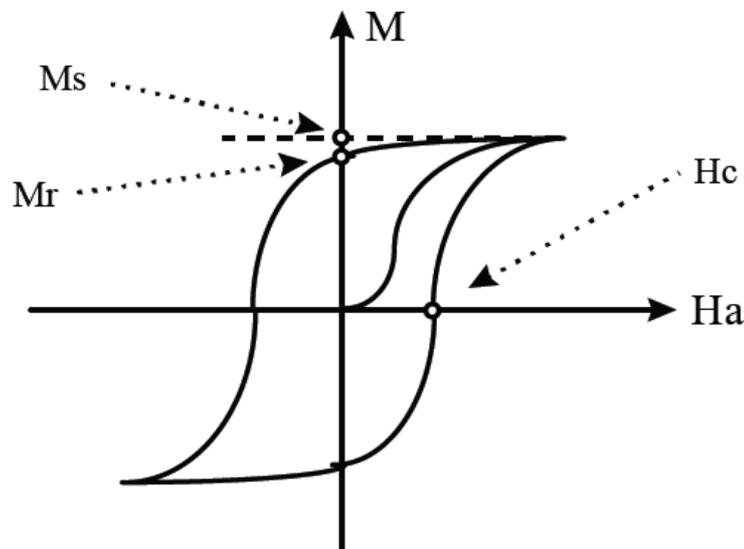


Figure I.3: Cycle d'hystérésis

Si l'on applique un champ magnétique à un monocristal suivant diverses directions cristallographiques, les courbes d'aimantation obtenues sont très différentes selon

l'orientation du champ H relativement aux axes du cristal. Cela prouve que l'aimantation se dirige préférentiellement suivant certaines directions que l'on appelle directions de facile aimantation ^[11].

I.3.3. L'anisotropie magnétique

I.3.3.a. Anisotropie magnéto-cristalline

L'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline trouve son origine dans le couplage spin-orbite, couplage entre les moments magnétiques et le réseau cristallin. Elle dépend fortement de la structure cristalline. Comme d'un moment magnétique à son voisin les directions ne changent que très peu, le type du réseau donnera des directions privilégiées d'alignement des moments magnétiques : les axes de facile aimantation.

Pour un cristal de symétrie cubique, par exemple, l'énergie magnéto-cristalline s'écrit ^[12, 13] sous la forme:

$$E = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 \quad \text{I.5}$$

Où K_1 et K_2 sont les constantes d'anisotropie et α_1 , α_2 et α_3 les cosinus directeurs de l'aimantation par rapport aux axes cubiques.

Dans le cas où l'on a une réduction de la dimensionnalité (couches minces ou nanostructures), il faut prendre en compte la rupture de symétrie de translation au niveau des atomes de surface et d'interface, qui leur confère une anisotropie différente de celles des atomes situés au cœur du cristal. En effet, les atomes situés à la surface des particules, ont un environnement chimique, structural et magnétique qui diffère de celui des atomes de cœur. Ceci entraîne un désordre magnétique de surface, d'où une énergie d'anisotropie de surface. Il convient alors d'ajouter un terme supplémentaire, l'énergie magnéto-cristalline de surface, introduit par Néel ^[14]. Cette énergie dépend de nombreux facteurs, et son importance relative augmente lorsque le diamètre des particules décroît du fait de l'augmentation de la proportion des atomes en surface.

Dans le cas d'une surface de haute symétrie du type (001) ou (111), l'énergie magnéto-cristalline de surface s'écrit :

$$E_s = K_s \sin^2 \theta \quad \text{I.6}$$

Où K_s est la constante d'anisotropie magnéto-cristalline de surface et θ est l'angle que fait l'aimantation avec la normale à la surface.

I.3.3.b. Anisotropie magnétoélastique

Un autre type d'anisotropie magnétique, est l'anisotropie magnéto-élastique. Cette anisotropie naît des contraintes et des déformations résiduelles au niveau des interfaces. Ces contraintes peuvent affecter l'anisotropie magnéto-cristalline et modifier l'orientation de l'aimantation par le biais d'un couplage magnéto-élastique. Pour des déformations faibles, la densité d'énergie magnéto-élastique s'exprime de façon générale sous la forme ^[15] :

$$E_{me} = \sum_{i,j,k,l} B_{ijkl} \alpha_i \alpha_j \varepsilon_{kl} \quad \text{I.6}$$

où B_{ijkl} sont les coefficients magnéto-élastiques du matériau magnétique, α_i sont les cosinus directeurs de l'aimantation dans la base choisie et ε_{kl} sont les composantes du tenseur déformation.

Notons que cette énergie magnétoélastique, peut devenir importante lorsque des contraintes extérieures existent.

I.3.3.c. Anisotropie de forme

Cette anisotropie, liée à la géométrie de l'échantillon, résulte de l'interaction dipolaire entre les moments magnétiques sur l'ensemble de l'échantillon. Elle se traduit par l'existence d'un champ induit, appelé champ dipolaire ou champ démagnétisant, dû à la discontinuité de la composante normale de l'aimantation à la surface. Cette anisotropie de forme tend à coucher l'aimantation dans le plan.

I.3.3.d. Energie Zeeman

L'énergie Zeeman est acquise par le système suite à l'application d'un champ magnétique extérieur. Elle décrit l'influence d'un champ magnétique externe appliqué sur l'aimantation, \vec{M} qui peut varier dans l'espace et dans le temps. Lorsqu'un champ externe est appliqué, l'aimantation a tendance à s'aligner suivant l'orientation du champ. A toute densité de moments magnétiques plongés dans un champ \vec{H} correspond une densité d'énergie donnée par: $E_z = -\mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H}$, μ_0 étant la perméabilité magnétique du vide.

En résumé, l'anisotropie totale résulte de la compétition entre différentes contributions: anisotropie magnéto-cristalline de volume et de surface, anisotropie magnéto-élastique et

anisotropie magnétostatique. Cette compétition est responsable des comportements différents observés selon la nature des systèmes magnétiques étudiés. Les propriétés d'une assemblée de particules seront donc déterminées par les grandeurs relatives de l'énergie d'anisotropie de la particule individuelle et de l'énergie d'interaction.

I.4. Magnétisme des grains fins

I.4.1. Généralités

Les propriétés magnétiques de la matière sont très sensibles aux détails des corrélations électroniques et de la température. Les propriétés magnétiques des nanoparticules sont très sensibles à la taille, la composition et l'environnement chimique de l'atome montrant de ce fait une grande variété de phénomènes qui entrent en jeu.

La première interprétation fût conçue par Néel ^[16] en introduisant la notion de temps de relaxation dans la théorie du traînage magnétique des terres cuites en grains fins. Dans sa théorie, Néel a montré l'absence de cycle d'hystérésis pour les grains fins dans les expériences dont les durées sont inférieures au temps de relaxation introduisant ainsi la notion de superparamagnétisme. Brown, en 1968, ^[17] précisait par la suite que l'état de l'aimantation d'une petite particule est l'un des états magnétiques monodomaine si la particule est suffisamment petite et l'un des états multidomaines si la particule est suffisamment grande. Si on réduit considérablement la taille des grains d'un matériau magnétique, la création de parois de Bloch nécessite beaucoup d'énergie et l'état monodomaine (un seul domaine de Weiss) devient l'état le plus stable. Pour une petite particule sphérique à anisotropie uniaxiale, on peut remonter au rayon critique (au dessous duquel la particule aurait un état monodomaine) en utilisant l'équation suivante ^[18] :

$$R_c = \frac{9\sqrt{AK}}{\mu_0 M_s^2} \quad \mathbf{I.7}$$

Où A est une constante traduisant l'interaction d'échange entre deux spins individuels, K la constante d'anisotropie magnétique, μ_0 la perméabilité du vide et M_s l'aimantation à saturation.

I.4.2. Le superparamagnétisme

Rappelons que l'anisotropie magnétique est le résultat de la compétition entre différentes contributions. De plus, Il est généralement difficile de différencier chacune des composantes de l'anisotropie totale d'un matériau, et il est d'usage d'introduire la notion

d'anisotropie effective. Dans la théorie de Stoner-Wohlfarth ^[19], cette anisotropie effective peut être modélisée comme possédant un caractère uniaxial et sera représentée selon l'équation :

$$E = KV \sin^2 \theta \quad \mathbf{I.8}$$

Les propriétés magnétiques d'une particule monodomaine ne sont pas isotropes. En particulier les énergies magnétocristalline et magnétostatique sont anisotropes. Il existe donc des directions de facile aimantation séparées par des barrières d'énergie. Ainsi, la particule peut être considérée comme un macrospin qui va se retourner au cours du temps sous l'effet de la température, la barrière énergétique entre deux positions opposées est égale à $E_B = KV$ (Figure I.4). Lorsque la taille des particules est réduite, Il existe donc une taille critique en dessous de laquelle l'énergie thermique $k_B T$ fournie au système va être suffisante pour permettre le retournement du macrospin. Cette fluctuation liée à la température va empêcher l'établissement d'une aimantation stable au dessus de la température de blocage notée T_B . Ce comportement est appelé superparamagnétique par Néel (Figure I.5).

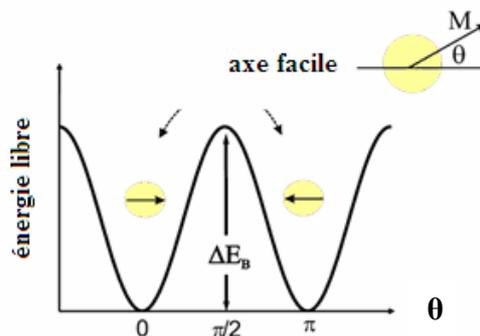


Figure I.4 : Variation de l'énergie d'une particule monodomaine, sphérique, isolée en fonction de la direction de l'aimantation

Par analogie avec le paramagnétisme, le super moment d'une particule est de module constant mais dont la direction peut varier au cours du temps. On définit alors un temps caractéristique de renversement τ , ou temps de relaxation, défini comme étant la durée nécessaire pour que les moments magnétiques d'un ensemble de particules initialement parallèles soient repartis aléatoirement. Le temps de relaxation d'une particule dans l'état superparamagnétique ^[16, 20] suit une loi d'Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 \exp(KV / k_B T_B) \quad \mathbf{I.9}$$

avec k_B la constante de Boltzmann, et τ_0 le temps de relaxation intrinsèque au matériau étudié, il varie entre 10^{-9} et 10^{-12} s et V le volume de particule.

Il est à rappeler que le calcul du moment magnétique d'une particule est très important à cause de la valeur de τ dans toutes les expériences. Une formule exacte donnant le temps de relaxation τ est exigée mais difficile à établir en raison de la variété de l'anisotropie, l'interaction entre particules, les effets de surface... Plusieurs modèles ont été proposés pour le calcul. Le temps de relaxation τ d'une particule isolée uniaxiale a été introduit pour la première fois par Néel [16]. Cette description a été révisée par la suite par Brown [20, 22] en étudiant en particulier les cas limites : $\tau \ll 1$ et $\tau \gg 1$, puis elles ont été raffinées ultérieurement par Aharoni [23, 24, 25, 26] et Bessais and al. [27]. Leur formulation présente l'avantage d'être valable pour les basses et hautes énergies.

Compte tenu de tous ces paramètres, Il apparaît une aimantation macroscopiquement nulle tout en gardant le même ordre magnétique au sein de chaque particule. Suite à l'application d'un champ magnétique H , l'aimantation de l'ensemble des particules obéit à une loi de type Langevin [21] :

$$M(H, T, V) = M_{sat} \left[\coth\left(\frac{M_s V H}{k_B T}\right) - \left(\frac{k_B T}{M_s V H}\right) \right] \quad \text{I.10}$$

Si le temps de mesure est inférieur à τ , les moments n'auront pas le temps de fluctuer et le système sera bloqué. On introduit alors une température dite de blocage définie comme la température pour laquelle le temps de mesure sera égal au temps de relaxation. Il s'agit donc d'une température de transition entre deux états: un état superparamagnétique et un état où la particule conserve les propriétés du matériau massif.

L'ordre magnétique ne pourra donc, macroscopiquement, être observé qu'en dessous d'une température critique dite température de blocage T_B pour laquelle l'orientation du moment magnétique de chaque particule devient bloquée. Elle dépend de l'anisotropie, du volume de la particule, de la nature du matériau étudié et de la méthode de mesure. Pour une particule individuelle, supposée sphérique de volume moyen V ou pour un ensemble de particules sans interaction, T_B est [28]

liée à la constante d'anisotropie K par la relation :

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)}, \quad k_B \text{ est la constante de Boltzmann.} \quad \text{I.11}$$

Celle-ci, en première approximation, peut s'écrire sous la forme : $25k_B T_B \approx KV$.

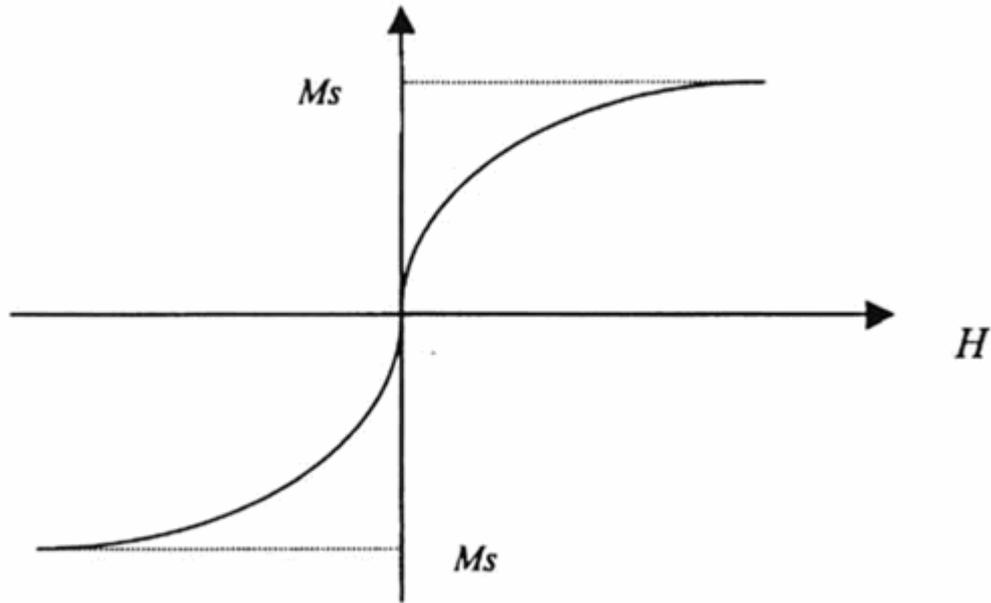


Figure I.5 : Comportement superparamagnétique des particules isolées dans un champ magnétique

I.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fait une présentation générale des ferrites de cobalt et des structures spinelles ainsi qu'une revue des propriétés de conduction électrique par saut de polarons dans ces oxydes. Nous avons aussi décrit les propriétés magnétiques particulières de ces ferrites. Un détail des différentes anisotropies magnétiques apparaissant dans les matériaux ferromagnétiques ainsi que les propriétés magnétiques particulières des nanoparticules magnétiques.

Références

- [1] W. H. Bragg, *Phil. Mag*, **30**, p305 (1915); Nishikawa, *Math. Phys. Soc*, **8**, 199 (1915)
- [2] Barth, T. F. W., and Posnjak, E., *Z. Krist*, **82**, 325 (1932).
- [3] Xinyong Li, Charles Kutal, *J.Alloy.Comp*, **349**, 264 (2003)
- [4] M. Isabel Godinho, M. Alice Catarino, M.I. da Silva Pereira, M.H. Mendonc, F.M. Costa, *Electrochimica Acta*, **47**, 4307 (2002).
- [5] B. Gillot, F. Jemmali, A. Rousset, *J. Solid. State. Chem*, **50**, 138 (1983).
- [6] Murray, P. J. & late, J. W. L. *J.Phys.Chem.Solids*, **37**, 619 (1976).
- [7] D.H. Lee, H.S. Kim, J.Y. Lee, C.H. Yo, K.H. Kim, *Solid State Commun*, **96**, 445 (1995)
- [8] A.Moliton, B.Lucas, *Ann.Phys.Fr*, **19**, 299 (1994).
- [9] E.J.W.Verwey, P.W.Haayman, F.C.Romeyn, G.W.Van Oosterhout, *Philips Res.Rep*, **5**, 173 (1950).
- [10] L. Néel, *Ann. Phys*, **3**, 137 (1948).
- [11] A. Herpin, *Théorie du Magnétisme*, ed. P.U.F. (1968).
- [12] R.F. Soohoo, *Magnetic thin films*, Harper and Row 93 (1965).
- [13] S. Chikazumi, *Physics of Magnetism*, Krieger Publishing Company Marabar, Florida 128 (1964).
- [14] L. Néel, *J. de Phys. Rad*, **15**, 225 (1954).
- [15] V. Grolier, *Thèse, Université Paris Sud* (1994).
- [16] L. Néel, *Ann. Géophys.* **5**, 99 (1949).
- [17] W. F. Brown, *J. Appl. Pys*, **39**, 993 (1968).
- [18] R. Skomski, J.M.D. Coey, *Permanent Magnetism*, Institute of Physics Publishing Ltd., 404 (1999).
- [19] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, *Nature* **160**, 650 (1947).
- [20] W. F. Brown, *Phys. Rev.* **130**, 1677 (1963).
- [21] C. Bean and J. Livingston, *J. Appl. Phys.* **30**, 120 (1959).
- [22] W. F. Brown, *J. Appl. Phys.* **34**, 1319 (1963).
- [23] A. Aharoni, *Phys. Rev.* **135**, 447 (1964).
- [24] A. Aharoni, *Phys. Rev.* **177**, 793 (1969).
- [25] A. Aharoni and I. Eisenstein, *Phys. Rev. B* **11**, 514 (1975).
- [26] I. Eisenstein and A. Aharoni, *Phys. Rev. B* **16**, 1285 (1977).
- [27] L. Bessais, J. L. Dormann and L. Ben Jaffel, *Phys. Rev. B* **45**, 7805 (1992).

[28] H. Mamiya, I. Nakatani and T. Furubayashi, Phys. Rev. Lett. **82**, 4332 (1999).