La magnétochimie (3e partie *) : Propriétés magnétiques des matériaux. Applications

par J-C. Bernier** et P. Poix***
(Département Science des matériaux, E.R.A. 679 du C.N.R.S., B.P. 296/R8, E.N.S.C.S., 1, rue Blaise-Pascal, 67000 Strasbourg.)

J.-C. Bernier

P. Poix

III. Propriétés magnétiques des matériaux

Il est évidemment impossible de donner une vue complète des propriétés magnétiques des matériaux connus. Nous nous contenterons de décrire les principales familles de matériaux magnétiques en essayant de mettre en évidence ce qui les caractérise le mieux.

A. Les ferrites de terres rares

Ces ferrites de formule générale $LnMO_3$ (M = Fe, Cr, Co, Ni, Mn, Rh) se rattachent au groupe des composés à structure type perovskite. Les études cristallographiques faites sur un monocristal de $GdFeO_3$ ont montré que la structure type $GdFeO_3$ de groupe d'espace Pbn.m pouvait être considéré comme une déformation de la structure perovskite. La maille contient 4 molécules ABX_3. Les cations M occupent des sites octaédriques déformés. Quant à la terre rare, elle occupe des sites dodécaédriques d'autant plus déformés que la terre rare a un facteur dimensionnel plus petit.

1. Propriétés magnétiques

1.1. Cas de $LnFeO_3$

A l'exception de Pm^{3+}, toutes les perovskites $LnFeO_3$ ont été préparées et étudiées. Elles ont toutes une température de Néel (θ_N) assez élevée variant de 738K pour $LaFeO_3$ à 632K pour $LuFeO_3$. Cette température varie régulièrement en fonction du facteur dimensionnel de la terre rare.

* 1re partie : *L'actualité chimique* 1978, **2**, 7, 2e partie : *L'actualité chimique* 1978, **3**, 7.
** *Professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg.*
*** *Maître de recherche au C.N.R.S.*

Elles présentent toutes un faible paramagnétisme indépendant de la température, qui n'est pas dû comme on l'a cru pendant longtemps, soit à des impuretés de grenat, soit à $Fe_2O_3\alpha$ apparu au cours des préparations. Le phénomène est dû à un antiferromagnétisme non totalement compensé s'interprétant par la théorie de Dzialoshinskii. Particulièrement étudié dans le cas où la terre rare est diamagnétique et pour $YFeO_3$, cette composante ferromagnétique est faible. Elle est de l'ordre de 0,05 μ_B.

Pour les terres rares autres que Lu et La, la situation est plus complexe et les propriétés magnétiques sont plus délicates à interpréter. C'est ainsi que l'on a mis en évidence par des études sur monocristaux des directions de faciles aimantations, pouvant varier selon la température. C'est le cas de $ErFeO_3$ dont la direction de facile aimantation en dessous de 40K est [100], puis ensuite disparaît entre 40 et 80K pour devenir [001] au-dessus de cette température. Ce sont les études par diffraction neutronique qui ont permis d'élucider la structure magnétique de $LnFeO_3$. Nous donnons deux exemples $ErFeO_3$ et $HoFeO_3$ (Figure IA1).

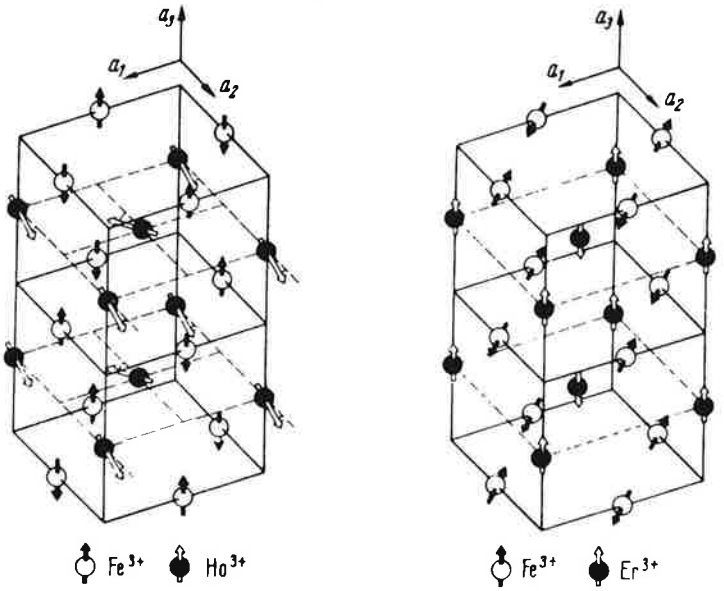


Figure IA1. Structure magnétique de $HoFeO_3$ et $ErFeO_3$ (d'après Bertaut).

Les moments magnétiques calculés par diffraction neutronique valent respectivement 5,8 μ_B pour Er^{3+} et 7,5 μ_B pour Ho^{3+} au lieu de 9 et 10 μ_B prévu par la théorie. La propriété commune à tous ces composés est un couplage antiparallèle des spins du fer et une non collinéarité avec les spins de la terre rare.

1.2. $LnCrO_3$

De grandes analogies sont observées avec la famille précédente. Dans cette famille, la diffraction de neutrons a révélé pour tous les cas étudiés un arrangement antiferromagnétique des spins du chrome dans lequel tout spin Cr a ses voisins proches antiparallèles. Les températures de Néel sont notablement plus basses que pour la famille du fer elles évoluent régulièrement du Lanthane (282K) au Lutécium (112,4K).
Pour cette famille, la théorie de l'antiferromagnétisme s'applique. L'énergie magnétique W_{AB} de deux spins S_A et S_B par une intégrale d'échange J_{AB} est donnée par

$$W_{AB} = J_{AB} \cdot \vec{S}_A \cdot \vec{S}_B \quad (I)$$

Dans un couplage antiferromagnétique, J_{AB} est fortement négatif, de sorte que S_A et S_B s'orientent antiparallèlement pour rendre W_{AB} minimum. Notons que l'interaction I est scalaire donc isotrope.
L'existence d'un faible ferromagnétisme parasite (environ 0,05 μB) mis en évidence pour $LaCrO_3$, $YCrO_3$, $LnCrO_3$ ne peut plus s'interpréter par une notion d'impureté, tel que des traces de grenats (ceux-ci n'existant pas). Il ne peut s'expliquer ni par l'interaction isotrope, ni par l'anisotropie usuelle des antiferromagnétiques. Pour l'interpréter, il faut faire appel à un nouveau type d'interactions appelé couplage Dzialoshinskii-Morya de la forme :

$$W_{AB} = D_{AB} (\vec{S}_A \wedge \vec{S}_B) \quad (II)$$

Il est évident que (I) tend à aligner les spins alors que (II) tend à les rendre perpendiculaires. Comme l'interaction (II) est beaucoup plus faible, on assiste à un arrangement non colinéaire donnant naissance au faible ferromagnétisme observé.

On notera également l'existence, à température suffisamment basse, d'un nouveau type d'ordre à moment élevé de la terre rare (θ_{N_2} = 16,8K pour $ErCrO_3$). Sur la figure IA2 est représentée la variation $1/\chi = f(T)$ (Bertaut) où sont figurées les valeurs θ_{N_1} et θ_{N_2} et corrélativement la variation de σ_O → en dessous de θ_{N_2}

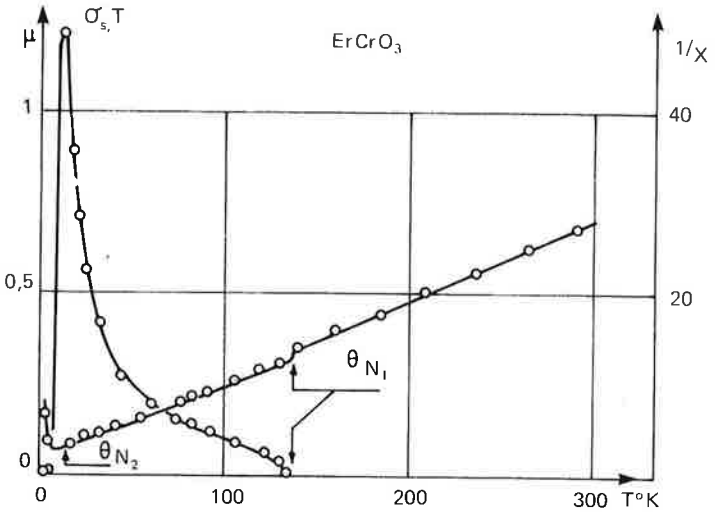


Figure IA2. Variation de $1/\chi = f(T)$ de $ErCrO_3$. Mise en évidence des températures θ_{N_1} et θ_{N_2} (d'après Bertaut).

1.3. $LnMnO_3$

Cette famille est surtout intéressante à considérer de l'holmium au lutecium. En effet, ces composés affectent une structure hexagonale de groupe d'espace $P6_3/cm$ non centrosymétrique. Ce qui confère à ces molécules de remarquables propriétés fer-

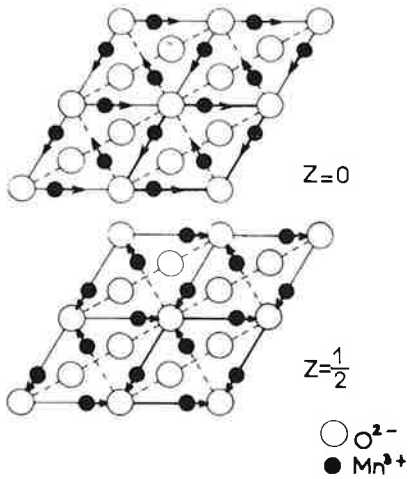


Figure IA3. Orientation des spins de Mn^{3+} dans $YMnO_3$. Représentation pour les plans de côte z = O et z = 1/2 (d'après Bertaut).

roélectriques, notamment un temps de basculement très court, une variation de l'admittance considérable pendant le basculement (facteur 100) et un champ d'activation au moins 10 fois plus élevé que dans les ferroélectriques connus.

Par ailleurs, la structure magnétique de ces composés est encore exceptionnelle. Les manganèses dans $YMnO_3$ par exemple s'ordonnent antiferromagnétiquement dans les plans 001, les spins formant des angles de 120°. La figure IA3 montre l'orientation des spins du manganèse dans les plans de cote z = O et z = 1/2. Aucun ferromagnétisme parasite ne semble avoir été décelé dans ces composés.

1.4. Familles $LnCoO_3$ et $LnNiO_3$ - $LnRhO_3$

Ces trois familles présentant la particularité de pouvoir présenter des transitions magnétiques spin fort-spin faible.

Co^{3+} ($3d^6$)	Co^{3+} ($t_{2g}^4\ e_g^2$)	Co^{III} ($t_{2g}^6\ e_g^0$)
Ni^{3+} ($3d^7$)	Ni^{3+} ($t_{2g}^5\ e_g^2$)	Ni^{III} ($t_{2g}^6\ e_g^1$)
Rh^{3+}($4d^6$)	Rh^{3+}($t_{2g}^4\ e_g^2$)	Rh^{III}($t_{2g}^6\ e_g^0$)

Seules les deux séries $LnCoO_3$ et $LnNiO_3$ présentent un réel intérêt du point de vue magnétique.

a) $LnCoO_3$

La mise en évidence d'une transition spin fort-spin faible a été réalisé sans ambiguïté sur $LaCoO_3$ et $YCoO_3$ (La^{3+} et Y^{3+} diamagnétiques) (Figure IA4.)

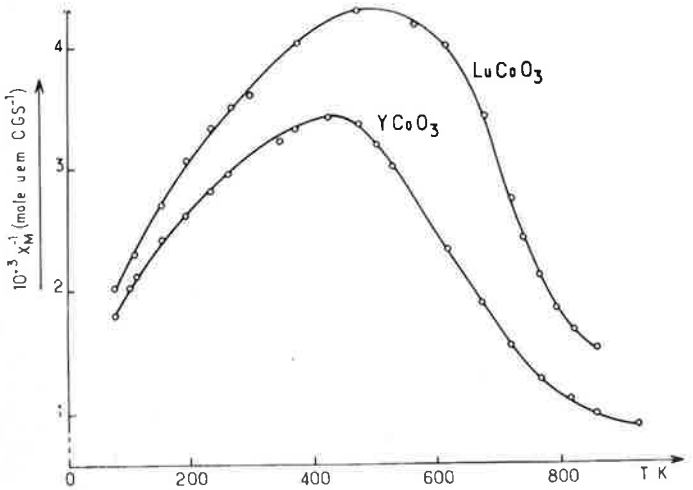


Figure IA4. Variation de $1/\chi = f(T)$ pour $LnCoO_3$ et $YCoO_3$, mise en évidence de la transition Co^{+3} Co^{III} (d'après Demazeau).

On note une température de transition un peu plus élevée pour $LaCoO_3$ que pour $YCoO_3$. Il faut signaler que dès la température ambiante, $LaCoO_3$ contient une proportion non négligeable d'ions Co^{3+}. Quelques températures de transition spin fort → spin faible sont données dans le tableau suivant :

$LaCoO_3$	$GdCoO_3$	$YCoO_3$	$LuCoO_3$
< 100K	270K	440K	540K

La température de transition diminue à mesure que l'on passe du Lu au La. Cette évolution des valeurs peut se comprendre si l'on considère que la distorsion structurale augmente à mesure que le facteur dimensionnel de la terre rare diminue. Le site octaédrique devenant de moins en moins régulier, le recouvrement des orbitales σ du cobalt et de l'oxygène décroît, entraînant un affaiblissement du paramètre de covalence λσ, il s'ensuit une légère stabilisation du niveau $^*e_g$. Par ailleurs, l'acidité de l'ion terre rare entraîne un renforcement de la liaison σ(Ln-O) donc un affaiblissement de la liaison π^*(Co-O) qui lui est concurrentielle, il en résulte une stabilisation progressive du niveau π(Co-O), ce dernier phénomène semblant être prédominant. Remarquons que cette interprétation est en bon accord avec l'existence d'un état de spin fort pour Ba_2 $(TaCo)O_6$.

Quant à la famille $LnRhO_3$, le rhodium est toujours de spin faible. Les molécules étudiées présentent un léger paramagnétisme indépendant de la température (donc Rh^{III}) qui montre que la configuration de Rh^{III} est bien (t_{2g}^6, e_g^0).

b) $LnNiO_3$

Dans les composés $LnNiO_3$ et $YNiO_3$, le nickel est de spin faible Ni^{III} ($t_{2g}^6\ e_g^1$), comme l'indique la faible constante de Curie mesurée (0,66 pour $LnNiO_3$ et 0,63 pour $YNiO_3$). Bien que différent de la constante de Curie théorique C = 0,37, elle est cependant très différente de celle de l'état de spin fort C = 1,87.

La différence qui existe entre C = 0,37 valeur théorique et les valeurs mesurées peut s'expliquer par le fait qu'il s'agit d'un cas limite entre un modèle à électrons délocalisés avec paramagnétisme de Pauli et celui des électrons localisés avec paramagnétisme de Van Vleck.
Ces composés présentent une structure antiferromagnétique de type G établie expérimentalement par diffraction neutronique.

c) Divers

On pourrait encore citer de très intéressantes études sur des solutions solides telles que $La(Mn_xCo_{1-x})O_3$. On ne peut toutefois s'y attarder car selon les conditions de préparation, les propriétés varient notablement de sorte que dans le cas du cobalt, il est parfois difficile de savoir s'il s'agit de Co^{3+} (spin fort) ou de Co^{2+}, l'un et l'autre étant caractérisé par des constantes de Curie très voisines.
Il semble toutefois intéressant de signaler que de nombreux travaux se développent sur des mixtes tels que $La(Co_{1-x}Ni_x)O_3$ pour l'étude de problèmes catalytiques en relation avec les transitions électroniques.

Ceci clos ce bref tour d'horizon sur les monoferrites terre rare.

B. Les ferrites spinelles AB_2X_4

C'est dans cette famille que l'on a trouvé les premiers oxydes magnétiques (Fe_3O_4).
Les ferrites spinelles cristallisent en général dans le système cubique caractérisé par le groupe d'espace Fd3m, la maille complète contient 8 molécules AB_2X_4. La figure IB1 donne une représentation de la maille spinelle.

Sans entrer dans le détail de la structure, disons qu'il y a 8 sites tétraédriques (sites A) et 16 sites octaédriques (sites B) qui sont occupés par les cations. Si l'origine de la maille est prise sur un site tétraédrique, le paramètre de position des anions est voisin de 3/8, en général compris entre 3/8 et 0,390. L'existence de deux sites cristallographiques différents a permis d'introduire la notion de spinelle direct et inverse, notion qui, précisons le tout de suite, n'a de sens que s'il y a seulement deux cations différents.

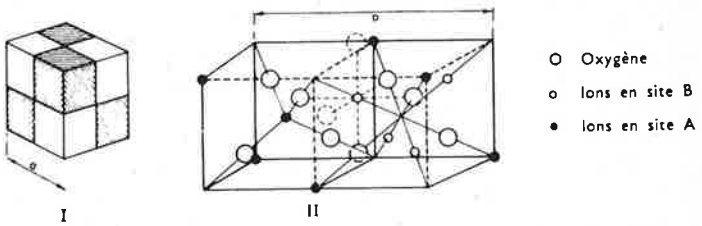


Figure IB1. Représentation de la structure spinelle (d'après Bozorth).

	Sites tétraédriques	Sites octaédriques	Exemple
Forme directe	A	B.B	$Zn(Fe_2)O_4$
Forme inversée	B	A.B	$Fe(NiFe)O_4$
Forme désordonnée	1/3A.2/3B	2/3A.4/3B	

Deux grandes familles de spinelles existent. Il s'agit des spinelles 2-3-3 dont les éléments représentatifs sont évidemment les ferrites $M.Fe_2O_4$ et la famille 2-2-4 dont un élément type est Mg_2SnO_4. D'autres familles existent, mais elles n'ont vis-à-vis des précédentes qu'un nombre limite de représentants.

1. Famille $M.Fe_2O_4$ M : (M : Zn, Co, Ni, Fe, Cu, Mn)

A l'exception de $ZnFe_2O_4$, tous sont ferromagnétiques, avec une température de Curie T_C, située largement au-dessus de la température ambiante et des moments magnétiques vérifiant assez bien ce que la théorie de Néel permet de prévoir.

Tableau IB1.
Valeurs de T_C et moment magnétique mesuré à saturation et extrapolé à T = OK

$M.Fe_2O_4$	Température de Curie en degré K	en μ_B/mole	Forme
Ni	858	2,3	inverse 100 %
Zn	x	x	directe 100 %
Co	793	3,7	partiellement inverse
Cu	728	1,3	partiellement inverse
Fe	848	4,1	
Mn	573	4,6	directe à 80 %
Mg	593	1,2	
$(LiFe)_{0,5}$	943	2,5	Li^+ en site B

Ces valeurs sont très classiques. Elles appellent toutefois quelques commentaires, pour les températures de Curie T_C du magnésium et du cobalt. Elles dépendent du traitement thermique; c'est ainsi que $CoFe_2O_4$ voit sa température varier entre 803K (refroidissement lent) et 743K (trempé de 1500K). Il faut d'ailleurs noter que pour $CoFe_2O_4$, la valeur de T_C ne peut être réellement déterminée. Ceci tient au fait que la distribution cationique évolue continuement en fonction de la température dès 700K environ. En effet, $CoFe_2O_4$ tend à prendre , à mesure que la température augmente, une distribution statistiquement désordonnée des cations Co^{2+} et Fe^{3+} sur les sites A et B. Il en est d'ailleurs de même pour $MgFe_2O_4$.

Un cas bien particulier est celui de la magnétite Fe_3O_4. On sait en effet que l'existence sur les sites octaédriques des cations Fe^{2+} et Fe^{3+} entraîne un échange électronique très rapide entre ces deux cations. Phénomène d'ailleurs clairement mis en évidence par effet Mössbauer et par la forte conductivité de ce composé. Cet échange électronique cesse à 199K (température de Verwey) en même temps qu'un ordre cristallographique 1/1 entre Fe^{+2} et Fe^{+3} sur les sites octaédriques apparaît avec passage de la forme cubique à la forme orthorhombique. D'un certain point de vue, l'impossibilité d'individualiser au-dessus de 119K le Fe^{2+} et le Fe^{3+} permettrait de considérer Fe_3O_4 comme le seul cas de spinelle direct contenant en site octaédrique un cation unique de charge équivalente à 2,5. C'est d'ailleurs ce que semble indiquer les études par spectrométrie Mössbauer.

Quant à $ZnFe_2O_4$ et $CdFe_2O_4$, ils sont antiferromagnétiques à basse température, T_N = 15K pour $ZnFe_2O_4$ par exemple.

Pour $CuFe_2O_4$, deux formes ont été mises en évidence. Une forme cubique obtenue par trempe et une forme quadratique (type Mn_3O_4). Cette déformation cristalline étant provoquée par la présence de Cu^{2+} en site octaédrique, on sait en effet que Cu^{2+} ayant une structure électronique $3d^9$ peut engendrer une déformation de type Jahn et Teller.

Un dernier mot : il concerne le $MnFe_2O_4$, longtemps considéré comme inverse par analogie avec les autres ferrites. La répartition cationique de ce spinelle a été finalement établie par une étude aux neutrons. Il s'agit d'un spinelle direct.

2. Solutions solides $NiFe_{2-x}V_xO_4$

Cette solution solide entre $Fe(NiFe)O_4$ et NiV_2O_4 a été considérée pour illustrer le passage progressif d'une courbe d'aimantation de type Q à une courbe d'aimantation de type N, avec apparition d'une température dite de «compensation», c'est-à-dire une température pour laquelle les aimantations des sous réseaux magnétiques sont égales et de signe contraire (Figure IB2).

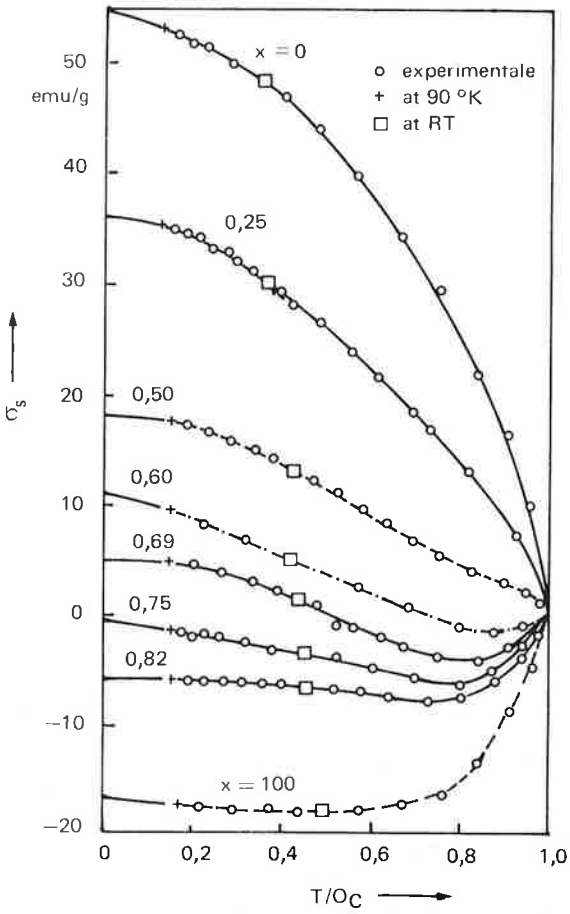


Figure IB2. Variation σ = f(T) pour le système $NiFe_{2-x}V_xO_4$. Mise en évidence du passage d'une courbe de type Q à une courbe de type N (d'après Blasse).

Notons également qu'un tel phénomène a été également mis en évidence pour le composé Co_2VO_4.

3. Familles $M.Co_2O_4$, MRh_2O_4

Si pour les composés MRh_2O_4 la situation est claire, quant aux états d'oxydation, le rhodium étant dans tous les cas dans un état

d'oxydation 3 + , l'expérience montre que pour ce cation $4d^6$, la structure électronique probable est $(t_{2g}^6 e_g^0)$ avec existence d'un léger paramagnétisme indépendant de la température associé au rhodium, environ 150.10^{-6}uem.cgs par ion Rh^{III}. Quant aux composés $M.Co_2O_4$ à l'exception de $ZnCo_2O_4$ et Co_3O_4 pour lesquels il n'existe pas d'ambiguité quant aux états d'oxydations des cations, les autres cobaltites comme $MnCo_2O_4$, $NiCo_2O_4$, $FeCo_2O_4$ n'ont pas encore reçu de solutions véritablement satisfaisantes. Pour fixer les idées, considérons le cas de $NiCo_2O_4$.
Nous donnons quelques formules possibles :

$Ni^{2+}(Co^{III}Co^{III})O_4$
$Co^{2+}(Ni^{3+}Co^{III})O_4$
$Co^{2+}(Ni^{III}Co^{III})O_4$

On pourrait en imaginer d'autres, en particulier celles qui tiendraient compte de la présence de cobalt trivalent en site tétraédrique ou de l'existence de cobalt trivalent de spin fort en site octaédrique, solutions qui sont peu probables.
D'une manière générale, il semble que le cobalt trivalent dans les spinelles soit toujours dans un état de spin faible.

4. Famille des manganites $M.Mn_2O_4$ (M = Zn, Mg, Cu, Co, Ni)

Cette fois encore, il semble que pour les manganites du zinc, de magnésium et de manganèse, les états d'oxydation sont clairement établis pour ces trois cas On convient d'écrire $M(Mn^{3+}Mn^{3+})O_4$ avec un effet Jahn Teller due à la présence de Mn^{3+} $(3d^4)$. La constante de Curie trouvée pour Mn^{3+} étant voisine de la théorie $C_{Mn^{3+}} = 3{,}1$ au lieu de 3. Par contre, pour les moments à saturation, la manganite Mn_3O_4 est très loin d'être saturée, même dans des champs très intenses (supérieurs à 10 Tesla), le moment mesuré de $1.85\mu_B$ est en effet très loin du moment théorique de $3\mu_B$ prévu par application de la théorie de Néel. Pour ce composé, il existe une anisotropie magnétique très importante.

Quant aux composés $CuMn_2O_4$, $CoMn_2O_4$, aucune solution réellement satisfaisante n'a été proposée jusqu'à présent, ne serait-ce que dans la définition des états d'oxydation des cations présents.

5. Propriétés magnétiques particulières

Il existe parmi les spinelles un certain nombre de composés antiferromagnétiques. Cette propriété apparaissant en général lorsque le spinelle considéré est direct avec présence en site tétraédrique d'un cation diamagnétique comme le zinc, le magnésium ou le germanium. Nous en citerons quelques-uns :

Tableau IB2
Température de Néel pour quelques spinelles directs

Composé	θ_N (K)
MgV_2O_4	45
$MgCr_2O_4$	15
$ZnCr_2O_4$	15
$GeFe_2O_4$	10
$GeNi_2O_4$	16

Des structures magnétiques en hélice ont également été mises en évidence par diffraction neutronique sur des chromates de fer, de manganèse et de cobalt.
Nous terminerons par une étude magnétique réalisée sur la solution solide $MgFe_2O_4$, Mg_2SnO_4: dans une telle solution solide, la méthode classique des rayons X permet de déterminer avec précision la distribution cationique sur des sites A et B. Dans le tableau IB3, nous n'avons fait figurer que la concentration en Fe^{3+} en site tétraédrique, l'étain occupant exclusivement les sites octaédriques.

$$(Mg_2^{2+}Fe_{1-z}^{3+})\,(Sn_x^{4+}\,Mg_{1+x-z}^{2+}\;\;Fe_{1-2x+z}^{3+})\,O_4^{2-}$$

Tableau IB3.
Concentration en cations Fe^{3+} sur les sites A et T° de Curie ferrimagnétique (extrait de Basile et Poix).

x	Fe^{3+}	T_c° (K)
0	0.82	610
0,1	0.70	514
0,2	0.60	432
0,3	0.50	350
0,4	0.40	295
0,5	0.32	220
0,6	0.24	115
0,7	0.17	70
0,8	0.11	70
0,9	0.05	10
1,0	0	0

Si l'on compare entre eux les moments magnétiques mesurés et calculés d'après la théorie de Néel, en tenant compte des distributions cationiques obtenues par mesures cristallographiques, on constate que l'accord est très satisfaisant jusqu'à $x = 0{,}3$, pour x supérieur à 0,3, l'écart entre σ mesuré et σ calculé devient notable (près de $1\mu B$ dans certains cas).
Il est donc évident qu'une application de la relation :

$$\sigma = |m_A - m_B$$

ne peut représenter l'état magnétique des composés pour $x > 0{,}3$.

L'étude Mössbauer a montré que pour $x = 0{,}5$, à 77K, le spectre était purement quadripolaire et que ce n'était qu'à $\theta_c = 35K$ qu'il y avait apparition d'un ordre magnétique, température très différente de la température de Curie ferrimagnétique obtenue par les méthodes classiques. On trouve en effet $T_C = 220K$. On ne peut donc considérer cette température comme la véritable température d'ordre magnétique, puisque le blocage du mouvement des spins n'intervient qu'à 35K. L'image la plus simple que l'on puisse se faire d'un tel phénomène, c'est qu'il existe des groupements d'ions Fe^{3+} fortement couplés («Clusters») séparés par des ions diamagnétiques et des Fe^{3+} peu couplés. L'absence de composante paramagnétique à 4,2K implique que l'ordre magnétique existe. Finalement, on est en droit de penser que c'est la rupture des interactions fortes internes aux clusters qui ne se détruirait complètement qu'au-dessus de 220K. Les clusters se comportant au-dessus de 35K comme des grains fins indépendants et superparamagnétiques et les ions Fe^{3+} pur couplés comme des ions paramagnétiques.

Nous avons rappelé cette étude pour montrer, d'une part les précautions qu'il faut prendre dans l'application brutale de la théorie de Néel, dès qu'un sous réseau magnétique devient trop dilué par des ions diamagnétiques et pour souligner un phénomène intéressant, celui de l'existence de ce que l'on peut considérer comme des grains fins magnétiques au sein d'une matrice parfaitement cristallisée.

Il existe bien évidemment d'autres propriétés magnétiques de spinelles que nous avons passées sous silence, il ne pouvait être question en quelques pages de faire une étude exhaustive de cette famille.

C. Les grenats $A_3B_2C_3O_{12}$

Les grenats constituent une famille de composés dans lesquels trois sous réseaux magnétiques sont observés. Les plus étudiés sont ceux du fer de formule générale $Ln_3(Fe_2)$ $(Fe_3)O_{12}$. On convient habituellement d'attribuer aux cations A (Ln^{3+}) la coordination 8 aux cations B (Fe^{3+}) la coordination 6 et aux cations C(Fe^{3+}) la coordination 4. La maille est cubique groupe d'espace Ia3d (Figure IC1).

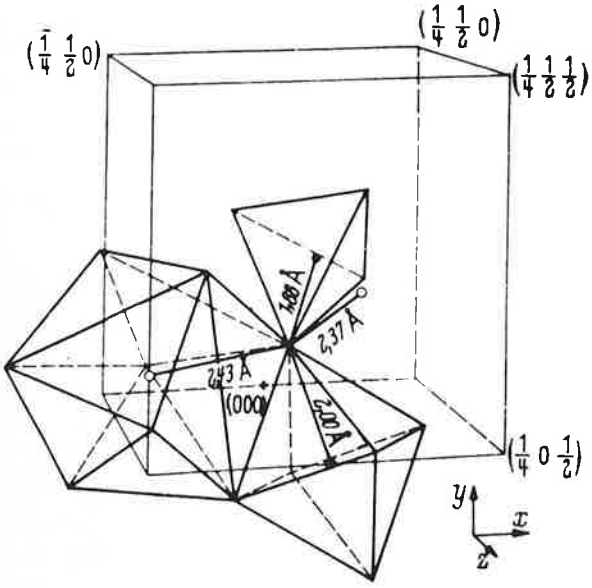


Figure IC1. Représentation de la structure grenat.

Nous ne décrirons que les propriétés de la famille $Ln_3Fe_5O_{12}$, classique des propriétés magnétiques rencontrées dans ce type de composé (Figure IC2).

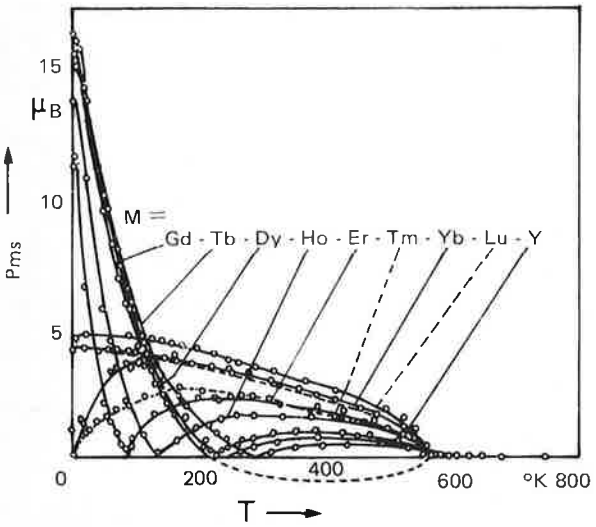


Figure IC2. Variation de l'aimantation σ en fonction de la température pour les composés $Ln_3Fe_5O_{12}$. Mise en évidence d'une température de compensation (d'après Pauthenet).

De la figure IC2, on note immédiatement que la température T(C) est à peu de chose près constante, pour tous les composés $Ln_3Fe_5O_{12}$. Elle ne varie qu'entre 578K (Ln = Sm) et 549K (Ln = Lu).
En revanche, la température de «compensation» est influencée par la nature de la terre rare.

Tableau IC1.
T_c° de Curie ferrimagnétique T_C, température de compensation et moment à saturation à 0 K.

$Ln_3Fe_5O_{12}$	T_c(K)	T° compensation (K)	Moment magnétique à OK en μB
Y	560		5
Sm	578		5.45
Eu	566		2.75
Gd	564	290	16
Tb	568	246	18.20
Dy	563	226	16.90
Ho	567	137	15.20
Er	556	83	10.20
Tm	549		1.20
Yb	548	0	0.00
Ln	549		5.07

L'interprétation des propriétés magnétiques de ces composés a été faite par Néel. Les ions fers occupant les sites C et B sont couplés antiferromagnétiquement par un mécanisme de superéchange ; les ions terres rares sont couplés antiferromagnétiquement aux ions fers. Ce dernier couplage est en général beaucoup plus faible que celui qui existe entre les ions fers. Il en résulte que l'aimantation des ions des terres rares décroît rapidement dès que la température augmente. Elle est sensiblement proportionnelle à 1/T la plupart des ions terres rares ayant un moment élevé, plus grand la plupart du temps que celui de la résultante des ions fers. Le moment des terres rares deviendra prédominant à basse température, ce qui explique l'apparition d'une température de compensation.

Pour l'interprétation des moments magnétiques, on peut schématiser la configuration résultante des moments magnétiques par :

$\vec{A}_3 \quad \overleftarrow{\vec{B}_2 \; \vec{C}_3} \quad O_{12}$

La théorie de Néel permet donc de prévoir que la résultante des moments magnétiques en sites C et B sera égale à 5μB dans tous les cas. Le moment résultant à saturation pour l'ensemble de la molécule sera :

$$3\mu_{Ln^{3+}} - 5 = \sigma\,(T = O)$$

L'expérience montre que pour Y^{3+} et Ln^{3+}, la théorie est bien vérifiée. Pour les autres terres rares, il ressort des travaux expérimentaux que le moment magnétique de la terre rare est compris entre celui qui correspondrait au seul moment de spin et celui qui correspondrait à celui de spin et des moments orbitaux.

De très nombreux travaux ont été réalisés sur les grenats. En particulier, des substitutions sur les sites B et C ont permis de démontrer, si besoin en était, l'exactitude de la théorie de Néel.

Un aspect intéressant des ferrites à structure grenat et tout particulièrement de celui du $Y_3Fe_5O_{12}$ réside dans l'existence de sa raie de résonance ferromagnétique. La plus faible largeur observée était de 0,6 oersteds, mesurée à une longueur d'ordre de 3 cm. Cette particularité étant vraisemblablement due à ce que dans la molécule, il n'existe que des ions magnétiques d'une seule espèce sans moment angulaire orbital, de sorte qu'il n'y a pas de champs perturbateurs présentant des fluctuations. Tous les autres grenats de terres rares ont des raies de résonances relatives plus larges.

D. Les perovskites ordonnées ferromagnétiques

Il s'agit d'un domaine d'étude exploré assez récemment. L'existence de perovskite ordonnée A_2 (B_1B_2) O_6 dont la maille est cubique de groupe d'espace Fd3m et parfois Pa3 (Figure ID1) a donné naissance à des travaux analogues aux ferrites et élargi le champ d'application de la théorie de Néel. Les cations B_1 et B_2 sont en coordination de 6 ; ce qui différencie cette structure cristalline des ferrites spinelle où les coordinations sont 4 et 6 et des grenats où les coordinations sont 4, 6 et 8.

Pour ces composés, la théorie de Néel s'applique parfaitement sous la forme habituelle. Le moment résultant étant égal :

$$\sigma_0 = |mB_1 - mB_2|$$

Nous en donnons quelques exemples :

		calculé	mesuré
$Sr_3UFe_2O_9$	Sr_3 $(UFe_{0,5})$ $(Fe_{1,5})$ O_9	$5\mu_B$	$4{,}99\mu_B$
$Ba_3UFe_2O_9$	Ba_3 $(UFe_{0,5})$ $(Fe_{1,5})$ O_9	$5\mu_B$	$4{,}8\mu_B$
Ba_2UFeO_6	Ba_2 (U^{5+}) (Fe^{3+}) O_6	$4\mu_B$	$4\mu_B$

Il a été possible en combinant les mesures cristallographiques et magnétiques d'établir les répartitions cationiques de quelques solutions solides, par exemple :
$Sr_3UFe_2O_9 - Sr_3WFe_2O_9$ (Figure ID1)

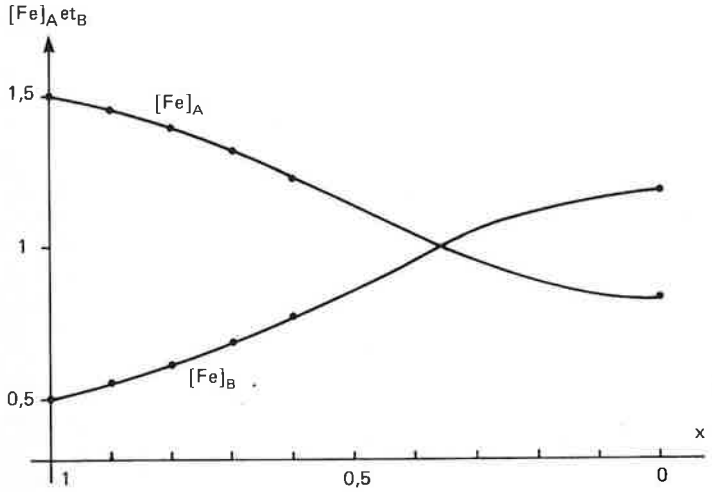


Figure ID1. Distribution des ions Fe^{3+} dans les sites B_1 et B_2 de la perovskite ordonnée. Cas du système $Sr_3WFe_2O_3$ - $Sr_3UFe_2O_9$ (d'après Sévèque).

Un cas particulièrement intéressant est celui de $Sr_3(UFe_2)O_9$. En effet, une étude assez complète a pu être réalisée, aussi bien dans le domaine paramagnétique que dans le domaine ferrimagnétique. Il s'agit d'un cas très typique de vérifications des lois de Néel. En effet la fonction $1/X = f(T)$ que l'on peut écrire :

$$1/X = \frac{T}{8.93} + 119{,}7 - \frac{58189}{T - 64{,}4}$$

a permis de prédire l'existence d'une courbe de type Q et le calcul des coefficients d'interaction magnétique α, β et n.

1. Étude de la famille $Ba_2(UM)O_6$

Cette famille de composés donne une image intéressante des cas de magnétisme que l'on peut rencontrer dans ce type de composés. Nous les résumons :
a) Paramagnétisme indépendant de la température avec $Ba_2(UMg)O_6$ et $Ba_2(UZn)O_6$. On admet pour U^{6+} un paramagnétisme de l'ordre de 300.10^{-6} uem.cgs par U^{6+}.

b) Ferromagnétisme avec $Ba_2(UCo)O_6$, $Ba_2(UMn)O_6$ et $Ba_2(UNi)O_6$ avec une certaine délocalisation électronique observée pour $Ba_2(UMn)O_6$. La figure ID2 représente l'étude de $Ba_2(UNi)O_6$, exemple typique de composé ferromagnétique.

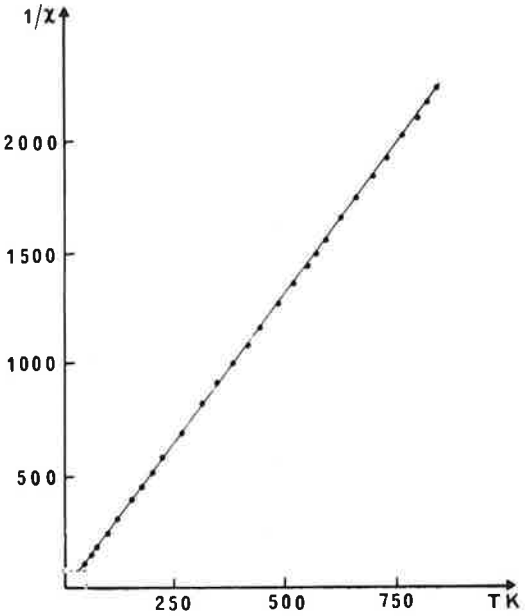


Figure ID2. Variation de $1/\chi = f(T)$ pour $Ba_2(UNi)O_6$. Mise en évidence d'une température de Curie positive (d'après Padel).

c) L'antiferromagnétisme avec $Ba_2(UCu)O_6$. Pour ce composé, la déformation quadratique de la maille cubique s'interprétant par la présence de Cu^{2+} de structure électronique $3d^9$ (Figure ID3).

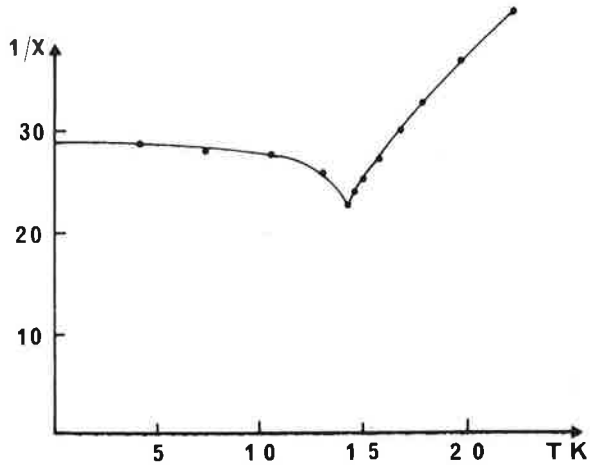


Figure ID3. Détermination de la température d'antiferromagnétisme de $Ba_2(UCu)O_6$ (d'après Padel).

d) Ferrimagnétisme avec $Ba_2(UFe)O_6$. Cette dernière propriété étant due à l'existence d'un système oxydo-réducteur entre Fe^{2+} et U^{6+}, tel que $U^{6+} + Fe^{2+} \rightarrow U^{5+} + Fe^{3+}$, l'existence d'ion magnétique dans les deux sous réseaux donnant naissance au ferrimagnétisme (Figure ID4).

Ces propriétés magnétiques particulières ont pour origine la présence d'uranium hexavalent et la possibilité de peupler partiellement le niveau $5f_1$. On remarque en effet que pour tous les autres hexavalents W^{6+}, Mo^{6+}, Te^{6+}, on ne met en évidence que de l'antiferromagnétisme avec des cations tels que Mn, Co, Ni et Fe.

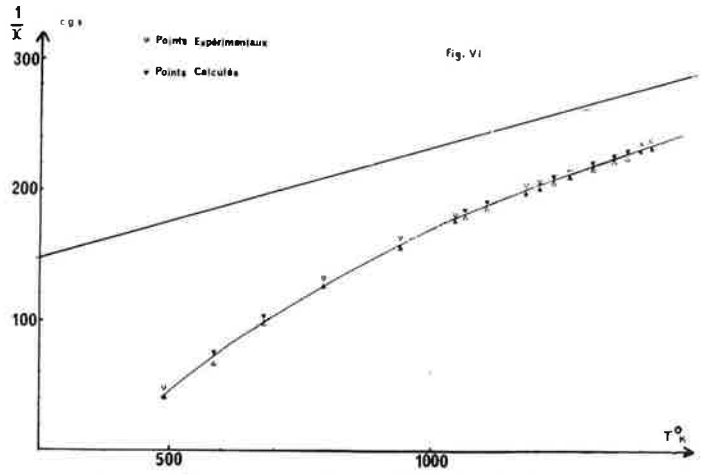


Figure ID4. Variation de $1/\chi = f(T)$ de $Sr_3UFe_2O_9$. Mise en évidence du ferrimagnétisme (d'après Sévèque).

2. Composés à trois sous réseaux magnétiques

Dans la famille des perovskites ordonnées, la possibilité d'avoir une terre rare sur le sous réseau A, entraîne l'existence de composés à 3 sous réseaux magnétiques. C'est le cas par exemple de quelques solutions solides $Ba_3ULn_xFe_{2-x}O_9$ (Ln = Gd, Ho, ...), qui s'apparentent aux grenats par l'existence de trois sous réseaux magnétiques. L'interprétation des propriétés magnétiques est toutefois différente. En effet, si l'on observe bien dans le cas de l'Yttrium, un couplage antiferromagnétique des fers en site B et C, il semble que la terre rare en site A, lorsque cette dernière est porteuse d'un moment magnétique, se couplerait ferromagnétiquement, ce qui expliquerait la non apparition d'une température de compensation. La difficulté de l'étude de tels composés réside essentiellement dans le fait que la température de Curie est relativement basse, 100K par exemple.

Conclusions.

Cette famille de composés englobe la totalité des propriétés magnétiques classiques, ferro, ferri, anti-ferro... Son intérêt est de pouvoir accepter en pratique n'importe quel cation, quel que soit son facteur dimensionnel. C'est une propriété que l'on ne peut rencontrer ni dans les spinelles, ni dans les grenats par exemple.
Un reproche, mais il est de taille, le fait pour tous les représentants de cette famille, d'avoir une température de Curie inférieure à 320K rend leur utilisation peu probable.

E. Les ferrites hexagonales

Les ferrites hexagonales constituent une classe de composés particulièrement intéressante du point de vue des applications et de ce fait, ils ont fait l'objet de nombreux travaux.
Il existe plusieurs familles de ces ferrites. La plus connue étant celle de composition [MO, $6Fe_2O_3$] M(Ba, Sr, Pb) isomorphe de la magnétoplombite.
Du point de vue structural, la structure est hexagonale de groupe d'espace $P6_3/m.m.c$. On y rencontre trois types de sites cristallographiques, des sites tétraédriques, des sites octaédriques et des sites de coordination 5 (bipyramide à base triangulaire). Une vue schématique de la structure est donnée sur la figure IE1.

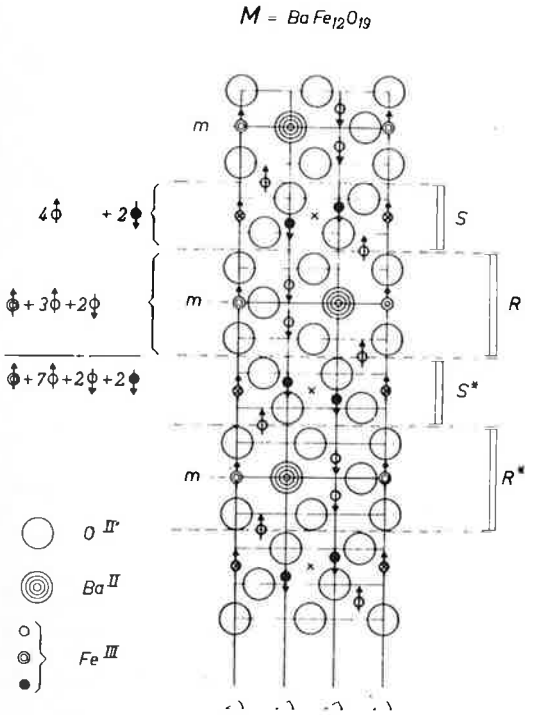


Figure IE1. Représentation simplifiée de la structure type magnétoplombite. Disposition des blocs R et S (d'après Wijn).

Schématiquement, une telle maille peut être décrite comme un empilement successif de motifs élémentaires désignés par R, S, R* et S* (R* et S* se déduisant de R et S par une rotation de π selon l'axe C). R représentant le motif contenant l'alcalino terreux ou le plomb. Quant à S, il représente un élément de spinelle. La structure de MO, $6Fe_2O_3$ s'écrivant R.S.R*.S*., soit un groupe RS, surmonté par un groupe RS ayant subi une rotation de π selon C.

Du point de vue magnétique, les propriétés des composés MO, $6Fe_2O_3$ (M = Ba, Sr, Pb) sont peu différentes. En particulier, les températures d'ordre magnétique ne varient pratiquement pas. Elles sont voisines de 723K pour des échantillons polycristallins. Pour des échantillons monocristallins, on a mis en évidence une anisotropie dans les températures de Curie, selon les deux directions cristallographiques des mesures faites sur monocristal de $BaFe_{12}O_{19}$ donnant respectivement 713,3K (//C) et 709,5K ($\perp$C).

Du point de vue aimantation à saturation, le moment magnétique résultant pour une molécule $BaFe_{12}O_{19}$ est égal à la somme des moments magnétiques des 7 ions octaédriques (représenté sur la figure par ↑), de l'ion situé dans la couche contenant des baryum (représenté par ↑) et diminué des moments des deux ions octaédriques (représenté par ↓) et ceux des ions tétraédriques (représenté par ↓), de sorte que globalement le moment résultant calculé dans le cas où il n'y a que des fers trivalents vaut $20\mu_B$, on trouve en effet pour $BaFe_{12}O_{19}$, une valeur de $20\mu_B$ et de $18{,}6\mu_B$ pour $PbFe_{12}O_{19}$ à 0 K.

De très nombreux travaux ont été réalisés sur ces composés élémentaires, en particulier des substitutions du fer par du gallium, de l'aluminium et de chrome, en vue d'étudier les modes de substitution des cations.
Comme il fallait s'y attendre, de tels composés obéissent aux lois du ferrimagnétisme, toutefois la complexité de telles mailles rend leur étude complète délicate à réaliser.

Autres familles de ferrites hexagonaux

D'autres combinaisons chimiques à base de fer et d'alcalinoterreux ont été réalisées. Elles peuvent se décrire comme précédemment à partir de blocs R, S et d'un nouveau bloc désigné par T (Figure IE2).
A titre d'exemple, les composés de la famille $Ba_3M_2Fe_{24}O_{41}$ peuvent se décrire comme R.STS R*S*T*S*, soit deux motifs RSTS empilés selon l'axe C et qui sont décalés de π, l'un par rapport à l'autre (M pouvant être Zn ou Co par exemple).
Pour de tels composés, une valeur approchée de σ_0 (à O K)

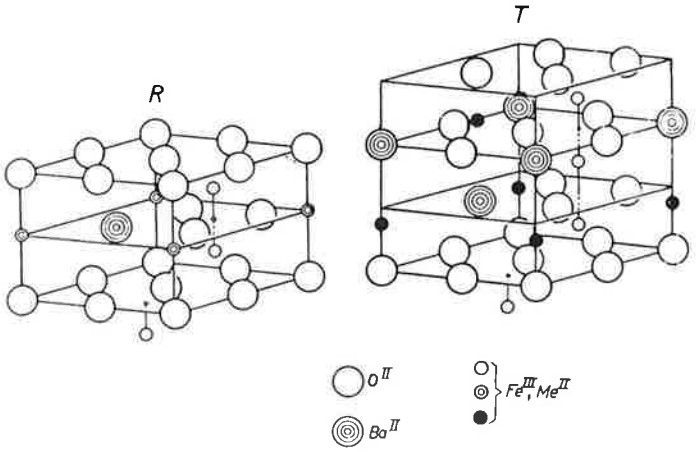


Figure IE2. Représentation des blocs R et T.

peut être trouvée en considérant que l'aimantation à saturation, doit être la résultante de celle de $BaFe_{12}O_{19}$ σ_M et du spinelle correspondant à σ_S, soit

$$\sigma_{th} = \sigma_M = 2\sigma_S'$$

sans être parfait, ce mode d'interprétation est satisfaisant.
On remarquera également que les températures de Curie observées sont de même ordre de grandeur que les composés $MFe_{12}O_{19}$. Elles peuvent même atteindre 800K pour $Ba_3Ni_2Fe_{24}O_{41}$.

Conclusion

Ces ferrites hexagonaux constituent un ensemble de familles complexes. Toutes sont ferromagnétiques, toutefois la complexité des structures rencontrées ne permet pas toujours une exploitation très claire des théories du ferrimagnétisme. L'intérêt fondamental de ces composés est d'avoir une anisotropie magnétique cristalline imparfaite et une température de Curie élevée qui les rend aptes à leur utilisation comme matériaux à aimants.

F. Nitrures et carbures à structure type perovskite $M_3M'C$ et $M_3M'N$

Cette famille de composés comprend de très nombreux représentants et de nombreuses études magnétiques ont été faites sur ces composés.
Du point de vue structural, ces composés sont cubiques et assimilables à la structure perovskite. En fait, on pourrait dire qu'il s'agit d'une antiperovskite car le métal M joue le rôle de l'anion, N ou C celui du cation et M' celui du cation en coordination octaédrique. Ce qui n'est pas sans rappeler le cas de Li_2O qui est assimilable à une antifluorine.
Dans ces carbures et nitrures, les éléments de la famille de transition occupent une place de choix. Quelques exemples très classiques sont
$Mn_3.Mn.N$, Fe_3SnN, Ni_3NiN, Mn_3GaC

On y rencontre également quelques terres rares $Nd_3Sn.C$ par exemple.
Ces composés constituent une véritable mine de transitions magnétiques. Nous en citerons quelques-unes.

Mn_3GaC	ferromagnétisme↔antiferromagnétisme à 163K
Mn_3ZnC	métamagnétisme↔ferromagnétisme à 233K
Mn_3NiN	antiferromagnétisme↔paramagnétisme à 260K
$Mn_3Sn.N$	ferromagnétique↔paramagnétique
Mn_4N	ferrimagnétique avec une T° de l'ordre de 752K.

Des travaux très complets ont été réalisés par Madar et Fruchart sur ces composés, aussi bien dans le domaine des mesures magnétiques classique que par diffraction neutronique pour établir les structures magnétiques.
Un exemple de propriétés magnétiques est donné par l'étude d'une solution solide par Bouchaud $Mn_3Mn_xGa_{1-x}N$ dans laquelle on rencontre une étonnante variété de transitions magnétiques (Figure IF1).

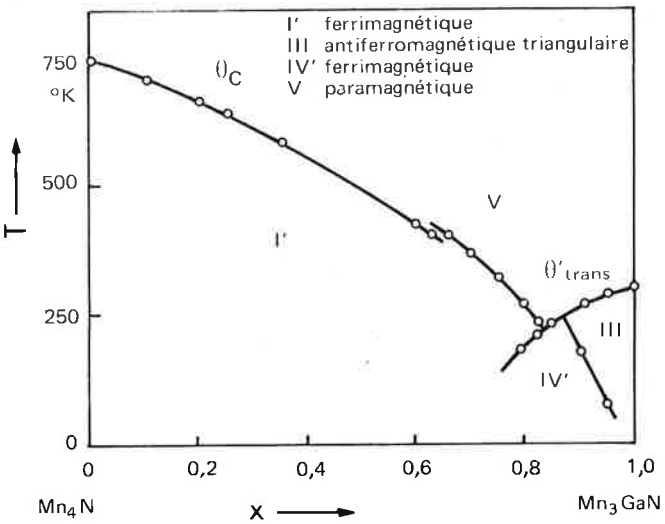


Figure IF1. Transitions magnétiques observées dans le système $Mn_3Mn_xGa_{1-x}N$ (d'après Bouchaud).

G. Familles diverses

Les familles présentées jusqu'à présent sont les ténors du magnétisme en ce sens que c'est parmi elles que se rencontrent les travaux les plus abondants depuis l'époque où L. Néel a proposé sa théorie du ferrimagnétisme.
Mais quelques familles de composés de moindre importance d'un intérêt non négligeable existent cependant.

1. Rutiles trirutiles

Parmi les rutiles, il existe trois représentants remarquables CrO_2, MnO_2 et VO_2 :
- CrO_2 est ferromagnétique avec une température d'ordre à 389K.
- MnO_2 est antiferromagnétique à 84K et devient ferromagnétique sous champ intense.
- VO_2 présente une remarquable transition isolant-métal accompagnée d'une variation considérable du coefficient d'aimantation qui passe de $84{,}5.10^{-6}$ (u.e.m.c.g.s) à 328K à 665.10^{-6} (u.e.m.c.g.s) à 342K (Figure IG1).

Parmi les trirutiles, la propriété la plus fréquemment rencontrée est l'antiferromagnétisme, c'est le cas dans les familles $M.Ta_2O_6$ (M = Ni, Co, Mn, Fe), MSb_2O_6 (Co, Ni), $W.Cr_2O_6$, WV_2O_6, etc...

Citons enfin une propriété intéressante qui a été mise en évidence par Bernier sur V_2WO_6. C'est un trirutile qui, trempé de 1200 °C, devient rutile simple avec disparition de la température de transition antiferromagnétique.

2. Oxydes de type NaCl

Hormis les transitions antiferromagnétiques↔paramagnétiques observées sur NiO, MnO, CoO, et qui sont très connues, citons EuO composé ferromagnétique ayant une température d'ordre à 77K, le moment magnétique de ce composé est très voisin de la valeur théorique attendue soit $7\mu_B$.

3. Structure K_2NiF_4

Dans cette famille, il faut citer les phases $SrLnNiO_4$ et $SrLnCoO_4$ dans lesquelles des transitions spin fort et spin faible sont égale-

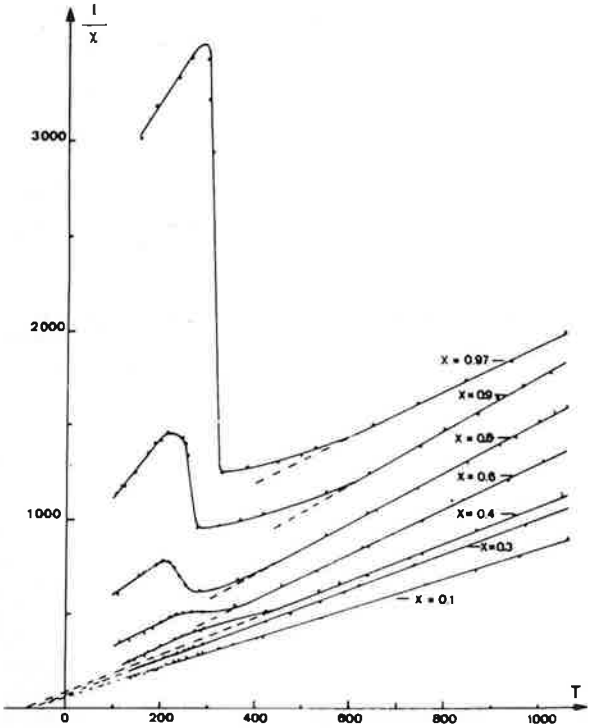


Figure IG1. Transitions magnétiques dans le système VO_2-$NbVO_4$ (d'après Bernier).

ment observées. Par exemple dans $SrLaNiO_4$, le nickel trivalent est de spin faible. En revanche, dans ces composés, le cobalt est déjà présent sous forme de spin fort, en particulier dans $SrGdCoO_4$, la totalité du cobalt est de spin fort.

L'intérêt de cette structure n'est pas limité à ce seul type d'étude. Elle a également favorisé des travaux sur le magnétisme bidimensionnel. Citons le cas de Ca_2MnO_4, où l'intégrale d'échange calculée par Le Flem sur la base d'un modèle Heisenberg à l'aide des équations de Rushbrooke et Wood vaut −54K. Ce résultat permet de recalculer avec une bonne précision, la courbe expérimentale $1/\chi = f(T)$ entre 300 et 800K. En dessous de 115K, le comportement de Ca_2MnO_4 est tridimensionnel.
Sur le plan magnétique, les interactions antiferromagnétiques entre les manganèses seraient la conséquence d'un superéchange $e_g.p.e_g$ par corrélations et $t_{2g}.p_\pi.t_{2g}$ par corrélations et délocalisations.

4. Un composé métamagnétique type $CoCl_2$, $4H_2O$

Les métamagnétiques sont des substances qui, en l'absence de champ extérieur sont normalement antiferromagnétiques, avec un couplage antiparallèle résultant de forces magnétocristallines relativement faibles. De telles substances soumises à un champ magnétique extérieur montrent une aimantation faible qui croît brusquement à partir d'un certain champ dit champ seuil. A ce moment, le couplage antiparallèle des spins devient parallèle et le comportement est ferromagnétique. Le chlorure de cobalt hydraté $CoCl_2$, $4H_2O$ est un exemple assez spectaculaire. Normalement antiferromagnétique à champ faible avec $\theta_N = 17.6K$, à 32 kOe son aimantagion atteint $1\mu_B$ et passe ensuite à $3\mu_B$ pour 46 kOe.
La courbe IG2 donne la variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué.

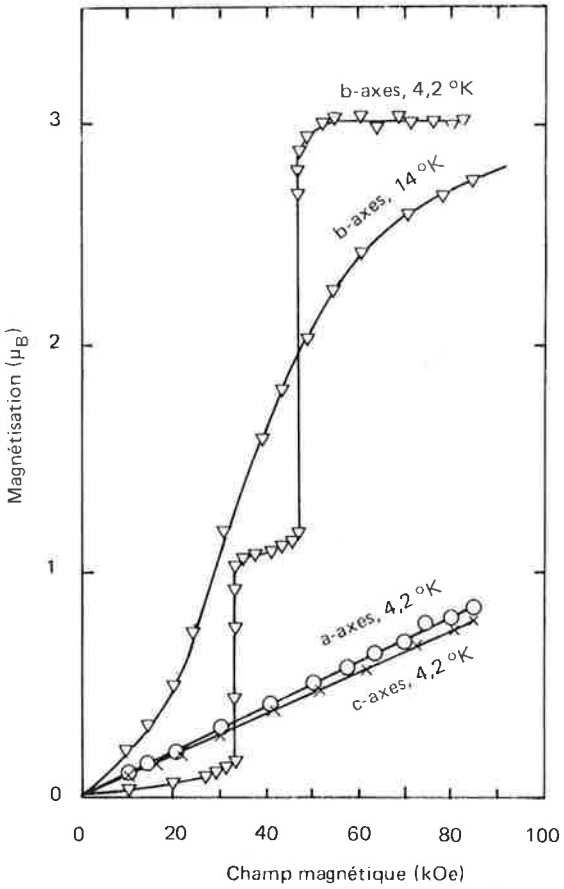


Figure IG2. Métamagnétisme dans $CoCl_2$, $4H_2O$.

Cette fois encore il s'agit de champs magnétiques externes assez élevés dont l'utilisation est peu fréquente pour le magnétochimiste et la question se pose comme pour MnO_2 sur la relation antiferromagnétisme-métamagnétisme et champ magnétique appliqué.
Par contre, si l'on pouvait mettre en évidence un métamagnétique ayant un champ seuil très faible (quelques oersteds par exemple) il est clair qu'une telle substance présenterait des applications intéressantes.

Conclusions

Ce bref tour d'horizon sur les matériaux magnétiques a permis de souligner l'extrême diversité des propriétés magnétiques, parfois inattendues mais toujours intéressantes. Beaucoup de problèmes restent à résoudre et à mesure que de nouvelles méthodes d'investigations apparaissent ou que les anciennes deviennent plus performantes, des progrès devront être réalisés dans le domaine des synthèses, tout particulièrement dans une définition de plus en plus fine de la stoechiométrie des phases préparées. C'est sans aucun doute dans ce domaine que le magnétochimiste devra porter son effort.

IV. Applications pratiques des méthodes magnétiques à la chimie du solide

Dans le précédent chapitre, nous avons montré ce que l'on pouvait normalement attendre des mesures magnétiques, à savoir déterminer la température d'ordre magnétique (ferro, ferri ou antiferromagnétique), les aimantations à saturation, les constantes de Curie, les fonctions de Néel permettant d'atteindre les coefficients d'interactions magnétiques, etc... Dans les résultats présen-

tés, on admettait implicitement qu'il s'agissait de composés bien définis ne subissant pas, au cours des mesures, de modifications de structures irréversibles.

D'autres utilisations des méthodes magnétiques peuvent être envisagées pour résoudre tel ou tel problème particulier. Nous en exposerons quelques-uns.

A. La mesure du coefficient d'aimantation appliquée à des problèmes particuliers

1. Détection de traces d'impuretés ferro ou ferrimagnétiques dans un mélange

Il est clair que la technique des rayons X, si puissante soit-elle, ne peut mettre en évidence des impuretés dont la concentration dans la phase préparée est inférieure à 1 % en poids. En pratique, il est plus fréquent de proposer comme limite 5 %. Nous examinerons deux cas où la mesure du coefficient d'aimantation a permis de mettre en évidence des impuretés apparues au cours des préparations.

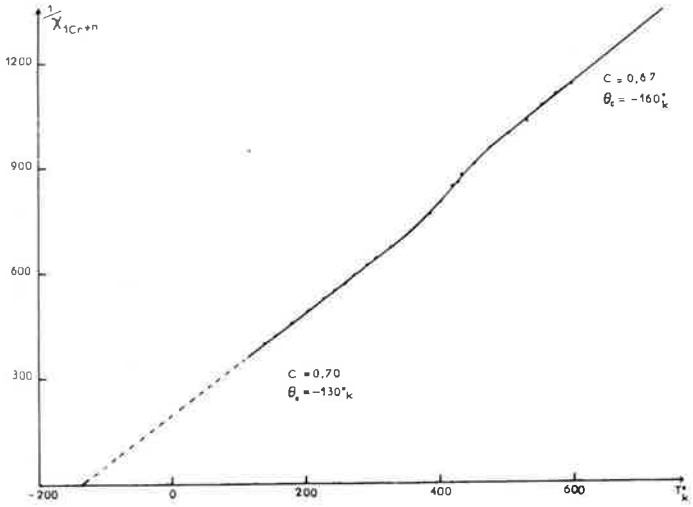


Figure II$_1$. Variation de $1/\chi = f(T)$ de $Cr_2O_{4,87}$. Mise en évidence de CrO_2 (d'après Lorthioir)

a) Etude de la phase $Cr_2O_{4,87}$

Elle provient de la décomposition thermique à l'air de CrO_3. L'étude paramagnétique de cette phase en fonction de la température en vue de déterminer les concentrations respectives en Cr^{3+} et Cr^{6+} a montré vers 390K une diminution assez importante de χ au-dessus de cette température.

L'analyse du phénomène est simple : il s'agit de faibles traces de CrO_2, 2.10^{-4} en masse. Cette faible quantité était suffisante pour faire varier la valeur de C de 5 %, et l'on imagine aisément le cas où une proportion de CrO_2 plus importante serait apparue et son influence sur l'étude paramagnétique.

b) Remarques sur la synthèse de Co_2TiO_4

La préparation d'une telle substance est à première vue bien banale. Seulement, selon que la préparation est réalisée sous vide ou à l'air, les résultats sont très différents. La mesure de χ à 293K montrait des différences de l'ordre de 10 % selon la méthode de synthèse.

En fait, cette anomalie était due, dans le cas de la préparation sous vide, à la réduction d'une faible quantité de CoO par du TiO_2, d'une stoechiométrie imparfaite. Une anomalie bien nette dans les mesures de χ vers 1 400 K nous avait fait soupçonner l'existence de Co métal.

Ces deux exemples, et il y en a de nombreux, ont été signalés pour montrer les ressources de la mesure du coefficient d'aimantation et ce que l'on peut attendre comme informations au cours des synthèses dans l'état solide.

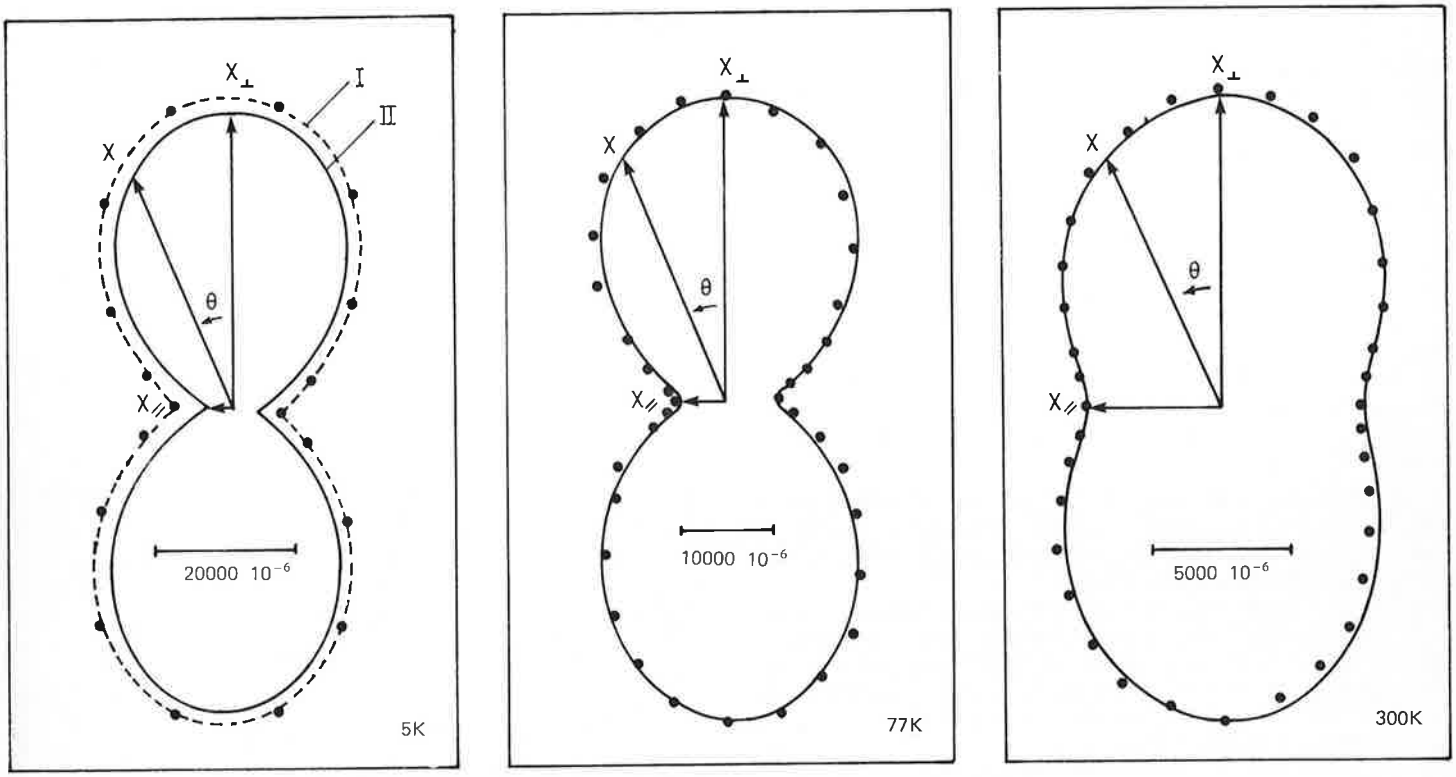


Figure II$_2$. Anisotropie cristalline de Pr_2O_3 à différentes températures (d'après Lejus)

2. Détermination d'une limite de phase

Considérons deux substances paramagnétiques A et B miscibles partiellement.

Adoptons comme mode d'écriture que la composition d'un mélange quelconque s'écrit B_xA_{1-x} et soit $B_{x_o}A_{1-x_o}$, la composition de la phase limite

pour $x < x_o$ 1 seule phase

$x_o < x < 1$ 2 phases $A_{1-x_o}B_{x_o} + B$

Pour toutes concentrations x telle que $x_o < x < 1$

$$A_{1-x}B_x = \frac{1-x}{1-x_o} \quad A_{1-x_o}B_{x_o} + \frac{x-x_o}{1-x_o} \quad B$$

$$\chi_m = \frac{1-x}{1-x_o} \quad \chi_o + \frac{x-x_o}{x-x_o} \quad \chi B$$

χ_m étant le coefficient d'aimantation mesuré, χ_o celui de la phase limite, χ_B celui de la phase B.

Les coefficients d'aimantations étant mesurés à la même température, en général à la température ambiante, on voit que si l'on trace la fonction $\chi_m = f(x)$ $O < x < 1$, la courbe représentative sera constituée de deux tronçons de courbe : l'une linéaire $x_o < x < 1$, l'autre aura une allure qu'on ne peut prévoir à priori. Quoiqu'il en soit l'intersection de ces courbes donnera x_o.

Ce type de mesure est délicat à réaliser, la précision avec laquelle sera déterminée x_o dépendra des valeurs relatives χ_o et χ_B.

3. Analyse d'une transformation ordre désordre

Un exemple d'étude intéressant est l'examen des propriétés magnétiques de V_2WO_6. Ce composé est trirutile avec une transition magnétique para-antiferro. Trempé de 1 200 °C, ce trirutile se désordonne et devient rutile simple et la transition magnétique disparaît. L'étude paramagnétique d'un tel composé sous sa forme trempée ne révèle la transition qu'au cours de la descente en température.

Finalement ce type de mesure d'aimantation donne des informations sur la température de mise en ordre des cations et permet donc de préciser la température de recuit qu'il faut adopter pour obtenir la forme ordonnée.

4. Etude de l'anisotropie magnétique sur un monocristal

Une étude sur un monocristal de Pr_2O_3 par A.M. Lejus est représentée sur la figure II_2.

Ce type d'informations est fondamental pour l'exploitation magnétique ou la confirmation des modèles théoriques.

B. Mesures des températures d'ordre magnétique

C'est une méthode qualitative car le type d'appareillage utilisé ne permet en général que la mesure d'une variation relative de l'aimantation. On détermine donc une température de disparition de l'ordre magnétique.

1. Identification de phases magnétiques

Un exemple intéressant est celui d'un mélange de substances obtenu par décomposition sous décharge électrique de fer carbonyle. L'analyse thermomagnétique met en évidence deux températures d'ordre, l'une qui correspond à Fe_3C, l'autre à la magnétite. La courbe observée est complexe, car au cours de la mesure, il y a décomposition de Fe_3C, dont la température d'ordre ne réapparaît plus au refroidissement.

Les informations qualitatives sont donc très intéressantes et permettent d'orienter ultérieurement les températures de recuit d'homogénéisation pour conserver ou éliminer la phase instable.

2. Décomposition de FeO

La mise en évidence de la transformation

$$4FeO \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} Fe_3O_4 + Fe$$

est typique de l'utilisation de la température d'ordre magnétique. On sait que l'on peut obtenir la phase métastable $Fe_{1-x}O$ par trempe d'une température au-dessus de 575 °C. L'analyse thermomagnétique d'un tel composé est spectaculaire. La figure II_3 donne l'évolution de l'aimantation en fonction de la température.

A la température ambiante, $Fe_{1-x}O$ est paramagnétique, vers 250-280 °C, une aimantation importante apparaît pour disparaître partiellement à 575 ° et totalement vers 620 °C. Au retour, l'aimantation réapparaît vers 400 °C.

Une analyse critique de cette courbe qualitative prouve l'existence du mécanisme de décomposition (sens 1). Le fait que le fer ne soit pas mis en évidence à 735 °C démontre également le caractère réversible de la transformation et la non réapparition de Fe_3O_4 à 575 °C prouve également que la transformation si elle est réversible, est toutefois assez lente.

On voit immédiatement le nombre d'informations que peut apporter une méthode aussi simple que l'étude thermomagnétique.

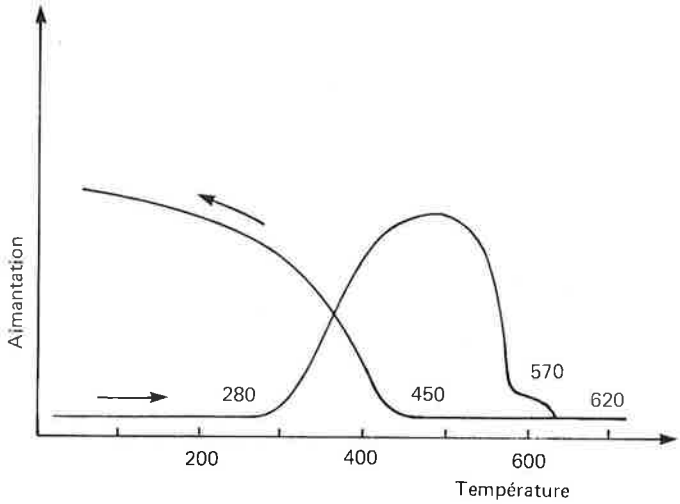


Figure II_3. Etude de la transformation $4FeO \leftrightarrow Fe_3O_4 + Fe$

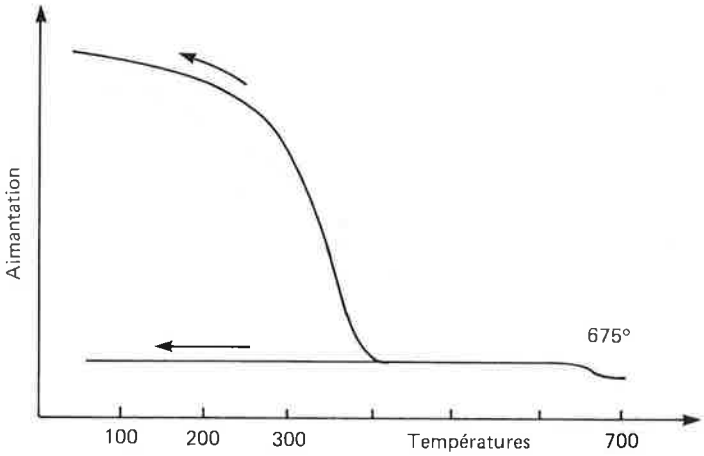


Figure II_4. Etude de la décomposition de $Fe_2O_3\gamma$ $Fe_2O_3\gamma \rightarrow Fe_2O_3\alpha$ (d'après Michel)

3. Etude de la décomposition de $Fe_2O_3\gamma$
(forme spinelle de l'oxyde ferrique)

Ce sera notre dernier exemple. On sait que l'oxyde ferrique peut affecter plusieurs formes cristallographiques. Les deux principales sur lesquelles n'existe aucune ambiguïté étant la forme rhomboédrique $Fe_2O_3\alpha$ et la forme cubique spinelle $Fe_2O_3\gamma$ qu'il faut écrire $Fe(Fe_{5/3}\square_{1/3})O_4$ ($\square$ = 1 lacune), pour cette dernière forme la présence de lacunes confèrant à cette molécule un caractère très instable.
L'étude thermomagnétique de $Fe_2O_3\gamma$ est donnée à la figure II_4. C'est par cette méthode que, dès 1938, A. Michel a pu étudier l'évolution de la stabilité de $Fe_2O_3\gamma$ par addition d'alcalin par exemple. On montre en effet qu'à mesure que la concentration en lacunes diminue, la stabilité du composé à la chaleur augmente.

4. Etablissement d'un diagramme de phases

Il en existe de multiples exemples. Nous prendrons comme exemple le diagramme Fe_3Ge étudié par Turbil. (Figure II_5).

5. Limite de la méthode

Elle demande d'avoir des composés présentant une assez forte aimantation, car la sensibilité des appareils utilisés est souvent médiocre. C'est ainsi que le ferromagnétisme parasite de $Fe_2O_3\alpha$ n'est pas décelable avec ce type d'appareil. Certains composés possèdant une faible aimantation ne peuvent être étudiés efficacement.
En général, la méthode de mesures ne permet d'atteindre que l'évolution de l'aimantation en fonction de la température. Pour obtenir la valeur absolue de l'aimantation d'autres méthodes sont nécessaires.
Par contre ses avantages sont multiples, rapidité et facilité d'emplois. Le plus souvent, elle est non destructive des échantillons, sauf évidemment dans le cas où les molécules étudiées présentent une transformation cristalline irréversible ($Fe_2O_3\gamma \rightarrow Fe_2O_3\alpha$).

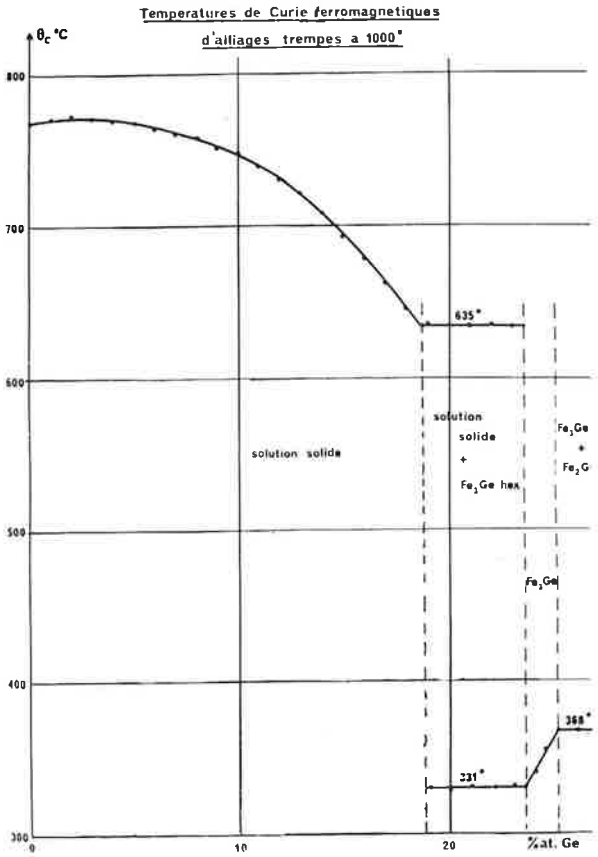


Figure II_5. Etablissement d'un diagramme de phase par mesures de température de Curie θ_c. Exemple du système fer-germanium (d'après Turbil)

C. Mesure des aimantations

L'application de la mesure des aimantations à des cas pratiques est nombreuse. Depuis la détermination des champs coercitifs jusqu'à la simple méthode de dosage.
Nous en donnerons quelques exemples.

1. Méthode de dosage

Nous aborderons ci-dessous le dosage du nickel dans un mélange Ni-S après bombardement électronique. Il s'agit de déterminer la quantité de nickel initial restant dans le mélange après réaction. On doit donc déterminer le pourcentage de Ni initial dans du sulfure de nickel paramagnétique.
Le signal mesuré au cours d'une étude en champ résulte dans ce cas de la superposition de deux phénomènes, l'un dû au paramagnétisme du NiS, qui à une température fixe est proportionnel au produit χH, l'autre résulte de la variation de l'aimantation du nickel en fonction du champ, ce signal devenant constant pour $H > 4\,000$ oersteds, donc le signal mesuré peut s'écrire :

$$\sigma = \sigma_o + \chi H$$

σ_o = aimantation à saturation du nickel

La figure II_6 donne la variation du signal pour les deux composés pris séparément et la courbe résultante.
L'extrapolation à H = o donne σ_o. De cette valeur, on déduit immédiatement le poids du nickel métallique dans le mélange. Connaissant la masse de substance mesurée, on remonte facilement au % de nickel contenu dans le mélange.
Ce type de mesure peut suggérer d'autres applications. Par exemple, une étude cinétique de la réaction en fonction de divers paramètres, comme la température, la pression, le temps de réaction, etc...

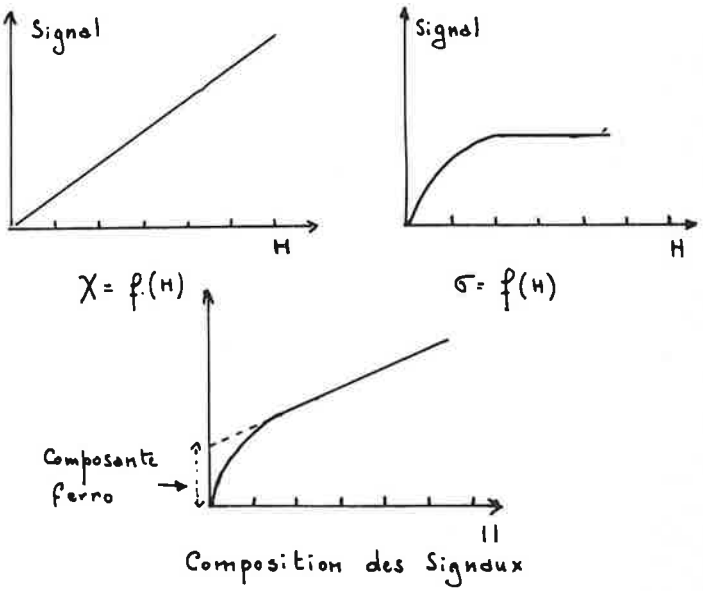


Figure II_6. Schéma de principe du dosage de nickel métallique dans un mélange Ni/NiS.

Cette fois encore, il s'agit d'imagination et de commodité d'études.

Limite du procédé

C'est un problème de matériau, car il faut absolument que le matériau magnétique à doser soit saturé dans des champs relativement faibles, de manière que la partie de la courbe où n'intervient

que χH soit grande, car d'elle, dépend la validité de l'extrapolation à H = O. Il faut pouvoir disposer de champs plus intenses (supérieurs à 1 Tesla).

2. Détermination directe d'un champ coercitif

Cette détermination est particulièrement facile si l'on dispose d'un magnétomètre vibrant; le principe en est très simple. La substance à étudier est placée dans un champ magnétique suffisant pour saturer le matériau. Le champ est ensuite ramené au 0, puis le courant est inversé dans les bobines de l'électroaimant. On remonte lentement le champ de manière à obtenir un signal nul. L'appareil étant étalonné en champ, la mesure est directe.
Cette méthode très simple permet, entre autre, de réaliser rapidement des études de H_c en fonction de la granulométrie du matériau dont dépend cette propriété. On peut donc préciser les méthodes de synthèse du matériau donné en vue d'obtenir cette propriété.

D. Couples oxydo-réducteurs dans les systèmes d'oxydes

L'analyse cristallographique d'une molécule contenant des cations à valences multiples, tels que le fer, le chrome etc... ne peut donner que des informations sur les positions des ions dans la molécule, et ne peut, la plupart du temps, que suggérer l'état d'oxydation des cations contenus dans le matériau. C'est donc une très importante application des mesures magnétiques que de pouvoir atteindre les états d'oxydations des cations.

Il est relativement fréquent de rencontrer dans des molécules complexes, des combinaisons de cations à valeurs multiples, et il est indispensable, lorsque l'on mélange de tels cations, de pouvoir prédire ce qui va en résulter lorsqu'ils seront combinés dans une molécule.

Nous avons déjà décrit un cas particulier, celui du 2 FeO, VO_2 qui conduit non à une spinelle classique du type 2-4 comme Mg_2SnO_4 par exemple, mais à une solution solide entre FeV_2O_4 et Fe_3O_4 par suite du système oxydoréducteur $V^{4+} + Fe^{2+}$ $V^{3+} + Fe^{3+}$ ou encore VO_2 Ta_2VO_6 qui entraîne le phénomène inverse, apparition d'un composé défini comme $Ta^{5+}V^{3+}O_4$.
Il est donc évident que la connaissance des combinaisons stables est une nécessité pour compléter l'analyse cristallographique et aborder les études physiques ultérieures. Nous proposerons une table non exhaustive que les lecteurs pourront compléter ultérieurement en fonction de nouvelles informations. Il faut tout de suite préciser que les résultats proposés ne sont valables que pour des cations occupant dans une molécule des états de coordination 6.

Table de couples oxydoréducteurs valable en coordination 6

Couples de cations	Combinaison de valence	
	stable	instable
U/Co	U^{6+}/Co^{2+}	U^{5+}/Co^{3+}
U/Ni	U^{6+}/Ni^{2+}	U^{5+}/Co^{3+}
U/Mn	U^{6+}/Mn^{2+}	U^{5+}/Mn^{3+}
U/Fe	U^{5+}/Fe^{3+}	U^{6+}/Fe^{2+}
V/V	V^{3+}/V^{3+}	V^{4+}/V^{2+}
V/V	V^{4+}/V^{4+}	V^{5+}/V^{3+}
Fe/Co	Fe^{3+}/Co^{2+}	Fe^{2+}/Co^{3+}
Fe/Ni	Fe^{3+}/Ni^{2+}	Fe^{2+}/Ni^{3+}
Ta/Cr	Ta^{5+}/Cr^{2+}	Ta^{4+}/Cr^{3+}
Ta/Mn	Ta^{5+}/Mn^{2+}	Ta^{4+}/Mn^{3+}
Ta/Co	Ta^{5+}/Co^{2+}	Ta^{4+}/Co^{3+}
Ta/Ni	Ta^{5+}/Ni^{2+}	Ta^{4+}/Ni^{3+}
W/Fe	W^{6+}/Fe^{2+}	W^{5+}/Fe^{3+}
Ni/W	W^{5+}/Ni^{2+}	W^{5+}/Ni^{3+}
Co/W	W^{6+}/Co^{2+}	W^{5+}/Co^{3+}
Mn/W	W^{6+}/Mn^{2+}	W^{5+}/Mn^{3+}
W/Cr	W^{5+}/Cr^{3+}	W^{6+}/Cr^{2+}
Co/V	Co^{2+}/V^{4+}	Co^{3+}/V^{3+}
Mn/Mn	Mn^{3+}/Mn^{3+}	Mn^{2+}/Mn^{4+}
U/Cr	U^{5+}/Cr^{3+}	U^{6+}/Cr^{2+}
U/Ta	Ta^{5+}/U^{5+}	U^{6+}/Ta^{4+}
U/V	U^{5+}/V^{4+}	U^{6+}/V^{3+}
Ta/V	Ta^{5+}/V^{2+}	Ta^{4+}/V^{3+}

Cette table est applicable aux substances dans lesquelles les cations ont même état de coordination, à titre d'exemple, nous donnons les résultats expérimentaux obtenus sur les familles de composés MUO_4 et $Ba_2(UM)O_6$ dans lesquelles les cations M et l'uranium sont en coordination 6.

$(U^{5+}Fe^{3+})O_4$	$Ba_2(U^{5+}Fe^{3+})O_6$
$(U^{6+}Co^{2+})O_4$	$Ba_2(U^{6+}Co^{2+})O_6$
$(U^{6+}Ni^{2+})O_4$	$Ba_2(U^{6+}Ni^{2+})O_6$
$(U^{6+}Mn^{2+})O_4$	$Ba_2(U^{6+}Mn^{2+})O_6$
$(U^{5+}Cr^{3+})O_4$	$Ba_2(U^{5+}Cr^{3+})O_6$

Il y a bien analogie dans les états d'oxydations observés.

Si nous prenons en exemple le composé $MnVO_3$ connu sous deux formes cristallographiques, l'une est l'ilménite dans laquelle les états de coordination sont de 6, on peut avoir l'équilibre $Mn^{2+} + V^{4+}$ $Mn^{3+} + V^{3+}$.
La forme haute pression a la structure perovskite, les états d'oxydation seront Mn^{2+} et V^{4+} et l'on écrira :

$Mn^{2+}(V^{4+})O_3$	perovskite
$(Mn^{3+}V^{3+})O_3$	ilménite

Ceci tient au fait que l'existence d'une coordinence 12 dans la perovskite ne peut accepter du Mn^{3+} cation dont le facteur dimensionnel est petit.
Il faut donc être très prudent dans les conclusions que l'on peut tirer de cette table. C'est ainsi que $CeVO_4$ doit s'écrire $Ce^{3+}(V^{5+})O_4$ car le vanadium et le cérium occupent des états de coordination différents.

Que peut-on espérer tirer comme informations d'une telle table ? Elles peuvent être nombreuses.

1. Cas du $MnFe_2O_4$

Ce spinelle connu depuis fort longtemps a été et est encore controversé, et entre divers auteurs, il existe encore des difficultés dans l'interprétation des états d'oxydation

$Mn^{2+}_{0,8}\ Fe^{3+}_{0,2})\ (Mn^{2+}_{0,2}\ Fe^{3+}_{1,8})\ O_4$. forme I

ou $(Mn^{2+}_{0,8}\ Fe^{3+}_{0,2})\ (Mn^{3+}_{0,2}\ Fe^{2+}_{0,2}\ Fe^{3+}_{1,6})\ O_4$ forme II

Il est maintenant évident que seule la forme I est valable.

2. Exemple complexe

On peut imaginer la préparation d'une solution solide entre deux perovskites ordonnées comme

$Ba_2(U^{6+}Mn^{2+})O_6$, $Ba_2(Ta^{5+}_{4/3}\ Fe^{2+}_{2/3})O_6$

La combinaison de valences possibles pour x = 0,4 que l'on peut prévoir est :

$Ba_2(U^{5+}_{0,4}\ Fe^{3+}_{0,4}\ Mn^{2+}_{0,4}\ Ta^{5+}_{0,8})O_6$

seule compatible avec les couples oxydo-réducteurs Fe^{3+}/Mn^{2+}, U^{5+}/Fe^{3+} et Ta^{5+}/Fe^{3+} pour $O < x < 0,4$ il y aurait présence simultanée de U^{5+} et U^{6+}.

Il est toujours intéressant de pouvoir examiner a priori ce à quoi l'on peut s'attendre en combinant tel ou tel cation, ne serait-ce que pour avoir des indications sur l'existence possible de propriétés magnétiques ou électriques intéressantes. Il est évident que la molécule précédente, si elle est ordonnée aura de fortes chances d'être ferrimagnétique.
Par contre, si au lieu de Fe^{2+}, avaient été introduits des ions Co^{2+}, il n'y aurait pas eu apparition de U^{5+} et seul U^{6+} existerait.

Ces deux exemples d'utilisation du tableau soulignent bien l'importance de telles études directement issues des mesures magnétiques.

Conclusions

Nous n'avons fait qu'effleurer les applications pratiques des méthodes de mesures magnétiques, dont on ignore trop souvent les immenses ressources. Nous aurions pu décrire également des études de catalyseurs sous atmosphère contrôlée faites par mesure de coefficient d'aimantations à différentes températures. Il s'agit le plus souvent d'un problème d'imagination, car dans ces moyens d'étude, la théorie intervient, mais aussi un solide bon sens. Le problème étant avant tout de savoir quelles sont les informations que l'on désire obtenir.

V. Applications pratiques des matériaux magnétiques

I. Matériaux à aimants

Un bon matériau à aimant doit remplir un certain nombre de conditions fondamentales :

- température de Curie magnétique très élevée, généralement au-dessus de 700K,
- fort champ coercitif Hc,
- induction remanente importante, Br.

Ces deux dernières conditions conduisant à ce que l'on convient de considérer comme critère de choix le produit $(BHa)_{max}$. On montre en effet que le volume d'aimant nécessaire pour produire un champ H dans un entrefer de dimension donnée sera d'autant plus petit que le produit sera grand. Le point de fonctionnement de l'aimant étant donné en régime statique par l'intersection du cycle hystérésis et de la droite de travail d'équation $B = -\frac{(1-N)}{N}$ (Figure III_1) dans laquelle N est un coefficient numérique inférieur à 1, dépendant des dimensions géométriques de l'aimant considéré.

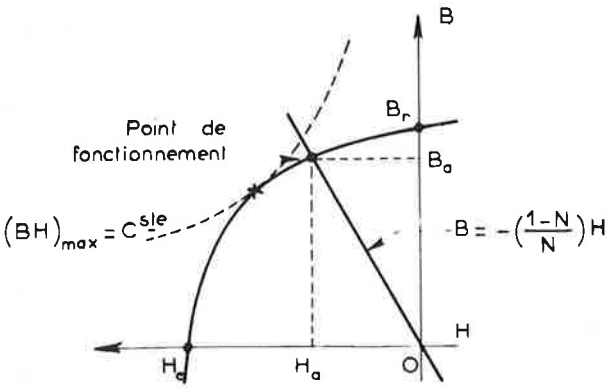


Figure III_1 . Détermination du point de fonctionnement d'un aimant en régime statique (d'après Brissonneau)

Si la température de Curie et l'aimantation à saturation sont des propriétés intrinsèques du matériau, il n'en est pas de même du champ coercitif H_c qui dépend en particulier de la dimension des grains. C'est ainsi que pour $BaFe_{12}O_{19}$, H_c varie de 5 500 oersteds à 2 900 oersteds pour une taille de grains variant de 0,4 micron à 3 à 4 microns environ.
D'autres phénomènes peuvent intervenir. Citons en particulier la formation de zones multidomaines, la création d'interactions magnétiques entre particules voisines, la forme des grains, etc...
Tout l'art de réaliser un bon aimant sera donc d'accorder un ensemble de propriétés intrinsèques compatibles avec des impératifs de fabrication, ce qui fait que bien souvent le $(BH)_{max}$ obtenu sera assez loin de ce que l'on peut théoriquement espérer obtenir, de sorte que les matériaux à aimants véritablement intéressants seront peu nombreux. Nous en donnons quelques exemples.

Exemples de matériaux à aimants

	Composition	$(BH)_{max}$ GOe.10^6
	$Co_{53}V_8Fe$	0.8
Ticonal 1 500	$Al_7Ni_{14}Co_{36}$	9.
	Cu_3Ti_5Fe	
	Pt-Co	9.
Terres rares-cobalt	$Sm\ Co_5$	18.
Ferrites de strontium	$SrFe_{12}O_{19}$	3.3

On peut être étonné de la complexité en composition d'un Ticonal. En fait, la présence de certains éléments favorisent au cours du traitement thermique l'apparition de deux phases l'une α_1 riche en Fe et cobalt, qui est l'élément actif du matériau et l'autre α_2 riche en Ni-Al paramagnétique, dont le rôle est d'éviter l'agglomération des particules magnétiques. De plus la présence d'éléments comme le titane favorise l'obtention de particules très régulières.
Pour les alliages tels que $LnCo_5$, la présence d'une terre rare, élément très réducteur, provoque des difficultés au cours de la synthèse. Par exemple, la fusion de $DyCo_5$ en creuset d'alumine entraîne l'apparition en quelques minutes d'aluminium métal par réduction de Al_2O_3 par le dysprosium.

Deux procédés de synthèse sont actuellement utilisés. Le premier consiste à préparer le matériau à l'état massif puis à la réduire en poudre par broyage et ensuite à orienter les grains ainsi obtenus au moment de la mise en forme par fusion par application d'un champ magnétique élevé ; et ensuite fritté. Le second procédé consiste à incorporer au mélange cobalt-terre rare du fer et du cuivre et à traiter thermiquement le mélange ainsi obtenu. On se retrouve dans un processus d'élaboration analogue à celui de la préparation du Ticonal. Ce dernier procédé conduit actuellement à une baisse considérable du $(BH)_{max}$ qui ne dépasse pas 10.10^6 G.Oerst. soit une réduction de moitié.

Pour les hexaferrites, un mélange de $BaCO_3$ (ou $SrCO_3$) et de Fe_2O_3 est traité thermiquement vers 1 200 °C. Le matériau obtenu sous forme compacte est broyé pour obtenir des grains d'une dimension moyenne de 2 à 3 microns environ ; dimension très favorable pour la mise en forme du matériau et les opérations de frittage. Ces particules sont comprimées sous champ magnétique pour provoquer l'orientation des grains et ensuite frittage à haute

température. On voit immédiatement que les conditions de frittage ne sont pas totalement compatibles avec l'obtention de grains monodomaines, particulièrement favorables à l'obtention d'un H_c élevé. Là encore des compromis sont nécessaires pour l'obtention d'aimants permanents pouvant être utilisés pratiquement.

Il est évident que le matériau idéal ne peut exister et l'on préfèrera telle ou telle famille de matériaux selon les conditions d'utilisation. C'est ainsi que les hexaferrites malgré un $(BH)_{max}$ relativement faible auront un large domaine d'application, dans tous les cas, où une forte résistivité et une bonne inertie chimique seront requises. En revanche, pour des problèmes de miniaturisations, les aimants tels que $SmCo_5$ seront préférés.
Mais que ce soit dans les ferrites ou les alliages métalliques, il semble que ce soit plus dans la technologie du traitement ultérieur des matériaux, après leur élaboration, que des progrès devront être réalisés plutôt que dans la recherche de nouveaux matériaux.

II. Ferrites à cycles rectangulaires

La propriété fondamentale des matériaux à cycle rectangulaire est la forme de leur cycle d'hystérésis. Un tel matériau présente deux états stables caractérisés à +Br et −Br. On peut donc utiliser ces deux états en mémorisation par exemple +Br représentera + 1 et − Br représentera o (Figure III_2).

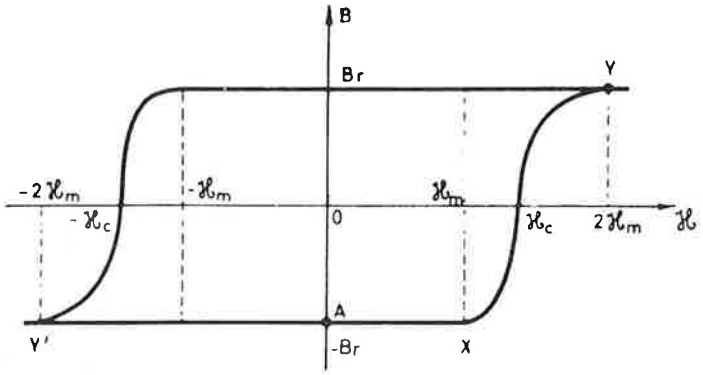


Figure III_2. Cycle d'hystérésis pour une ferrite mémoire (d'après Vautier)

Les ferrites mémoires sont formées de tores, de faible épaisseur, assemblées sous forme de matrices, solution universellement adoptée depuis qu'elle a été proposée par Forrester. Chaque tore est traversé par trois fils, un fil ligne, un fil colonne et un fil lecture (Figure III_3).

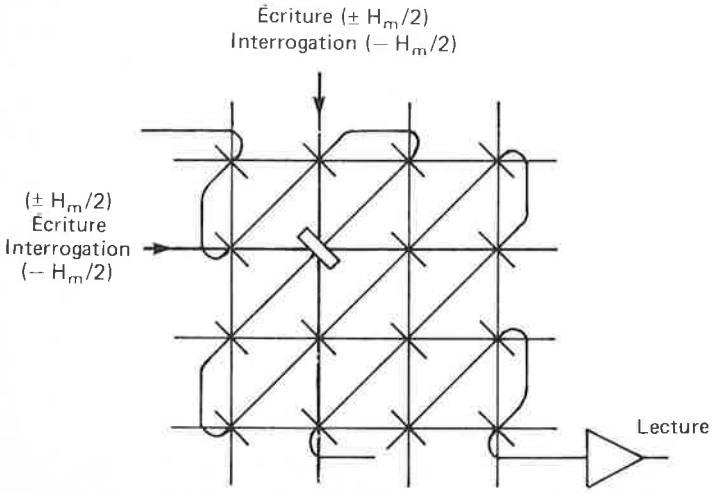


Figure III_3. Montage d'éléments mémoires en matrices (d'après Vautier)

Pour l'exécution, une impulsion H_m est appliquée à un tore en envoyant une impulsion ± Hm/2 dans le fil ligne et dans le fil colonne, ce qui permet de stocker l'information dans un tore bien précis. Pour la lecture, on enverra une impulsion −Hm; il est évident qu'un tel signal ne modifie pas −Br, mais bascule + Br en −Br et ce phénomène entraîne l'apparition d'une force électromotrice dans le fil lecture.
Les qualités que doivent avoir les tores à ferrites mémoires sont nombreuses: être aussi petit que possible de manière à réduire au maximum les courants de commande (on arrive actuellement à des tores de 0,6 mm extérieur et de 0,35 mm intérieur); avoir un facteur de rectangularité caractérisé par Br/Bs aussi voisin de 1 que possible (Figure III_4), un temps de basculement rapide, cette dernière propriété étant caractérisé par le temps nécessaire pour que la force électromotrice induite dans le fil lecture passe par le 1/10 de sa valeur de crête (des temps de basculement de l'ordre de 1 microseconde sont couramment obtenus).

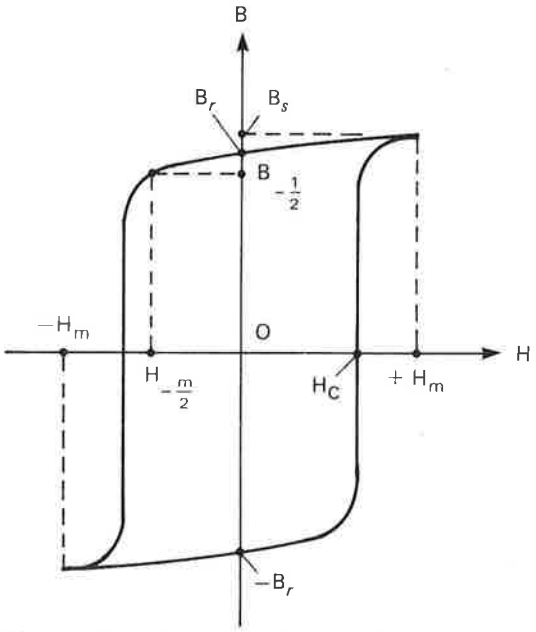


Figure III_4. Détermination du facteur de rectangularité Bs/Br (d'après Vautier)

Un exemple de ferrite utilisée est une ferrite de nickel zinc. Avec ce matériau, on peut réaliser des tores de 0,1 mm d'épaisseur et de 0,55 mm de diamètre et d'un diamètre intérieur de 0,35 mm; un temps de basculement de 0,2 microseconde est obtenu. Le courant de commande étant de 750 mA.
L'intérêt présenté par les mémoires à tores est de pouvoir conserver l'information en l'absence d'alimentation, ce qui leur confère encore actuellement un léger avantage sur les mémoires à semi conducteur.

III. Applications diverses des ferrites

Selon leur nature, elles ont trouvées de très nombreuses applications pratiques. Elles se sont en fait très largement intégrées à la vie de tous les jours.

Quelques utilisations peuvent être citées :

en haute fréquence :
du fait de leur forte résistivité qui limite les pertes par courant de Foucault elles ont remplacées les tôles magnétiques. C'est le cas des transformateurs à large bande.

en moyenne fréquence :
la possibilité d'obtenir des facteurs de qualité élevée ont permis aux ferrites de remplacer avantageusement les poudres métalliques.
Quant aux grenats, ils sont essentiellement utilisés en hyperfréquence où ils se sont substitués progressivement aux ferrites spinelles. Ceci à cause d'une faible anisotropie magnétique et de leur fréquence de résonance étroite particulièrement bien obtenue dans $Y_3Fe_5O_{12}$. Les grenats sont encore utilisés comme limiteur de puissance et de générateur d'énergie dans le domaine des microondes.
Citons enfin que la possibilité d'obtenir des monocristaux transparents de grenats, les rend aptes à être utilisés comme modulateurs du vecteur polarisation d'un faisceau lumineux qui le traverse, par action d'un champ magnétique extérieur. Ce mode d'utilisation est une application directe de l'effet Faraday.

matériaux pour l'enregistrement magnétique :
nous citerons l'oxyde de chrome ferromagnétique CrO_2 et le sesquioxyde de fer γ plus ou moins dopés par du cobalt. De tels matériaux doivent avoir des champs coercitifs assez élevés, 600 oersteds environ pour CrO_2 et des $Fe_2O_3\gamma$ dopés. En outre, ils doivent avoir une bonne stabilité des propriétés magnétiques au voisinage de la température ambiante, leur domaine d'utilisation en température se situant entre 0° et 60 °C.

ferrofluides :
il s'agit de suspension de grains magnétiques de très petite dimension 100 Å par exemple, mises en suspension dans un liquide. Cette faible dimension confère aux particules un comportement superparamagnétique, donc sans hystérésis. Dans la pratique, pour éviter l'apparition d'agrégats, ces particules sont recouvertes d'une couche de polymère. Du point de vue pratique, dans un champ magnétique, inhomogène, un ferrofluide s'oppose aux gradients de concentration. La force qui en résulte se transmet au fluide sous forme d'une pression magnétique. De tels liquides peuvent avoir de multiples applications, par exemple, on peut réaliser la lévitation de matériaux non magnétiques et également servir à la conversion d'énergie.

les mémoires à bulles magnétiques :
c'est une application très récente des ferrites de type grenat.
Une mémoire à bulles magnétiques peut être réalisée au moyen d'un film mince de grenat magnétique déposé par épitaxie sur un grenat non magnétique. La caractéristique d'un film mince de grenat magnétique est d'avoir des domaines aimantés parallèlement à un seul axe et de possèder une coercitivité faible et uniforme, enfin d'être monocristallin.
La création d'une bulle magnétique découle directement de l'action d'un champ magnétique appliqué perpendiculairement au film sous certaines conditions d'intensité de champ, des domaines magnétiques stables seront formés. L'action du champ magnétique tendant à réduire le volume total des domaines ainsi que les surfaces des parois (Figure III_5).

Dans la pratique, le diamètre d'une bulle est de 6 microns environ ; elles ont pu être visualisées par effet Faraday.
Pour faire voyager les bulles à l'intérieur du matériau, on dépose

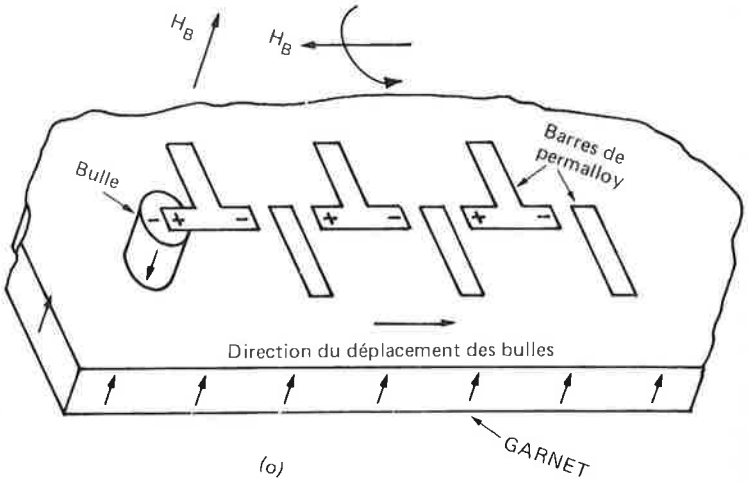


Figure III_5. Propagation par champ magnétique tournant (d'après Renard)

sur le film des bandes magnétiques minces de permalloy en forme de T et I. Sous l'action d'un champ tournant H_r parallèle au plan du film, des pôles magnétiques apparaissent sur les barres T et I, le mécanisme est donné sur la figure III_6.

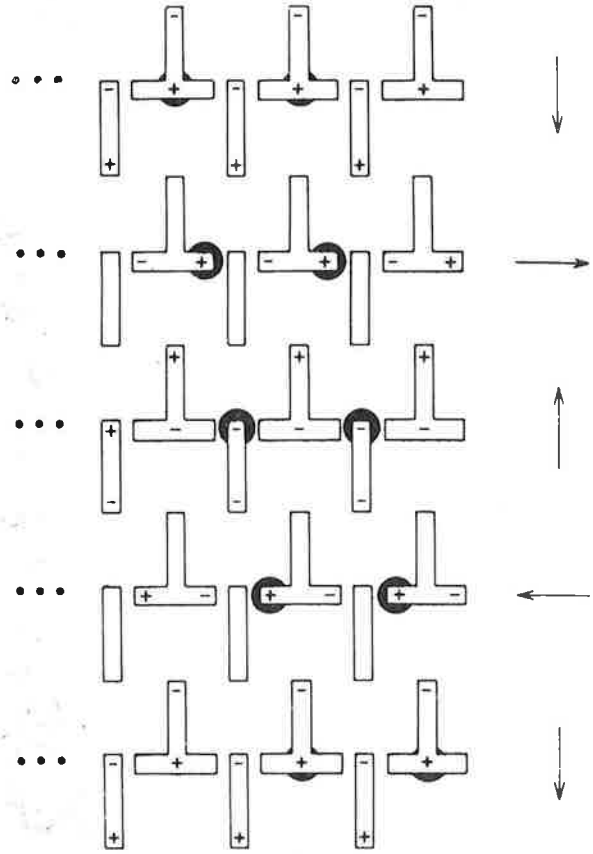


Figure III_6. Détail du mécanisme de propagation des bulles magnétiques

Plusieurs procédés de lecture ont été proposés, par exemple, détection par effet Hall, ou encore en utilisant l'effet de magnétorésistance d'une bande de permalloy. Actuellement, cette dernière méthode permet de lire 10^5 impulsions par seconde. On pourrait également envisager un système de détection optique.
Le fonctionnement est donc finalement assez simple pour chaque information digitale se présentant à l'entrée de la mémoire, si

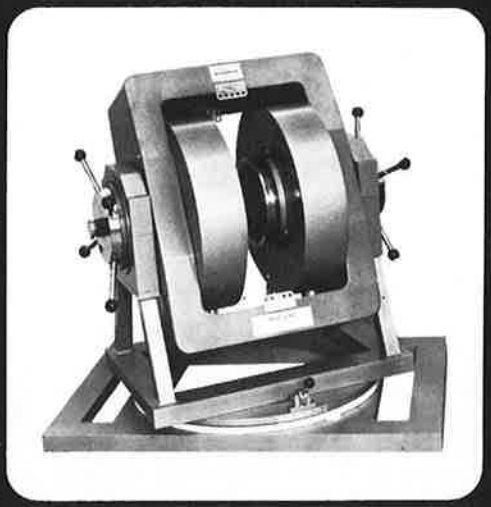
c'est un 1, la bulle fournie est transmise au premier T qui suit le générateur de bulles alors que pour o, la bulle est détruite, pour chaque information nouvelle, toutes les bulles passent d'un T au suivant.
La qualité d'une mémoire à bulle est essentiellement due à la qualité du film déposé, qui doit présenter un taux d'impuretés très faible. On arrive actuellement à des densités d'impuretés inférieures à 10 par cm^2 et d'autre part, d'être sans dislocations, ces dernières ayant un effet catastrophique sur le mécanisme de propagation des bulles.
Cette nouvelle méthode de stockage de l'information en est encore à ses débuts. Elle semble promise à un brillant avenir.

Conclusions

Il est évident que les matériaux magnétiques verront de plus en plus s'élargir leurs domaines d'applications, à mesure que de nouveaux matériaux seront trouvés, mais également à mesure que des progrès dans le domaine d'élaboration des matériaux seront réalisés.
Car s'il est vrai que la compréhension des propriétés intrinsèques d'un matériau sera l'apanage du physicien et à un degré moindre celui du magnétochimiste, il n'en reste pas moins vrai que son élaboration et sa fabrication poseront de nombreux problèmes qui resteront toujours l'apanage du chimiste ou du métallurgiste.

ELECTRO-AIMANTS

BRUKER



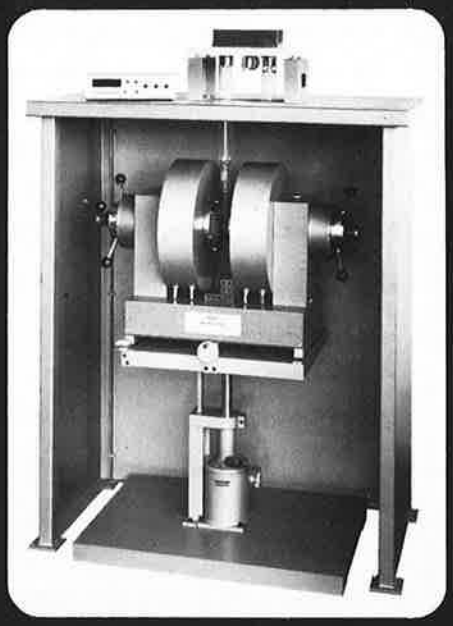
Modèle B-E 20

Modèle	B-E10	B E15	B-E20	B-E25	B-E30	B-E45	B-E55
Ø noyaux	4"	6"	8"	10"	13"	18"	22"
Entrefer 25 mm p.p.coniques	14kG / 1,2kW	20kG / 2,7kW	24kG / 7kW	27kG / 12kW	29kG / 10kW	32kG / 22,5kW	35kG / 40kW

MESURE DE LA SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

Methodes de Faraday ou de Gouy

Accessoires temperatures variables :
3,5 à 300°K
80 à 1000°K



Gaussmètres à sonde RMN ou à effet Hall

S.A.D.I.S. BRUKER SPECTROSPIN
Tél : (88) 94 05 10
BP-N
67160 WISSEMBOURG