

Relecture des interactions dipolaires dans les matériaux doux nanocristallins en régime d'aimantation superferromagnétique

Olivier GEOFFROY¹, Hervé CHAZAL¹, Yunxia YAO^{1,2}, Thierry WAECKERLE³, James ROUDET¹

¹Univ. Grenoble Alpes, G2Elab, F-38000 Grenoble, France

CNRS, G2Elab, F-38000 Grenoble, France

²Aperam Alloys Amilly, 45200 Montargis

³Aperam Alloys Imphy, 58160 Imphy

RESUME - Dans les alliages nanocristallins de type Finemet, les nanograins sont superparamagnétiques quand la température T excède largement la température de Curie T_C^a de la phase amorphe. Il existe cependant une température T_{tr} , typiquement entre 600 et 800 K, donc supérieure à T_C^a , en deça de laquelle une polarisation spontanée J_S^{sf} apparaît. On attribue cela à un couplage ferromagnétique résiduel entre nanograins ou à des interactions dipolaires. Nous revisitons l'hypothèse dipolaire et montrons que le modèle du champ de Lorentz néglige l'écrantage que le proche voisinage exerce sur un nanograin. Le modèle proposé corrige cela, détermine l'atténuation qui en résulte et ses effets sur T_{tr} et J_S^{sf} . La courbe réduite $J_S^{sf}(T)/J_S(T)$ révèle en particulier au voisinage de T_{tr} un caractère bien plus abrupt que la loi en $\sqrt{T - T_{tr}}$ associée à un coefficient de champ moléculaire invariant. L'expérience vérifie les prédictions.

Mots-clés—*Superferromagnétisme, superparamagnétisme, interactions dipolaires, Onsager, champ moyen, champ de Lorentz, nanocristallins, finemet.*

1. INTRODUCTION

Les alliages nanocristallins obtenus par cristallisation partielle de l'amorphe précurseur Fe-Si-B-Cu-Nb (familles Finemet® et Nanophy®) réalisent une anisotropie évanescence. Cette spécificité les range dans la catégorie des alliages ultra-doux, et explique le grand intérêt applicatif qu'ils suscitent. La coexistence de plusieurs phases les rend également très intéressants d'un point de vue fondamental, en particulier quand il s'agit d'étudier leur comportement magnétique dans la plage de températures bornée en haut par la température de Curie T_C de la phase cristalline et en bas par la température de Curie T_C^a de la phase amorphe résiduelle. La disparition du couplage ferromagnétique entre nanograins liée au comportement paramagnétique de l'amorphe, conjuguée à une température de blocage d'une dizaine de Kelvins [1], laisse augurer d'un comportement superparamagnétique des nanograins. On observe cependant l'existence d'une température de transition $T_{tr} > T_C^a$ en deça de laquelle le comportement devient superferromagnétique, les nanograins acquérant une polarisation spontanée J_S^{sf} . On avance classiquement deux raisons à cela : un couplage ferromagnétique résiduel entre

nanograins s'établit selon [2] à travers la phase amorphe, celle-ci bénéficiant d'interactions d'échanges renforcées du fait de son intrication avec la phase cristalline, alors que [1] évoque un effet coopératif basé sur les interactions dipolaires entre grains, rendues au travers du modèle du champ de Lorentz (ML).

Nous procédons ici à une relecture de l'hypothèse dipolaire. La confrontation avec des valeurs expérimentales de T_{tr} révèle en premier lieu l'inadéquation du ML. Nous analysons alors les conditions précises qui déterminent l'état d'équilibre du macrodipôle associé à un nanograin en reprenant les principes généraux établis par Onsager [3]. Il en ressort que les interactions avec le proche voisinage doivent être considérées en respectant le caractère instantané des états d'équilibre. Nous présentons alors une manière simple de tenir compte de cela. On applique la démarche à la prédiction des températures de transition et des courbes thermomagnétiques $J_S^{sf}(T)$ en fonction des caractéristiques structurales et comparons avec succès ces prédictions avec les résultats de la littérature.

2. LE SUPERFERROMAGNETISME A L'AUNE DU CHAMP DE LORENTZ

Pour alléger l'écriture, nous préférons écrire les relations en fonction des polarisations et champs d'excitations réduits $\vec{j}(T) = \vec{J}(T)/J_S(T)$, $\vec{h}(T) = \mu_0 \vec{H}(T)/J_S(T)$, où J_S désigne la polarisation spontanée ferromagnétique de la phase Fe-Si.

Rappelons que nous ne considérons pas ici l'hypothèse du couplage ferromagnétique résiduel entre nanograins. Ceux-ci, magnétiquement déconnectés les uns des autres, sont trop petits pour développer des structures polydomaines et sont assimilables à des macrodipôles (on écrira simplement dipôle(s) dans la suite). Nous étudions l'hypothèse où le superferromagnétisme résulte d'interactions dipolaires et de leurs effets sur le champ orienteur H_o . Nous ne considérons pas ici les effets démagnétisants de forme et centrons notre étude sur la polarisation spontanée, de sorte que le champ appliqué sera toujours nul. Le champ orienteur est alors relié à j_S^{sf} par la fonction de Langevin \mathcal{L} selon

$$j_S^{sf}(T) = \mathcal{L}[x] \quad x = H_o J_S(T) V / (k_B T) \quad (1)$$

V désigne le volume d'un nanograin et k_B la constante de Boltzman. Dans l'approche usuelle « champ moyen », on identifie H_0 avec le champ de Lorentz $H_L = f_c J_S^{sf} / (3\mu_0)$, f_c désignant la fraction cristalline. H_L joue le même rôle que le champ moléculaire à propos du ferromagnétisme, de sorte que la température de transition se formule de manière analogue à la température de Curie, soit

$$T_{tr}^L = f_c V J_S (T_{tr}^L)^2 / (9\mu_0 k_B) \quad (2)$$

L'exposant L qui affuble T_{tr} dans (2) indique que cette formulation est établie dans le cadre du ML. Herzer établit par ailleurs [1] une formulation analytique de la loi $J_S(T)$

$$J_S(T) = J_0 (1 - T/T_C)^{0.36} \quad (3)$$

Les paramètres J_0 et T_C dépendent bien sûr du titrage de la phase Fe-Si. On note que J_0 est un paramètre ajusté qui ne doit pas être confondu avec la polarisation spontanée ferromagnétique à 0 K car la relation (3) n'est pas valable pour des températures aussi basses. Dans le contexte de l'étude cette limitation n'est pas contraignante. En injectant (3) dans (2), et en notant $D = 2R$ le diamètre moyen des nanograins, on obtient

$$T_{tr}^L / (1 - T_{tr}^L / T_C)^{0.72} = f_c \pi D^3 J_0^2 / (54 \mu_0 k_B) \quad (4)$$

La valeur de T_{tr}^L est déterminée par la composition de la phase Fe-Si (paramètres T_C et J_0), la fraction cristalline f_c et la taille des nanograins D . Celle-ci intervient au cube dans (4) et constitue donc un paramètre sensible de la formulation.

Attentifs à cela, nous confrontons (cf. tableau 1) la formulation (4) avec des valeurs issues de deux publications où les caractéristiques structurales ont été renseignées avec grand soin [4]-[5]. On constate que pour l'échantillon Fe₈₅Si₁₅ seule une valeur supérieure de T_{tr} est indiquée. Cette température correspond en fait à T_C^a , laquelle constitue bien sur une limite inférieure pour la caractérisation expérimentale. Concernant l'échantillon Fe₈₁Si₁₉, l'accord est satisfaisant. L'examen de la formulation (4) révèle cependant que la température T_C constitue une borne supérieure pour T_{tr}^L , de sorte qu'avec $T_C = 880$ K, la température de transition calculée ne peut guère excéder la température mesurée de 833 K. Ce cas ne permet donc pas de se prononcer sur l'adéquation de la formulation (4). L'échantillon Fe₈₅Si₁₅ est bien plus discriminatoire, avec une température T_C largement supérieure à la borne supérieure établie pour T_{tr} . T_{tr}^L se révèle alors très supérieure à T_{tr} . On en conclut que le ML surestime le caractère coopératif des interactions dipolaires, ce qui invite à réexaminer en profondeur la manière de les modéliser.

3. INTRODUCTION D'UN EFFET D'ECRANTAGE: MODELISATION

3.1. Idée de base

On utilisera le symbole $\bar{}$ pour désigner les moyennages temporels et le symbole $\langle \rangle$ pour les moyennages dans l'espace. Rappelons que la polarisation J_S^{sf} reflète la moyenne temporelle $\bar{\vec{p}}$ du moment dipolaire, les différentes orientations étant visitées de manière quasi-instantanée à l'échelle du temps de mesure. Celles-ci obéissent à une statistique de Boltzmann avec une probabilité proportionnelle à $\exp[-U_a/(k_B T)]$, U_a désignant l'énergie associée à un état d'équilibre pour une orientation \vec{p}_a . Soulignons qu'il s'agit d'un équilibre *instantané*

entre \vec{p}_a et le milieu environnant, précision capitale vis-à-vis des interactions locales.

Tableau 1. Comparaison entre les valeurs expérimentales de T_{tr} et les valeurs calculées : T_{tr}^L d'après le champ de Lorentz (4), T_{tr}^{co} avec une coquille intercalaire (8)

composition	J_0 (T)	T_C (K)	f_c	D (nm)	T_{tr} (K)	T_{tr}^L (K)	T_{tr}^{co} (K)
Fe ₈₁ Si ₁₉ [4]	1.86	880	0.7	13	833	867	827
Fe ₈₅ Si ₁₅ [5]	1.95	936	0.18	10	< 523	740	479

On va pour clarifier l'importance de ce point repérer les dipôles \vec{p}_i qui peuvent être considérés globalement vis-à-vis de leurs énergies d'interaction u_{ia} avec \vec{p}_a . On exprime u_{ia} selon ¹ :

$$u_{ia} = \vec{p}_i (r_i^2 \vec{p}_a - 3(\vec{p}_a \vec{r}_i) \vec{r}_i) / (4\pi\mu_0 r_i^5) \quad (5)$$

Où \vec{r}_i repère la position de \vec{p}_i par rapport à \vec{p}_a .

Compte-tenu de (5), on regroupera les dipôles réalisant des positions \vec{r}_i comparables. On découpe pour ce faire l'espace entourant \vec{p}_a en 13 secteurs d'angles solides identiques, ce nombre correspondant au nombre de premiers voisins dans un arrangement aléatoire [6 p. 373]. On définit alors le diamètre effectif d'un nanograin $D_{eff} = Df^{-1/3}$, représentant la distance moyenne (de centre à centre) entre 2 particules. Considérons alors dans l'un de ces secteurs le nombre moyen n de dipôles dont la distance à \vec{p}_a est comprise entre $r - D_{eff}/2$ et $r + D_{eff}/2$. Aux variations près, les n dipôles sont repérés par un même vecteur moyen \vec{r}_m de norme r , de sorte que l'énergie d'interaction u_{Ga} de ce groupe G avec \vec{p}_a s'écrit avec (5).

$$u_{Ga} = n \vec{p}_{eq} (r^2 \vec{p}_a - 3(\vec{p}_a \vec{r}_m) \vec{r}_m) / (4\pi\mu_0 r^5) \quad (6)$$

Où $\vec{p}_{eq} = \sum_1^n \vec{p}_i / n$. Si n est grand, donc s'agissant de particules éloignées, \vec{p}_{eq} représente simplement la moyenne spatiale de \vec{p} , ou encore, eu égard à l'ergodicité du système, la moyenne temporelle $\bar{\vec{p}}$, de sorte que le caractère instantané des contributions individuelles s'évanouit. On peut alors décrire la polarisation lointaine par $f_c J_S^{sf}$. A l'opposé, on obtient avec $r = D_{eff}$ un paquet jouxtant \vec{p}_a et ne renfermant qu'une seule particule. Il n'est alors plus question de moyennner quoi que ce soit, le caractère instantané et individuel de \vec{p}_i demeure. La polarisation du milieu proche ne peut donc pas être assimilée à $f_c J_S^{sf}$, contrairement à ce que l'on fait dans le cadre du ML (cf. Fig. 1) : cela reviendrait à priver le système de certains degrés de liberté, avec pour conséquence une estimation de U_a par excès. La statistique de Boltzmann s'en trouverait faussée, avec à la clef une surévaluation des grandeurs J_S^{sf} et T_{tr} .

Nous rendrons cette idée dans le cadre d'une démarche analytique. Il est alors difficile de résoudre l'état d'équilibre instantané du système en considérant les dipôles proches voisins de \vec{p}_a individuellement. Nous userons donc d'un artifice pour rendre compte des interactions locales en remplaçant les particules proches voisines par une coquille homogène linéaire de susceptibilité χ_T , l'indice T reflétant la dépendance de la susceptibilité à la température. En suivant

¹ On adopte ici le moment coulombien \vec{p} , homogène au produit d'une polarisation par un volume, plutôt que le moment ampérien $\vec{m} = \vec{p}/\mu_0$

l'analyse du § 3.1, on affublera le reste du milieu d'une polarisation uniforme d'amplitude $f_c J_S^{sf}$. La coquille agit alors comme un blindage préservant la cavité de Lorentz du champ H_L (cf. Fig. 1). En désignant par D_i et D_e les diamètres interne et externe de la coquille, on obtient avec [7] que le champ de Lorentz est divisé par un coefficient S_T exprimé par

$$S_T = \frac{(\chi_T + 3)(2\chi_T + 3) - 2\chi_T^2 D_i^3 / D_e^3}{9(\chi_T + 1)} \quad (7)$$

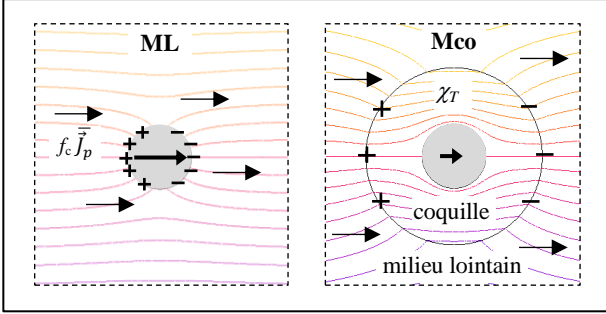


Fig. 1 : Champ \vec{H}_o (flèche épaisse) induit dans la cavité de Lorentz (grisée) par la polarisation environnante (flèche fine). A gauche, celle-ci est uniforme et $\vec{H}_o = \vec{H}_L$. A droite, une coquille douce ($\chi_T = 9,28$) écrante en partie \vec{H}_L , effet que l'on illustre par une densité amoindrie des charges magnétiques

On détermine alors une nouvelle évaluation T_{tr}^{co} de la température de transition en divisant par S_{Ttr} le membre de droite de la relation (4), soit :

$$T_{tr}^{co} / (1 - T_{tr}^{co} / T_c)^{0.72} = f_c \pi D^3 J_0^2 / (54 \mu_0 k_B S_{Ttr}) \quad (8)$$

De même, l'argument x qui intervient dans l'expression (1) décrivant l'équilibre du dipôle central doit être écrit selon

$$x = \frac{J_S(T) V f_c J_S^{sf}(T)}{k_B T 3 \mu_0 S_T} \quad (9)$$

Où encore, avec (8) :

$$x = j_S^{sf}(T) / \omega_T \quad (9bis)$$

Avec

$$\omega_T = \frac{S_T}{3 S_{Ttr}} \frac{J_S(T_{Ttr})^2}{J_S(T)^2} \frac{T}{T_{tr}} \quad (10)$$

Compte-tenu de la relation (1), x vérifie alors l'équation

$$\mathcal{L}[x] = \omega_T x \quad (11)$$

On obtient $j_S^{sf}(T)$ avec (9bis) ou (1) après avoir solutionné (11). Le problème se ramène donc à la détermination des grandeurs S_T , T_{tr} , S_{Ttr} présentes dans la définition (10) de ω_T . Nous allons en premier lieu déterminer les grandeurs T_{tr} et S_{Ttr} . On doit pour cela décrire plus précisément le système.

Comme indiqué sur la figure 2, la particule centrale est bordée par une région grisée baptisée entrefer car non magnétique et constituée en fait de la phase amorphe résiduelle. Cet entrefer rend compte de la fraction cristalline f_c et réalise donc l'épaisseur $e = D(f_c^{-1/3} - 1)/2$. On a alors $D_i = D + 2e = D f_c^{-1/3}$, qui s'identifie donc au diamètre

effectif introduit plus haut. Dans la suite, l'ensemble particule + entrefer sera dénommé macro-cellule. La coquille douce emprisonne par définition les particules premières voisines, et réalise donc un diamètre extérieur de l'ordre de $3 D_i$. On en conclut que la contribution en D_i^3 / D_e^3 peut être négligée dans (7). χ_{Tr} définit ainsi entièrement le facteur d'atténuation S_{Ttr} et sa détermination est donc cruciale. Nous allons d'abord établir les relations générales décrivant l'équilibre du système.

3.2. Equilibre du système.

Les sources de champ sont la particule centrale de polarisation \vec{J}_p et la polarisation du milieu lointain $f_c \vec{J}_p = f_c J_S^{sf} \vec{u}_z$ (cf. Fig. 2). La loi de comportement linéaire de la coquille autorise à déterminer les états d'équilibre en considérant séparément les deux sources, comme indiqué sur la figure 2, et à sommer pour chaque région les champs calculés. On travaille dans les systèmes polaires d'axes respectifs \vec{J}_p et \vec{u}_z avec θ_p et θ pour angles associés. Les indices p (particule) ou co (coquille) désignent le milieu, les exposants ca (cavité) ou r (réaction) précisant la source considérée, en accord avec la terminologie introduite dans [3]. On obtient en négligeant les termes en D_i^3 / D_e^3 et en introduisant le rayon $R_i = D_i / 2$:

$$\vec{h}_{co}^{ca}(r, \theta) = \frac{f_c J_S^{sf}}{3 + \chi_T} \left(\vec{u}_z - \frac{\chi_T R_i^3}{3 + 2\chi_T r^3} (2 \cos \theta \vec{u}_r + \sin \theta \vec{u}_\theta) \right) \quad (12)$$

$$\vec{h}_p^{ca} = \frac{9(1 + \chi_T)}{(3 + 2\chi_T)(3 + \chi_T)} \frac{f_c J_S^{sf}}{3} \vec{u}_z \quad (13)$$

$$\vec{h}_{co}^r(r, \theta_p) = \frac{1}{3 + 2\chi_T} \frac{R^3}{r^3} (2 \cos \theta_p \vec{u}_r + \sin \theta_p \vec{u}_{\theta p}) \quad (14)$$

$$\vec{h}_p^r = [(2\chi_T R^3 / R_i^3) / (3 + 2\chi_T) - 1] \vec{J}_p / 3 \quad (15)$$

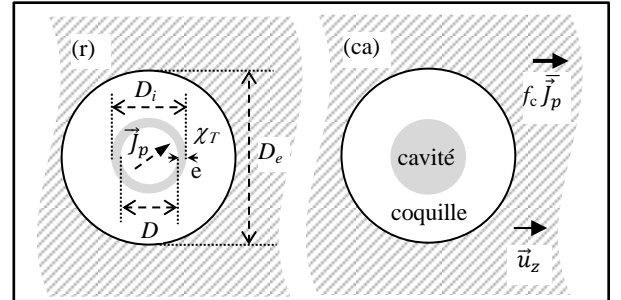


Fig. 2 : Traitement séparé des sources de champ : Le terme "cavité" fait référence au trou qui apparaît en grisé sur la figure (ca) après que l'on ait retiré la particule centrale pour ne considérer que la source lointaine $f_c \vec{J}_p$, le terme "réaction" illustrant le fait que sur la figure (r) la coquille réagit à la seule présence du dipôle central [3]

Le champ qui baigne \vec{p}_a s'écrit $\vec{H}_p = \vec{H}_p^r + \vec{H}_p^{ca}$, celui qui règne dans la coquille vérifiant $\vec{H}_{co} = \vec{H}_{co}^r + \vec{H}_{co}^{ca}$. Rappelons que l'action d'un champ sur un dipôle résulte d'un couple. \vec{H}_p^r étant parallèle à \vec{p}_a , le champ \vec{H}_o qui oriente \vec{p}_a est donc réduit

à la contribution \vec{H}_p^{ca} , proportionnelle au champ de Lorentz. D'un œil expert, on identifie l'inverse du coefficient S_T , embusqué dans (13) en préfacteur, au terme en D_i^3/D_e^3 près. Comme attendu, H_o est égal à H_L si χ_T est nul, l'effet d'écrantage discuté au § 32 disparaissant.

3.3. Détermination de la susceptibilité de la coquille

3.3.1. Formulations

Pour déterminer la susceptibilité χ_T de la coquille, nous considérons la situation virtuelle où la région entourant la macro-cellule possède partout la susceptibilité χ_T . Dans ce cas, le comportement magnétique de la particule centrale ne reflète plus les propriétés du matériau réel mais celles du milieu linéaire. Il est donc important pour la compréhension d'adopter des notations distinctes de l'étude conduite au § 32 et les grandeurs seront pour cela indicées par la lettre χ .

On déterminera χ_T en étudiant la réponse du système à un champ appliqué $\vec{H}_{a\chi}$ de direction arbitraire \vec{u}_z mais dont l'amplitude sera représentative du champ *instantané* $\vec{H}_{co} = \vec{H}_{co}^r + \vec{H}_{co}^{ca}$ vu par la coquille *en situation réelle*. Nous ambitionnons de décrire la coquille par une susceptibilité unique et considérerons donc comme représentative l'amplitude du champ \vec{H}_{co} moyennée sur la coquille, soit

$$H_{a\chi}(T) = \langle \|\vec{H}_{co}^{ca}(T) + \vec{H}_{co}^r(T)\| \rangle \quad (16)$$

On exprime les champs dans les différents milieux en remplaçant dans l'étude du § 32 $f_c j_S^{sf} \vec{u}_z$ par $f_c \vec{j}_{p\chi} + 3 \vec{h}_{a\chi}$. Les composantes de réaction ne sont ainsi pas modifiées alors que les composantes de cavité se transforment selon :

$$(3 + \chi_T) \vec{h}_{co\chi}^{ca}(r, \theta) = f_c \vec{j}_{p\chi} + 3 \vec{h}_{a\chi} - \frac{\chi_T}{(3+2\chi_T)} (f_c \|\vec{j}_{p\chi}\| + 3h_{a\chi}) \frac{R_i^3}{r^3} (2 \cos\theta \vec{u}_r + \sin\theta \vec{u}_\theta) \quad (12bis)$$

$$\vec{h}_{o\chi} = \frac{3(1 + \chi_T)}{(3 + 2\chi_T)(3 + \chi_T)} (f_c \vec{j}_{p\chi} + 3 \vec{h}_{a\chi}) \quad (13bis)$$

On note par ailleurs que la macro-cellule que l'on a distinguée ne joue aucun rôle particulier et appartiendrait au milieu linéaire si on avait choisi d'en distinguer une autre. La polarisation moyenne de la macro-cellule est donc identique à la polarisation moyenne en un point M du milieu linéaire², soit

$$f_c \vec{j}_{p\chi} = \chi_T \vec{h}_{co\chi} \quad (17)$$

L'orientation moyenne du dipôle central coïncidant avec \vec{u}_z , (12bis) et (14) donnent une contribution dipolaire globale en $2 \cos\theta \vec{u}_r + \sin\theta \vec{u}_\theta$ qui disparaît quand on considère l'ensemble des positions que le dipôle central est susceptible d'occuper autour du point M, car on est alors ramené au calcul du champ créé en un point par une population de dipôles identiques répartis au hasard [8 p. 28]. On a ainsi

$$(3 + \chi_T) \vec{h}_{co\chi} = f_c \vec{j}_{p\chi} + 3 \vec{h}_{a\chi} \quad (18)$$

² Cette propriété de similarité ne s'applique bien sûr pas à la coquille en situation réelle, car elle agit alors en tant que corps étranger.

En injectant (18) dans (17), on obtient

$$f_c \vec{j}_{p\chi} = \chi_T \vec{h}_{a\chi} \quad (19)$$

Avec (13bis), (19) conduit à

$$h_{o\chi} = \frac{3(\chi_T + 1)}{2\chi_T + 3} h_{a\chi} \quad (20)$$

En remplaçant j_S^{sf} par $\|\vec{j}_{p\chi}\|$ dans (1), on écrit alors avec (19) l'équilibre de la particule centrale selon

$$\chi_T h_{a\chi} = f_c \mathcal{L}[x_\chi] \quad (21)$$

L'argument $x_\chi = H_{o\chi} J_S(T) V / (k_B T)$ s'écrit compte-tenu de la relation (20) vérifiée par le champ orientateur

$$x_\chi = \frac{1 + \chi_T}{3 + 2\chi_T} \frac{3 J_S(T)^2 V}{\mu_0 k_B T} h_{a\chi} \quad (22)$$

Avec (8), (7) et compte-tenu de (21), on établit à partir de (22) l'expression de χ_T en fonction de x_χ et du paramètre ω_T :

$$\chi_T = \frac{3 \mathcal{L}[x_\chi]}{x_\chi \omega_T - \mathcal{L}[x_\chi]} \quad (23)$$

3.3.2. Spécificités

L'expérience décrite au § 331 est virtuelle dans la mesure où elle concerne un matériau correspondant à une coquille virtuelle, mais rien n'interdit de la pratiquer sur un matériau réel. Si le champ appliqué H_a réalise une amplitude assez faible pour que x_χ soit petit devant 1, on peut développer \mathcal{L} à l'ordre 1 dans (21). Comme indiqué dans [9], cela conduit avec (22) à³ :

$$\mu_0 \chi_T (2\chi_T + 3) / (1 + \chi_T) = f_c V J_S(T)^2 / (k_B T) \quad (24)$$

C'est à ce niveau que les spécificités de notre cas doivent être appréhendées : La relation (9) montre en effet que ω_{Ttr} est égal à 1/3. On obtient alors avec (23)

$$\chi_{Ttr} = \frac{3 \mathcal{L}[x_\chi^{Ttr}]}{x_\chi / 3 - \mathcal{L}[x_\chi^{Ttr}]} \quad (25)$$

On constate alors que développer \mathcal{L} à l'ordre 1 dans (25) entraîne des valeurs de χ_{Ttr} et S_{Ttr} infinies, prévenant de ce fait l'apparition du superferromagnétisme alors même que T_{tr} définit la température où ce comportement apparaît. Clairement, on ne peut développer \mathcal{L} au premier ordre dans les expressions si on ambitionne de déterminer une température de transition ! On justifie cet oukase en notant que, $j_S^{sf}(T_{tr})$ étant nul, l'amplitude du champ instantané expérimenté par la coquille à la température de transition vérifie

$$h_{co}^{Ttr}(r, \theta_p) = \frac{j_S(T_{tr})}{3 + 2\chi_{Ttr}} \frac{R^3}{r^3} \sqrt{1 + 3 \cos^2 \theta_p} \quad (26)$$

³ La relation (24), publiée initialement dans [3] sous la forme plus générale (31), permet à Onsager d'expliquer l'absence de point de Curie dans des populations de molécules diélectriques dotées de moments permanents, prédiction erronée liée à une utilisation non pertinente du modèle de Mosotti.

Comme indiqué par la relation (16), $\langle h_{co}^{Ttr} \rangle$ représente h_{ax}^{Ttr} . On constate avec (26) que cette grandeur n'est pas évanescence, spécificité liée au fait que nous considérons des grandeurs instantanées⁴. On ne peut donc pas a priori se contenter de développer à l'ordre 1 la fonction de Langevin dans (25) pour caractériser la coquille au voisinage de T_{tr} , de sorte que χ_{Ttr} se révèle être une susceptibilité d'amplitude, dépendant du point de fonctionnement figuré par x_{χ}^{Ttr} .

On note pour finir que la valeur de χ_{Ttr} infinie associée au mauvais usage de la relation (25) encourage la confusion avec la susceptibilité différentielle macroscopique, elle-même infinie à la température de transition. La susceptibilité macroscopique concerne en fait une polarisation moyennée dans le temps, elle ne doit donc pas être confondue avec χ_T , laquelle se réfère à une polarisation instantanée.

3.3.3. Détermination de T_{tr} et du coefficient d'atténuation

Comme (16) l'indique, nous privilégions une vision globale de la coquille. Cette démarche est recevable si l'amplitude de champ h_{co}^{Ttr} de varie pas trop d'un point à l'autre de la coquille. (26) montre que h_{co}^{Ttr} varie avec θ_p d'un facteur deux entre valeurs min et max. On en conclut que remplacer h_{co}^{Ttr} par sa moyenne angulaire $\langle h_{co} \rangle_{\theta}$ n'introduit pas d'approximation rédhibitoire, au moins dans le cadre de l'approche exploratoire proposée ici. On obtient ainsi à partir de (26)

$$\langle h_{co}^{Ttr} \rangle_{\theta}(r) = \frac{j_S(T_{tr})}{3 + 2\chi_{Ttr}} A \frac{R^3}{r^3} \quad (27)$$

Où A désigne une constante issue du moyennage angulaire vérifiant $A = \frac{1}{2} \int_0^{\pi} \sqrt{1 + 3 \cos^2 \theta_p} \sin \theta_p d\theta_p = 1.38$

La question de la dépendance en r est plus délicate. En effet, l'intervalle des distances r caractérisant les points de la région proche voisine de la particule centrale est égal à $[R_i, 3R_i]$, ce qui entraîne une variation de R^3/r^3 dans un rapport de 27 à 1. On ne peut donc évacuer la question de la dépendance en r par un simple moyennage comme on l'a fait pour θ_p . A la place, nous proposons d'élire une distance caractéristique r_c et de considérer comme représentative l'amplitude $\langle h_{co} \rangle_{\theta p}(r_c)$. (dans la suite, nous n'effectuerons que des moyennages angulaires et abandonnerons l'indiciage θ_p). Nous déterminons r_c en gardant en tête que le milieu homogénéisé est constitué de particules, et que le comportement d'une particule donnée est surtout conditionné par la portion de la particule qui voit le champ le plus intense en raison de son état monodomaine. C'est donc la distance $r_c = R_i$ que nous choisissons pour calculer l'amplitude représentative du champ. $\langle h_{co}^{Ttr} \rangle_{\theta p}(R_i)$, noté plus simplement $\langle h_{co}^{Ttr} \rangle$, s'identifie à h_{ax}^{Ttr} et vérifie ainsi

$$\langle h_{co}^{Ttr} \rangle = A f_c / (3 + 2\chi_{Ttr}) \quad (28)$$

En injectant $\langle h_{co}^{Ttr} \rangle$ exprimé par (28) dans (21) et en remplaçant χ_{Ttr} par son expression (25), on obtient :

$$A - x_{\chi}^{Ttr} / 3 = \mathcal{L}[x_{\chi}^{Ttr}] \quad (29)$$

⁴ Soulignons que l'on considère une amplitude moyenne, et non pas l'amplitude d'un vecteur moyen, auquel cas la résultante serait nulle.

La résolution de (29) conduit à la valeur $x_{\chi}^{Ttr} = 2.36$, l'illustration graphique de cette équation étant proposée dans [10] (figure 2b). Avec (25), on en déduit $\chi_{Ttr} = 9.28$.

En injectant la valeur de χ_{Ttr} dans (7), on établit $S_{Ttr} = 2,86$. La valeur de S_{Ttr} étant fixée, la température de transition T_{tr}^{co} formulée par (8) est alors parfaitement déterminée.

4. CONFRONTATION DE LA MODELISATION DE T_{tr} AVEC L'EXPERIENCE ET DISCUSSION

Les valeurs T_{tr}^{co} calculées sont reportées sur le tableau 1. Pour $Fe_{81}Si_{19}$, T_{tr}^{co} se rapproche déjà de la valeur expérimentale, mais c'est surtout vis-à-vis de $Fe_{85}Si_{15}$ que le gain est manifeste, avec une diminution spectaculaire par rapport T_{tr}^L et une estimation T_{tr}^{co} de ce fait compatible avec l'expérience. La figure 3, obtenue à l'aide de données complémentaires issues de [2]-[11]-[12], offre une illustration plus globale de l'apport que présente le modèle de la coquille (Mco). La courbe noire, obtenue en considérant $D=13nm$, reproduit à peu près correctement les températures mesurées, et on note que la valeur retenue pour D coïncide avec la valeur moyenne des diamètres expérimentaux reportés sur la figure 4.

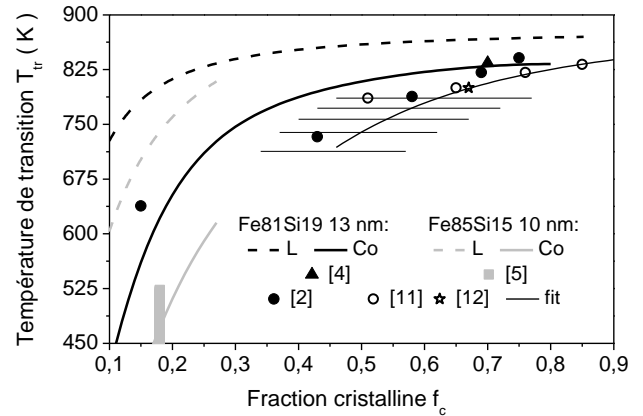


Fig. 3 : Comparaison entre les mesures expérimentales de T_{tr} (points) et les courbes calculées (en pointillé T_{tr}^L , en continu T_{tr}^{co}). Les paramètres structuraux utilisés pour tracer les courbes en traits épais sont repris de [4] et [5]. La courbe en trait fin est calculée dans le cadre du Mco avec la relation $D(f_c)$ correspondant au fit représenté en bas de la figure 4. Les barres horizontales traduisent l'impact sur la simulation de l'incertitude sur D .

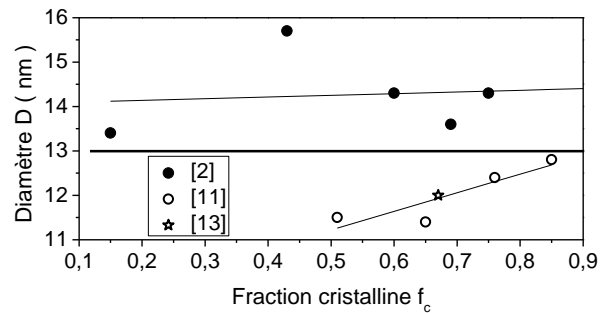


Fig. 4 : Diamètres expérimentaux des nanograins associés aux températures T_{tr} reportées sur la figure 3. Les droites représentent les fits $D(f_c)$ établis sur les points issus de [11] et [13] d'une part, les points issus de [2] d'autre part.

On doit souligner ce point car (11) montre que le Mco induit une simple correction numérique sur la détermination de T_{tr} , que l'on peut mettre en place dans le cadre du ML en adoptant le diamètre $D' = D/S_{Tr}^{1/3} = D/1.42$. Cela explique que la courbe de la figure 3 (Mco, $D = 13$ nm) est comparable à celle de la figure 8 de [1] (ML, $D = 10$ nm). Il reste que la valeur 10 nm ne reflète pas les valeurs expérimentales. De la même manière, on devrait choisir pour l'échantillon $Fe_{85}Si_{15}$ un diamètre d'environ 7 nm au lieu de 10 nm déterminé expérimentalement pour rendre compte dans le cadre du ML de la valeur de T_{tr} estimée expérimentalement.

Evoquons maintenant les questions relatives à la dispersion de la taille des nanograins (dans la suite, on distinguera la taille moyenne à l'aide de l'indice m). Il s'agit là d'un point important, abordé par Slawska-Waniewska *et al.* dans [14], dont nous tirons la figure 5, laquelle reproduit la distribution de tailles de l'échantillon $Fe_{85}Si_{15}$ (le moment magnétique porté en abscisse est proportionnel au volume des particules). Il apparaît clairement que, dans ce cas spécialement intéressant pour notre étude, la dispersion de tailles peut être négligée dans une première approche. De manière complémentaire, on remarque sur le cas de l'échantillon illustrant la figure 7 (représenté par le symbole \star sur les figures 3 et 4), le caractère extrêmement abrupt avec lequel le champ coercitif H_c et la polarisation rémanente J_R s'écroulent vers T_{tr} . La comparaison de ce comportement avec l'évolution de H_c avec T caractéristique d'un échantillon réalisant une distribution de tailles étalée (cf. [15] figure 3) indique que la dispersion de tailles est sans doute très limitée dans cet échantillon. L'examen de la figure 3.4 de [4] amène à conclure de même pour l'échantillon $Fe_{81}Si_{19}$.

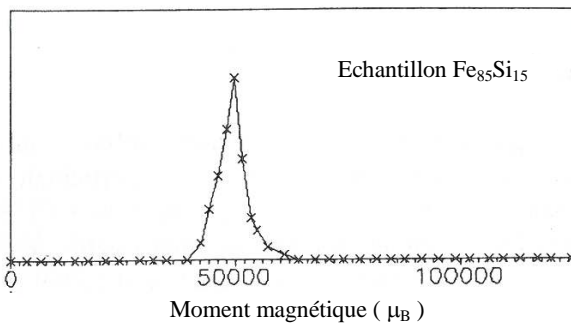


Fig. 5 : Distribution des moments magnétiques des particules constituant l'échantillon $Fe_{85}Si_{15}$ (repris de [14])

Au-delà de ces cas particuliers, la prise en compte de la distribution de taille est évidemment souhaitable, et ne pose aucun problème dans le cadre du Mco. Il ne faut donc pas considérer ces deux aménagements comme antagonistes. Nous avons simplement constaté que les données disponibles concernent souvent D_m uniquement... ce qui rend difficile la prise en compte des effets de dispersion !

En fait, l'intérêt du Mco devrait plutôt être évalué en rapport à l'idée de base discutée au § 31 qu'il se contente de décliner, dans le cadre d'une stratégie analytique qui n'est pas la seule envisageable.

Il paraît donc préférable d'évoquer la dispersion de taille non pas par rapport au Mco lui-même, mais plutôt par rapport à

l'intérêt que présente ou non sa mise en œuvre, en comparant l'amplitude des corrections qu'il apporte à l'impact des incertitudes liées à la dispersion ou concernant D_m elle-même. Nous avons vu au début du § 4 que la mise en place du MCo était équivalente à une diminution de 3 nm de D_m , ou encore d'un facteur 2,86 sur le volume moyen. L'incertitude rapportée par Mazaleyrat *et al.* sur D_m est d'environ 1 nm. La correction apportée par le MCo excède donc largement l'impact de l'incertitude sur D_m . A propos des effets de dispersion, nous nous en remettons encore à Slawska-Waniewska qui, toujours dans [14], présente, à côté de $Fe_{85}Si_{15}$ déjà évoqué, un échantillon B réalisant une distribution étalée (cf. Fig. 6). L'écart entre volumes max et min mesuré à mi-hauteur du maximum (double flèche) est égale à 55 % de D_m , laquelle est repérée par la barre continue. La mise en place du Mco impacte pour sa part les résultats avec une ampleur que l'on rendrait, dans le cadre du ML, par une diminution de D_m dont l'amplitude est illustrée par la barre pointillée. On montre ainsi que même dans le cas d'une distribution étalée, il vaut mieux travailler dans le cadre du Mco en négligeant la dispersion qu'avec une distribution correcte dans le cadre du ML.

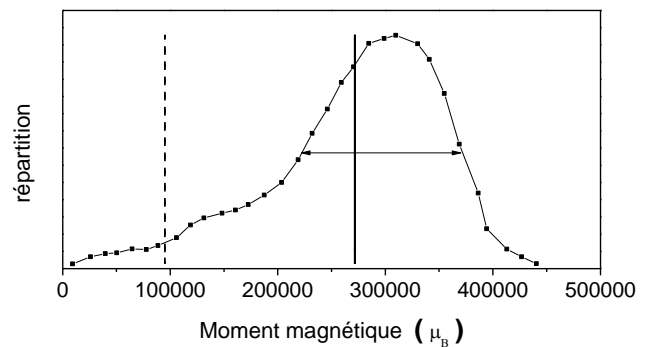


Fig. 6 : Illustration de l'impact associé à la prise en compte du Mco comparé aux effets de dispersion (data reprises de [14], figure 5, sample B).

On peut dans la même veine évoquer la question de la prise en compte de la relation de dépendance $D_m(f_c)$. Celle-ci ne présente là encore aucune incompatibilité par rapport au Mco. On réécrit simplement (8) sous la forme plus générale

$$\frac{T_{tr}^{co}}{(1 - T_{tr}^{co}/T_c)^{0.72}} = \frac{f_c \pi D_m(f_c)^3 J_0^2}{54 \mu_0 k_B S_{Tr}} \quad (8bis)$$

Comme pour le cas des dispersions, il faut simplement que les données expérimentales autorisent cette prise en compte. A titre d'illustration, le fit linéaire $D_m(f_c)$ obtenu avec les données de Kulik *et al* [2] représentées sur la figure 4 détermine une variation de D_m égale à 0.23 nm sur la plage des fractions cristallines couvertes, très faible au regard du caractère dispersé que présentent ces données⁵. Intégrer cette dépendance n'aurait alors guère de sens. On peut par contre aller au bout de la démarche avec les données publiées par Mazaleyrat *et al.* [11], [13]. La courbe $T_{tr}^{co}(f_c)$ obtenue ainsi est tracée sur la figure 3. La correspondance avec les valeurs expérimentales de T_{tr} est

⁵ La dispersion concerne ici une collection de mesures de D_m obtenue à l'aide d'échantillons différents et ne doit pas être confondue avec la dispersion des tailles au sein d'un échantillon discutée plus haut.

excellente pour les derniers points, moins bonne pour $f_c = 0,5$. On peut compléter ce tracé en illustrant l'impact associé à l'incertitude sur la loi $D_m(f_c)$ retenue, directement liée à l'incertitude expérimentale $\Delta D_m = 1$ nm avancée par Mazaleyrat. La relation (8bis) montre que l'impact sur le calcul de T_{tr}^{co} est le même que celui d'une incertitude sur f_c vérifiant

$$\frac{\Delta f_c^{eq}}{f_c} = 3 \frac{\Delta D_m}{D_m} \quad (30)$$

En moyennant les 5 points représentés sur la figure 4, on obtient la valeur indicative $D_m = 12$ nm que l'on injecte dans (30). On en déduit l'incertitude équivalente $\Delta f_c^{eq}/f_c = 25\%$, que l'on reporte (barres horizontales) en quelques points de la courbe de la figure 3 calculée avec la loi fittée $D_m(f_c)$. La zone couverte ainsi illustre l'impact associé aux incertitudes de mesure de D_m .

On peut pour terminer sur les aspects expérimentaux évoquer les incertitudes concernant la détermination de la température de transition elle-même. La figure 7, tirée de [12], illustre 3 techniques expérimentales, basées sur la mesure de la température T_1 d'annulation du champ coercitif H_c , T_2 d'annulation de la polarisation rémanente J_R , T_3 d'apparition du pic d'Hopkinson sur la perméabilité initiale. On constate sur le cas de l'échantillon illustré par la figure 7 que T_2 est supérieur aux autres déterminations d'environ 25 K. En l'absence de protocole standardisé, on peut considérer que cet écart donne une idée de l'incertitude de caractérisation attachée à T_{tr} .

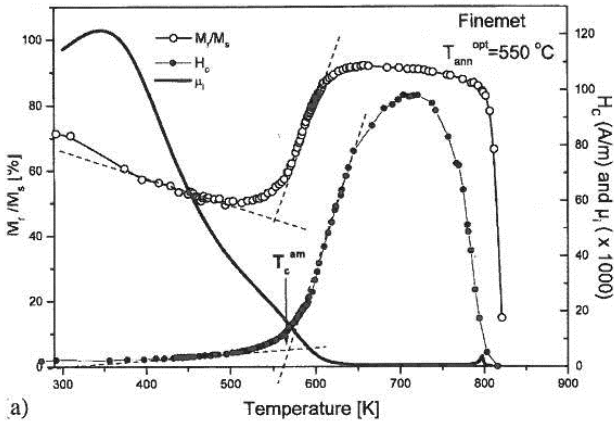


Fig. 7 : Illustration des différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser T_{tr} (extrait de [12])

Il reste enfin à indiquer un point potentiellement important concernant les mesures sur les échantillons faiblement cristallisés : ceux-ci présentent une structure cristallographique instable, et il est important de s'assurer que la cristallisation ne se poursuit pas pendant la caractérisation expérimentale de T_{tr} , comme indiqué dans [15]. Dans cette optique, les valeurs expérimentales obtenues aux faibles f_c doivent être considérées comme des bornes supérieures pour T_{tr} .

La correction que le Mco apporte au ML se traduit, vis-à-vis de T_{tr} , par l'introduction d'un simple facteur $S_{tr} = 2,86$ sur le membre de droite de la relation (8). La modélisation de la

courbe $J_S^{sf}(T)$ va maintenant révéler que le Mco influe de manière bien plus complexe sur les états d'équilibre.

5. MODELISATION DE LA COURBE THERMOMAGNETIQUE $J_S^{sf}(T)$

Pour établir la valeur de la polarisation réduite $J_S^{sf}(T)$ dans la gamme $T < T_{tr}$, on doit résoudre l'équation (11). Pour déterminer entièrement le paramètre ω_T défini par (10) intervenant dans (11), il reste à établir l'expression de χ_T , ou, de manière équivalente, l'évolution avec la température de la grandeur $H_{a\chi} = \langle H_{co} \rangle$ exprimée par (16).

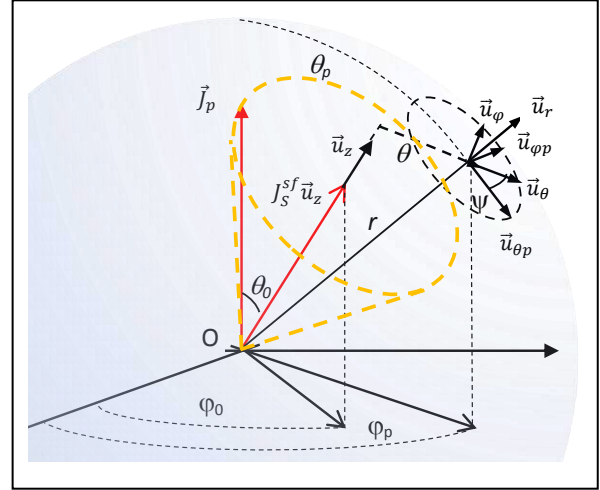


Fig. 8 : Représentation des différents repères et grandeurs déterminant le champ \vec{H}_{co} dans le domaine superferromagnétique. L'ellipse en noire matérialise simplement le plan d'appartenance des vecteurs $\vec{u}_{\theta p}$, $\vec{u}_{\phi p}$, \vec{u}_r , l'ellipse en jaune illustrant l'ensemble des positions instantanées visitées par \vec{J}_p pour une température donnée reliée à l'angle θ_0 , rendant ainsi compte, de manière simplifiée, des effets associés à l'agitation thermique.

Pour ce faire, et afin de rendre tractables les calculs analytiquement, on considère ici que la polarisation instantanée \vec{J}_p , de module J_S , ne visite pas toutes les directions de l'espace mais seulement un cône de demi angle d'ouverture θ_0 , comme illustré sur la figure 8. L'angle θ_0 est évidemment déterminé par la température et égal à $\pi/2$ (0) pour $T = T_{tr}$ (0 K). On adopte ainsi un schéma simplifié déjà pratiqué avec succès pour modéliser la variation thermique de l'anisotropie [8 p. 352, figure 10-14]. La polarisation réduite J_S^{sf} vérifie alors

$$J_S^{sf} = \cos \theta_0 \quad (31)$$

Compte-tenu de (31), \vec{h}_{co} a pour composantes dans le repère sphérique $(\vec{u}_r, \vec{u}_{\theta p}, \vec{u}_{\phi p})$ associé à \vec{J}_p :

$$\frac{h_{co}^r}{f_c} = \frac{2(\chi_T + 3) \cos \theta_p + 3 \cos \theta_0 \cos \theta}{(\chi_T + 3)(3 + 2\chi_T)} \quad (32)$$

$$\frac{h_{co}^{\theta p}}{f_c} = \frac{(\chi_T + 3) \sin \theta_p - 3(1 + \chi_T) \cos \theta_0 \sin \theta \cos \psi}{(\chi_T + 3)(3 + 2\chi_T)} \quad (33)$$

$$\frac{h_{co}^{\phi p}}{f_c} = -\frac{3(1 + \chi_T) \cos \theta_0 \sin \theta \sin \psi}{(\chi_T + 3)(3 + 2\chi_T)} \quad (34)$$

Les coordonnées angulaires sont précisées sur la figure 8.

On a par ailleurs $\cos \psi = \vec{u}_\varphi \vec{u}_{\varphi_p}$ et $\cos \theta = \vec{u}_z \vec{u}_r$, relations que l'on traduit par

$$\sin \theta \cos \psi = \cos \theta_0 \sin \theta_p - \cos \theta_p \sin \theta_0 \cos(\varphi_p - \varphi_0) \quad (35)$$

$$\cos \theta = \cos \theta_0 \cos \theta_p + \sin \theta_p \sin \theta_0 \cos(\varphi_p - \varphi_0) \quad (36)$$

En injectant (35) et (36) dans (32), (33), (34), on obtient des expressions où toutes les variables sont référencées par rapport à la direction de \vec{J}_p . L'amplitude du champ réduit vérifie alors

$$h_{co} = \frac{f_c}{(3 + \chi_T)(3 + 2\chi_T)} \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2} \quad (37)$$

Avec :

$$\alpha = 3 \cos \theta_0 (\cos \theta_0 \cos \theta_p + \sin \theta_p \sin \theta_0 \cos(\varphi_p - \varphi_0)) + 2(3 + \chi_T) \cos \theta_p \quad (38)$$

$$\beta = -3(\cos \theta_0 \sin \theta_p - \cos \theta_p \sin \theta_0 \cos(\varphi_p - \varphi_0)) \cos \theta_0 (1 + \chi_p) + (3 + \chi_T) \sin \theta_p \quad (39)$$

$$\gamma = 3(1 + \chi_T) \cos \theta_0 \sin \theta_0 \sin(\varphi_p - \varphi_0) \quad (40)$$

Reste à moyenner h_{co} sur la sphère de rayon $r = R_i$ figurée en transparence sur la figure 8. On doit donc évaluer l'expression

$$\langle h_{co} \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_{\theta_p=0}^{\pi} \int_{\varphi_p=0}^{2\pi} h_{co}(\theta_p, \varphi_p) \sin \theta_p d\varphi_p d\theta_p \quad (41)$$

Compte-tenu de la lourdeur des expressions, on se contente d'effectuer un développement de h_{co} au voisinage de T_{tr} . On peut donc considérer que l'angle θ_0 défini par la relation (31) est proche de $\pi/2$. On écrira alors $\theta_0 = \pi/2 - \varepsilon$, où encore

$$j_S^{sf} = \sin \varepsilon \quad (42)$$

On remplace θ_0 par ε dans (38), (39), (40) et on évalue (41) en se contentant du premier terme non nul en ε . On exprime $\langle h_{co} \rangle$ en remplaçant directement ε par son expression (42), soit:

$$\langle h_{co} \rangle = \frac{Af_c}{3 + 2\chi_T} \left(1 + \frac{2,39 + 2,07\chi_T + 1,31\chi_T^2}{(3 + \chi_T)^2} \text{asin}^2 j_S^{sf} \right) \quad (43)$$

On vérifie que pour χ_T infini, $\langle h_{co} \rangle$ est nul, résultat prévisible puisque le coefficient d'atténuation S_T exprimé par (7) est alors infini. On vérifie également que si j_S^{sf} est nul, $\langle h_{co} \rangle$ coïncide avec $\langle h_{co}^{tr} \rangle$ exprimé par (28).

On entreprend la résolution du problème en considérant une valeur de ω_T donnée. Comme le montre (10), les valeurs à considérer vérifient $\omega_T < 1/3$. En effet, T étant inférieur à T_{tr} , on a par évidence $J_S(T_{tr}) < J_S(T)$ et on intuite également que S_T sera inférieur à $S_{T_{tr}}$ car la polarisation de la coquille augmentant du fait de l'augmentation de \vec{H}_{co}^{ca} , sa susceptibilité χ_T doit diminuer et le coefficient d'atténuation $S_{T_{tr}}$ aussi.

ω_T donné, on obtient x avec (11) puis j_S^{sf} avec (1). Il reste à déterminer la température T associée au paramètre ω_T pour accéder à J_S via (3) et donc à J_S^{sf} à partir de j_S^{sf} .

Pour cela nous invoquons la relation d'équilibre de la coquille (21) dans laquelle on remplace h_{ax} par $\langle h_{co} \rangle$ exprimé par (43). (21) s'écrit alors

$$\mathcal{L}[x_\chi] = \frac{\chi_T A}{3 + 2\chi_T} \left(1 + \frac{2,39 + 2,07\chi_T + 1,31\chi_T^2}{(3 + \chi_T)^2} \text{asin}^2 j_S^{sf} \right) \quad (44)$$

En remplaçant dans (44) χ_T par son expression (23), on obtient une équation (45) en x_χ que l'on n'explicitera pas vu sa lourdeur. La valeur de x_χ qui solutionne cette équation est alors reportée dans (23), donnant accès à la valeur de χ_T . On reformule enfin (10) à l'aide de (3) et (7) selon

$$\omega_T = \frac{1}{27 S_{T_{tr}}} \frac{(3 + \chi_T)(3 + 2\chi_T)}{1 + \chi_T} \frac{(T_c - T_{tr})^{0.72}}{(T_c - T)^{0.72}} \frac{T}{T_{tr}} \quad (10bis)$$

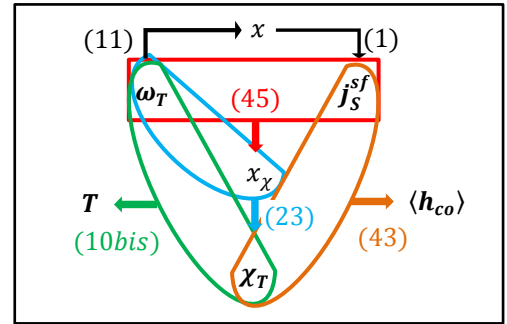


Fig. 9 : Organigramme de résolution de l'état d'équilibre du système à l'état superferromagnétique

En reportant dans (10bis) la valeur de χ_T que l'on vient d'établir et celles de $S_{T_{tr}}$ et T_{tr} établies au § 333, on obtient une équation en T dont tous les termes sont déterminés. La résolution de (10bis) permet de reboucler sur $J_S^{sf}(T)$ comme indiqué plus haut. Le couple de valeurs (T, J_S^{sf}) est alors entièrement déterminé, de même que la susceptibilité χ_T et le champ de polarisation de la coquille $\langle h_{co} \rangle$ dont il est intéressant de suivre l'évolution avec T . La figure 9 synthétise l'organigramme de résolution que l'on vient d'expliciter.

6. CONFRONTATION DE LA MODELISATION DE LA COURBE $J_S^{sf}(T)$ AVEC L'EXPERIENCE ET DISCUSSION

Contrairement à la pratique en usage concernant la détermination expérimentale de la polarisation spontanée ferromagnétique, on ne peut pas appliquer de champ de saturation pour déterminer J_S^{sf} car celui-ci impacterait la valeur apparente de J_S^{sf} , à cause la faiblesse du champ moléculaire équivalent aux interactions dipolaires. On utilise donc la polarisation rémanente J_R comme indicateur. On note cependant que, au contraire de ce qui se passe à l'état ferromagnétique, la structuration en domaines n'est pas motivée par les champs démagnétisants intrinsèques qui apparaissent quand, au retour de la saturation, l'aimantation dans les cristallites s'aligne sur les directions faciles déterminées par l'orientation cristalline, mais résulte plutôt d'effets de forme macroscopiques, si aucune autre source d'anisotropie n'existe.

Dans le cas concret où un échantillon torique est sollicité dans la direction orthoradiale, on peut espérer que la structuration en domaines à la rémanence impactera peu la valeur de la polarisation mesurée. J_R ne constitue néanmoins en toute rigueur qu'une estimation par défaut de J_S^{sf} . On compare sur la figure 10 les courbes expérimentales de polarisation rémanentes $J_R(T)$ tirées de [4] et [12, Fig.1(a) reproduite ici sous le n° 7] aux courbes calculées avec les paramètres de l'échantillon $Fe_{81}Si_{19}$ déjà évoqué dans l'étude de T_{tr} .

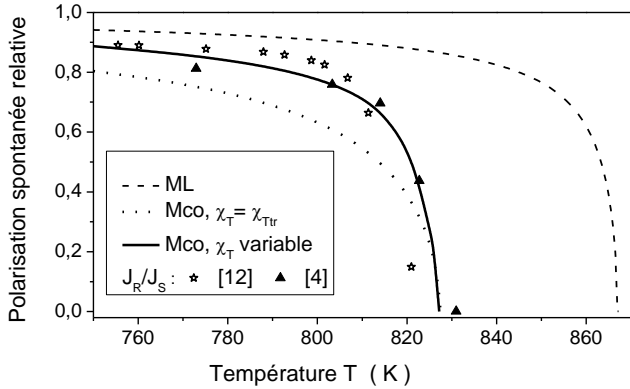


Fig. 10 : Comparaison entre les courbes calculées de la polarisation spontanée réduite $j_S^{sf}(T)$ avec les courbes expérimentales de polarisation rémanente réduite $j_R(T)$ tirées de [4] et [12]. Les données structurales utilisées pour les courbes calculées sont reprises de [4]

La figure 10 rassemble les courbes de polarisation spontanée relative calculées avec différentes approches. On constate sans surprise la faillite du ML (courbe en larges pointillés). On a également reporté en pointillés courts la courbe calculée sur la base de la température T_{tr} déterminée avec le Mco mais en supposant invariante la susceptibilité de la coquille. En d'autres termes, on a donc imposé $\chi_T = \chi_{Tr}$. Il en résulte un coefficient d'écrantage S_T lui aussi invariant et égal à S_{Tr} . Le coefficient de champ moléculaire équivalent aux interactions dipolaires décrit par cette version dégradée du Mco s'écrit ainsi $\lambda = f_c / (3 S_T)$. On observe alors que la polarisation spontanée réduite obéit au comportement en $\sqrt{T_{tr} - T}$ associé à un coefficient de champ moléculaire invariant, comme dans le modèle du champ moléculaire ferromagnétique.

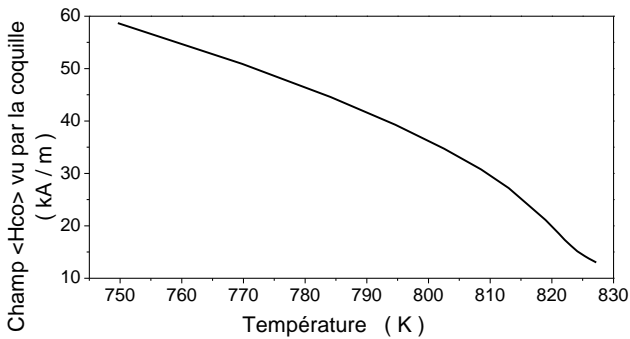


Fig. 11 : Evolution du champ de polarisation de la coquille $\langle h_{co} \rangle$ avec la température. Les données structurales utilisées pour les courbes calculées sont reprises de [4]

Le comportement expérimental manifeste un caractère bien plus abrupt, et il faut mettre en œuvre le Mco en respectant l'intégralité de la démarche décrite au § 5 pour en rendre compte (courbe continue). La figure 11 montre clairement l'augmentation du champ de polarisation $\langle h_{co} \rangle$ de la coquille à mesure que T décroît, avec pour conséquence une diminution de la susceptibilité de la coquille et du coefficient d'écrantage S_T , comme l'indique la figure 12. Le champ moléculaire augmente donc du fait de J_S^{sf} , mais également du fait de l'augmentation du coefficient $\lambda = f_c / (3 S_T)$. Ce dernier effet explique la raideur de la courbe j_S^{sf} au voisinage de T_{tr} .

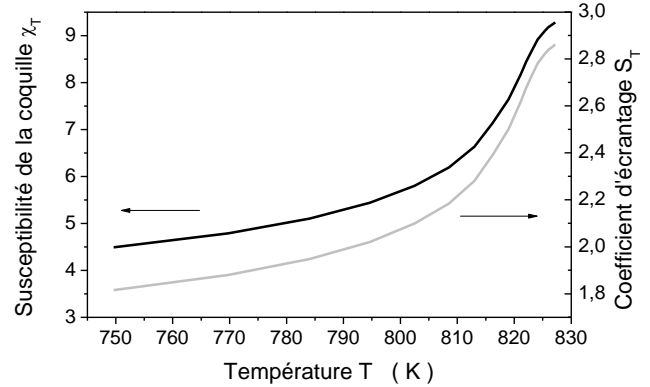


Fig. 12 : Evolution de la susceptibilité χ_T de la coquille et du coefficient d'écrantage S_T avec la température. Les données structurales utilisées pour les courbes calculées sont reprises de [4]

7. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La relecture des interactions dipolaires que l'on propose pour rendre compte du comportement magnéto-thermique d'un alliage nanocristallin en régime superferromagnétique est basée sur l'idée qu'on ne peut rendre compte des interactions entre une nanoparticule et son proche voisinage en considérant celui-ci à l'image du milieu moyen. Nous ne faisons que mettre en pratique, dans un contexte différent, un constat déjà formulé par Onsager en 1936 [3] ! Le traitement différencié que l'on réserve au proche voisinage est alors justifié par la nécessité de respecter le caractère instantané des états d'équilibre. On note que c'est également la nécessité de traiter de manière spécifique les interactions avec le proche voisinage qui, dans l'étude du ferromagnétisme, conduit à la notion de fluctuation de champ moléculaire, permettant de rendre compte de températures de Curie inférieures aux prédictions associés au modèle du champ moléculaire. Il s'agit dans ce contexte de respecter le fait que les interactions ferromagnétiques concernent des atomes proches voisins uniquement, réalité malmenée par le modèle du champ moléculaire. Le traitement spécifique des interactions locales est également mis en avant pour rendre compte des températures de transition ordre-désordre dans les alliages binaires de manière plus précise que dans l'approche moyenne de Bragg-Williams, comme l'a établi Bethe dans son approche pionnière du problème [16]. La figure 13, à rapprocher de la figure 10, illustre les caractéristiques partagées par ces diverses situations, à savoir une température de transition ordre-désordre T_{tr} qui diminue quand on traite spécifiquement les interactions locales, ainsi qu'un front au voisinage de T_{tr} bien plus raide que ne le prédit l'approche moyenne.

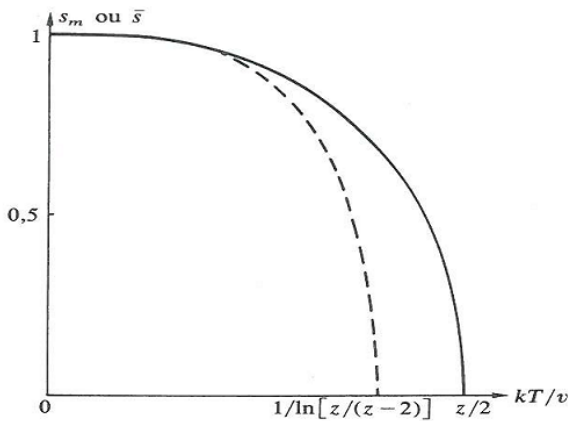


Fig. 13 : Variation du paramètre d'ordre avec la température T dans l'approximation de Bragg-Williams (trait plein) et dans celle de Bethe-Peierls (pointillés). $Z=6$ désigne le nombre de proches voisins et v le paramètre d'interaction entre proches voisins qui rend compte de la tendance à la mise en ordre (extrait de [17, p. 487])

Le traitement du problème que l'on propose est exploratoire et n'est pas le seul envisageable. Il est clair que les résultats ne doivent pas être pris au pied de la lettre. La courbe de polarisation spontanée présentée sur la figure 10 gagnerait bien sûr en précision en développant (43) aux ordres supérieurs en ε , avec à la clef un caractère encore plus abrupt de la courbe au voisinage de T_{tr} . On doit signaler aussi le caractère quelque peu arbitraire dont témoigne le choix de la distance caractéristique $r_c = R_i$ discuté au § 333. Nous développons actuellement une variante du modèle qui respecte davantage le caractère particulière de la coquille et corrige cet arbitraire.

Nous avons choisi de mettre en œuvre le modèle semi-phénoménologique de la coquille avec comme fil conducteur l'approche d'Onsager [3]. On limite ainsi le volume des développements analytiques, ce qui permet d'insister sur les points de compréhension que nous pensons importants. Celui-ci ne constitue pas un aboutissement, mais plutôt un point de départ, qu'il est maintenant nécessaire de confronter aux approches alternatives issues de secteurs disciplinaires (diélectriques, ferrofluides...) où les problèmes dont nous avons débattu sont bien enracinés. On peut comme autre approche analytique citer le "mean-spherical model" (MSM) [18], mis à contribution avec succès dans [9]. Il reste que la lourdeur du travail théorique [18] qui accompagne son accouchement ne permet pas d'en saisir l'essence facilement.

Il est bien sûr tentant d'étudier l'intérêt éventuel du M_{co} dans le contexte superparamagnétique, et aussi vis-à-vis de la description du cycle d'hystérésis superferromagnétique. On note à ce propos que nous n'avons pas besoin de recourir à l'effet mémoire invoqué dans [19]-[20]-[15] pour rendre compte des propriétés de T_{tr} ou $J_S^{sf}(T)$, ce qui est somme toute logique dans la mesure où ces grandeurs caractérisent un matériau vierge de toute histoire.

Enfin, il nous paraît intéressant d'ouvrir le champ d'application du M_{co} à des systèmes particuliers autres que les nanocristallins doux discutés ici.

8. REMERCIEMENTS

Nous remercions l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie pour son soutien (convention CIFRE 2012/1194)

9. REFERENCES

- [1] G. HERZER « Soft magnetic nanocrystalline materials », *Script. Met. Mater.*, vol. 33, 1995, pp. 1741-1756.
- [2] T. KULIK, A. HERNANDO, « Magnetic properties of two-phase nanocrystalline alloy determined by anisotropy and exchange interactions through amorphous matrix », *J. Mag. Magn. Mat.*, vol. 138, 1994, pp. 270-280.
- [3] L. ONSAGER, « Electric Moments of Molecules in Liquids », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 58, 1936, pp. 1486-1493.
- [4] G. HERZER, « Nanocrystalline soft magnetic alloys », *Handbook of Magnetic Materials*, vol.10, Buschow, 1997, pp. 415-463
- [5] A. SLAWSKA-WANIEWSKA, M. GUTOWSKI, H. K. LACHOWICZ, « Superparamagnetism in a nanocrystalline Fe-based metallic glass », *Phys. Rev. B*, vol. 46, 1992, pp. 14594-14597.
- [6] J. SIVARDIERE, « La symétrie en mathématiques », Physique et Chimie, PUG 1995
- [7] J. C. MAXWELL, « Traité d'Electricité et de Magnétisme », II, Jacques Gabay, 1989, p. 66.
- [8] A. HERPIN, « Théorie du magnétisme », PUF, 1968
- [9] M.I. SHLIOMIS, A.F. PSHENICHNIKOV, K.I. MOROZOV, and I.Y. SHURUBOR, « Magnetic Properties of Ferrocloids, » *J. Mag. Magn. Mat.*, vol. 85, 1990, pp. 40 – 46.
- [10] O. GEOFFROY, H. CHAZAL, Y. YAO, T. WAECKERLE, J. ROUDET, « Modelization of superferromagnetism in soft nanocrystalline materials based on an accurate description of magnetostatic interactions », présenté à SMM21 2013, accepté pour publication dans *IEEE Trans on Mag*
- [11] F. MAZALEYRAT, L. K. VARGA, « Thermo-Magnetic Transitions in Two-Phase Nanostructured Materials », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 37, 2001, pp. 2232-2235.
- [12] L. K. VARGA, F. MAZALEYRAT, G. KOVACS, A. KATAY, « The role of the residual amorphous matrix in determining the temperature dependence of soft magnetic properties of nc alloys », *J. Mag. Magn. Mat.*, vol. 226-230, 2001, pp. 1550 – 1552.
- [13] F. MAZALEYRAT, Z. GERCSI, I. K. VARGA, « Induced Anisotropy and Magnetic Properties at Elevated Temperatures of Co-Substituted Finemet Alloys », *Properties and Applications of Nanocrystalline Alloys from Amorphous Precursors*, Nato Science Series II vol. 184, Kluwer Academic Publishers, 2005, pp. 13
- [14] A. SLAWSKA-WANIEWSKA, M. GUTOWSKI, E. DYNOWSKA, AND H.K. LACHOWICZ, « Microstructure and Magnetic properties of nanocrystalline Fe-Cr-based metallic glasses », *Nanophase Materials*, G.C. Hadjipanayis and R.W. Siegel eds, Kluwer, 1994, pp. 721-728
- [15] V. FRANCO, C.F. CONDE, and A. CONDE, « Relationship between coercivity and magnetic moment of superparamagnetic particles with dipolar interaction », *Phys Rev B* 72, 2005, pp. 174424-1/174424-10
- [16] H. A. BETHE, « Statistical Theory of Superlattices », *Proc. R. Soc. Lond. A* 150, 1935, pp. 552-575
- [17] B. DIU, C. GUTHMANN, D. LEDERER, et B. ROULET, « Physique Statistique », Hermann, 1989
- [18] M. S. WERTHEIM, « Exact Solution of the Mean Spherical Model for Fluids of Hard Spheres with Permanent Electric Dipole Moments », *J. Chem. Phys.* 55, 1971, pp. 4291-4298
- [19] P. Allia, M. COISSON, M. KNOBEL, P. TIBERTO and F. VINAI, « Magnetic hysteresis based on dipolar interactions in granular magnetic systems », *Phys. Rev. B* 60, 1999, pp. 12207-12218
- [20] P. ALLIA, M. COISSON, P. TIBERTO, F. VINAI, M. KNOBEL, M.A. NOVAK and W.C. NUNES, « Granular Cu-Co alloys as interacting superparamagnets », *Phys. Rev. B* 64, 2001, pp. 144420-1/144420-12