

grandeurs qui définissent les dimensions d'un domaine sont l'énergie d'anisotropie et l'énergie d'échange; nous pensons que ces deux énergies sont du même ordre de grandeur dans les substances ferromagnétiques et dans les substances antiferromagnétiques; par suite, nous pensons que les dimensions des domaines sont comparables et que les grains fins antiferromagnétiques considérés sont monodomaines. En seconde approximation, il est possible que l'énergie magnétostatique et les contraintes aient une particulière influence sur les dimensions des domaines antiferromagnétiques. A notre connaissance, nous ne savons pas qu'une théorie des domaines antiferromagnétiques ait été publiée.

JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN

VOL. 17, SUPPLEMENT B-I, 1962

PROCEEDINGS OF INTERNATIONAL CONFERENCE ON MAGNETISM AND CRYSTALLOGRAPHY, 1961, VOL. I

Propriétés Magnétiques des Substances Antiferromagnétiques en Grains Fins

J. COHEN, K. M. CREER, R. PAUTHENET ET K. SRIVASTAVA

*Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du
Métal, Grenoble, France*

We have studied the magnetic properties of the fine grains of antiferromagnetic oxides, NiO, Cr₂O₃ and α -Fe₂O₃, in diameter between 20 and 400 Å. The magnetic susceptibility becomes larger as the diameter of the grains becomes smaller. Grains of diameter greater than 80 Å can acquire a thermo-remanent magnetization.

En 1956, J.T. Richardson et W.O. Milligan⁽¹⁾ ont étudié les propriétés magnétiques de divers échantillons de NiO en grains fins, dont les diamètres respectifs étaient compris entre 80 et 600 Å. Plus récemment, l'un de nous (K. M. Creer)⁽²⁾ a mesuré la susceptibilité magnétique de roches naturelles dont le constituant principal était de l'hématite α -Fe₂O₃, en grains fins de l'ordre de 20 Å. Ces premières expériences ont révélé un comportement magnétique bien différent de celui observé sur ces mêmes substances à l'état massif. A une température donnée, la susceptibilité de NiO croît lorsque les dimensions du grain décroissent⁽¹⁾; la courbe de variation thermique de l'aimantation, mesurée à champ constant, passe par un maximum lorsque la température décroît⁽¹⁾; pour des grains d'hématite naturelle de 20 Å de diamètre, à aimantation rémanente instable, la variation de la susceptibilité magnétique avec la température suit une loi de Curie⁽²⁾. Afin de rassembler le maximum de renseignements sur le sujet, nous avons entrepris l'étude systématique, en

fonction du champ et de la température, des propriétés magnétiques de quelques oxydes antiferromagnétiques NiO, Cr₂O₃ et α -Fe₂O₃ en grains fins.

Préparation des échantillons

L'oxyde NiO a été préparé en grains fins par calcination modérée sous vide des carbonates ou des oxalates correspondants; les grains ultra-fins de 20 Å de diamètre ont été obtenus par calcination à 150°C; les grains très fins de 400 Å ont été formés à 320°C; les échantillons de Cr₂O₃ et α -Fe₂O₃ ont été préparés soit à partir des carbonates correspondants, soit par calcination des hydroxydes respectifs Cr(OH)₃ et α -FeOOH. La pureté des produits obtenus a été contrôlée aux rayons X; s'il est possible de faire des clichés de diffraction sur les échantillons de grains très fins, il n'en est pas de même pour les échantillons de grains ultra-fins; dans ce cas, nous avons calciné l'échantillon à plus haute température, en contrôlant qu'il n'y avait pas variation de poids; nous avons ensuite fait un cliché de

rayons X sur le produit obtenu.

Détermination de la grosseur moyenne des grains

La grosseur moyenne des grains a été déduite de la mesure au microphotomètre de la largeur de certaines raies fortes, correspondant aux réflexions des plans 110 et 300, des clichés obtenus par diffraction des électrons pour les grains de 20 Å et par diffraction des rayons X pour les grains plus gros.

Propriétés magnétiques

Mesure des aimantations

Les mesures des aimantations ont été faites au moyen d'un appareil d'extraction axiale, dans des champs variables jusqu'à 20 ou 25000 Oe et à des températures comprises entre 20.4°K et l'ambiante.

Nous exposons plus en détail les résultats relatifs à NiO. Dans une première série d'expériences, les échantillons ont été refroidis à 4.2 ou 20.4°K hors du champ magnétique; les mesures d'aimantation ont été faites par températures croissantes. Pour les grains NiO 20 Å, à des températures supérieures à 45°K, l'aimantation σ est proportionnelle au champ H ; à des températures inférieures, la courbe (σ, H) accuse un début de saturation (Fig. 1a); on ne décèle pas d'aimantation rémanente isotherme appréciable. Pour NiO 400 Å (Fig. 1b), la variation (σ, H) est linéaire à toute température; à 20.4°K, pour un même champ, les aimantations sont environ 15 fois plus faibles que celles observées sur NiO 20 Å. Les mêmes mesures faites sur NiO 50 Å et NiO 80 Å donnent des résultats intermédiaires entre

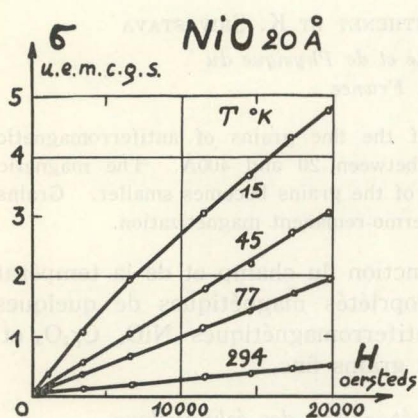


Fig. 1a.

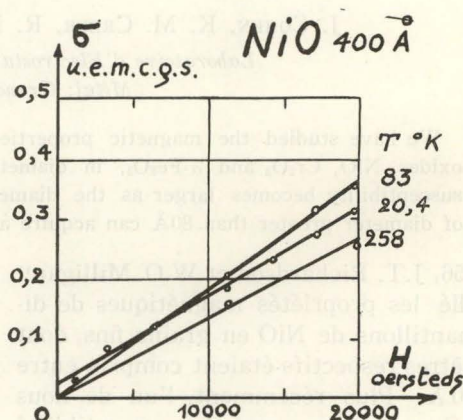


Fig. 1b.

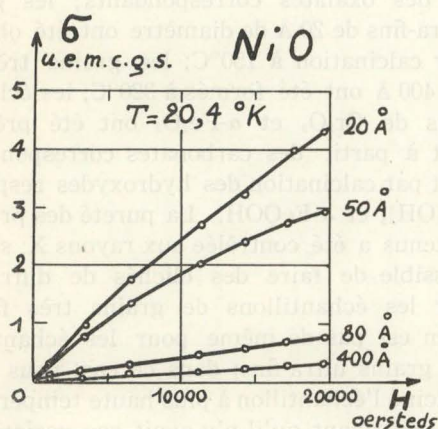


Fig. 2a.

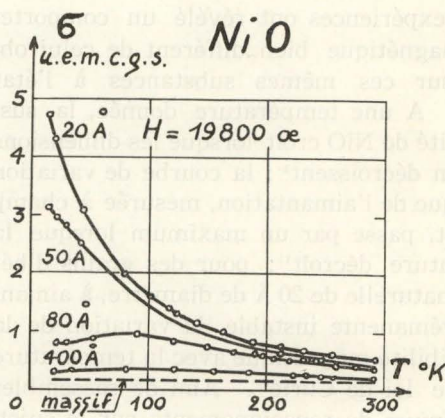


Fig. 2b.

ceux observés ci-dessus. Les variations (σ, H) à 20.4°K pour ces quatre échantillons (Fig. 2a) montrent que les aimantations sont toujours supérieures à celles de NiO massif; elles croissent régulièrement lorsque le diamètre du grain diminue. Les variations (σ, T) à champ constant et égal à 19800 Oe (Fig. 2b), décroissent rapidement lorsque la température augmente pour les grains ultra-fins alors qu'elles passent par un maximum peu accusé pour les grains très fins de 80 et 400 Å. Les Fig. 3 et 4 montrent que les propriétés magnétiques d'échantillons de Cr_2O_3 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en grains ultra-fins et très fins sont semblables à celles observées sur NiO.

Etude de l'aimantation thermorémanente

Après avoir refroidi chacun de ces échantillons depuis l'ambiante jusqu'à 20.4°K dans

un champ de 19 800 Oe, nous avons repris à 20.4°K le tracé de la variation (σ, H). Si nous considérons par exemple NiO 400 Å (Fig. 5), nous constatons que le cycle d'hystérésis a subi une translation suivant l'axe des aimantations. Ce résultat est caractéristique de la présence d'une aimantation thermorémanente résultant du blocage d'une fraction des moments magnétiques dans le sens du champ au cours du refroidissement. Ce même résultat se retrouve sur NiO 80 Å; par contre l'aimantation thermorémanente est très faible et difficilement mesurable sur NiO 50 Å et NiO 20 Å. Nous avons déterminé (Fig. 6a), la variation de l'aimantation thermorémanente, σ_{ATR} , en fonction du champ appliqué au cours du refroidissement; la courbe (σ_{ATR}, H) est concave vers l'axe des champs. Après avoir induit une aimantation thermorémanente

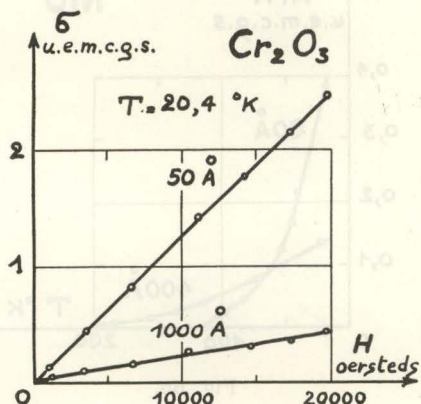


Fig. 3a.

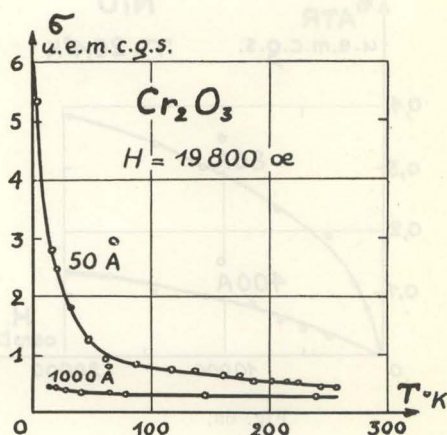


Fig. 3b.

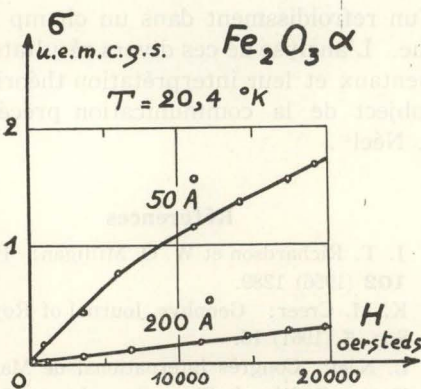


Fig. 4a

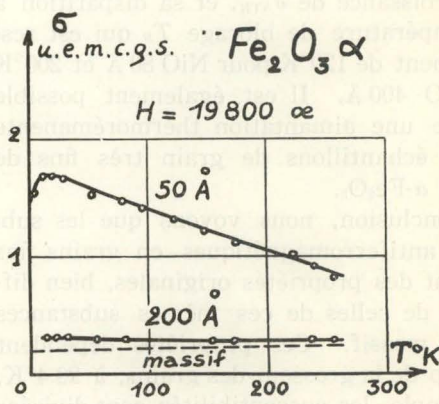


Fig. 4b.

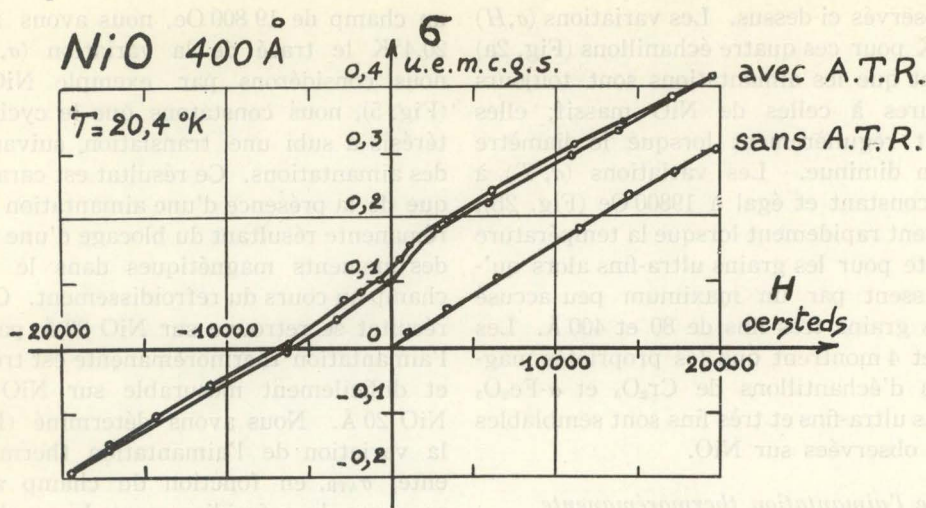


Fig. 5.

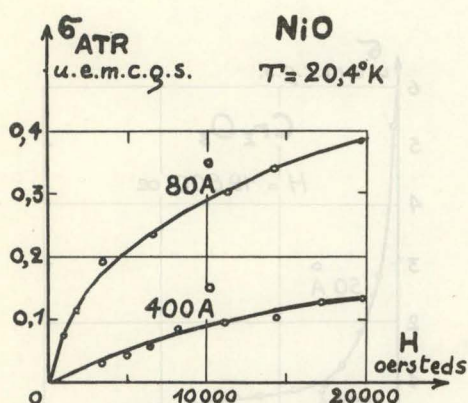


Fig. 6a.

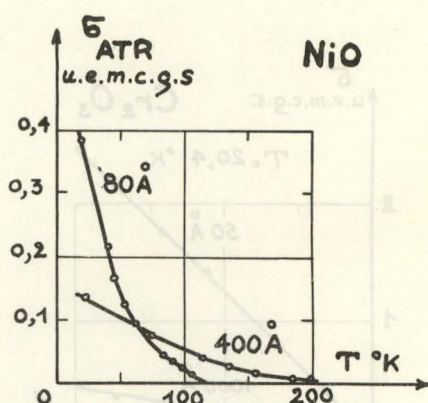


Fig. 6b.

à 20.4°K, avec un champ de 19 800 Oe, si nous faisons croître la température, nous observons une décroissance de σ_{ATR} , et sa disparition à une température de blocage T_B qui est respectivement de 120°K pour NiO 80 Å et 200°K pour NiO 400 Å. Il est également possible d'induire une aimantation thermorémanente sur des échantillons de grain très fins de Cr_2O_3 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

En conclusion, nous voyons que les substances antiferromagnétiques en grains fins possèdent des propriétés originales, bien différentes de celles de ces mêmes substances à l'état massif. Ces propriétés dépendent beaucoup de la grosseur des grains; à 20.4°K, par exemple, les susceptibilités sont divisées par un facteur de l'ordre de 20 lorsque le

diamètre du grain passe de 20 à 400 Å; les grains très fins, supérieurs à 50 Å, acquièrent une aimantation thermorémanente au cours d'un refroidissement dans un champ magnétique. L'analyse de ces divers résultats expérimentaux et leur interprétation théorique, fait l'objet de la communication précédente de L. Néel³⁾.

Références

- 1 J. T. Richardson et W. O. Milligan: Phys. Rev. **102** (1956) 1289.
- 2 K. M. Creer: Geophys. Journal of Royal Astro. Soc. **5** (1961) 16.
- 3 L. Néel: Congrès International de Magnétisme, Kyoto, (1961). J. Phys. Soc. Japan **17**, Suppl. B-I (1962) 676.

DISCUSSION

E. THELLIER: When you cool your samples from room temperature to low one (20.4°K) in a strong magnetic field (19800 Oe) you get a remanent magnetization and, of course, you call it thermoremanent. Are you sure that a cooling in no field followed by action of the strong field at the low temperature (isothermal action) would not give the same remanence? That is to say in such high fields is there a difference between TRM (thermo-remnant magnetization) and IRM (isothermal remanent magnetization)?

R. PAUTHENET: Nous avons répété plusieurs fois l'expérience suivante: L'échantillon a été refroidi depuis la température ambiante jusqu'à 20.4°K hors de la présence d'un champ magnétique; ensuite un champ magnétique de 20000 Oe a été appliqué à 20.4°K et aucune aimantation rémanente isotherme n'a été décelée. Si l'échantillon est refroidi dans un champ magnétique, on mesure l'aimantation thermorémanente; les mesures peuvent être reproduites. Par suite, il y a différence entre l'aimantation thermorémanente à bases températures et l'aimantation rémanente isotherme.

K. KOBAYASHI: I think you can estimate the particle size by analysing the temperature dependence curves of TRM. Have you done it already? And is the result consistent with your other results on the particle size?

R. PAUTHENET: Il est effectivement possible d'évaluer la dimension des grains fins à partir de la valeur de l'aimantation thermorémanente induite, en utilisant la théorie proposée pour l'expression de l'aimantation thermorémanente en fonction du champ appliqué. Les calculs pour NiO (80 Å) sont en bon accord.

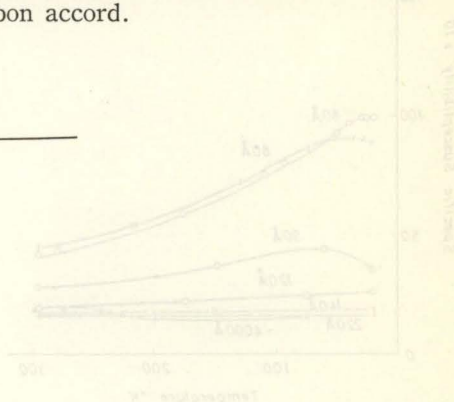


Fig. 1. Specific susceptibility vs. temperature for finely divided hematite. The two samples were divided into 10 and 30 μm grains, respectively, and the grains were made by different methods and the grains are of different sizes.

DISCUSSION

K. Kobayashi: Could you develop the size of the fine particles of hematite by keeping them in a temperature lower than about 300°C? The problem is important in my research of chemical remanent magnetization. I have made many trials to obtain such situation, but without success.

R. Pauthenet: Very fine particles of a FeO and a Fe₂O₃ have been prepared by heating the carbonate at about 100°C. The grains so obtained have mean size of about 30-50 Å. A FeO of about 100 Å grain size has been prepared by pyrolysis of FeC at 100°C, the solid being separated and washed by ultracentrifuging. Small grains of a Fe₂O₃ have been prepared by dehydrating finely divided a FeO prepared from the carbonate by heating at 150°C or higher according to grain size desired.