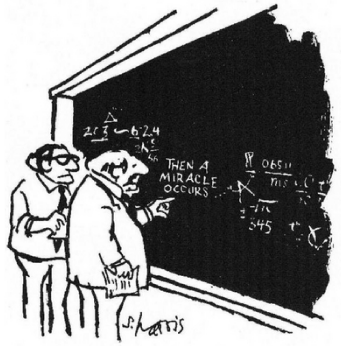
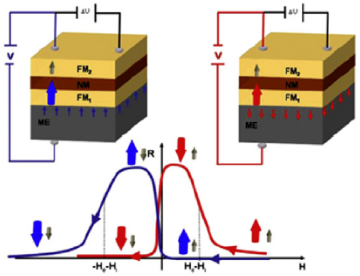
# Multiferroïques
# un rêve pour tous ?

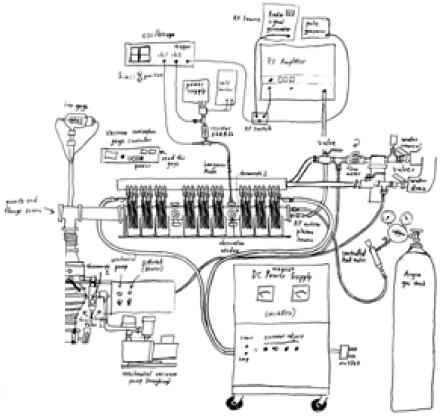

Matériaux et Phénomènes Quantiques UMR 7162

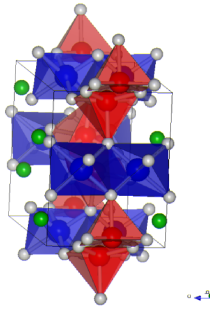
**Maximilien Cazayous**

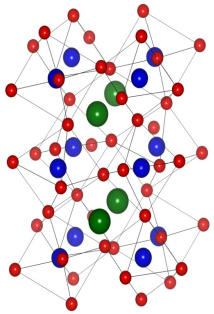


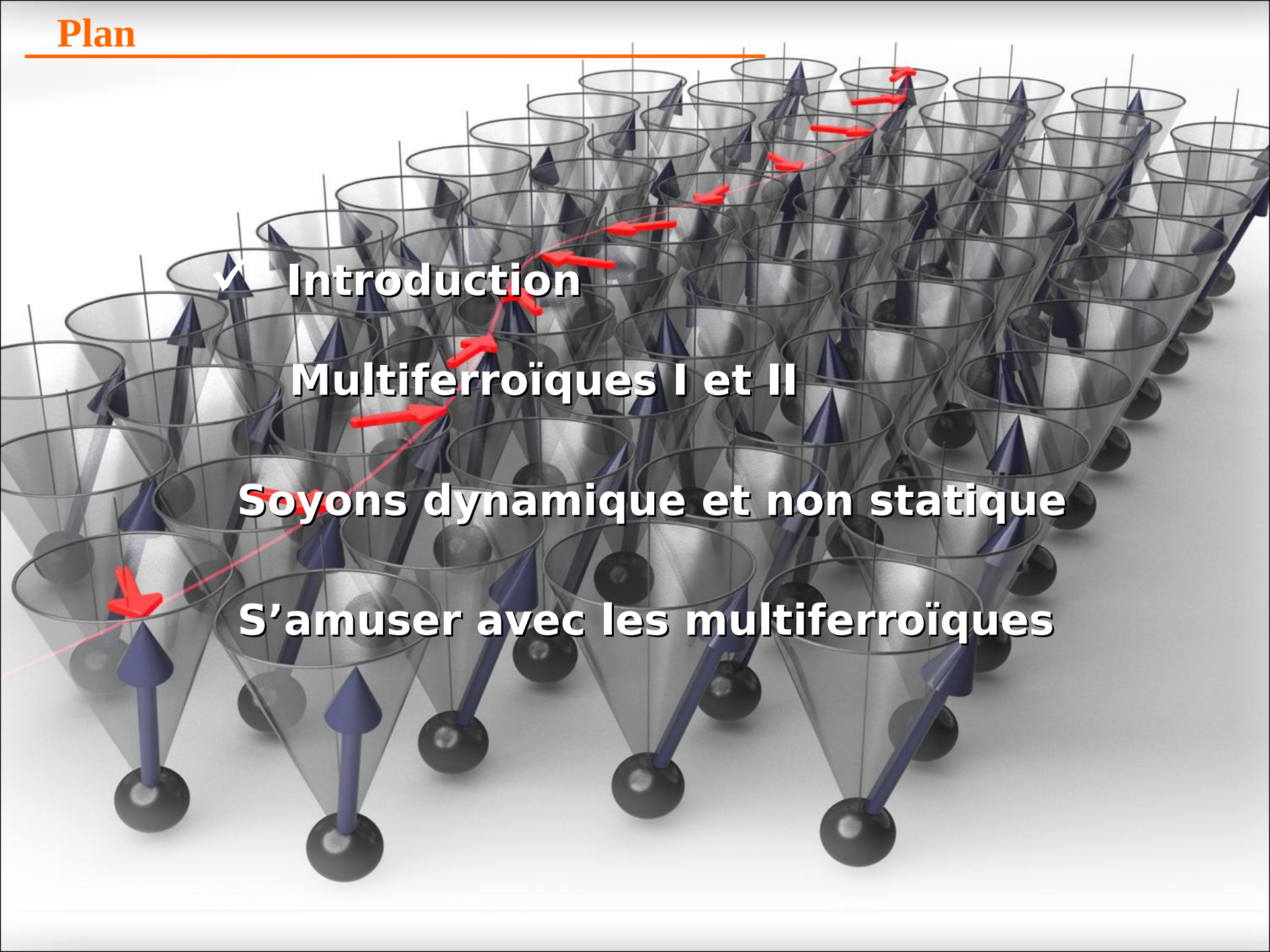
Future Computer







# Plan



✓ Introduction

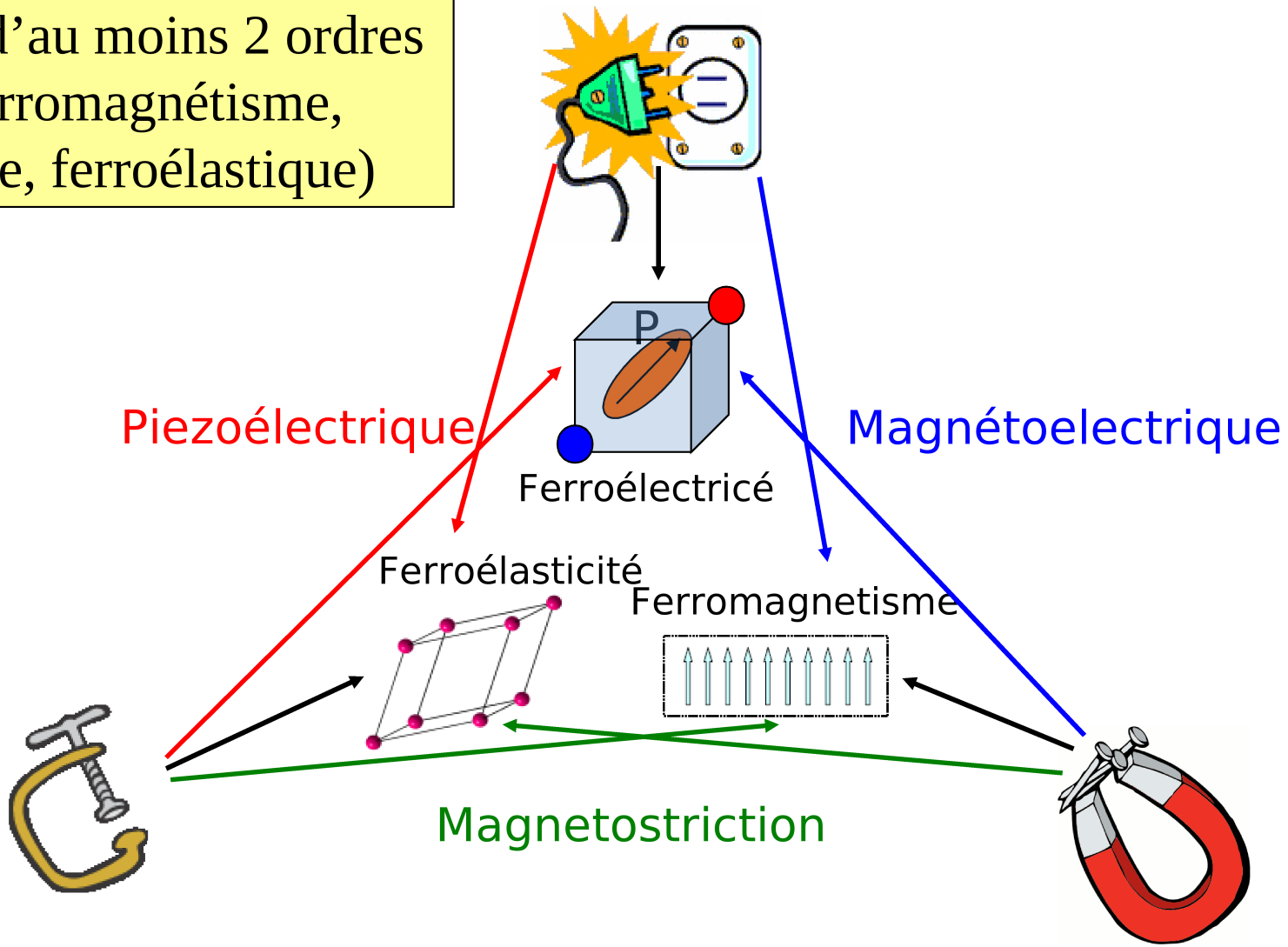
Multiferroïques I et II

Soyons dynamique et non statique

S’amuser avec les multiferroïques

# Matériaux Multiferroïques

Coexistence d'au moins 2 ordres ferroïques (ferromagnétisme, ferroélectrique, ferroélastique)




*Schmid, Ferroelectrics* 162, *317 (1994).*

# Les premières idées

**1894** P. Curie débat des corrélations entre les propriétés magnétiques et électriques dans les cristaux de faible symétrie.

*«la symétrie est la clef de ces corrélations»*

**1926** P. Debye *«magneto-elektrischer Richteffekt »*

**1959** I. E. Dzyaloshinskii prédit l'effet magnétoélectrique dans $Cr_2O_3$ *Sov. Phys.-JETP 10, 628 (1959)*

**Contrôle électrique du magnétisme** | **Contrôle magnétique de l'électricité**

$$\mathbf{M\alpha = G\beta\alpha E\beta} \Leftrightarrow \mathbf{P\alpha = G\beta\alpha B\beta}$$

**1960** D. N. Astrov Première observation dans $Cr_2O_3$

*Sov. Phys.-JETP 11, 708*

# Les premières idées

## Problème

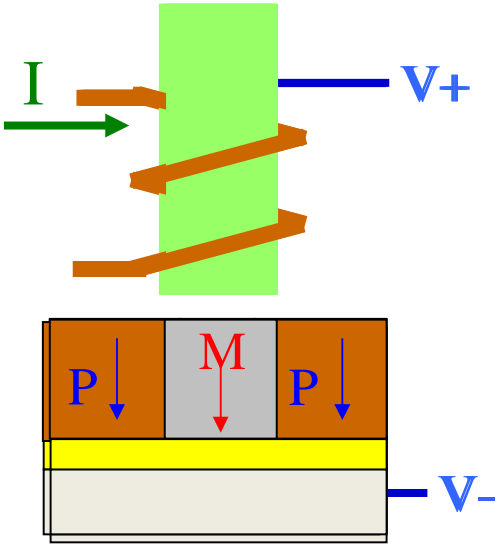
Technologie de l'information (disque dur, MRAM, spintronic…)

Extension spatiale du champ magnétique limite la miniaturisation des dispositifs

Pertes énergétiques colossales

## Solution

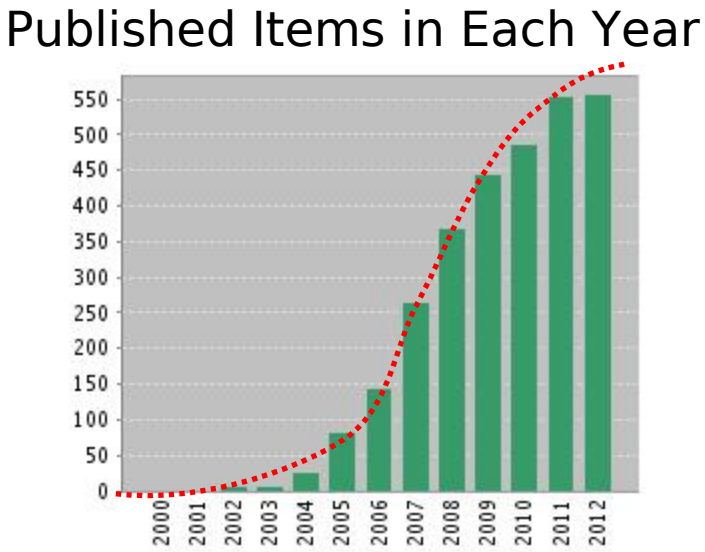
Trouver des matériaux présentant un couplage magnétoélectrique fort

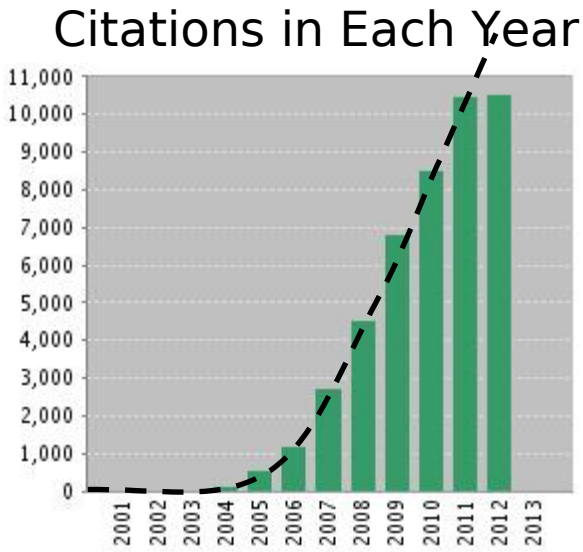



*A. P. Pyatokov et A. K. Zvezdin Physics Uspekhi 55 557 (2012)*

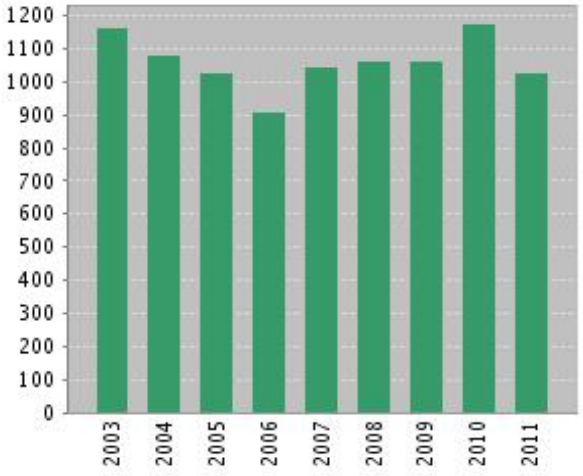
# Evolution bibliographique de la thématique

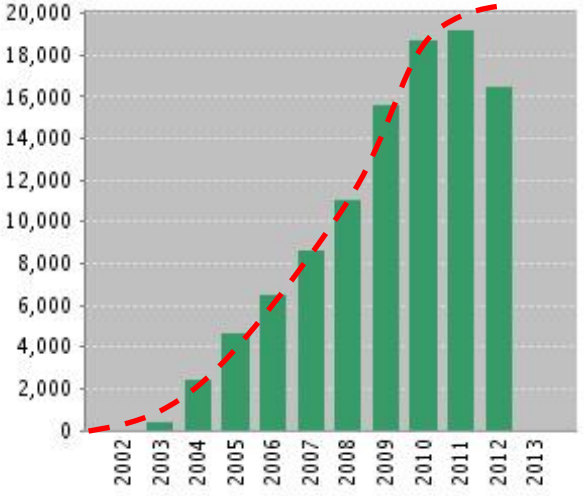
Mots clef: multiferroïques



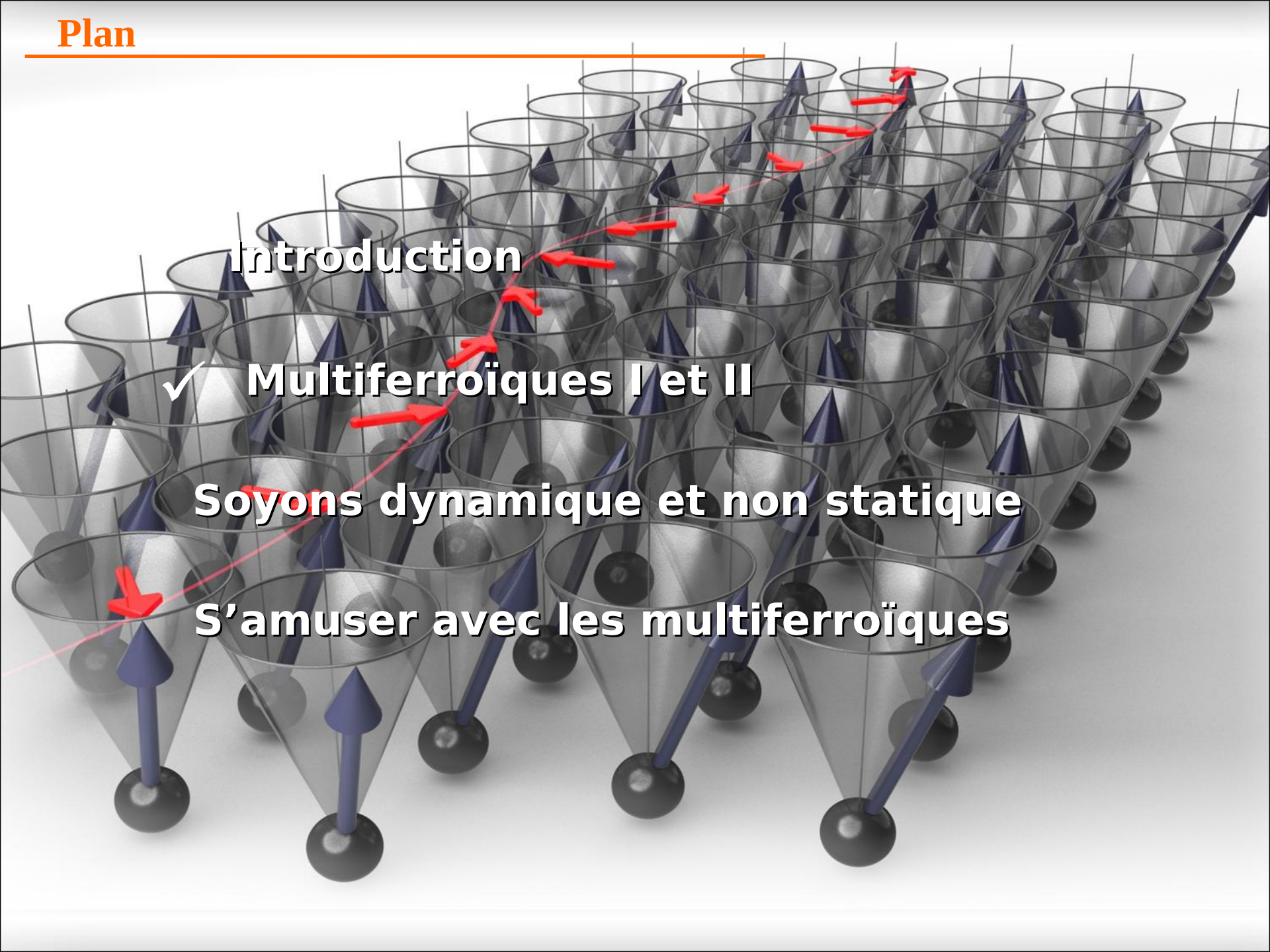




Mots clef: supraconducteurs



# Plan



Introduction

✓ Multiferroïques I et II

Soyons dynamique et non statique

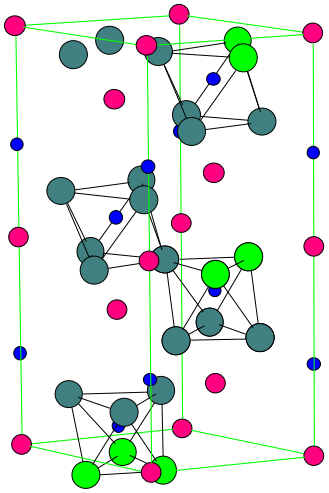
S’amuser avec les multiferroïques

# Des jumeaux dizygotes

## Multiferroïques de type I

- ✓ Bon ferroélectriques
- ✓ $T_C$ et$T_N$ hautes et mécanismes distints
- ✓ Couplage faible entre les ordres

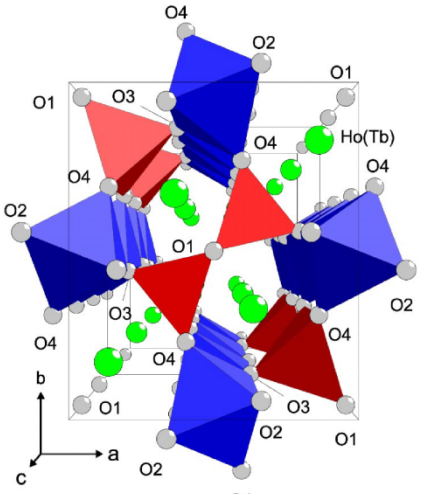
$BiFeO_3$



## Multiferroïques de type II

- ✓ Mauvais ferroélectriques
- ✓ Températures de transitions très basses
- ✓ Couplage fort entre les ordres

$TbMnO_3$




*Daniel Khomskii, Physics 2, 20 (2009)*

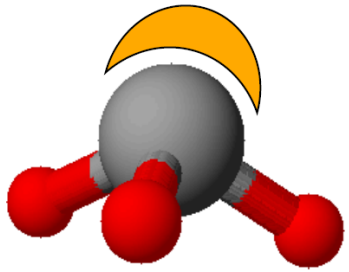
# Multiferroïques de type I : proper ferroelectrics

| $BiFeO_3$ | $BiMnO_3$ | $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ |
|---|---|---|
| P~ 100 µC/cm² | P~ 9-16 µC/cm² | P~ 15 µC/cm² |

✓ Bon ferroélectriques

| | | |
|---|---|---|
| $T_c$ = 1100K $T_{N\text{-}AFM}$ = 640K | $T_c$ = 800K $T_{N\text{-}AFM}$ = 110K | $T_c$ = 150-200K $T_{N\text{-}AFM}$ = 350K |
| $Fe^{3+}$ ions magnetism | $Mn^{3+}$ ions magnetism | $Fe^{3+}$ ions magnetism |
| $Bi^{3+}$ ions ferroelectricity | $Bi^{3+}$ ions ferroelectricity | $Pb^{2+}$ ions ferroelectricity |

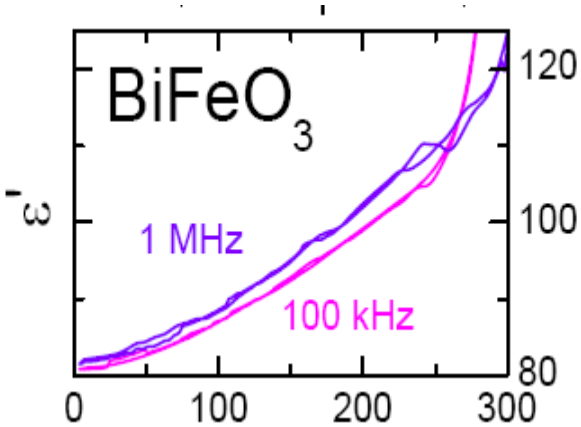
✓ $T_C$ et $T_N$ hautes et mécanismes distints

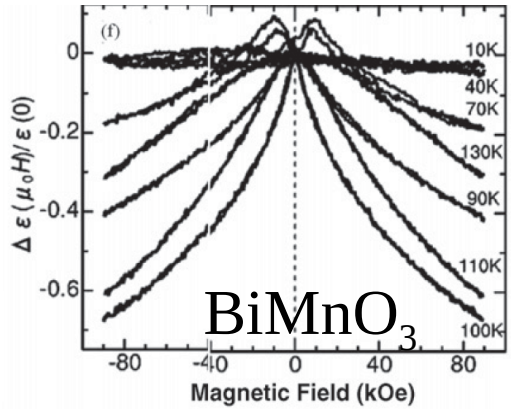


**Mécanisme : paires esseulées**

$2e^-$ de valance ne participent pas à former une liaison sp

→ Dipôles locaux → Haute polarisabilité




✓ Couplage faible entre les ordres (constante diélectrique)

*T. Kimura PRB 67, 180401R (2003)*

*G. Catalan and J. F. Scott Adv. Mater. 21, 2463 (2009)*

# Multiferroïques de type II : improper ferroelectrics

- ✓ **Ferroélectricité géométrique**
- ✓ **Ferroélectricité électronique**
- ✓ **Ferroélectricité magnétique**

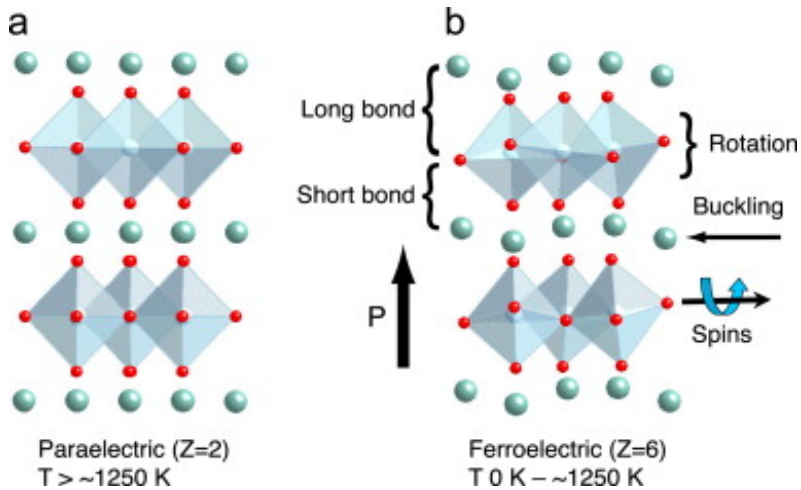
# Multiferroïques de type II : improper ferroelectrics

✓ **Ferroélectricité géométrique** :

hexagonal $RMnO_3$, $YCrO_3$, $K_2SeO_4$, $Cs_2CdI_4$, $BaNi(Mn,Co,Fe)F_4$, …

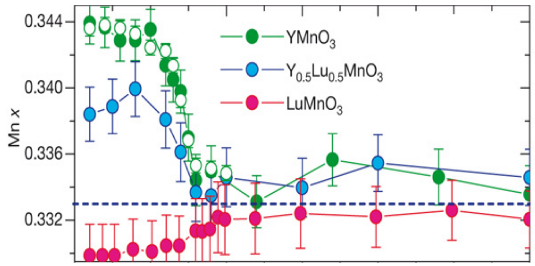
Par example: **h-$YMnO_3$**

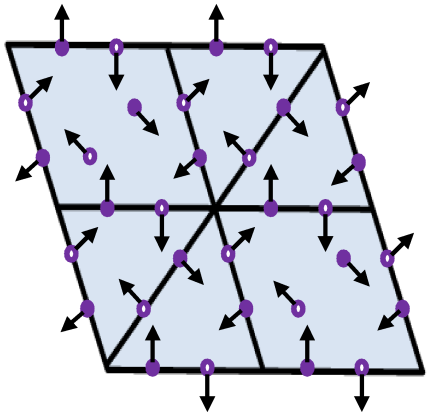
$T_c$ = 950K  $T_{N\text{-}AFM}$ = 77K  P~ 5 µC/cm²




Effet magnetoélectrique faible

Couplage magnétoélastique *géant*



Mn sur des triangles

⇓

Magnétisme frustré (spins à 120°)

Mn-Mn échange < superéchange dans le plan

⇓

Organisation magnétique dans le plan

Mn-O-Mn supersuperéchange entre plan

⇓

Stabilisation de la structure 3D

Rôle de la Terre Rare dans l'organisation des $Mn^{3+}$

**Type I/II ?**

*D. Meier et al. PRB 86, 184415 (2012)*
*S. Lee et al. Nature 451 805 (2008)*
*S. Petit et al. PRL 99, 266604 (2007)*

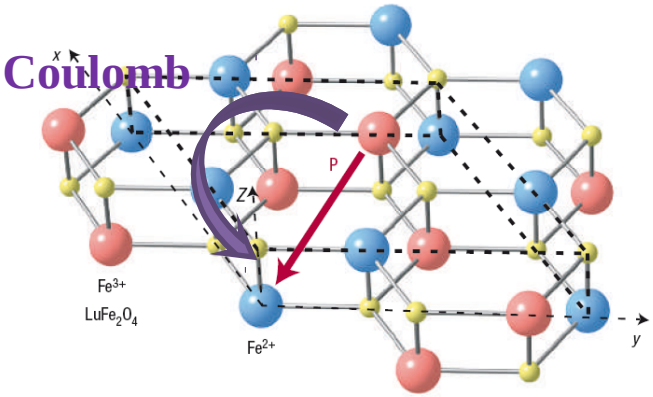
# Multiferroïques de type II : improper ferroelectrics

✓ **Ferroélectricité électronique** : $LuFeO_4$, $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$, $Ca_3Co_{2-x}Mn_xO_7$, $RMn_2O_5$

Par example: **$LuFeO_4$**

**frustration de charge**

$T_c$ = 320K  $T_{N\text{-}AFM}$ = 320K  P ~ 25 µC/cm²

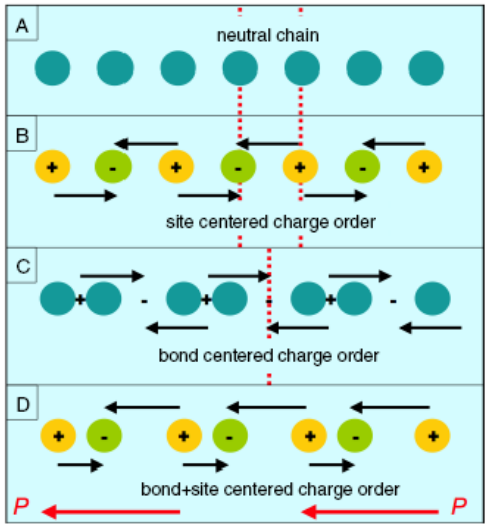



Effet magnetoélectrique fort
Variation de 25%
de la constante diélectrique sous 1kOe

Par example: **$Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$**

**ordre de charge et de liaison**

T ~ 230 K  $T_{CO}$ ~ 230K  P ~ 4.4 µC/cm²

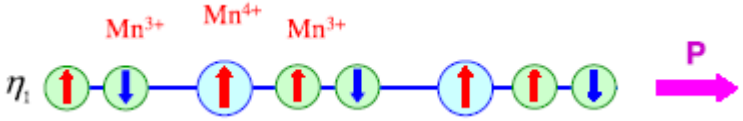



Par example: **$RMn_2O_5$**

**ordre de charge + magnétostriction**

Tc ~ 25-40 K  $T_N$ ~ 24-43K

P ~ 40 µC/cm²




Sites $Mn^{3+}$ et $Mn^{4+}$ inéquivalents ⇒ Distortion

*S. Cheong et M. Mostovoy Nat. Mat 6, 13 (2007)*

*J. Brink et D. Khomskii J. Phys.: Condens. Matter 20 434217 (2008)*

# Multiferroïques de type II : improper ferroelectrics

✓ **Ferroélectricité magnétique** :

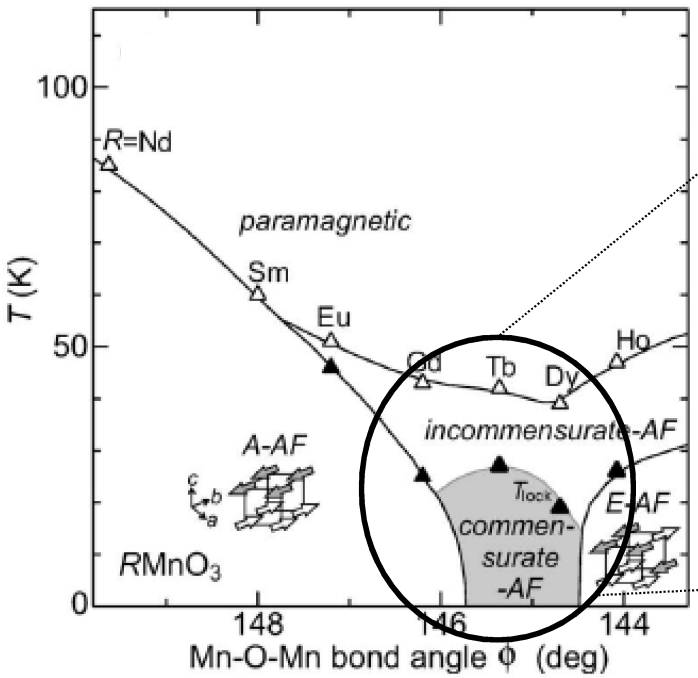
Structure de spin brise les symétries d'inversion spatiale et temporelle → Ferroélectricité
Effet magnétoélectrique fort

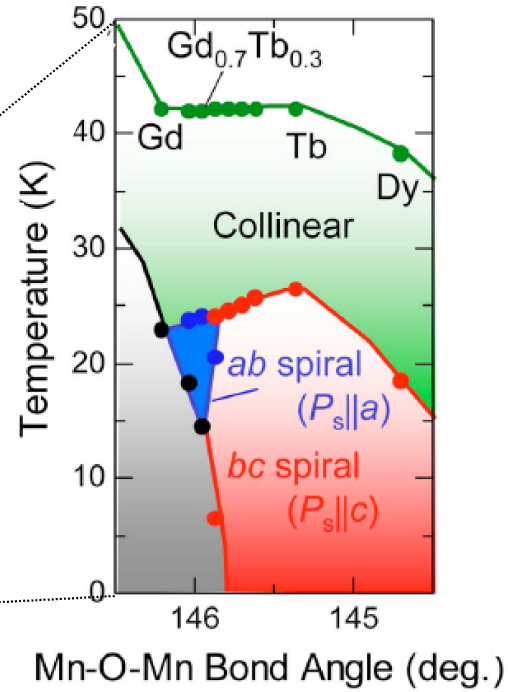
| Compound | Crystal structure | Magnetic ions | Spiral spin wave vector $q$ | Ferroelectric temperature (K) | Spontaneous polarization ($\mu C\ m^{-2}$) | References |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $LiCu_2O_2$ | Orthorhombic (*Pnma*) | $Cu^{2+}$ | (0.5, 0.174, 0) | <23 | $P_c=4$ | [130] |
| $LiCuVO_4$ | Orthorhombic (*Pnma*) | $Cu^{2+}$ | (0, 0.53, 0) | <3 | $P_a=20$ | [134,135] |
| $Ni_3V_2O_8$ | Orthorhombic (*mmm*) | $Ni^{2+}$ | (0.28, 0, 0) | 3.9–6.3 | $P_b=100$ | [136] |
| $RbFe(MoO_4)_2$ | Triangular ($P\bar{3}m1$) | $Fe^{3+}$ | (1/3, 1/3, 0.458) | <3.8 | $P_c=5.5$ | [140] |
| $CuCrO_2$, $AgCrO_2$ | Delafossite ($R\bar{3}m$) | $Cr^{3+}$ | (1/3, 1/3, 0) | <24 | 30[b] | [142] |
| $NaCrO_2$, $LiCrO_2$ | Ordered sock salt ($R\bar{3}m$) | $Cr^{3+}$ | (1/3, 1/3, 0) and (−2/3, 1/3, 1/2) | <60 | Antiferroelectricity | [142] |
| $CuFeO_2$ | Delafossite ($R\bar{3}m$) | $Fe^{3+}$ | (*b*, *b*, 0) $b=0.2$–$0.25$ | <11 | $P=300$ (⊥c) (H=6-13T)[a] | [143] |
| $Cu(Fe,Al/Ga)O_2$ Al/Ga = 0.02 | Delafossite ($R\bar{3}m$) | $Fe^{3+}$ | ? | <7 | $P_{[110]}=50$ | [144–146] |
| $RMnO_3$ (R = Tb,Dy) | Orthorhombic (*Pbnm*) | $Mn^{3+}$ | (0, *k*, 1) $k=0.2$–$0.39$ | <28 | $P_c=500$ | [147–165] |
| $CoCr_2O_4$ | Cubic spinel (*m3m*) | $Cr^{3+}$ | (*b*, *b*, 0) $B=0.63$ | <26 | $P_c=2$ | [181] |
| $AMSi_2O_6$ (*A*=Na,Li; *M*=Fe,Cr) | Monoclinic (*C2/c*) | $Fe^{3+}$ $Cr^{3+}$ | ? | <6 | $P_b=14$ | [174] |
| $MnWO_4$ | Monoclinic (*Pc/2*) | $Mn^{2+}$ | (−0.21, 0.5, 0.46) | 7–12.5 | $P_b=55$ | [166] |
| CuO | Monoclinic (*C2/c*) | $Cu^{2+}$ | (0.506, 0, −0.843) | 213–230 | $P_b=150$ | [185] |
| $(Ba,Sr)_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$ | Rhomboheral Y-type hexaferrite | $Fe^{3+}$ | (0, 0, 3*d*) $0<d<1/2$ | <325 | 150 ($H=1$ T)[a] | [183] |
| $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$ | Rhomboheral Y-type hexaferrite | $Fe^{3+}$ | //[001] | <195 | $P_{[120]}=80$ ($H=0.06$–$4$ T)[a] | [184] |
| $ZnCr_2Se_4$ | Cubic spinel | $Cr^{3+}$ | (*b*, 0, 0) | <20 | –[a] | [179] |
| $Cr_2BeO_4$ | Orthorhombic | $Cr^{3+}$ | (0, 0, *b*) | <28 | 3[b] | [180] |

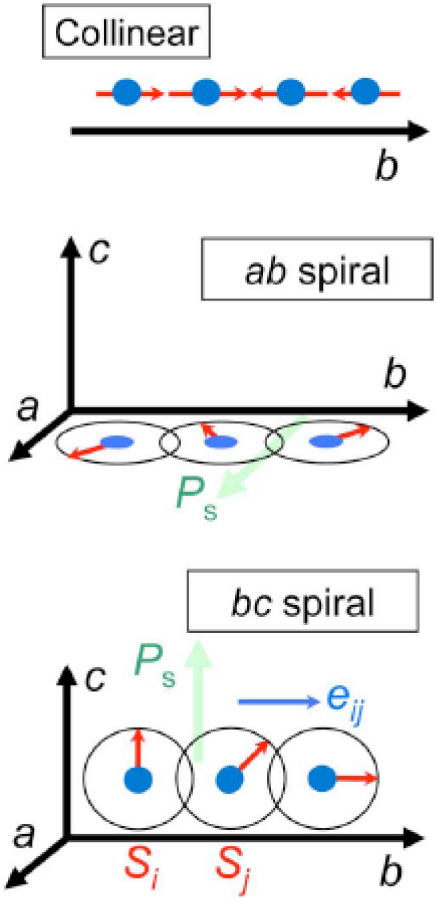
*K. F. Wang et al. Advan. in Phys. 58, 321 (2009)*

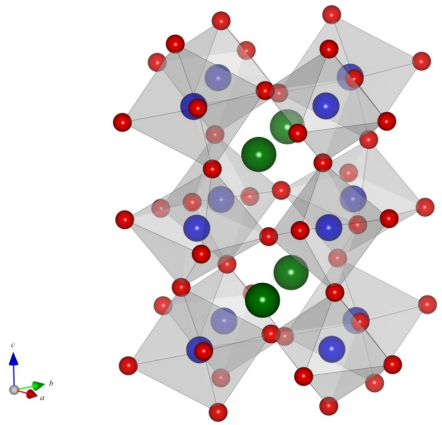
# Multiferroïques de type II : improper ferroelectrics

✓ **Ferroélectricité magnétique : o-$RMnO_3$**



$\Gamma_{N1}$ = 42 K

$\Gamma_{N2}$ = 28 K = $T_C$

P ~ 0.06 µC/cm²

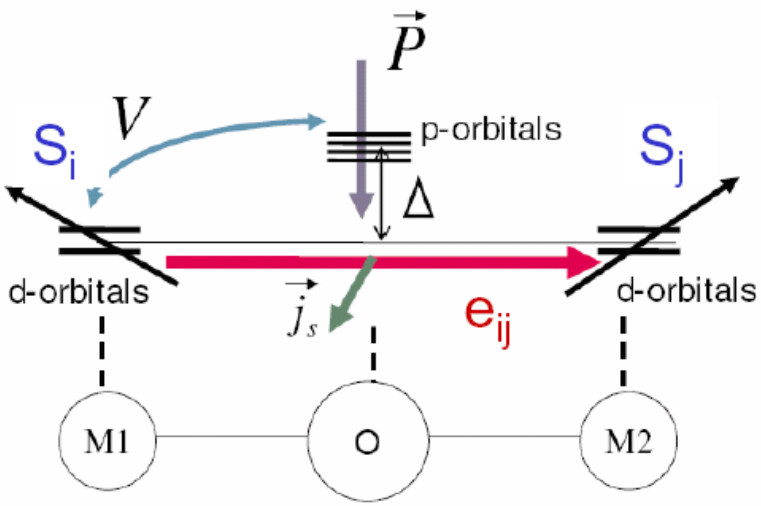
✓ Modèle KNB

✓ Modèle IDM

*T. Goto at al. PRL 92 257201 (2004)*

# Multiferroïques de type II : improper ferroelectrics

✓ **Ferroélectricité magnétique : o-$TbMnO_3$ et Modèle KNB**




$S_i$, $S_j$: magnetic moments

$e_{ij}$ : unit vector connecting sites i, j

$P$: polarization

$j_s$: "spin current"

Précession des spin $\mathbf{S}_j$ dans le champ d'échange créé par $\mathbf{S}_i$

⇓

Courant de spin $\mathbf{J}_{i,j} \propto \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$

⇓

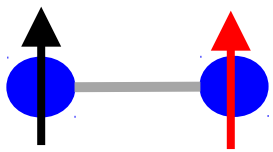
Dipôle électrique $\mathbf{P}_{i,j} \propto \mathbf{r}_{i,j} \times \mathbf{J}_{i,j}$

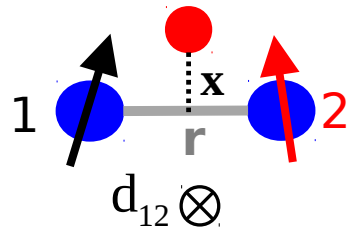
**Polarisation purement électronique sans déplacement atomique**

*Katsura et al., Phys. Rev. Lett. 95, 057205 (2005)*

# Multiferroïques de type II : improper ferroelectrics

✓ **Ferroélectricité magnétique : o-$TbMnO_3$ et Modèle DMI**






Structure spirale de spins

Ferromagnétisme

DM Term

Interaction Dzyaloshinskii-Moriya inverse

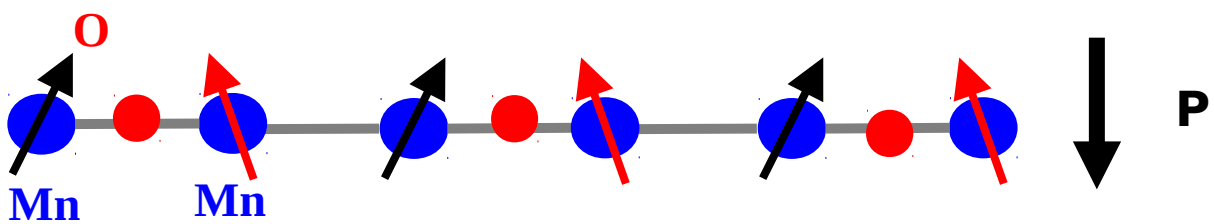
$$H = -JS_1 \bullet S_2$$

$$H_{DM} = -d_{12} \bullet S_1 \times S_2$$

$$d_{12} = \mathbf{r_{12}} \times \mathbf{x}$$

**Formellement équivalent à KNB**

$TbMnO_3$: $T<T_{N2}$




Structure spirale de spins → DMI inverse → **Déplacement ionique**

Sergienko and Dagotto, Phys. Rev. B **73**, 094434 (2006)

Contribution des O : $\Delta O = 70$ fm $P = 0.04\ \mu C/cm^2$

Contribution superéchange Tb-O-Mn $\Delta Tb = 21$ fm $P = 0.02\ \mu C/cm^2$

} $P \sim 0.06\ \mu C/cm^2$

H. C. Walker et al. Science 333, 1273 (2011)

# Multiferroïques de type II : improper ferroelectrics

✓ **Ferroélectricité magnétique** : **o-$TbMnO_3$**

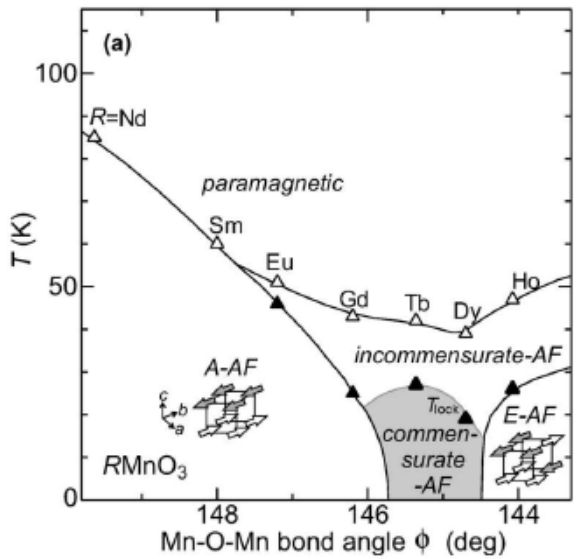
Comment générer une structure spirale ?

**Interaction d'échange exaltée la distorsion orthorhombique du réseau**

Comment est défini le plan spiral (ab ou bc) ?

**Compétition entre anisotropie propre à l'ion et l'interaction DM**

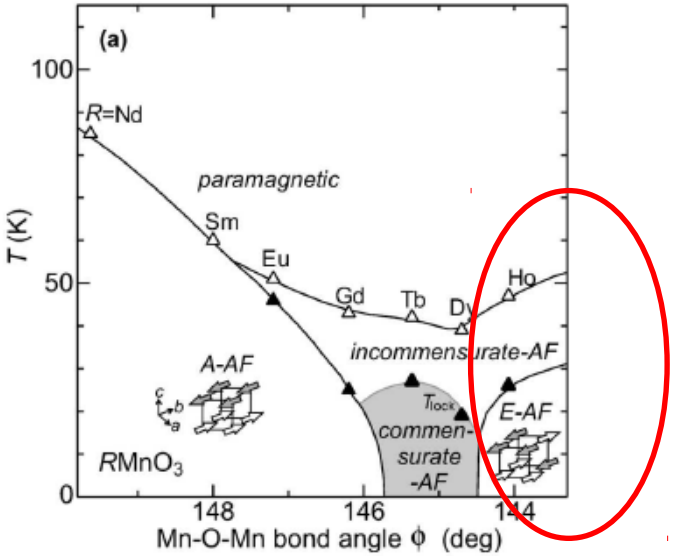
*Mochizuki et al. PRL 104, 177206 (2010)*




**Quid des autres composés?**

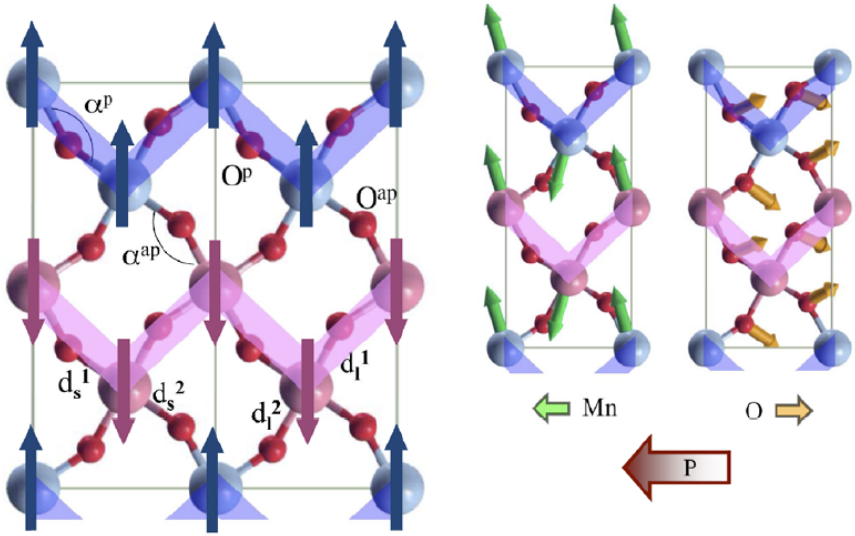
# Multiferroïques de type II : improper ferroelectrics

✓ **Ferroélectricité magnétique** : **$RMnO_3$**




Par example: **$HoMnO_3$, multiferroïque de type E**

Interaction d'échange Mn-Mn par striction **$S_i \bullet S_j$**




$T_N$ = 28K

$P_{théorique}$ ~ 2 μC/cm²

$P_{exp}$ ~ 0.5 μC/cm²

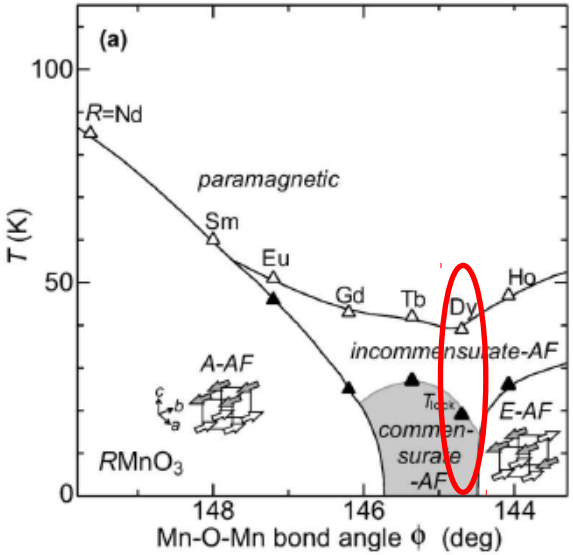
R ion magnétique Interaction d'échange Ho-Mn par striction → Polarisation

*I. Sergienko, et al. PRL 97, 227204 (2006)*
*S. Picozzi et al. PRL 99, 227201 (2007)*

*D. Okuyama et al. PRB 84, 054440 (2011)*
*N. Lee et al. PRB 84, 020101 (2011)*

# Multiferroïques de type II : improper ferroelectrics

✓ **Ferroélectricité magnétique** : **$RMnO_3$**




Par example: **$DyMnO_3$**

Comportements attendu identique à celui de $TbMnO_3$

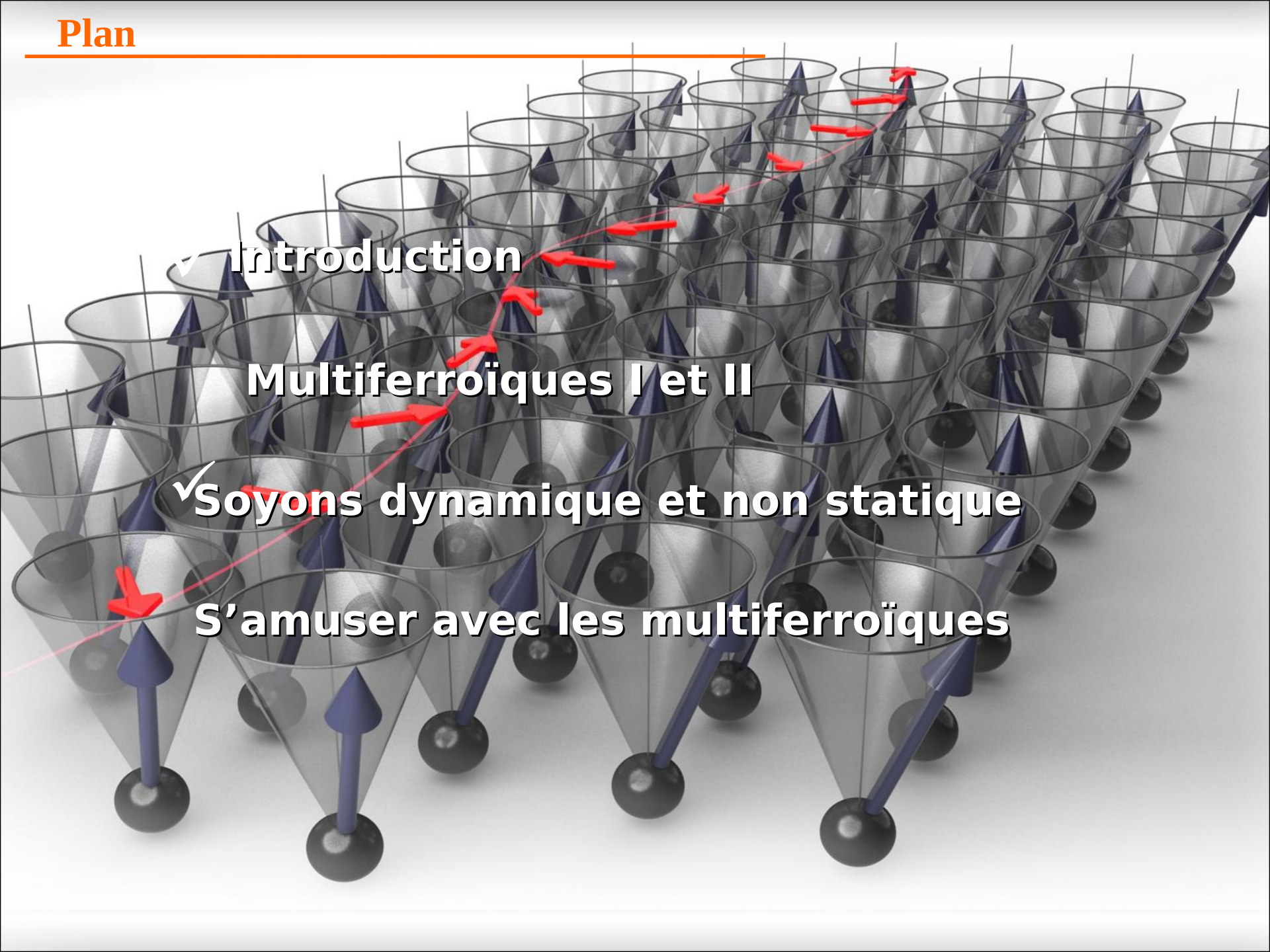
$P \sim 0.25\ \mu C/cm^2$ $P_{DMI} \sim 0.15\ \mu C/cm^2$

Interaction d'échange Dy-Mn par striction

$P_{Dy\text{-}Mn} \sim 0.10\ \mu C/cm^2$

*N. Zhang et al. Appl. Phys. Lett. 99, 102509 (2011)*

# Plan



- ✓ Introduction
- Multiferroïques I et II
- ✓ Soyons dynamique et non statique
- S’amuser avec les multiferroïques

# Les propriétés dynamiques

Degrés de liberté

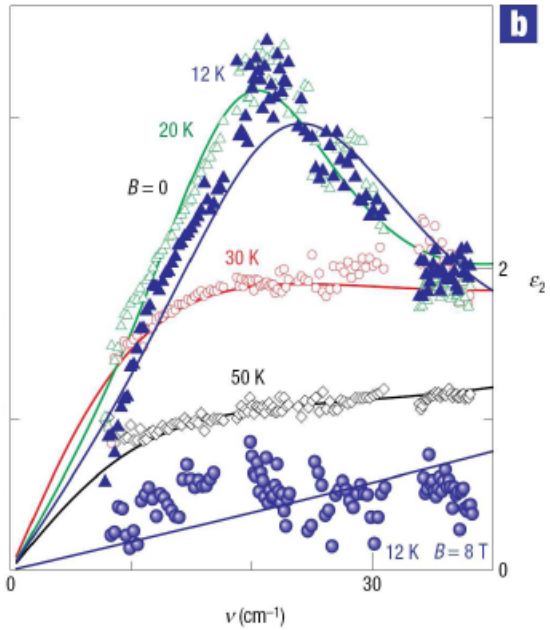
(magnon)
Magnétique

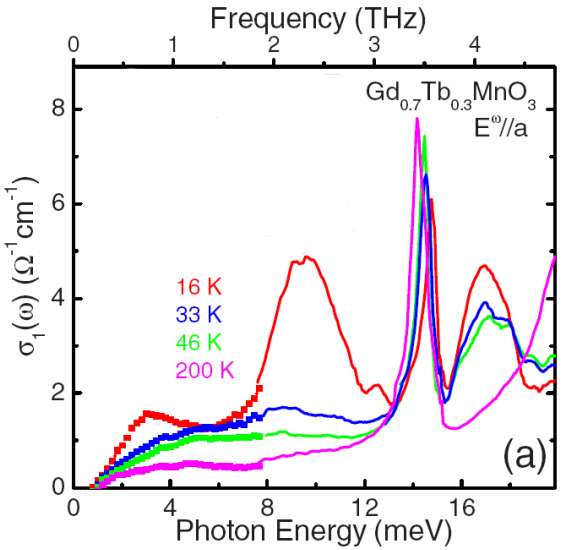
Couplage fort

Réseau (phonons optiques)
*ou excitations électroniques*

Nouvelles excitations: les electromagnons

Charactère du magnon avec dipole électrique couplé à une radiation electromagnetique



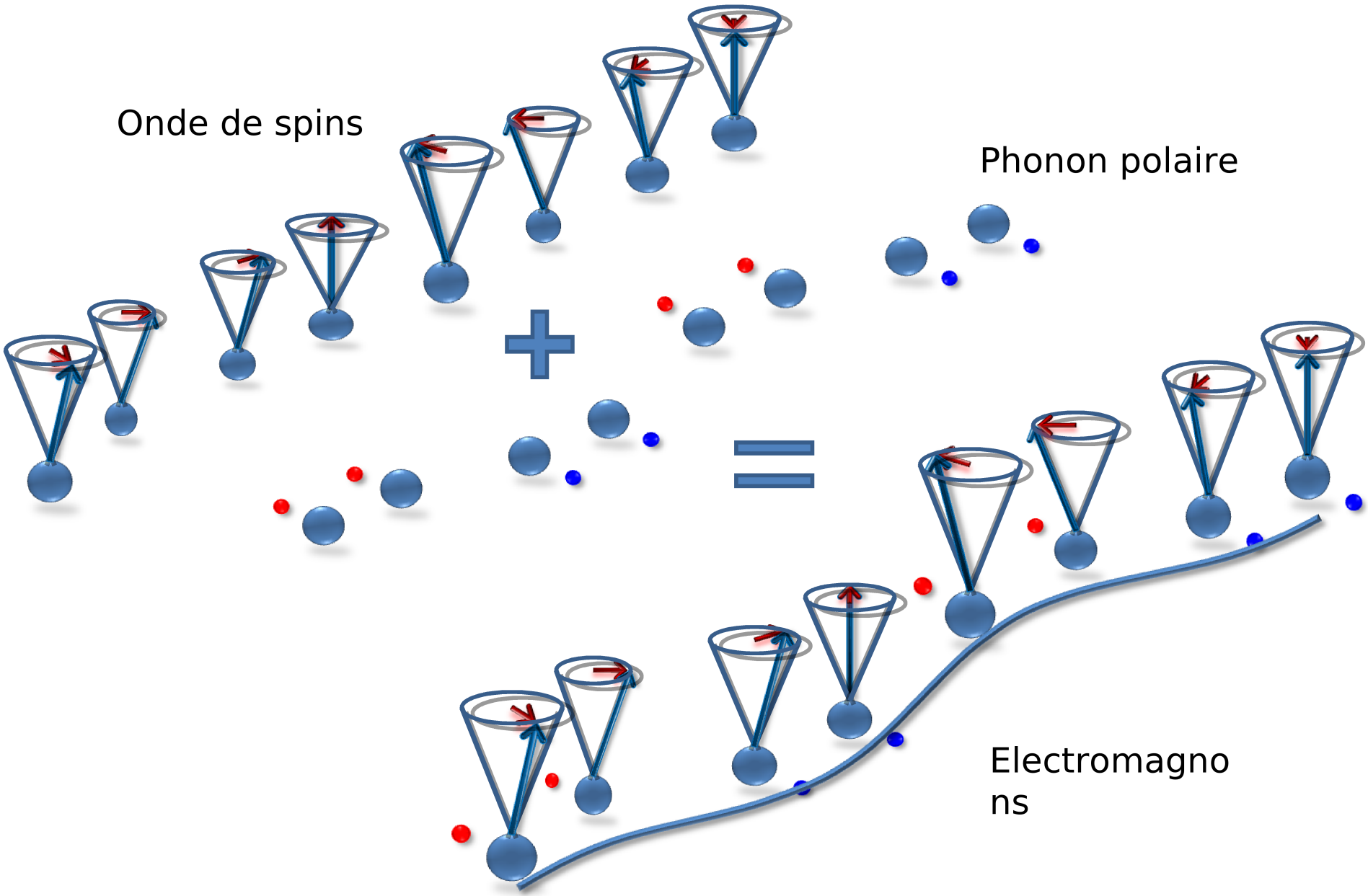

Conductivité optique

Nouveaux pics avec une activité dipolaire

Electromagnon

*Pimenov et al. Nature Phys 2, 97 (2006)*
*A. B. Sushkov, PRL 98, 027202 (2007)*

# Comment se représenter un électromagnon ?



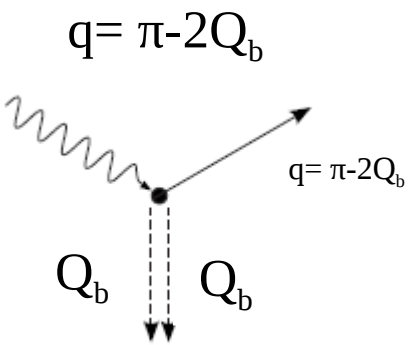
# Que sait t'on?

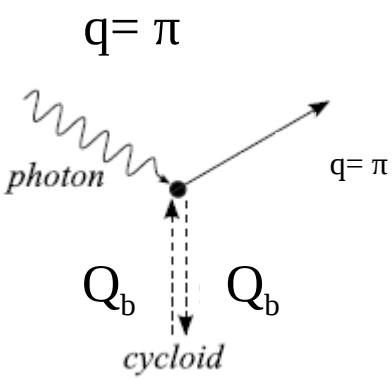
**Composés** : o-$RMnO_3$ (R=Gd, Tb, Dy, $Eu_{1-x}Y_x$), $RMn_2O_5$ (R=Y, Tb)

Règles de sélection sur la polarisation de $\mathbf{E}^{\omega}$

Les électromagnons ne sont pas induits par l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya inverse

*R. Valdés Aguilar, PRL 1012, 047203 (2009)*



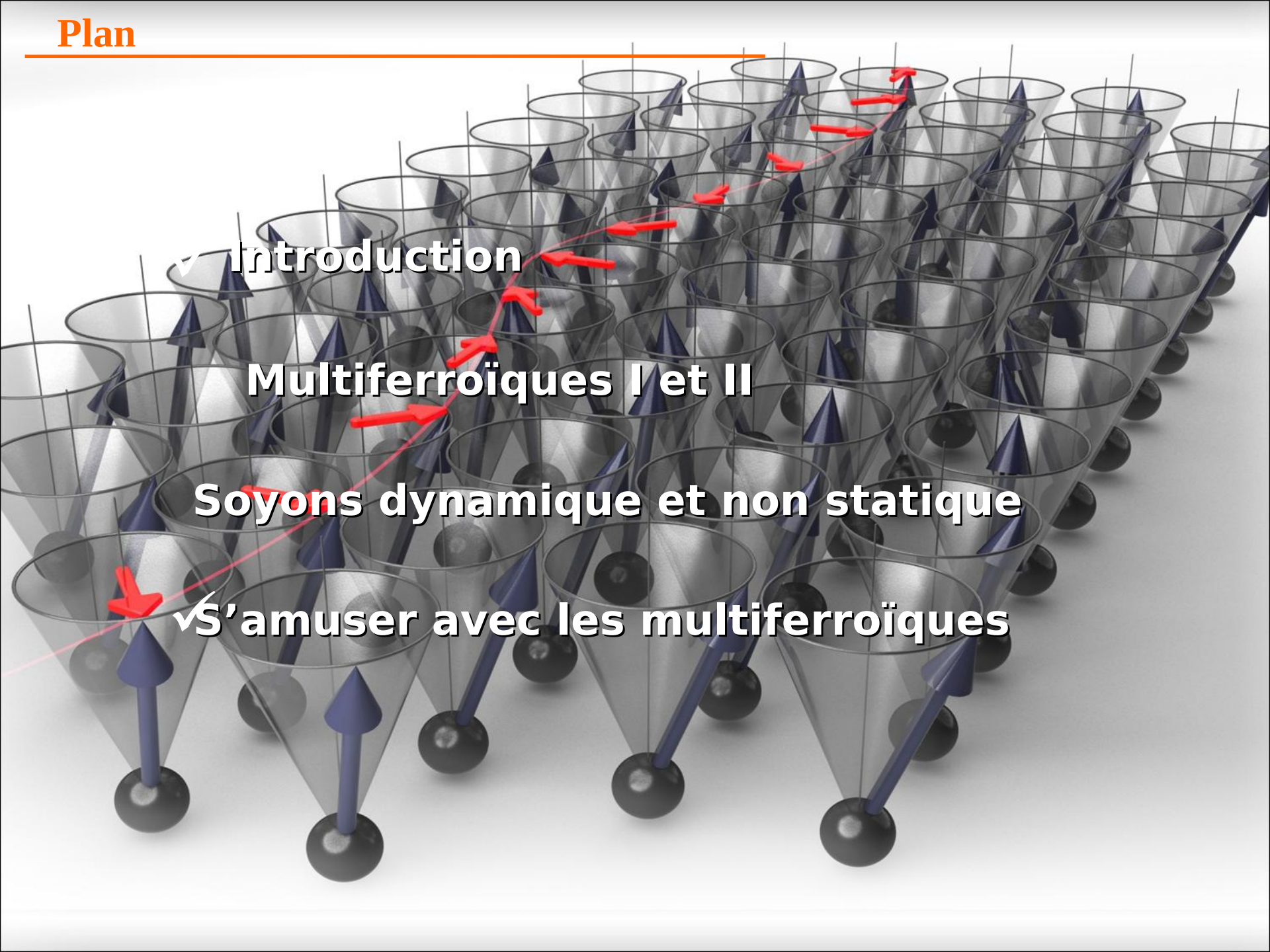

$Q_b$ = vecteur d'onde de la cycloïde

Magnétostriction + spin-orbite
Magnétostriction + anharmonicité cycloïde

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j$$ Magnétostriction

*Stenberg et al. PRB 80, 094419 (2009)*
*M. Mochizuki et al. PRL 104, 177206 (2010)*
*P. Rovillain et al. PRL 107 027202 (2011)*

# Plan

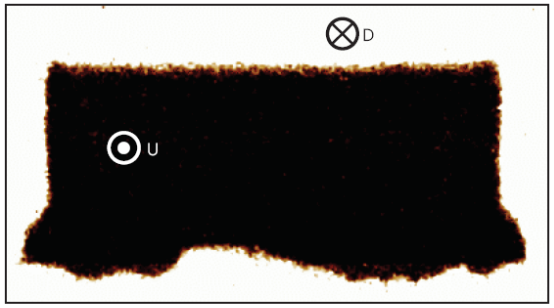


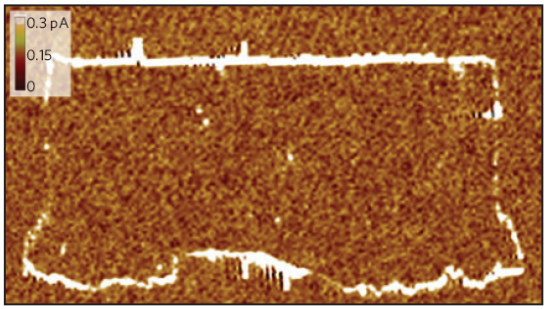
- ✓ Introduction
- Multiferroïques I et II
- Soyons dynamique et non statique
- ✓ S’amuser avec les multiferroïques

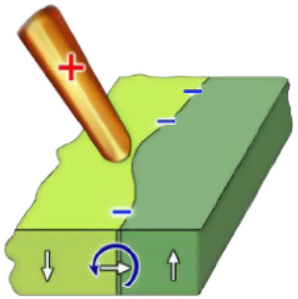
# L'extraordinaire $BiFeO_3$

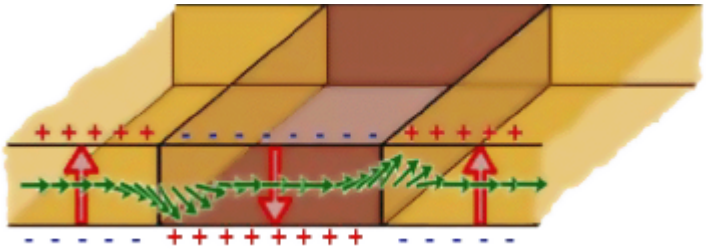
$T_C$ et $T_N$ > 300 K
Cycloïde de spin

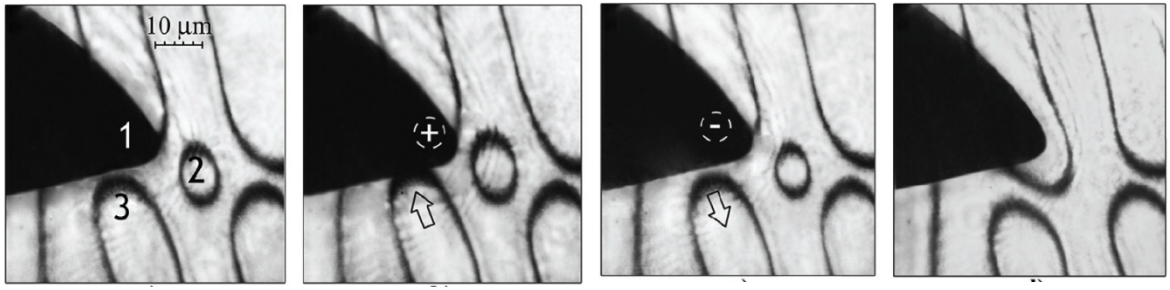
## Parois de domaines



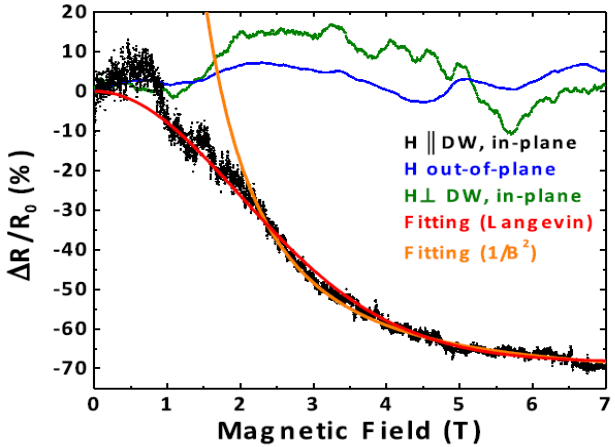





Variation du gap optique sur 2 nm lors du changement d'orientation entre domaines

Distortion locale de la structure associée à la polarisation

## Contrôle électrique des parois de domaines




**Magnétotransport dans les parois de domaines**

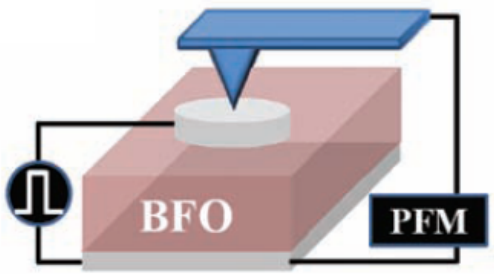
*J. Seidel et al., Nature Mater. 8, 229 (2009)*

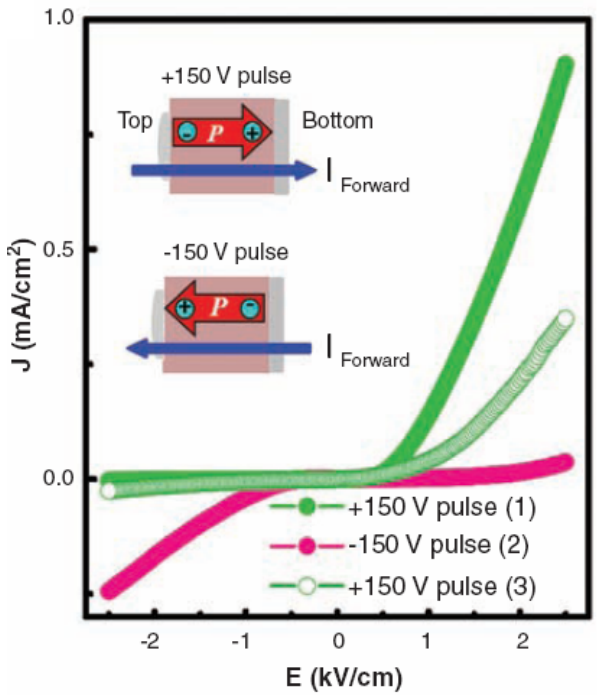
*P. Maksymovych Nano lett 11 1906 (2011)*

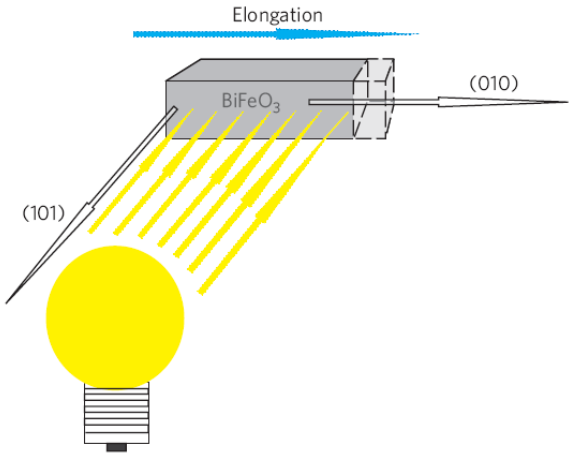
*Q. He et al. PRL 108, 067203 (2012)*

# L'extraordinaire $BiFeO_3$

## Effet photoélectrique/photostrictif

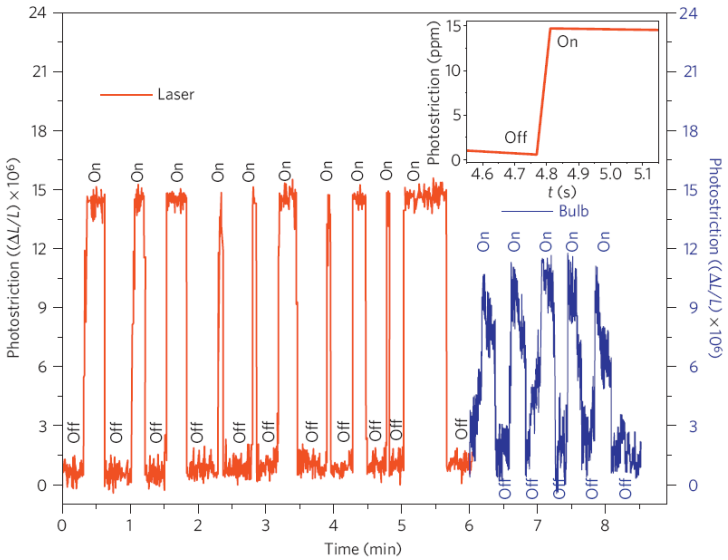



**Comportement de diode**

*T. Choi et al. Science 324, 63 (2009)*

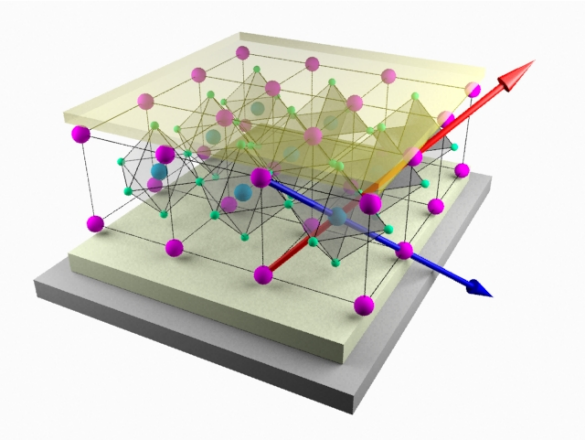


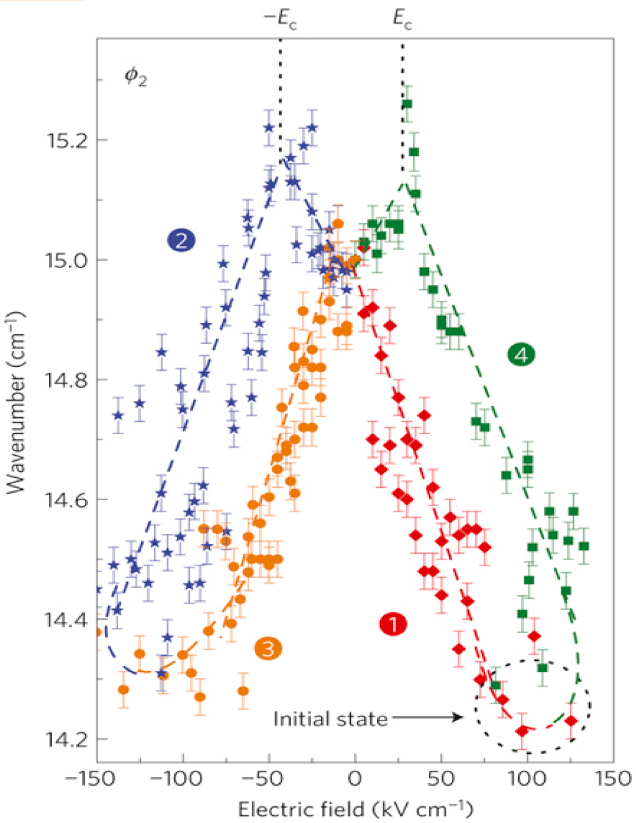

**Variation de la longueur du cristal de 12%**

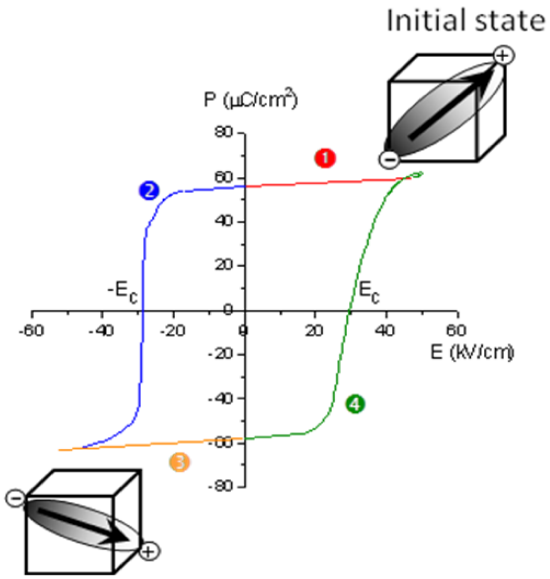
*B. Kundys et al. Nat. Mater. 9, 803 (2010)*

# L'extraordinaire $BiFeO_3$

## Contrôle électrique des ondes de spins





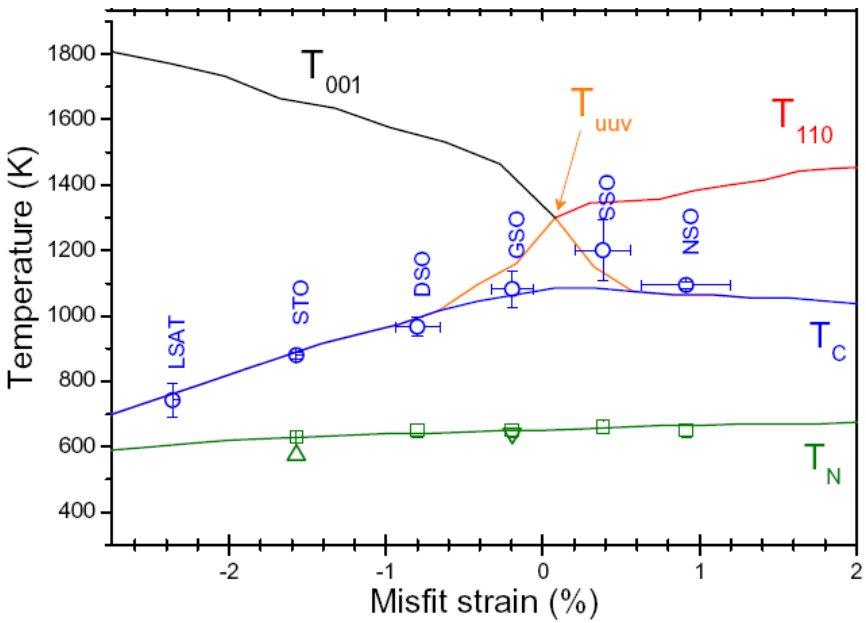

**Modification de 30% de la fréquence des ondes de spins en fonction du cycle de polarisation**

*P. Rovillain et al. Nat. Mater. 9, 979 (2010)*

*R. de Sousa et al. Arxiv. (2012)*

# L'extraordinaire $BiFeO_3$

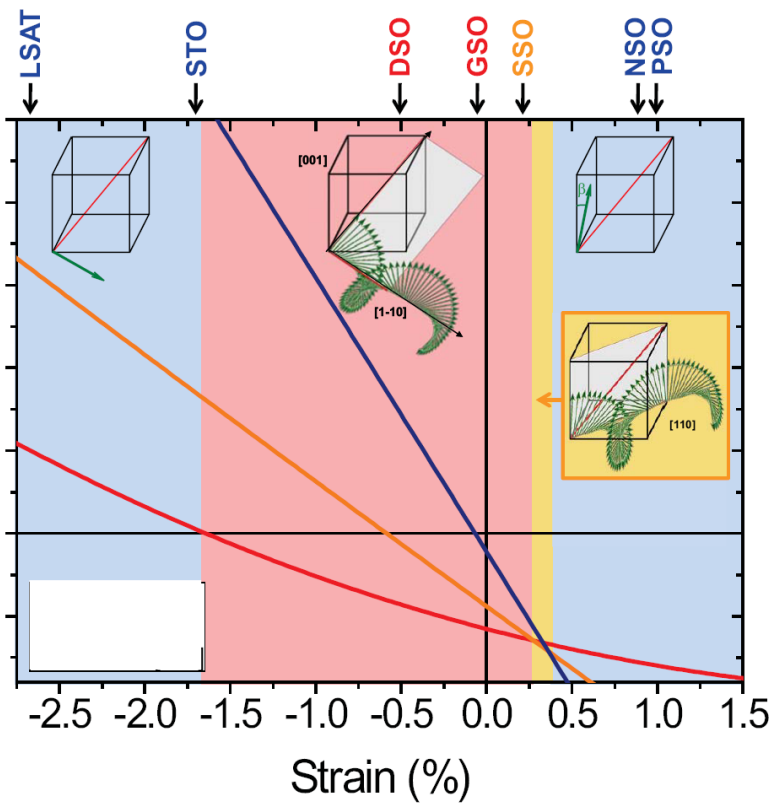
## Ingénierie des contraintes sur films




*IC. Infante et al. Phys. Rev. Lett. 105, 079901 (2010)*

Les contraintes affectent $T_C$ mais peu $T_N$

et pourtant …




**Fort impact des contraintes sur l'onde de spin**

*D. Sando et al. Nat. Mater. en cours de refus ? (2013)*

# Conclusion

- ✓ Progrès synthèse monocristaux, films, reprise épitaxiale d'oxydes
  *glissement*
- ✓ Communauté du magnétisme/communauté ferroélectriques
- ✓ Délitement des frontières entre familles de multiferroïques
- ✓ Identification des interactions

  ↘

  Poids respectif de chacune d'elle dans chaque composé ?

  (DMI réduite, mise en avant de la magnétostriction, terre rare…)
- ✓ Origine des électromagnons

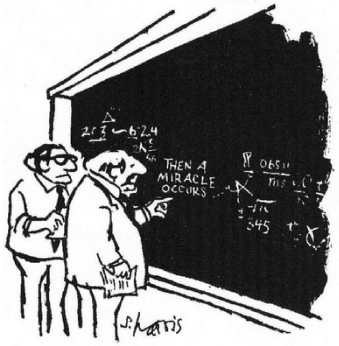
  ↘

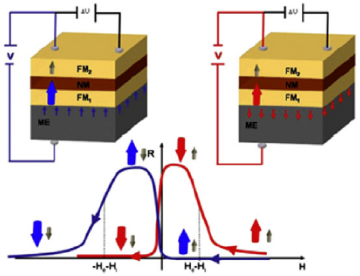
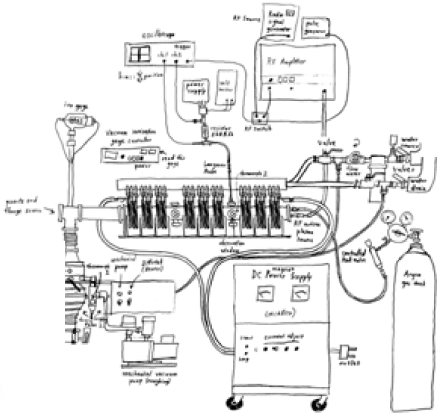
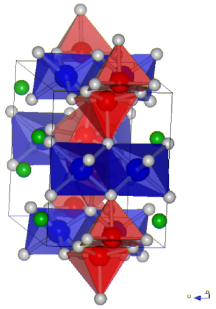
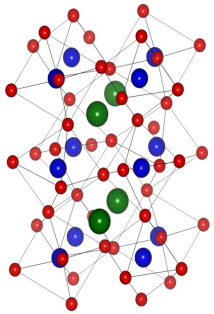
  Présence dans d'autres composés? Autres mécanismes ?
- ✓ Etude de composés plus complexes: Langasites, Boracites…

# Multiferroïques
# un rêve pour tous ?


Matériaux et Phénomènes Quantiques UMR 7162

Maximilien Cazayous






Future Computer