

Matériaux multiferroïques: analyse de Landau des coefficients de couplages magnétoélectriques

Ch. Simon

GDR MICO

Autrans décembre 2008

Plan de l'exposé

- Introduction, qu'est ce que le "multiferroïsme"
- Quelques exemples de matériaux
- Un peu de théorie de Landau
- Quelques exemples de résultats

Les exemples sont tirés des thèses de Natalia Bellido, Damien Saurel, et du travail de Bohdan Kundys

Introduction, historique du sujet

- Première discussion: Pierre Curie 1894 “Les conditions de symétrie nous permettent d’imaginer qu’un corps se polarise magnétiquement lorsqu’on lui applique un champ électrique”
- Debye en 1926: magnétoélectrique
- Landau en 1957
- Dzyaloshinskii en 1959 prédit que Cr_2O_3 sera magnétoélectrique
- Astrov et al. l’observent en 1960 E induit M
- Folen, Rado Stalker en 1961, B induit P.

- Le champ électrique déplace les ions, ce qui change l’environnement des ions chrome qui, de antiferromagnétique, devient ferromagnétique. L’effet est petit.

- En 1973, faute de nouveaux matériaux, le sujet s’épuise.

- Depuis l'année 2000, le nombre de publications a repris, grâce à de nouvelles idées sur la possibilité d'utiliser le magnétisme « complexe » pour obtenir des nouveaux couplages.
- Et aussi grâce à la possibilité de synthétiser des matériaux composites (nanomatériaux et multicouches). La encore, les progrès de la technique permettent de les étudier.
- Et aussi pour les applications.

Qu'est ce qu'un matériau multiferroïque?

Les définitions sont variées:

D'une façon générale, un matériau qui présente un couplage entre magnétisme et les propriétés diélectriques.

D'une façon restrictive, un matériau à la fois ferroélectrique, et ferromagnétique. Qui présente une aimantation spontanée et une polarisation spontanée en champs nuls.

Un matériau magnétoélectrique présente une aimantation induite par un champ électrique et réciproquement.

Un matériau magnétodiélectrique a une constante diélectrique qui varie avec le champ magnétique et réciproquement (tous!!)

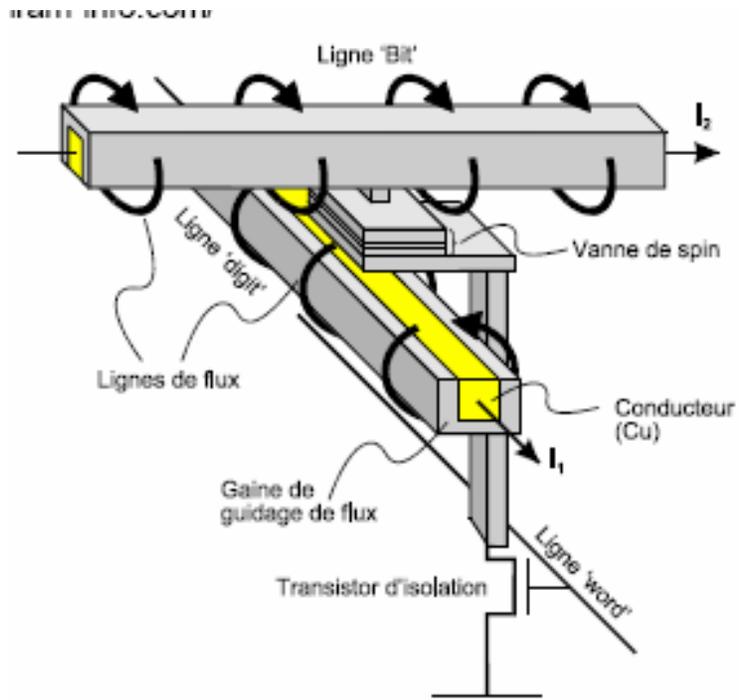
Multiferroïque propre ou impropre, selon $T_{\text{cmag}} \neq T_{\text{celec}}$ ou non, intensité du couplage.

Les matériaux composites

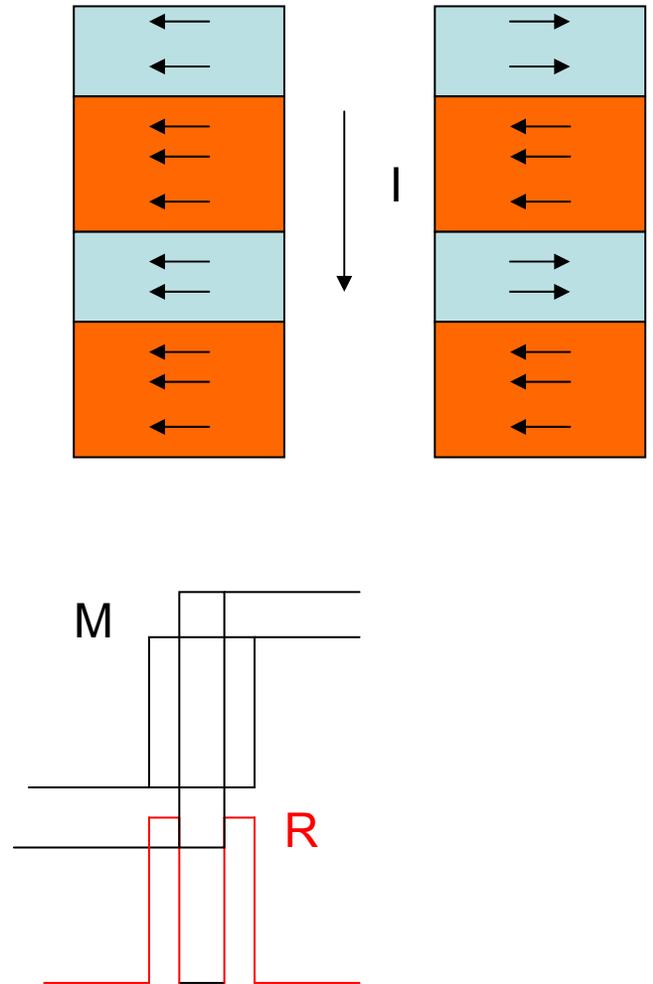
- On empile un matériau piézoélectrique et un matériau magnétostrictif
 - BaTiO₃, PZT avec CoFe₂O₄ ou LiFe₅O₈
 - Le champ magnétique déforme par magnétostriction et induit une polarisation par piézoélectricité.
 - En films minces, BaTiO₃ et des oxydes de manganèse (LaSrMnO₃)

Les applications

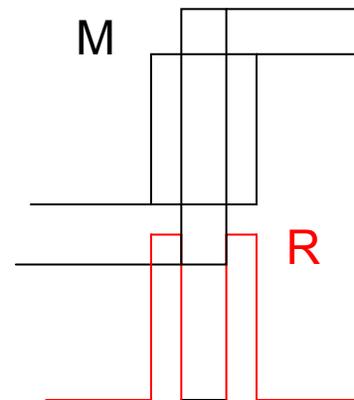
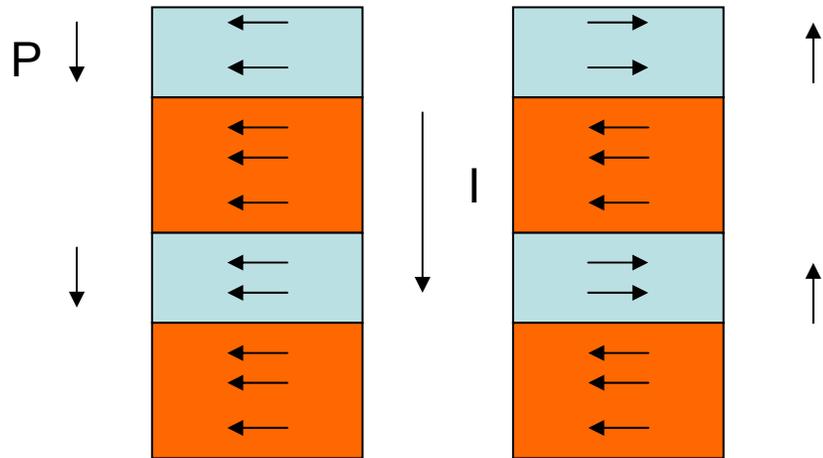
- Transducteurs: transforme un champ électrique en champ magnétique (filtres ou atténuateurs accordables)
- Mémoires magnétiques que l'on peut écrire avec un champ électrique.
- RAM (mémoire à accès aléatoire) FRAM (ferroélectrique, pas de batterie, mais 256K seulement), MRAM (magnétique, pas de batterie, mais cher écriture difficile).
- Écriture par champ électrique, lecture par « exchange biais »



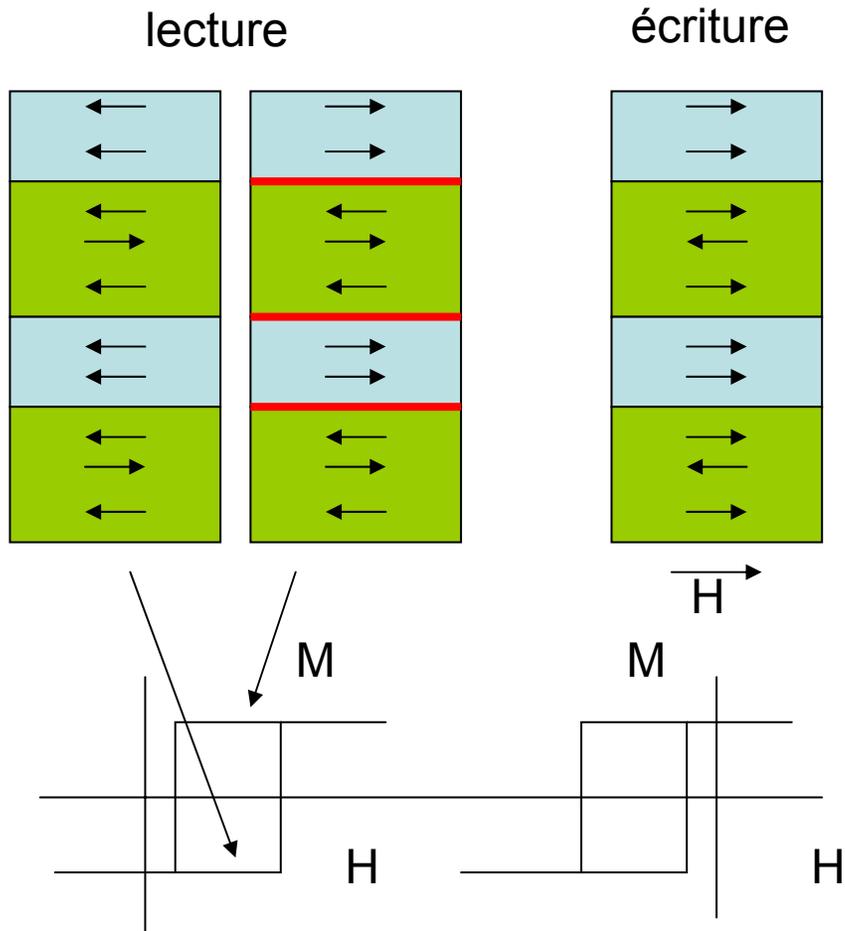
GMR



Écriture multiferroïque



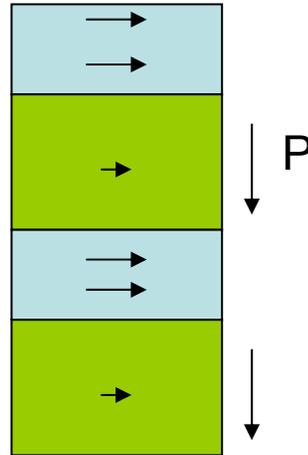
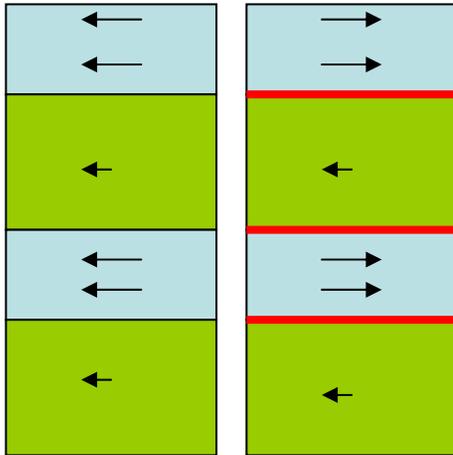
Exchange bias



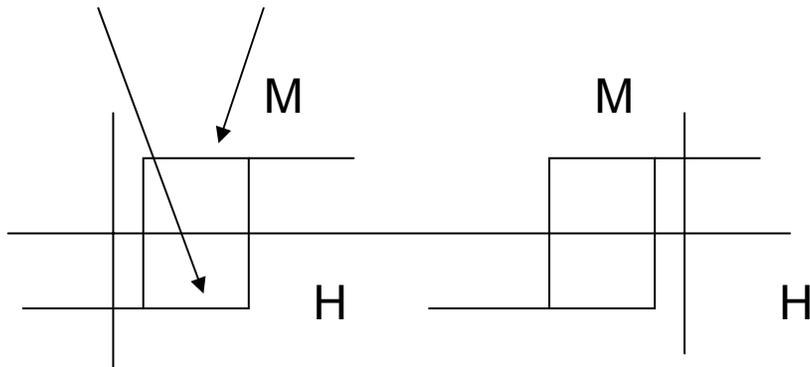
Exchange bias

lecture

Écriture multiferroïque



Avantage de faible couplage avec le champ extérieur.



Les matériaux

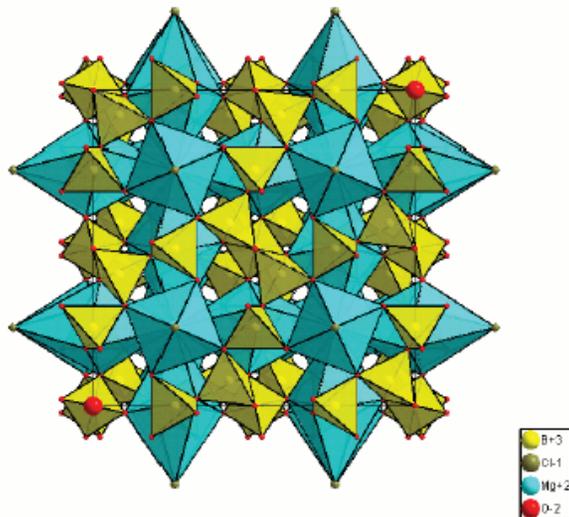
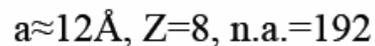
- Selon les applications: ferroélectrique et ferromagnétique, avec un fort couplage

Restrictions de symétries

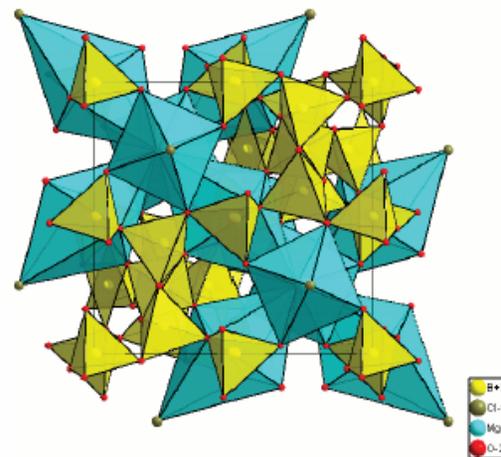
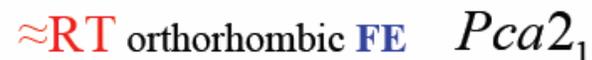
“There are 31 point groups that allow a spontaneous electric polarization, **P**, and 31 that allow a spontaneous magnetic polarization, **M**.

Thirteen point groups (**1, 2, 2', m, m', 3, 3m', 4, 4m'm', m'm'2', m'm'2', 6, and 6m'm'**) are found in both sets, allowing both properties to exist in the same phase.”

N.A. Hill, J. Phys. Chem. B, 104 (29), 6694 -6709, 2000.



Boracites





$F\bar{4}3c1' \Leftrightarrow m' \Rightarrow 12$ domaines FE et 24 domaines FM

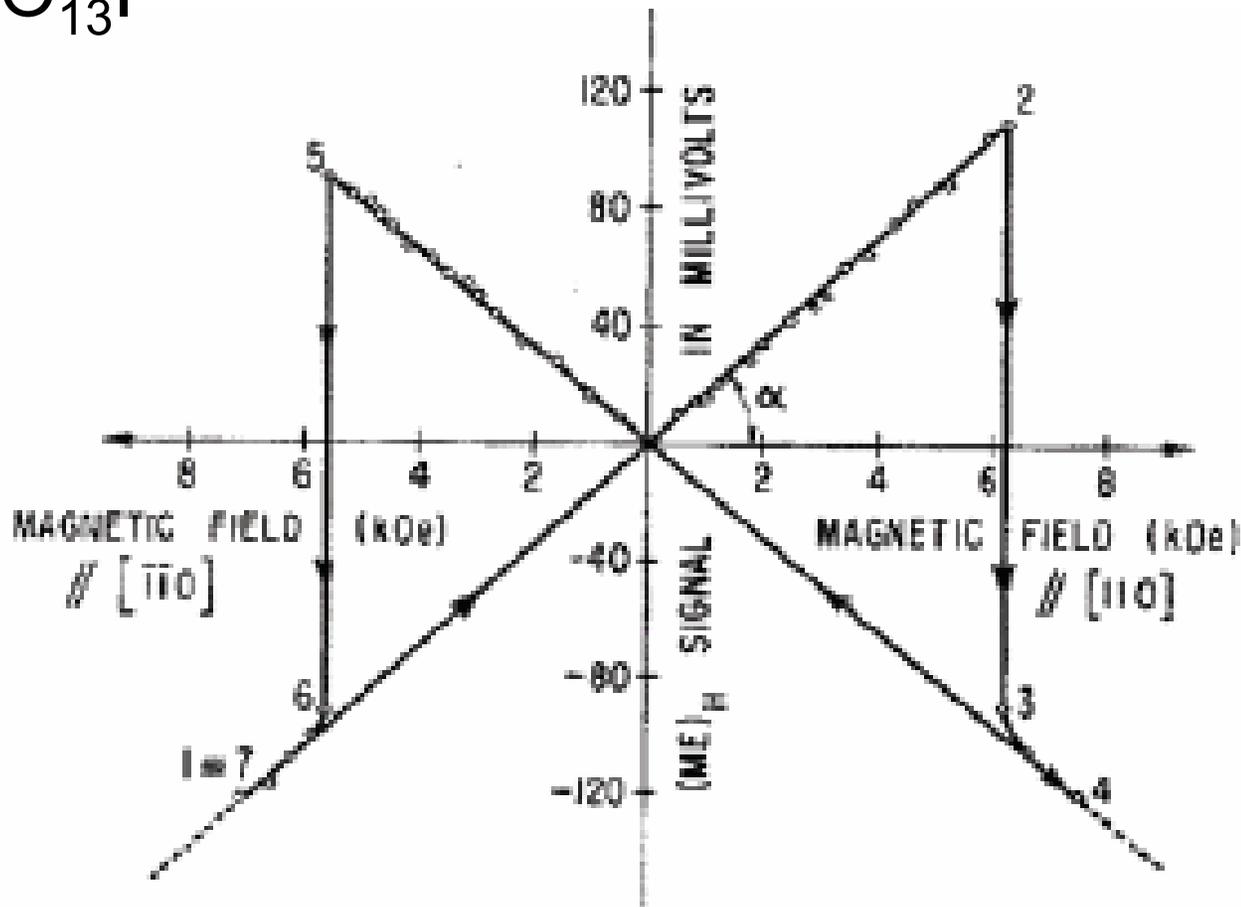
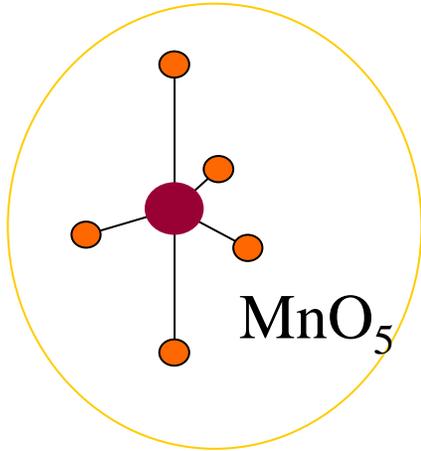


FIG. 4. Example of a quadratic magneto-electric hysteresis loop with H along $\pm[110]$ and P along $[001]$ at 46°K . After annealing as in Fig. 3.

Autres matériaux

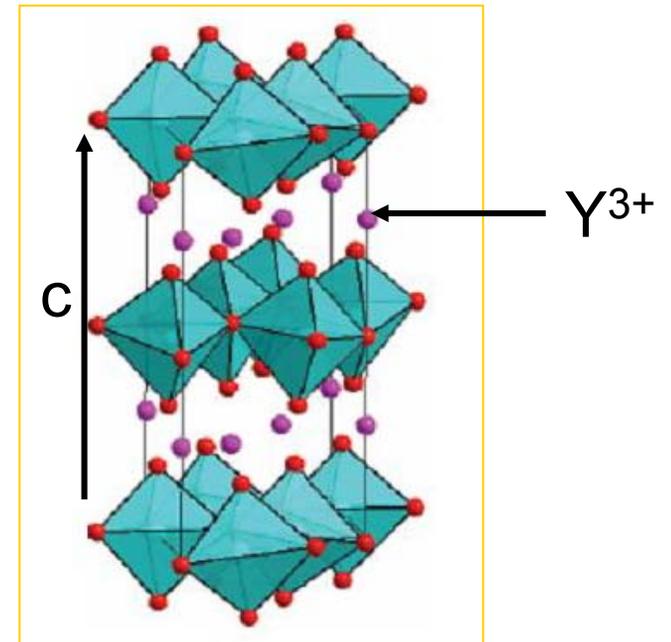
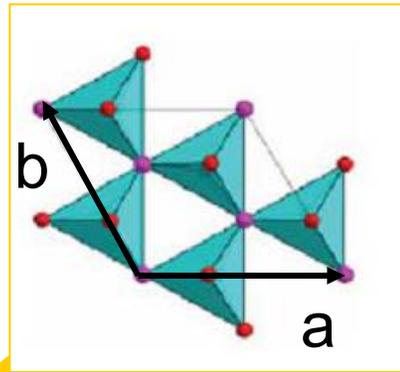
- Structure perovskite: BiFeO_3 PrMnO_3
- Structure hexagonale: MMnO_3 avec $M=\text{Y, Ho, etc...}$
- Boracites
- Ordre magnétique spiral: TbMnO_3 MnWO_4
- Langasites au fer.

Un exemple : YMnO_3

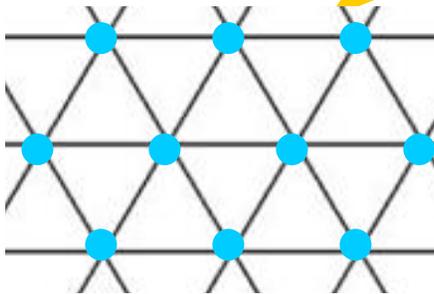


Hexagonal : $P6_3cm$

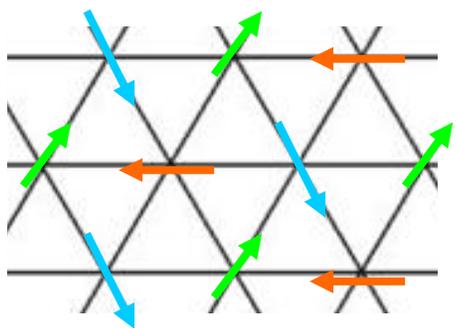
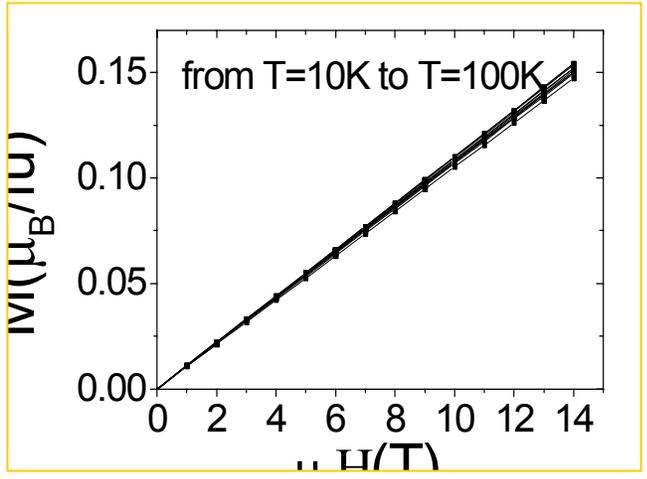
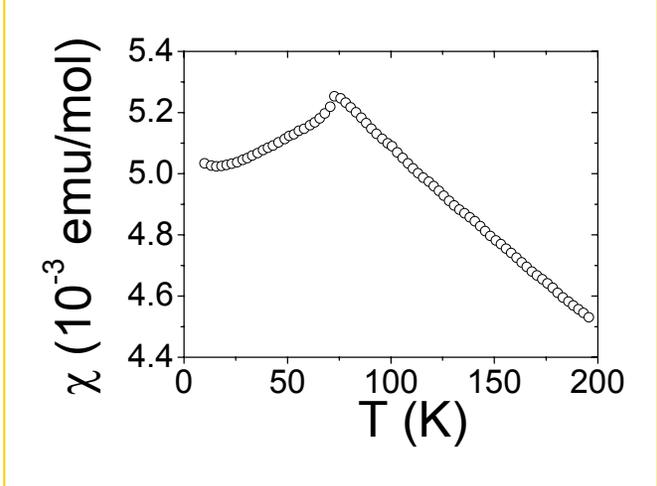
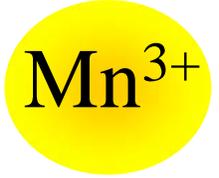
ferroélectrique



Mn³⁺ S=2

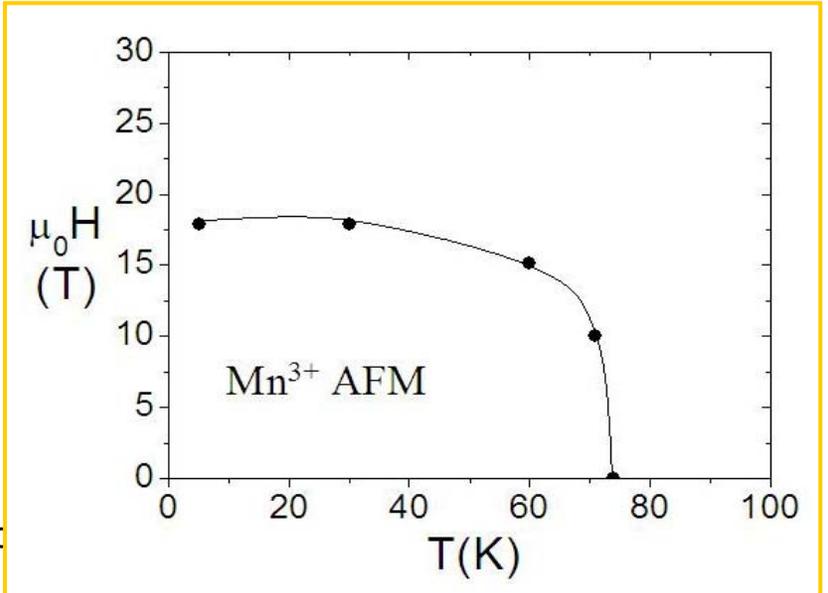


Antiferromagnetism



L : aimantation alternée

MICO c



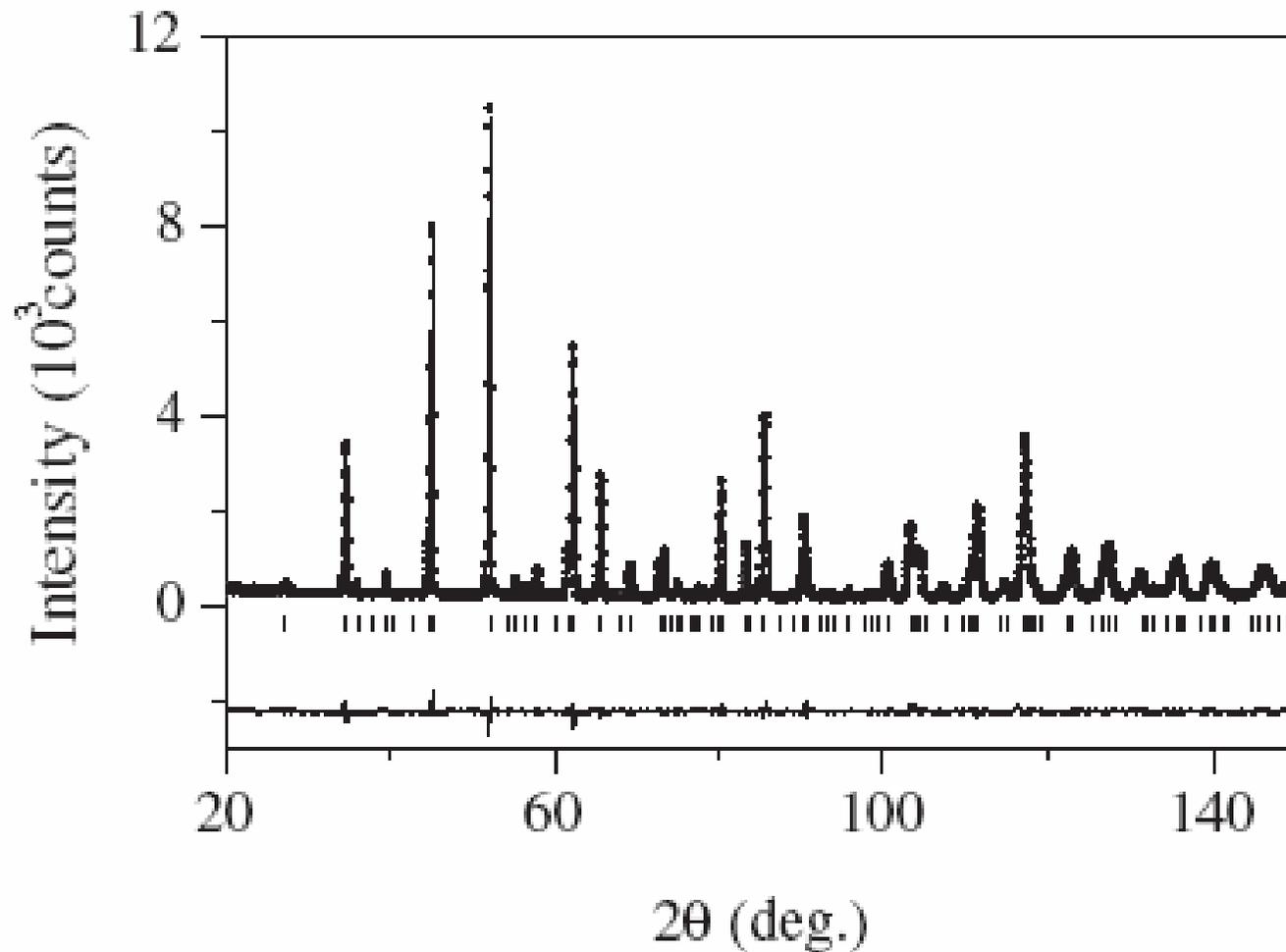
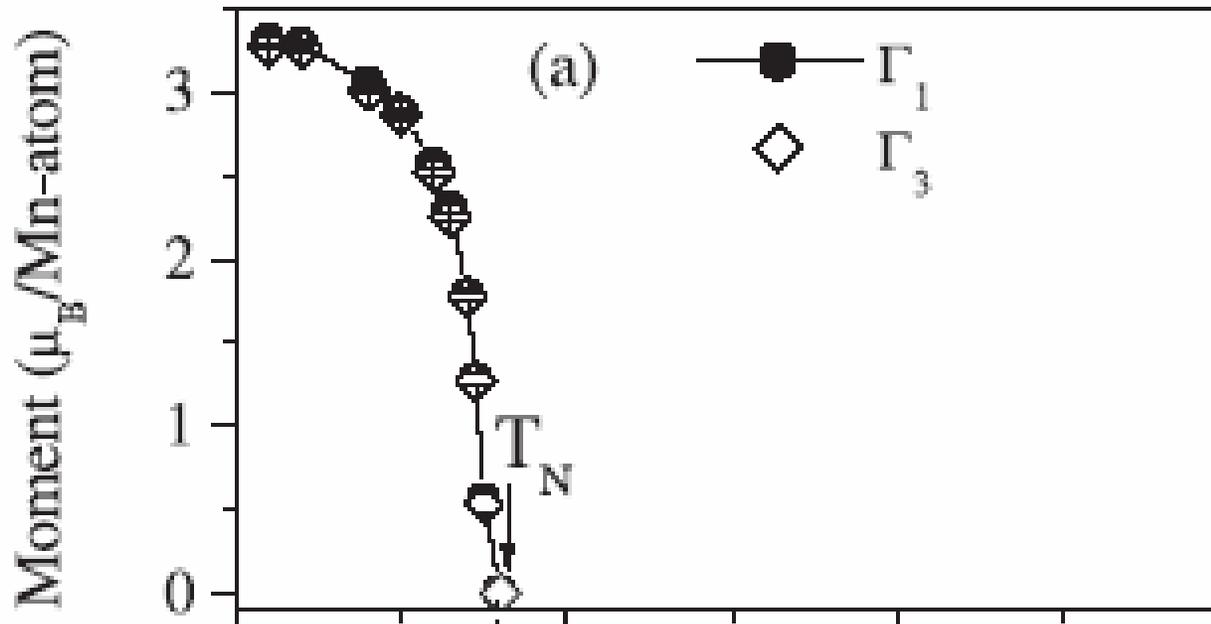


Fig.1. Neutron-diffraction data (*symbols*) taken at 300 K along with refinement results (*line*) due to nuclear scattering. The *line at the bottom* shows the difference curve. The *first row of bars* shows the position of the nuclear Bragg peaks

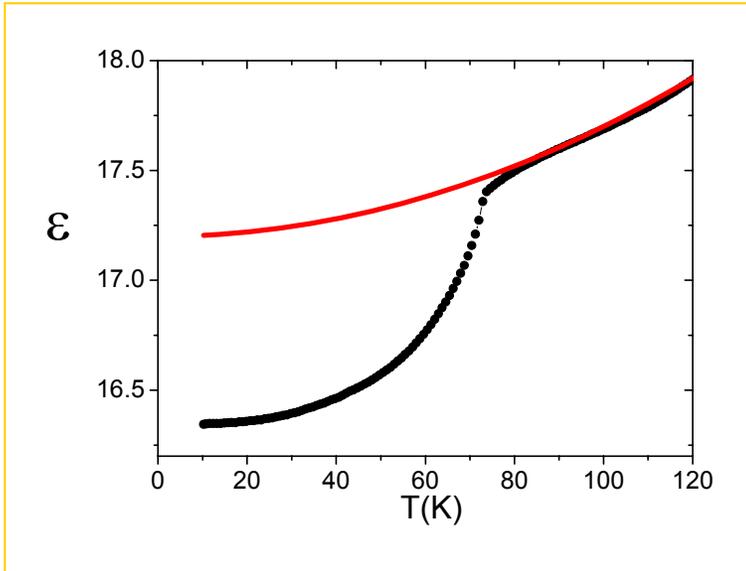
S798



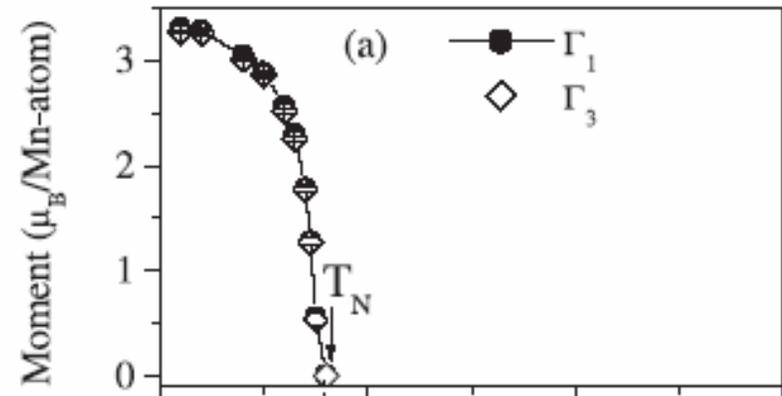
Paramètre d'ordre

$$L = \sum S_i \exp(2i\pi Qr_i)$$

YMnO₃ - $\epsilon(T)$

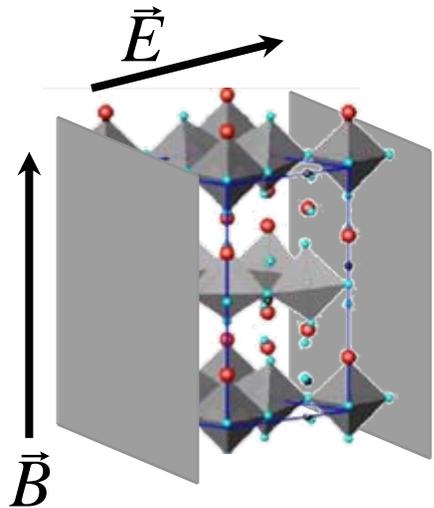


S798



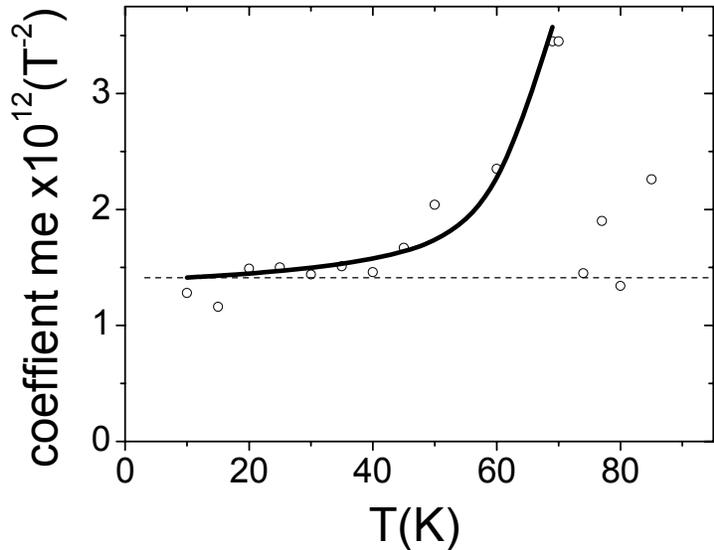
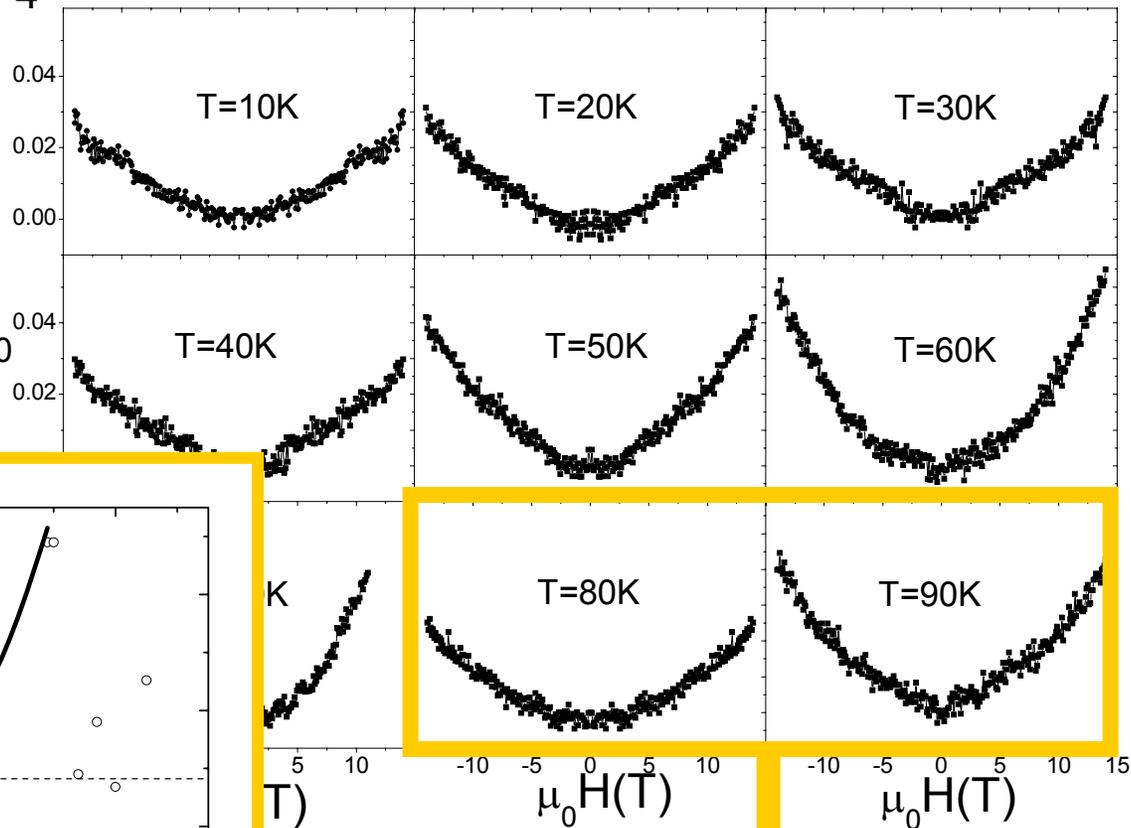
$$\epsilon \propto -L^2$$

YMnO₃ – $\epsilon(H)$



$$\Delta\epsilon \sim 10^{-4}$$

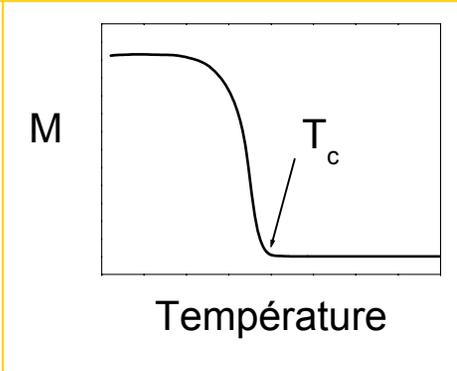
$$\frac{\Delta\epsilon_H}{\epsilon_0} \text{ (%)}$$



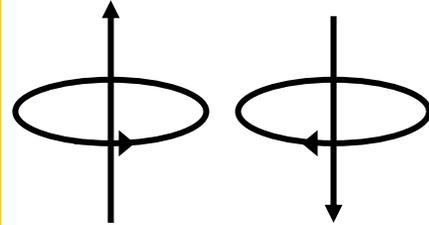
Paramagnétique

Energie libre de Landau

Ferromagnétique

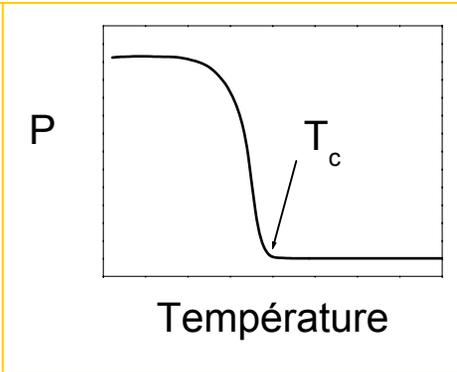


$$F = F_0 + c_1 M + c_2 M^2 + c_3 M^3 + c_4 M^4 + \dots - MH$$

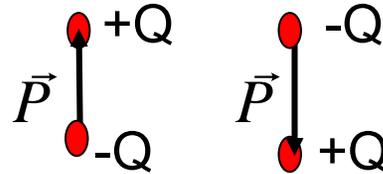


$$F_{FM} = F_{FM_0} + \frac{a}{2} M^2 + \frac{b}{4} M^4 - MH$$

Ferroélectrique

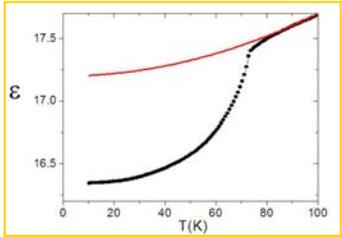


$$F = F_0 + c_1 P + c_2 P^2 + c_3 P^3 + c_4 P^4 + \dots - PE$$



$$F_{FE} = F_{FE_0} + \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 - PE$$

YMnO₃ - Landau

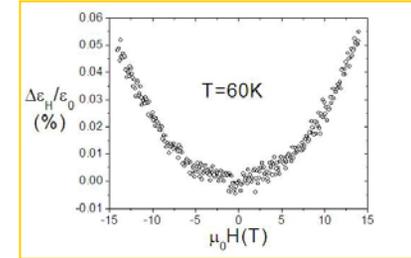


$$\varepsilon = \varepsilon_0 + c_1 T^2 - c_2 L^2(T) + c_3 H^2$$

~20

~1

~10⁻⁴



Energie libre :

$$F = F_0 + F_{AFM} + F_{FE} + F_{coupl} =$$

$$= F_0 + a \frac{L^2}{2} + b \frac{L^4}{4} + c L^2 H^2 + \alpha \frac{P^2}{2} - EP + \frac{g}{2} P^2 L^2 + \frac{\gamma}{2} P^2 H^2$$

Minimisation :

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 0 \Rightarrow \alpha P - E + g P L^2 + \gamma P H^2 = 0$$

$$P = \frac{1}{\alpha + g L^2 + \gamma H^2} E$$

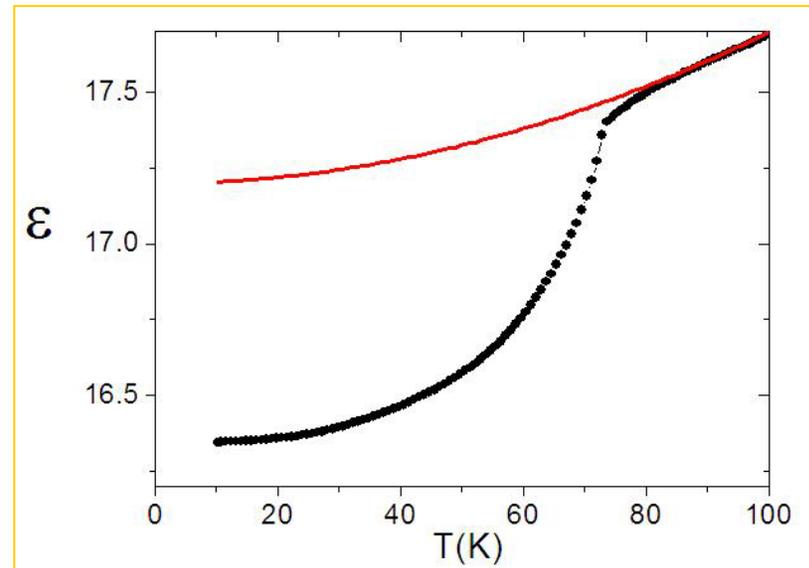
Susceptibilité
électrique

$$\chi = \varepsilon - 1$$

YMnO₃ – Anomalie en $\varepsilon(T)$

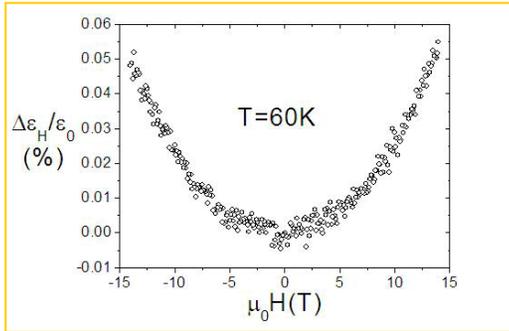
$$\chi = \frac{1}{\alpha + gL^2 + \gamma H^2}$$

$$\Delta\varepsilon(T) = \varepsilon(H = 0, L) - \varepsilon(H = 0, L = 0) = \frac{1}{\alpha + gL^2} - \frac{1}{\alpha} \approx \frac{gL^2}{\alpha^2}$$



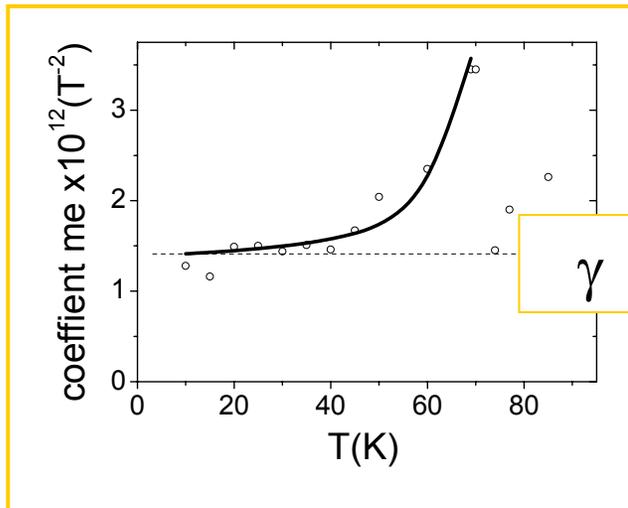
YMnO₃ – Effet magnétodiélectrique $\varepsilon(H)$ en H^2

$$\chi = \frac{1}{\alpha + gL^2 + \gamma H^2}$$



$$\Delta\varepsilon(H) = \varepsilon(H, L) - \varepsilon(H = 0, L) =$$

$$= \frac{1}{\alpha + gL^2 + \gamma H^2} - \frac{1}{\alpha + gL^2} \approx -\frac{\gamma H^2}{\alpha^2}$$



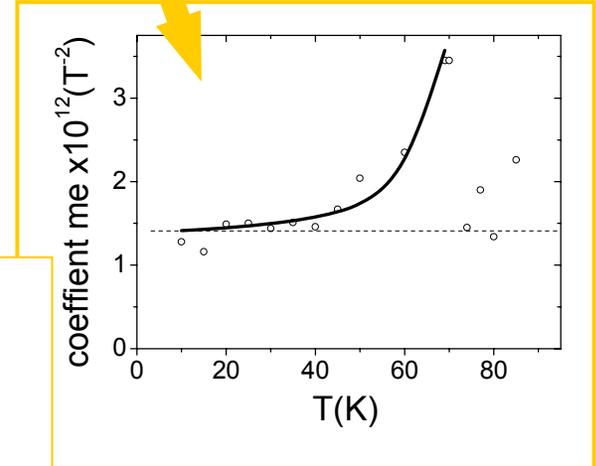
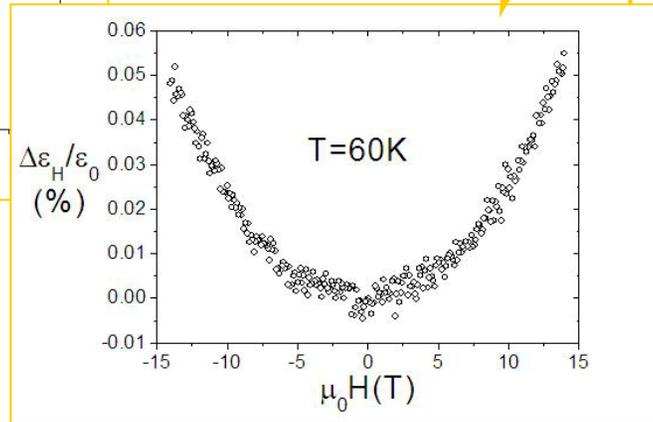
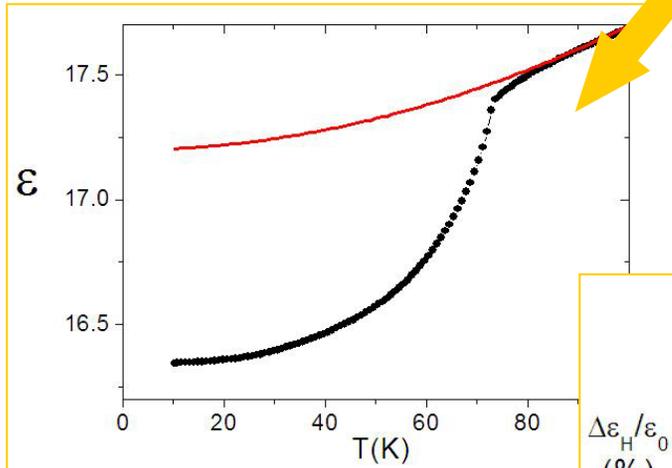
$$\Delta\varepsilon(H) \approx -\frac{\gamma H^2}{\alpha^2} \left(1 - 2 \frac{gL^2}{\alpha} \right)$$

$$L^2 = \langle L \rangle^2 + \left(L^2 - \langle L^2 \rangle \right)$$

fluctuations $\sim \chi_L$

YMnO₃ constante diélectrique

$$\epsilon = \epsilon_0 + c_1 T^2 - \frac{g}{\alpha^2} L^2 - \frac{\gamma}{\alpha^2} H^2 \left(1 + \frac{\lambda}{T - T_N} \right)$$



YMnO₃ constante diélectrique

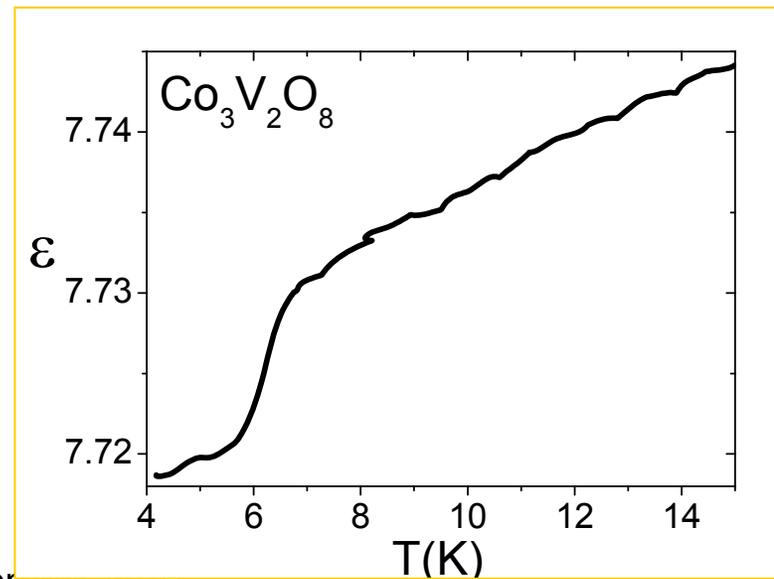
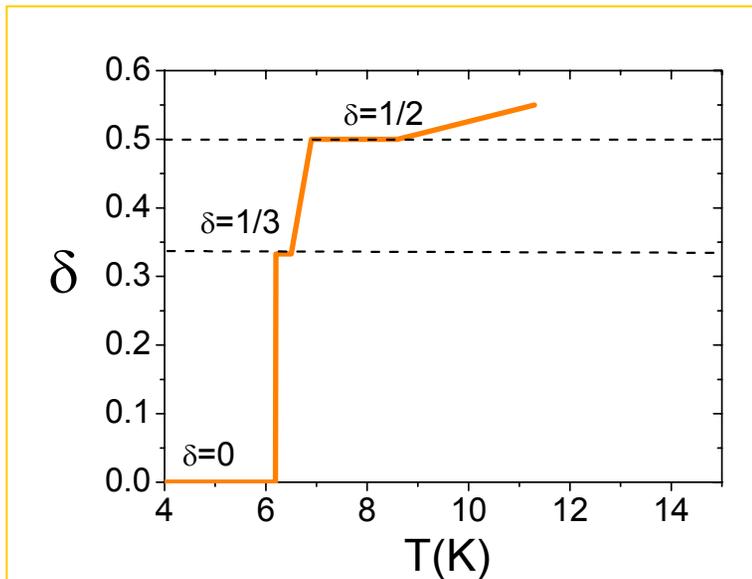
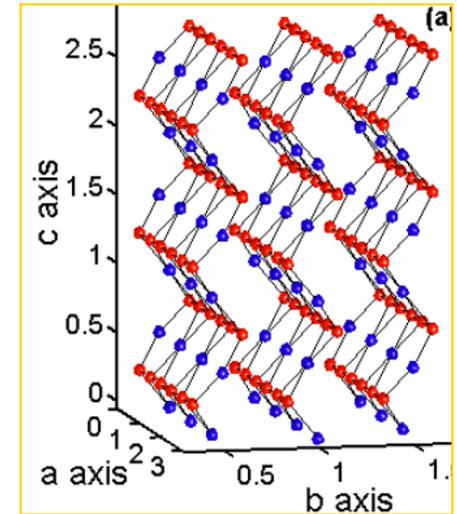
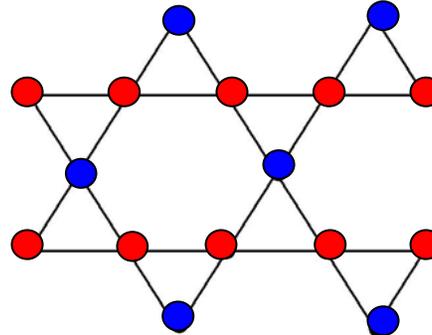
$$\varepsilon = \varepsilon_0 + c_1 T^2 - \frac{g}{\alpha^2} L^2 - \frac{\gamma}{\alpha^2} H^2 \left(1 + \frac{\lambda}{T - T_N} \right)$$

Origine microscopique du couplage ?

Ferroélectricité (pas de mesure à cette époque)

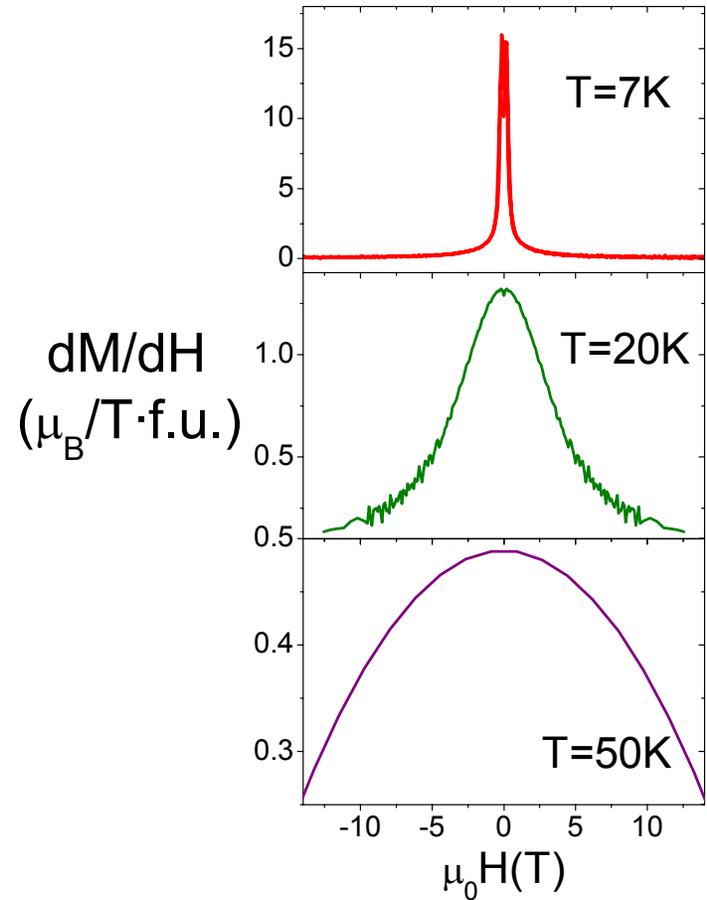
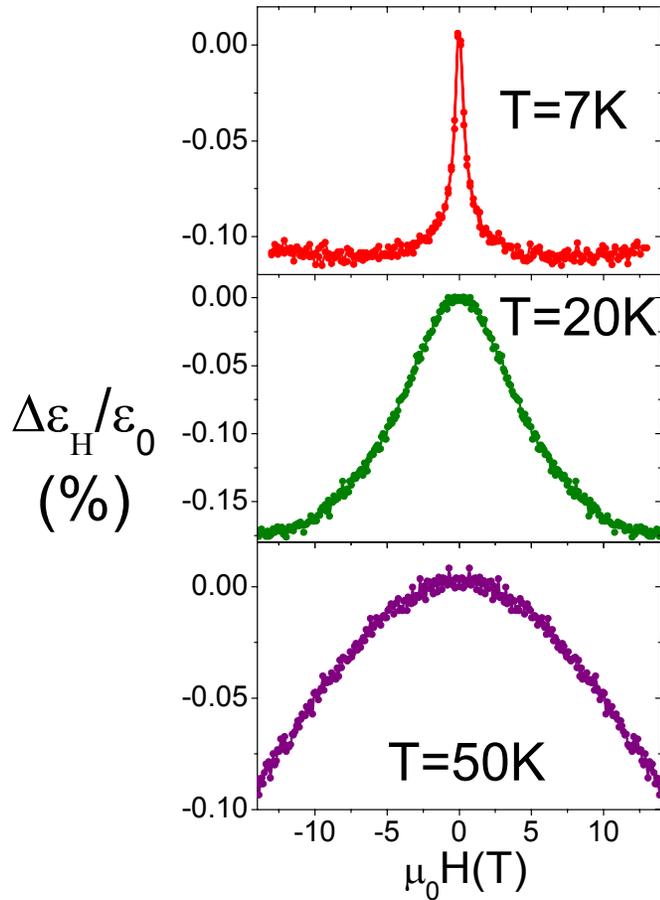
Kagome en escalier - $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$

$\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [1]: $S=1$
 $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [1]: $S=3/2$
 $\beta\text{-Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [2]: $S=1/2$



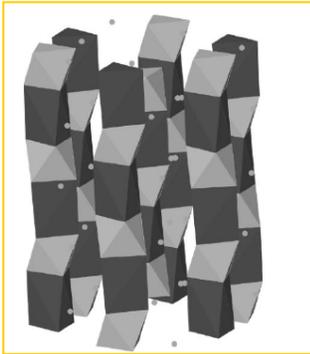


$$\Delta\varepsilon \sim \chi$$



$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ – plateaux d'aimantation

R-3cm

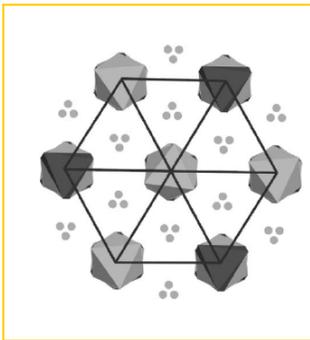


Polyhèdre CoO_6 :

prisme à base triangulaire $S=2$

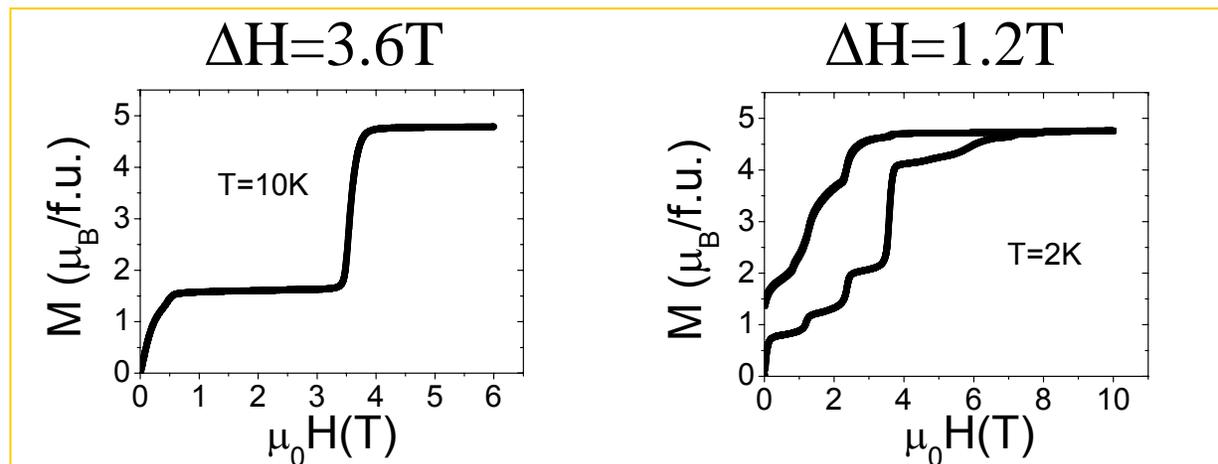
octaèdre $S=0$

Interaction intrachain ferromagnétique



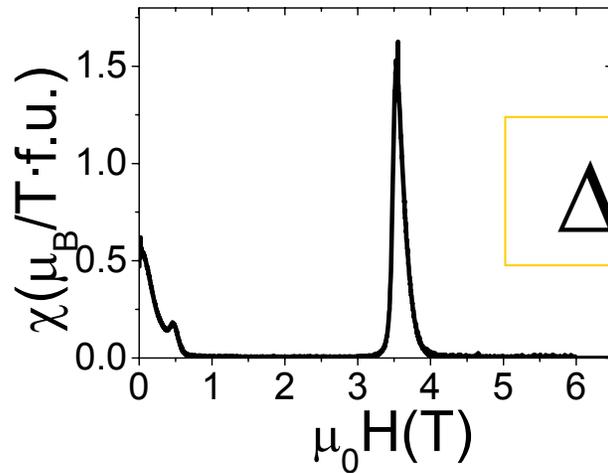
Réseau Ising triangulaire

Intéraction entrechaine antiferromagnétique ($T_N=24\text{K}$)

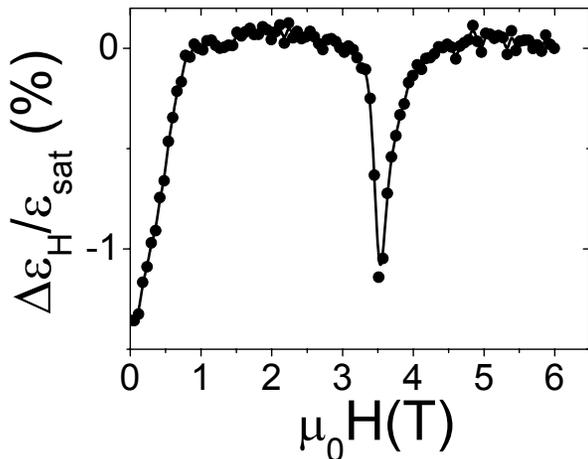




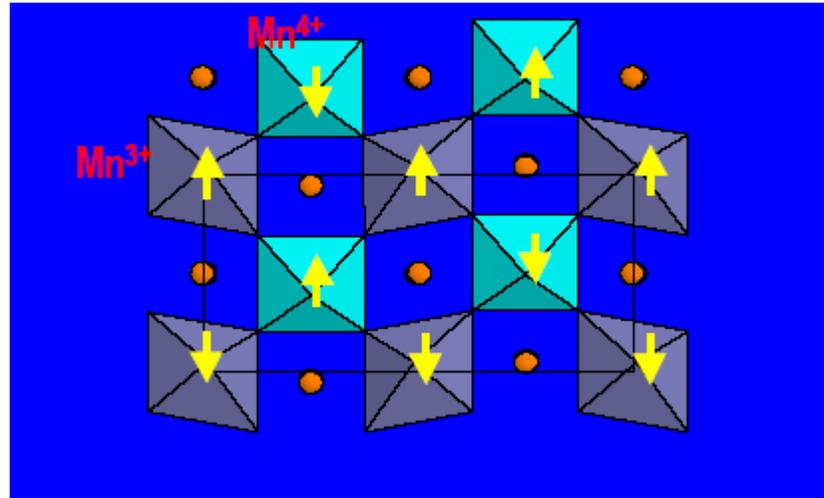
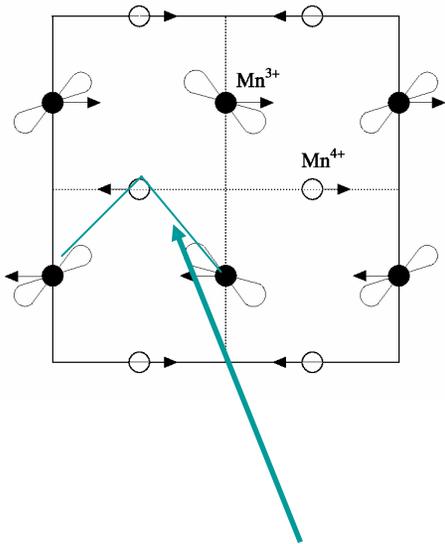
T=10K



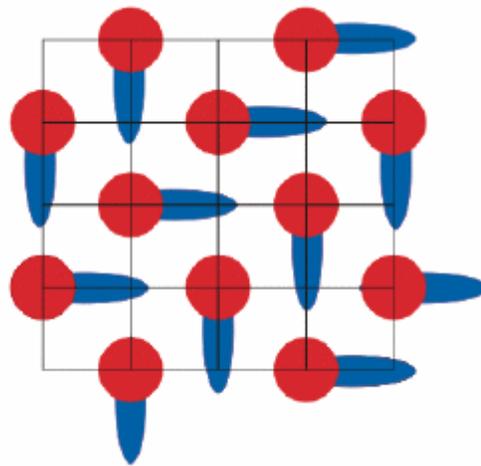
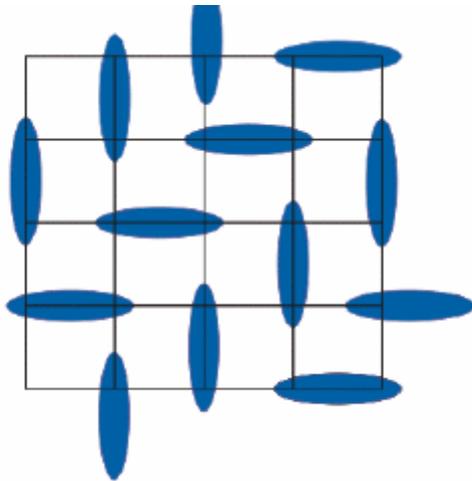
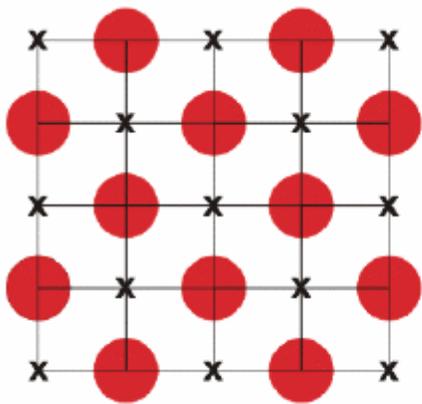
$$\Delta\varepsilon \sim -\chi$$



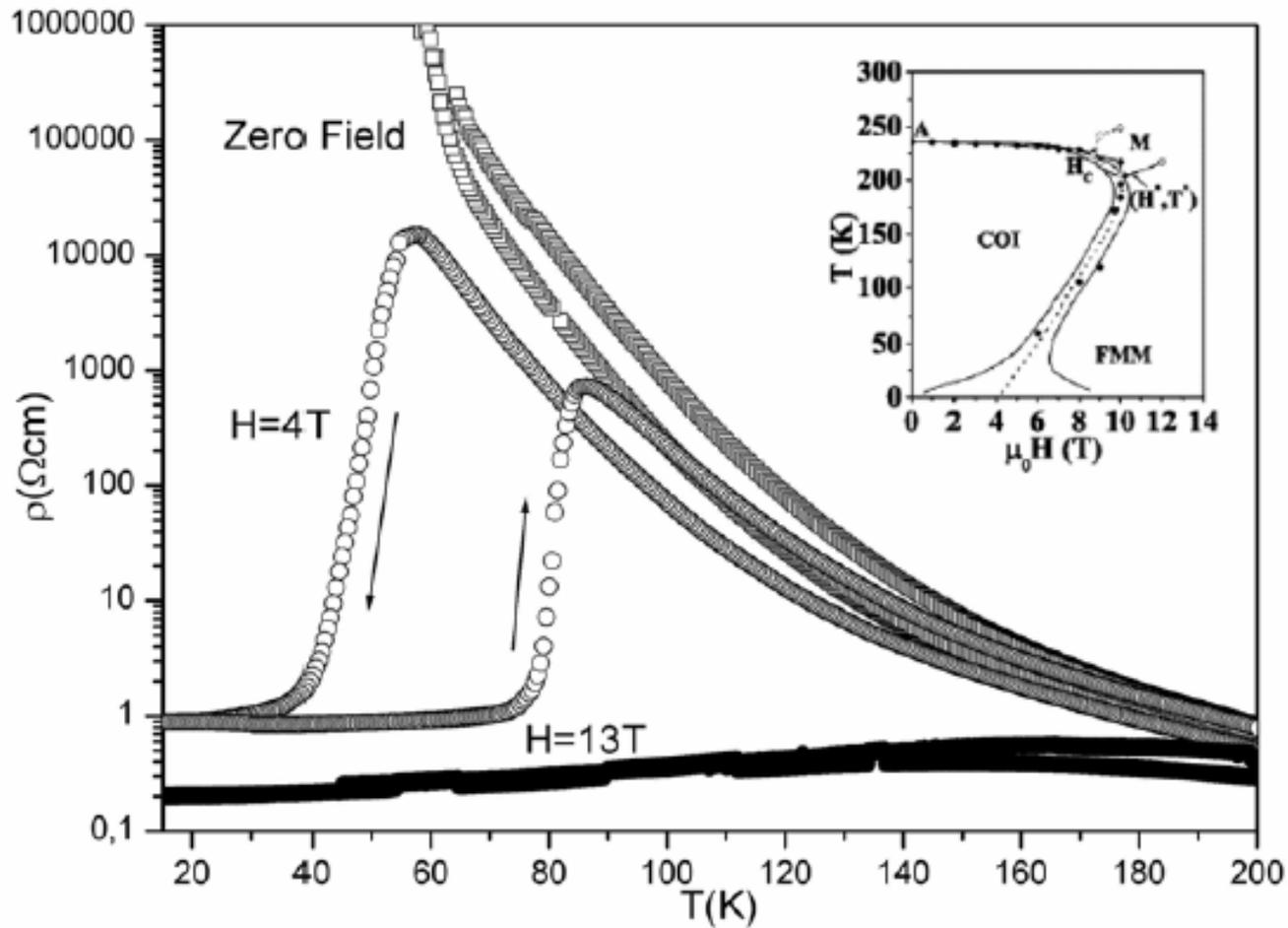
$Pr_{1/2}Ca_{1/2}MnO_3$
CE type

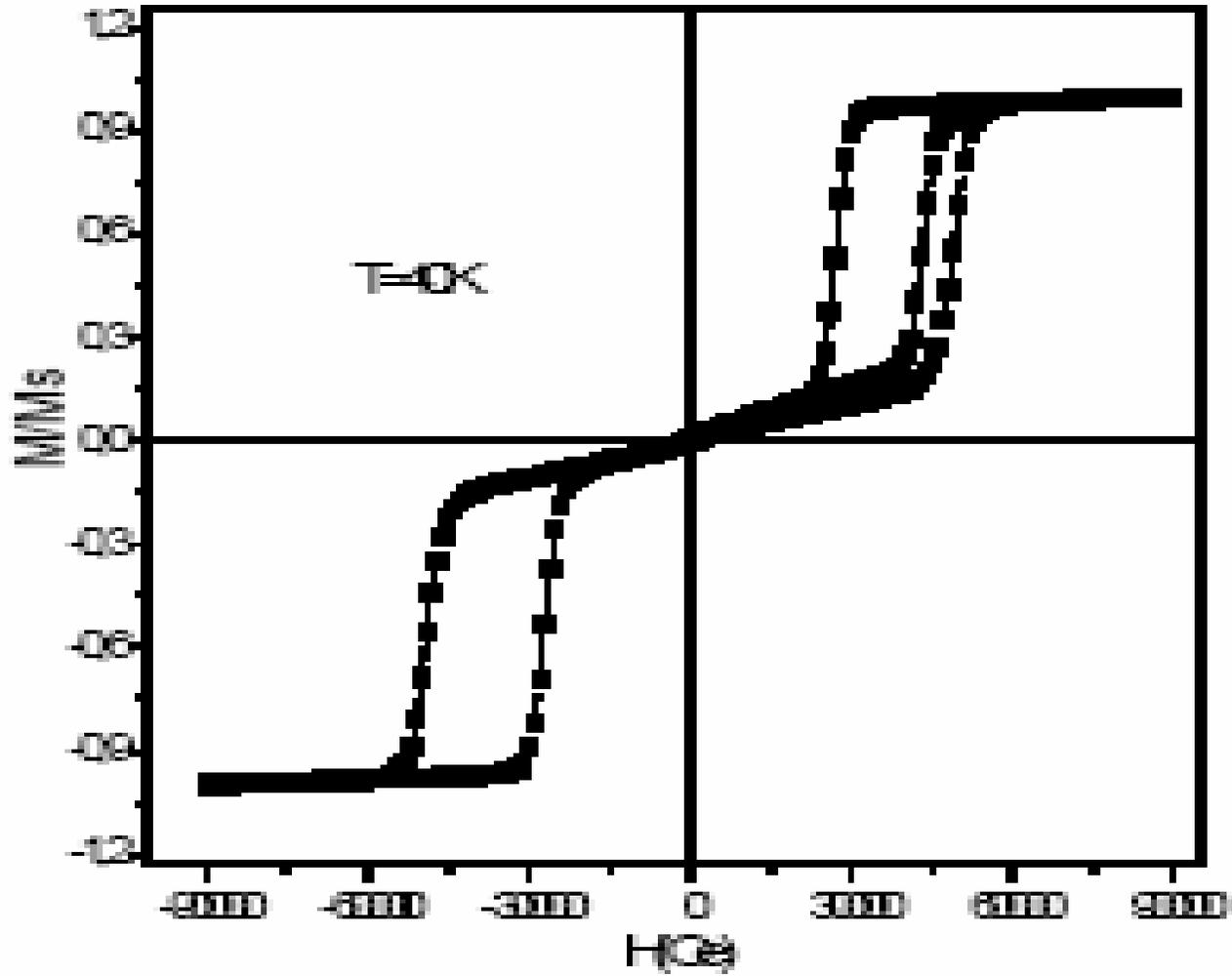


Couplage ferromagnétique

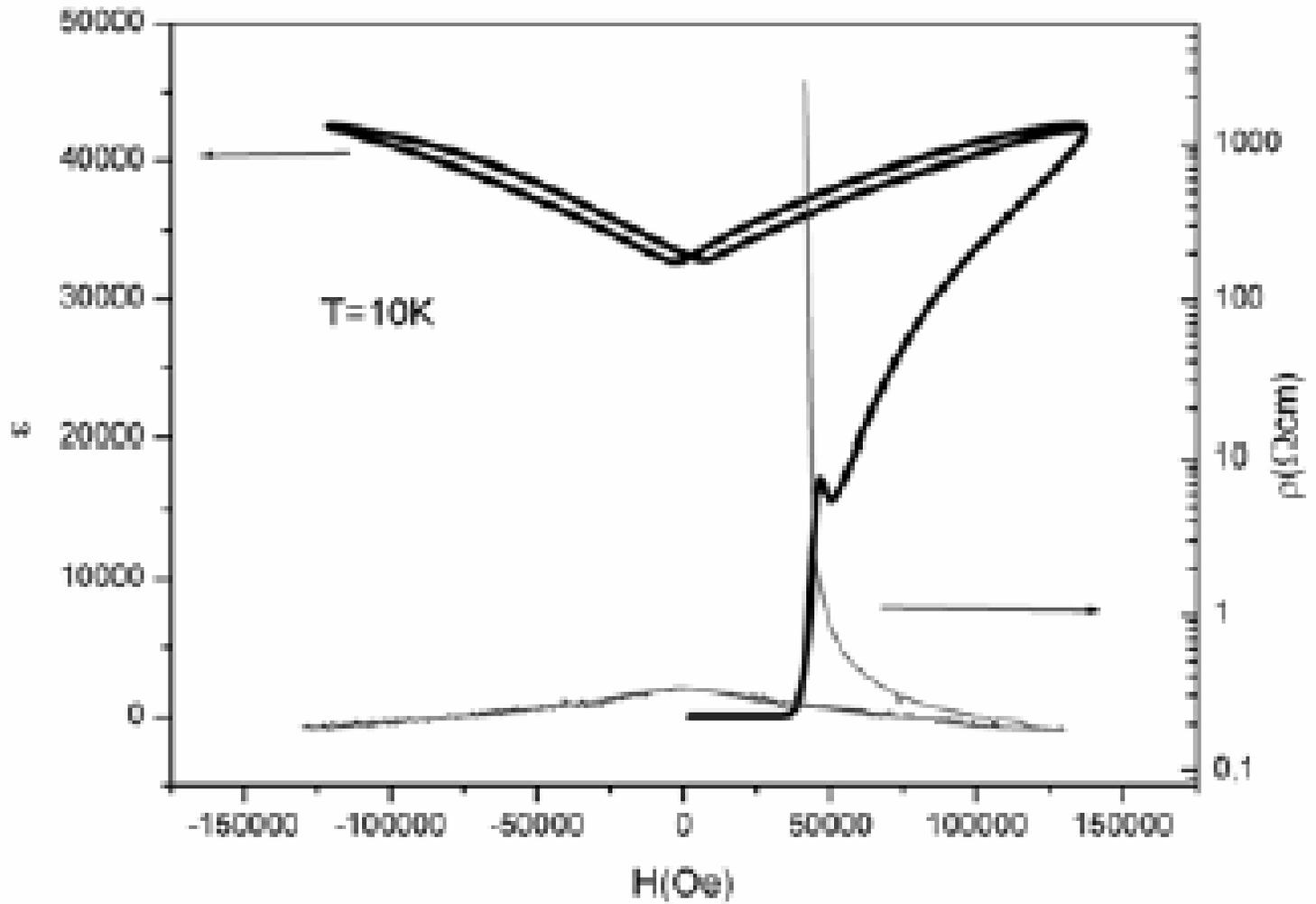


Non centro symétrique

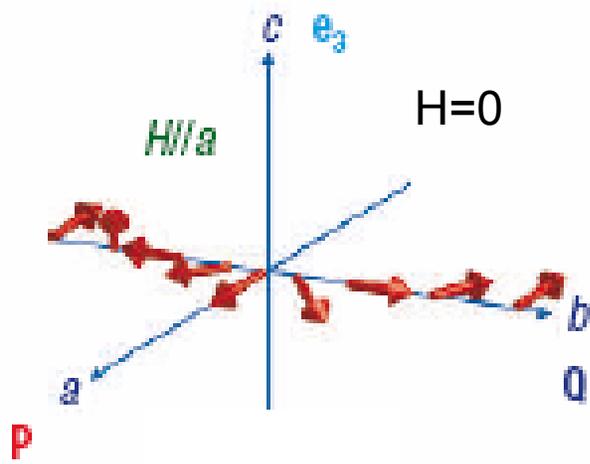




Pas de ferroélectricité



a



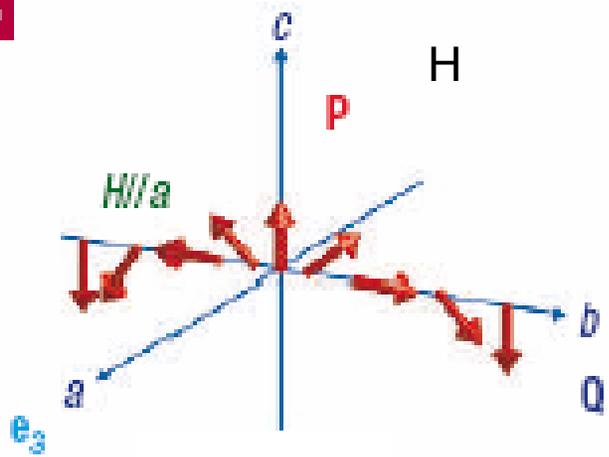
Structure magnétique
Incommensurable

Permet la ferroélectricité

Un exemple:

“Spin flip”

b

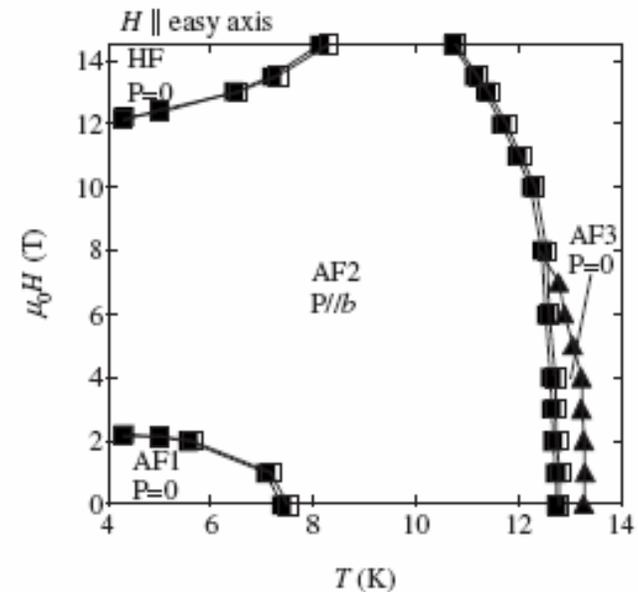
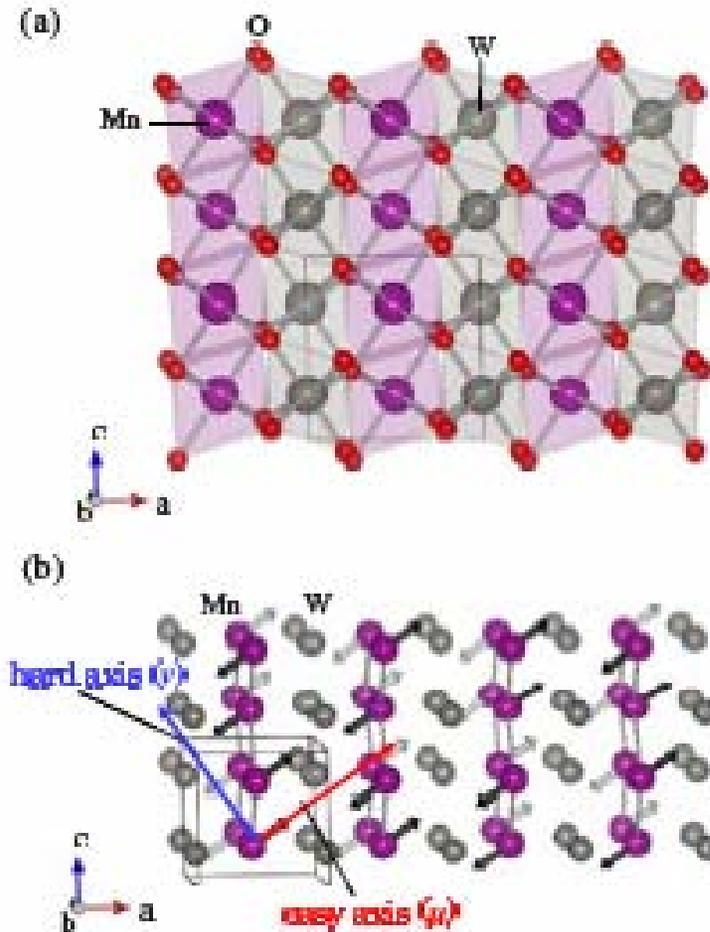


Théorie de Landau:
Très technique, groupes
Magnétiques

Invariants de Lifchitz

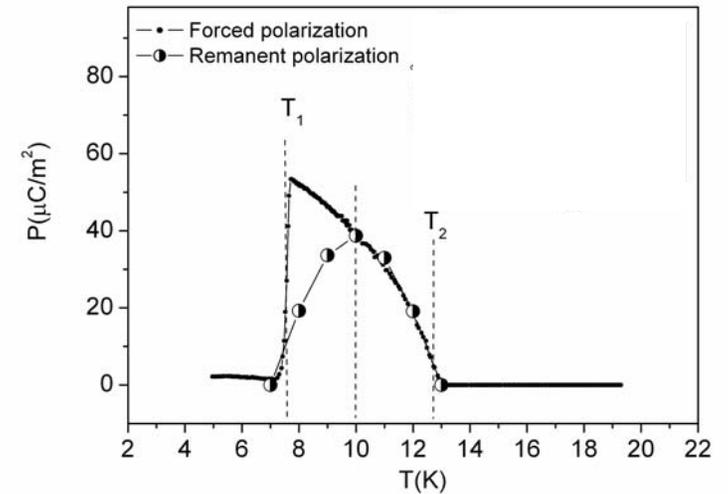
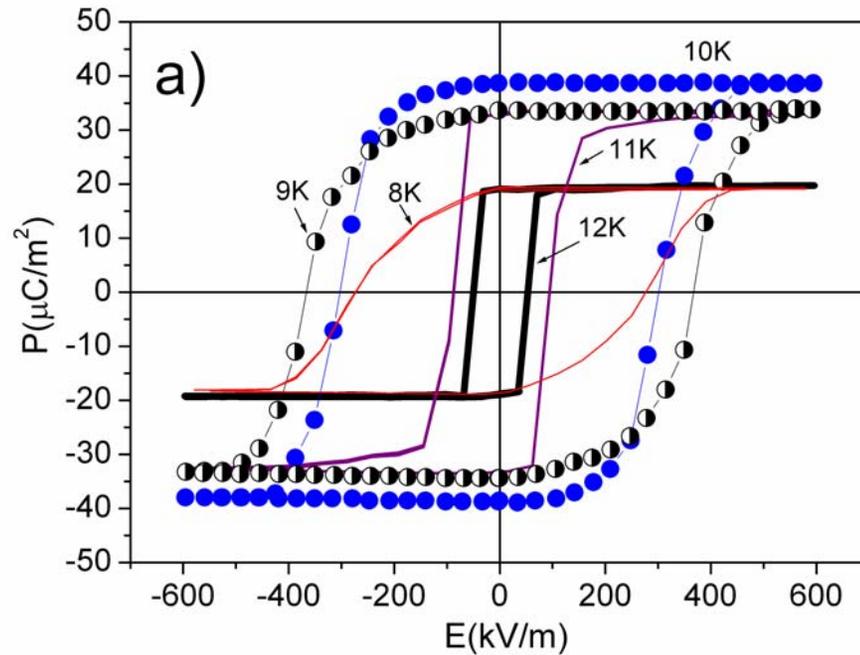
MnWO₄

un exemple d'incommensurable



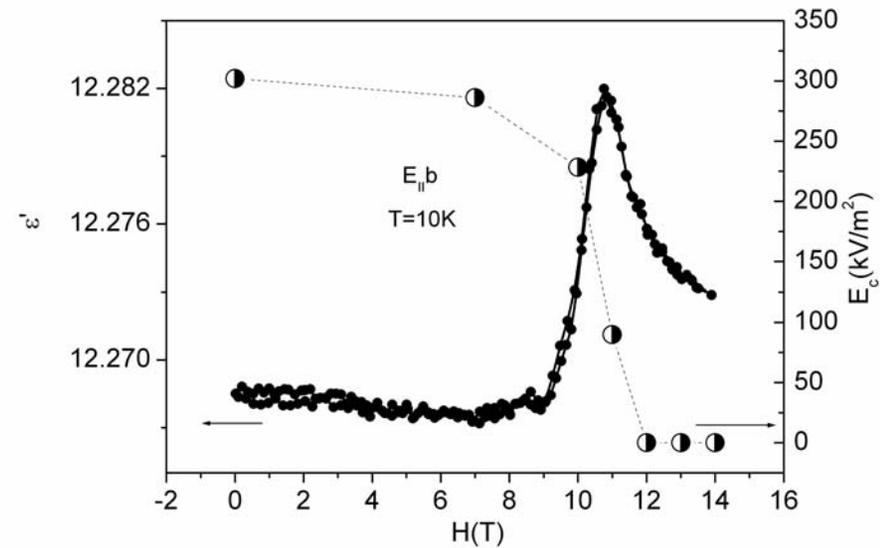
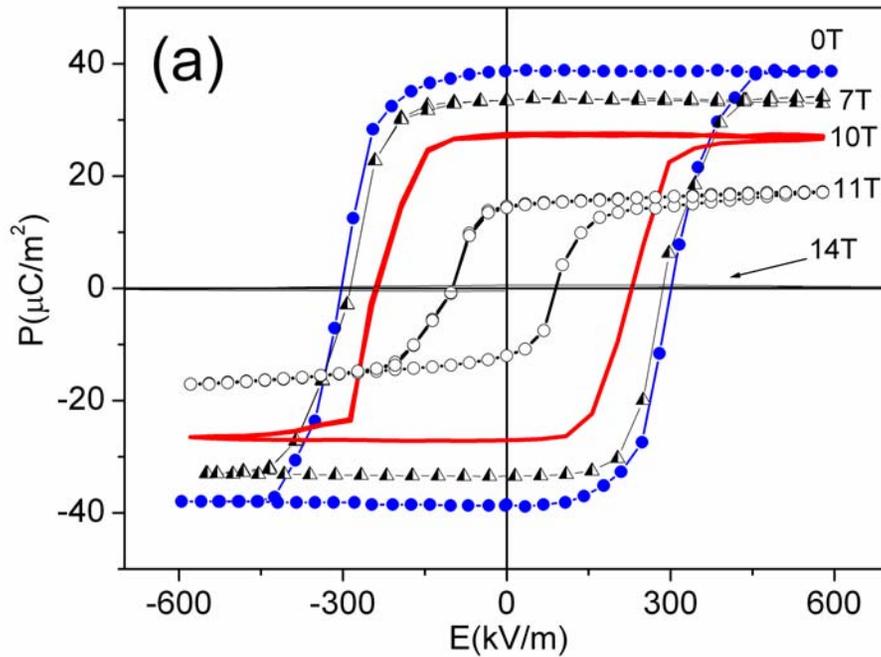
MnWO₄

ferroélectrique

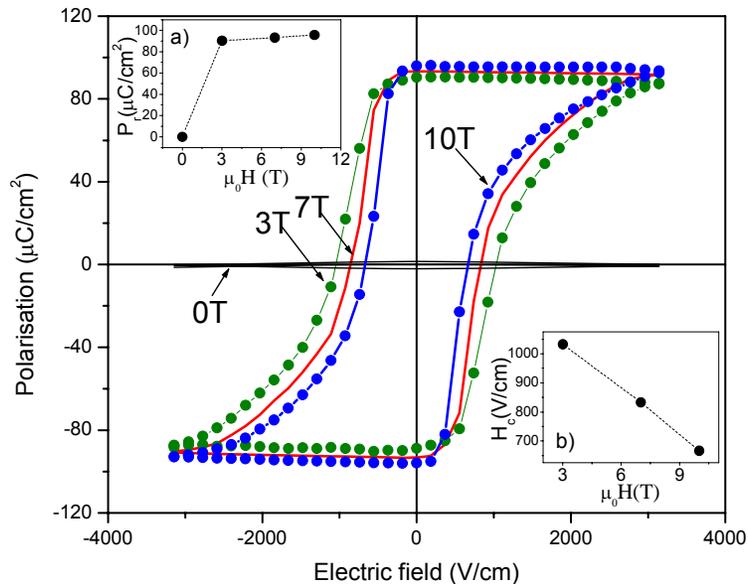


MnWO₄

sensible au champ magnétique



$\text{Bi}_{3/4}\text{Sr}_{1/4}\text{MnO}_3$



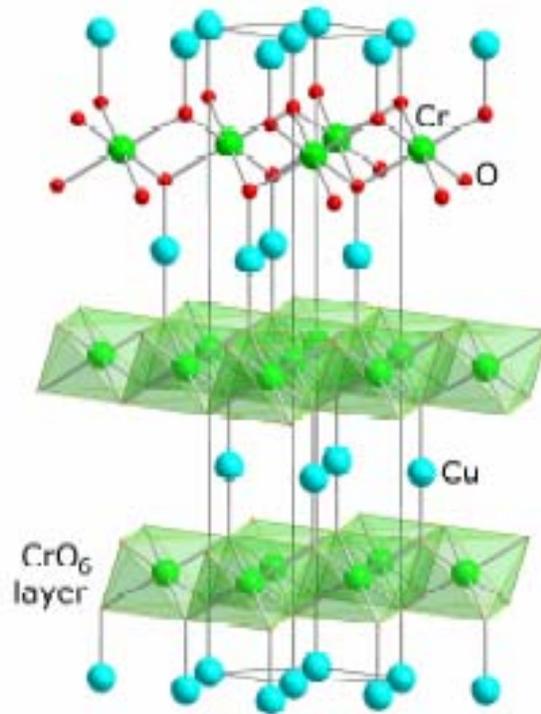
270K

Un système magnétique
Incommensurable

Non ferroélectrique sans
Champ magnétique

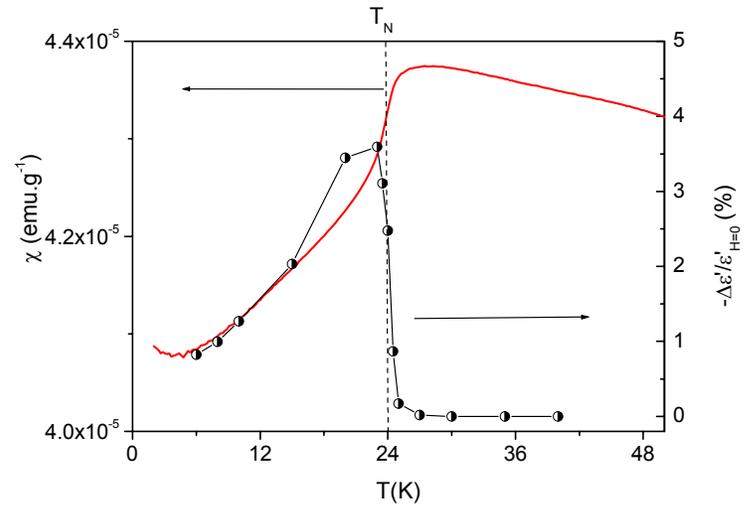
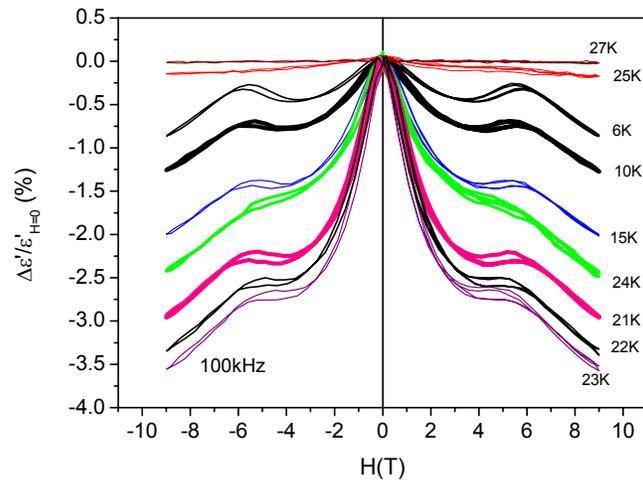
Ferroélectricité induite

CuCrO₂

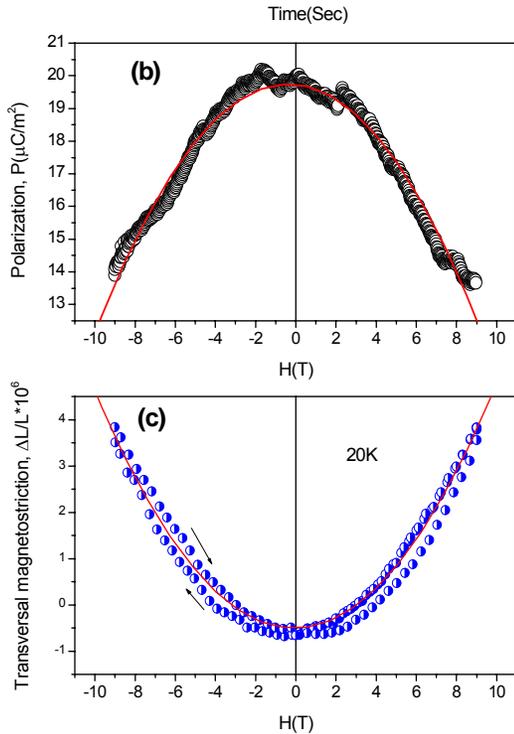


Magnétisme
Incommensurable
complexe

CuCrO₂

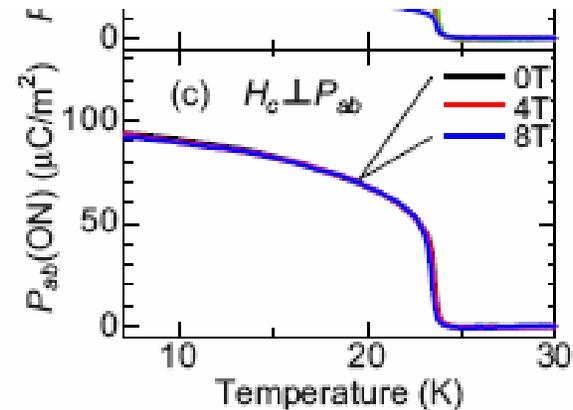


CuCrO₂



$$F = F_{AFM}(L) + \alpha P^2 - EP + gLP$$

$$L^2 = (-a(T - T_N) + dH^2) / 2b$$



Bohdan Kundys, Maria Poienar, Antoine Maignan, Christine Martin, Charles Simon

Conclusion

- Le domaine de la recherche en matériaux multiferroïques est de nouveau très actif. Pour trouver des matériaux à la fois ferromagnétiques et ferroélectriques, ce qui est difficile en raison des contraintes de symétrie, on recherche aujourd'hui des matériaux de structure magnétique hélicoïdale ou incommensurable.
- Cela relance l'étude des structures magnétiques complexes.
- Le couplage magnétoélectrique est une mesure très sensible et précise de la symétrie magnétique.
- La difficulté, c'est que dans tous les cas présentés, la connaissance du magnétisme n'est pas suffisante...
- Et l'origine microscopique du couplage mal connue.