Les rayons X éclairent le magnétisme des multiferroïques

Luigi Paolasini (paolasini@esrf.fr)

European Synchrotron Radiation Facility, BP 220, 38043 Grenoble Cedex 9

L'étude des solides multiferroïques, où l'ordre magnétique à longue portée coexiste avec l'ordre ferroélectrique, constitue un domaine dont l'expansion récente est liée à la découverte de matériaux présentant un fort couplage entre l'aimantation spontanée et la polarisation électrique.

Notre travail, par diffraction élastique de rayons X polarisés, porte sur l'étude des effets de couplage entre *spin* et réseau dans certains matériaux multiferroïques qui développent un ordre magnétique complexe, responsable de la polarisation ferroélectrique macroscopique. On montre comment la diffraction magnétique non résonnante de rayons X offre une possibilité unique de trouver des réponses spécifiques concernant le type d'interactions microscopiques mises en œuvre.

Magnétisme et ferroélectricité : deux phénomènes exclusifs ?

Dans la matière condensée, le magnétisme et la ferroélectricité sont ordinairement considérés comme deux phénomènes bien distincts et mutuellement exclusifs (fig. 1). En effet, le magnétisme est en général issu de l'existence d'électrons non appariés des couches électroniques externes (comme, par exemple, dans les métaux de transition magnétiques). Quant à la ferroélectricité, elle est habituellement due à la polarisation électrique issue des déplacements de charge des électrons ou des ions non magnétiques.

Pierre Curie fut le premier à évoquer la forte corrélation entre degrés de liberté magnétique et électrique dans certaines classes de matériaux isolants, les piézo-électriques et les piézo-magnétiques [1]. Mais, ce qui a véritablement marqué le point de départ de ce domaine de recherche, c'est l'analyse théorique phénoménologique par Landau et Lifshitz des conditions d'existence du couplage

magnétoélectrique dans certaines classes de symétrie magnétocristalline. Un autre tournant décisif fut l'œuvre théorique de Dzyaloshinskii [2], complétée par la preuve expérimentale d'Astrov [3]. Ce dernier a montré que dans le composé antiferromagnétique Cr_2O_3 , l'application d'un champ électrique induit une aimantation proportionnelle à ce champ ; cette expérience a ouvert la voie à l'étude de l'effet magnétoélectrique et de ses relations avec les groupes de symétrie ponctuels magnétiques.

La *magnétoélectricité* caractérise donc la « réponse » d'un système dans lequel un champ magnétique extérieur induit une polarisation électrique macroscopique, ou dans lequel un champ électrique extérieur induit une aimantation. En revanche, la *multiferroïcité* désigne une propriété très rare de composés où, en l'absence de champs électrique et magnétique extérieurs, un ordre spontané à longue distance des moments magnétiques cohabite avec l'ordre ferroélectrique [4].

a

b

1. (a) **Structure ferromagnétique simple** : les moments magnétiques, situés aux sommets d'une maille cristalline et indiqués par des flèches, sont colinéaires et de même sens ; il en résulte une aimantation macroscopique.

(b) **Structure ferroélectrique** : le cation chargé positivement (en vert) est déplacé par rapport au centre de gravité des anions chargés négativement (en violet), ce qui se traduit par une polarisation électrique macroscopique.

Photo du dispositif expérimental

(a) Aimant supraconducteur qui permet d'appliquer à un échantillon un champ magnétique vertical allant jusqu'à 10 teslas à très basses températures (1,5 K), pendant une expérience de diffraction de rayons X.
(b) Deux électrodes sont placées le long de la direction de polarisation électrique de l'échantillon.

La « renaissance » de la recherche sur les multiferroïques a débuté en 2003, au sein du groupe de Tokura et Kimura [5, 6], par la découverte dans l'oxyde TbMnO_3 d'une phase magnétique ordonnée, associée à une ferroélectricité spontanée. Dans ce composé, qui peut être considéré comme l'archétype d'une classe de multiferroïques dits de type II, l'ordre magnétique à longue portée génère des distorsions non centrosymétriques du réseau, par un mécanisme d'interaction magnétoélastique particulier [7]. Ces distorsions engendrent des déplacements parallèles des charges électriques (ferro-déplacements), d'où résulte une polarisation électrique qui s'établit dans une direction préférentielle de l'échantillon. Pour expliquer le mécanisme à l'origine de la ferroélectricité dans ces composés, différentes théories fondées sur des approches phénoménologiques [8] ou

microscopiques [9] ont été proposées. Toutefois, aucune mesure directe des relations entre les couplages magnétiques et les déplacements ioniques n'avait été réalisée jusqu'à présent.

La complexité des multiferroïques

La description d'une phase magnétique ordonnée repose sur la détermination des orientations et des modules des moments magnétiques des atomes dans la maille cristalline. Par analogie avec une structure cristalline, une structure magnétique est définie par un vecteur de propagation magnétique τ , situé dans l'espace réciproque. La direction de τ est normale aux plans magnétiques périodiques (contenant des moments magnétiques de même orientation), et l'inverse de son module est égal à la distance qui sépare ces plans. Les systèmes magnétiques

sont dits commensurables si la périodicité de la structure magnétique coïncide avec un multiple de la maille cristalline. Ils sont appelés colinéaires si les directions des moments magnétiques sont parallèles. C'est le cas, par exemple, des ferromagnétiques (fig. 1a) ou des anti-ferromagnétiques simples, où les moments magnétiques, tout en ayant une orientation identique ou alternée, ont tous la même direction.

Lorsque l'on considère des systèmes magnétiques complexes comme les multiferroïques, ces modèles simples ne sont plus respectés en raison de la compétition entre plusieurs types d'« interactions » électroniques, qui a tendance à désaligner la direction mutuelle des moments. D'une telle « frustration » découle le fait que ces structures magnétiques peuvent être non colinéaires et incommensurables, car la longueur

2. Structures magnétiques incommensurables et ferroélectricité.

(a) Une structure magnétique incommensurable modulée sinusoïdalement en amplitude est centrosymétrique et ne produit pas de polarisation électrique $\mathbf{P}$, car les moments magnétiques (flèches violettes) sont parallèles (colinéaires).

(b) Dans une structure magnétique hélicoïdale, les moments magnétiques tournent perpendiculairement à la direction de propagation τ de l'hélice. Dans la plupart des cas la polarisation électrique $\mathbf{P} \propto \mathbf{j}_s \times \mathbf{j}_s$ est nulle, car $\mathbf{j}_s = \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$ et $\mathbf{e}_{ij}$ sont parallèles.

(c) Dans nombre de multiferroïques de type II, la modulation magnétique est une cycloïde où les moments magnétiques tournent dans le plan de la figure. Une polarisation électrique $\mathbf{P}$ (flèche bleue) perpendiculaire à la direction τ de propagation de la cycloïde et à $\mathbf{j}_s$ s'établit.

(d) Le mécanisme de couplage *spin*-réseau dans une cycloïde magnétique est basé sur l'échange antisymétrique décrit par « l'effet Dzyaloshinskii-Moriya ». Ce mécanisme a lieu dans le cas de *spins* non colinéaires, et engendre un déplacement des oxygènes orthogonal à $\mathbf{e}_{ij}$ et dans la même direction (points gris : positions atomiques initiales ; points noirs : positions finales). Une polarisation électrique $\mathbf{P}$ macroscopique s'établit alors, et deux types de domaines magnétiques peuvent exister, définis par le sens de rotation des *spins* (domaines dextrogyres ou lévogyres), avec deux polarisations électriques opposées (flèches bleues).

► L'interaction d'échange dans les oxydes

encadré 1

Le principe de Pauli implique que dans le voisinage d'un électron donné, la probabilité de présence d'électrons de même *spin* est réduite : l'énergie de répulsion coulombienne effective entre deux électrons de même *spin* est donc inférieure à celle entre deux électrons de *spins* opposés. On parle d'« énergie d'échange » positive, qui favorise un couplage ferromagnétique.

Dans des isolants (comme les oxydes), les cations porteurs de moments magnétiques sont éloignés et l'énergie d'échange direct est faible. Le couplage entre ces moments se fait essentiellement à travers les couches pleines de l'anion qui les sépare (p. e. O^{2-}), par polarisation de *spin* de ces couches. On parle de « superéchange ». L'interaction résultante entre les *spins* des cations est en général antiferromagnétique.

Le couplage *spin*-orbite introduit un (faible) terme d'échange anisotrope supplémentaire, dit de « Dzyaloshinskii-Moriya », qui tend à imposer un angle différent de 0 ou de 180° entre les moments magnétiques.

>>>

d'onde $T = 1/\tau$ de leur modulation ne coïncide plus avec la périodicité cristalline (fig. 2). Ces systèmes sont décrits comme des « ondes de densité de *spin* », où l'on peut définir un « courant de *spin* » $\mathbf{j}_s = \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$ entre deux *spins* voisins $\mathbf{S}_i$ et $\mathbf{S}_j$.

La polarisation électrique $\mathbf{P}$ est reliée à $\mathbf{j}_s$ par la relation $\mathbf{P} \propto \gamma \mathbf{e}_{ij} \times \mathbf{j}_s$, où $\mathbf{e}_{ij}$ est le vecteur qui relie les deux sites magnétiques i et j , et γ est une constante qui dépend à la fois du couplage *spin*-orbite et de l'échange entre moments magnétiques transmis par les atomes d'oxygène (superéchange) (voir encadré 1) [5]. Cette expression décrit le couplage *spin*-réseau par lequel l'interaction d'échange antisymétrique dite de « Dzyaloshinskii-Moriya » induit une distorsion structurale qui, en favorisant la propagation d'une cycloïde magnétique, diminue l'énergie totale du système. Le décalage des barycentres des charges positives et négatives est alors responsable de l'apparition de la ferroélectricité.

Lorsqu'on applique un champ électrique opposé à la direction de polarisation $\mathbf{P}$, on peut renverser le sens de rotation de la cycloïde, et contrôler la population des domaines magnétiques (fig. 2d) : il s'agit là d'un élément essentiel pour le développement des matériaux « multifonctionnels » multiferroïques.

La diffraction magnétique des rayons X polarisés

Les techniques basées sur les rayons X (RX) polarisés produits par le rayonnement synchrotron et appliquées dans le domaine du magnétisme, utilisent en général trois types d'interactions fondamentales photon-électron (explicitées dans l'encadré 2, p. 59) : (i) la diffusion de Thomson ; (ii) l'interaction résonnante ; (iii) la diffusion magnétique non résonnante. Cette dernière est la plus proche de la diffraction magnétique de neutrons, car elle dépend directement de l'interaction du photon avec les moments de *spin* et orbitaux des électrons de valence [10].

Dans les exemples suivants, nous présenterons des expériences de diffraction magnétique non résonnante des RX polarisés circulairement. Cette technique permet d'étudier les domaines magnétiques et les structures magnétiques non colinéaires complexes avec une bonne résolution spatiale.

Les expériences de diffraction sont réalisées en refroidissant un cristal orienté dans un aimant supraconducteur à des températures inférieures à celle de la transition magnétique (voir la photo p. 55). Un champ électrique E est appliqué par deux électrodes entre les deux faces en vis-à-vis de l'échantillon le long de sa direction de polarisation électrique (fig. 3a). La polarisation incidente d'un faisceau monochromatique de rayons X est contrôlée par une lame quart d'onde, qui transforme la polarisation linéaire des RX en polarisation circulaire droite (CD) ou gauche (CG) (fig. 3a). Le faisceau est diffracté par l'échantillon et les raies de Bragg magnétiques sont enregistrées en fonction de la polarisation incidente (fig. 3b).

Dans le cas de la phase antiferromagnétique et ferroélectrique du composé multiferroïque TbMnO_3 , un champ électrique $E > 0$ est appliqué pendant l'opération de refroidissement. On peut ainsi influencer l'orientation des domaines magnétiques, en favorisant une orientation préférentielle de la cycloïde magnétique. Un champ électrique opposé $E < 0$ permet le renversement du sens de rotation de la cycloïde. Ce comportement est mis en évidence par un changement d'intensité de la raie magnétique $(4, -\tau, -1)$ en fonction de la polarisation circulaire incidente (fig. 4a).

L'analyse complète de la polarisation du faisceau diffracté (obtenue en faisant varier l'angle de rotation η du plan de diffraction de l'analyseur) en fonction des polarisations CD et CG des quatre raies magnétiques $(4, \pm \tau, \pm 1)$ nous a permis de déterminer précisément la structure magnétique de TbMnO_3 (fig. 4b). En particulier, on a déterminé les relations de phase entre les modulations magnétiques de deux sous-réseaux Mn et Tb, et on a mis en évidence une modulation sinusoïdale longitudinale du sous-réseau terbium, qui avait échappé à l'affinement des données de diffraction de neutrons [11, 12]. Sur la figure 4a, les lignes pointillées sont calculées à partir du modèle déterminé par diffraction de neutrons [11], où le Tb a une seule composante sinusoïdale transverse. Le calcul figuré par les lignes continues est obtenu en considérant aussi une composante longitudinale de la modulation du Tb.

►►►

3. Dispositif expérimental et mesures des raies magnétiques.

(a) La polarisation incidente des rayons X, normalement linéaire et parallèle au plan de diffusion (π), peut être modifiée en polarisation circulaire droite (CD, vert) ou gauche (CG, violet) par une lame quart d'onde de diamant. Grâce au couplage de la structure magnétique cycloïdale avec la polarisation circulaire des RX, la polarisation du faisceau diffracté est modifiée. Ce changement est décodé par un cristal analyseur, qui filtre certaines composantes de la polarisation en fonction de l'angle de rotation η de son plan de diffraction. (b) Les intensités des raies de diffraction magnétiques $(4, \pm \tau, \pm 1)$ ($\tau = 0,282$ unité du réseau réciproque) sont enregistrées avec l'angle de l'analyseur $\eta = 90^\circ$, qui filtre la polarisation diffractée perpendiculaire au plan de diffraction. Le changement des intensités associées aux polarisations incidentes CD et CG (points verts et violets sur la figure) est dû à l'existence d'un seul domaine magnétique cycloïdal illuminé par le faisceau (population de domaines dextrogyres proche de 85 %). Lorsque la polarisation du rayonnement incident est linéaire (dans le plan π), les intensités des quatre raies magnétiques sont indiquées par des symboles noirs.

4. Structure magnétique de TbMnO_3 étudiée par la polarisation circulaire des RX.

(a) Variation de l'intensité de la raie de diffraction magnétique $(4, -\tau, -1)$ dans TbMnO_3 , obtenue en faisant tourner l'analyseur de polarisation autour du faisceau diffracté k' (angle η), pour les polarisations circulaires CG (violet) et CD (vert). L'inversion du champ électrique E appliqué permet de modifier la polarisation électrique P , et donc la direction des domaines magnétiques qui lui sont associés. (b) Structure magnétique complexe de TbMnO_3 , où les atomes de Mn (points noirs) ont une structure magnétique cycloïdale incommensurable (traits et flèches violets), avec la même périodicité magnétique $1/\tau$ que les modulations magnétiques sinusoïdales transverse (traits et flèches bleu clair) et longitudinale (flèches bleu foncé) des atomes de Tb (points blancs) [12].

>>>

Ensuite, l'application d'un champ magnétique H dans la direction perpendiculaire au plan de diffusion induit une composante ferromagnétique uniforme, parallèle au champ appliqué. Par l'effet de la magnétostriction, une onde de densité de charge due aux déplacements atomiques se superpose à l'onde de densité de *spin*, avec la même périodicité. Une interférence entre raies magnétiques et de charge apparaît ainsi : l'amplitude de Thomson interfère avec l'amplitude magnétique connue *via* son facteur de structure, et peut donc être déterminée en unités absolues et avec sa propre phase.

L'analyse de ce phénomène d'interférence pour plusieurs raies magnétiques nous a permis d'extraire un modèle détaillé des déplacements ioniques induits par le champ magnétique appliqué. Cette mesure est sensible aux différents mécanismes de couplage magnétoélastique présents, et permet d'estimer la contribution à la polarisation électrique en champ nul des différents déplacements atomiques [13]. Il s'agit là de la première mesure de magnétostriction dans le cadre de systèmes non ferromagnétiques.

L'imagerie des domaines cycloïdaux par les rayons X polarisés circulairement

Il existe différentes méthodes d'imagerie des domaines ferromagnétiques, pouvant analyser leur évolution avec une très bonne résolution spatiale ou temporelle. Mais la plupart de ces techniques ne sont pas appropriées aux domaines antiferromagnétiques (sauf de manière indirecte, lorsqu'il est possible de visualiser leurs parois). On touche là à un problème crucial. Car, dans les dispositifs utilisant des matériaux magnétiques multifonctionnels, il est absolument fondamental de contrôler l'orientation, la stabilité ainsi que l'évolution des domaines magnétiques sous champs électrique et magnétique appliqués. Dans le cas des multiferroïques cycloïdaux, comme le montre l'exemple précédent, le contrôle de la polarisation électrique est directement relié à la possibilité de renversement de la direction de rotation des moments magnétiques.

La méthode de diffraction des RX polarisés circulairement a été utilisée

pour obtenir des images directes de la distribution des domaines magnétiques dans un monocristal de $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (fig. 5a), un composé multiferroïque qui développe à très basse température une phase cycloïdale similaire à celle de TbMnO_3 [14]. La figure 5b montre l'évolution de la distribution de la population de domaines magnétiques en fonction du champ électrique E appliqué dans la phase de basse température. Le pourcentage des différents types de domaines est aussi relié à la polarisation électrique du cristal, comme le relève la comparaison des cycles d'hystérèse électrique (fig. 5c).

Cet exemple constitue le point de départ pour étudier plus en détail les effets de propagation des domaines magnétoélectriques placés dans un champ électrique ou magnétique appliqué. Il permet également de mesurer les effets de mémoire pendant les cycles d'hystérésis et d'analyser la structure ainsi que l'épaisseur des parois des domaines, en optimisant les propriétés de focalisation des RX sur des échelles micrométriques.

5. Imagerie des domaines multiferroïques.

- (a) Le cristal de $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$, placé entre deux électrodes permettant d'appliquer un champ électrique E .
- (b) Distribution des domaines magnétiques obtenue à partir de la raie de Bragg magnétique $(5 + \tau, 1, 0)$ dans $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$, en fonction du champ électrique appliqué E . Les cartes sont déterminées à partir de la différence d'intensité entre les raies de diffraction mesurées pour deux orientations du cristal analyseur, et en balayant le cristal avec un faisceau de RX polarisé circulairement. Les régions saturées rouges et bleues correspondent respectivement aux domaines cycloïdaux dextrogyres et lévogyres.
- (c) Cycle d'hystérésis électrique (points et ligne violets) déterminé par intégration des cartes d'intensité dans la région matérialisée par un rectangle blanc sur la figure 5b. La courbe d'hystérésis de la polarisation électrique macroscopique est montrée par comparaison (ligne bleue) [15].

Conclusion

Aujourd'hui, les sources de lumière synchrotron de troisième génération offrent des possibilités uniques d'investigation des propriétés magnétiques de la matière condensée. Ceci a été rendu possible grâce à l'optimisation des méthodes de mesure et à la combinaison de différentes conditions réunies dans le même environnement expérimental : basses températures, champs magnétiques intenses et champs électriques. Un avantage majeur est la qualité de la polarisation linéaire délivrée par la source, d'une pureté proche de 99,9 %, ce qui permet de sonder avec précision les symétries qui, dans les monocristaux, caractérisent le couplage *spin*-réseau.

Le recours à la polarisation circulaire de la lumière synchrotron est particulièrement indiqué dans le cas des structures magnétiques cycloïdales ou hélicoïdales, car cette méthode est directement sensible au sens de rotation et à la phase des moments magnétiques.

L'application d'un champ magnétique permet d'étudier les déplacements orientés des sites atomiques par l'effet du couplage magnétostrictif, et de discerner les mécanismes à la base du couplage magnétoélectrique dans les multiferroïques. C'est là un exemple unique de technique directe complémentaire à la diffusion neutronique. Cette nouvelle méthode utilise le champ magnétique comme une sonde pour tester les effets de magnétostriction dans les systèmes magnétiques complexes. Son apport est fondamental : elle offre l'opportunité d'analyser le terme de couplage *spin*-réseau avec une précision sans précédent. ■

Remerciements

Les résultats présentés dans cet article sont le fruit des travaux réalisés par Federica Fabrizi (thèse de doctorat, University College London) et par Helen Walker (chercheuse postdoctorale) pendant leur séjour sur la ligne de lumière ID20 à l'ESRF. Je tiens à remercier tout particulièrement François de Bergevin pour l'aide précieuse et son soutien indéfectible dont nous avons bénéficié durant ces années d'étroite collaboration scientifique.

► La diffusion élastique de rayons X

encadré 2

La *diffusion de Thomson* est celle d'un photon sur un électron ou une particule chargée, en général libre et au repos. Si durant cette interaction l'énergie transmise par le photon est négligeable, il s'agit alors d'une diffusion élastique : la direction de propagation de l'onde électromagnétique associée au photon change sans modification de l'énergie. Dans le cas de la diffraction sur des cristaux, le rayonnement électromagnétique est réémis par tous les électrons liés à un atome, et l'interférence entre les rayonnements émergents produit les raies de Bragg. La diffusion de Thomson est la technique d'excellence pour l'étude des structures cristallographiques.

L'*interaction résonnante*, connue aussi comme *diffusion anormale*, utilise la propriété d'excitation virtuelle d'un électron de cœur atomique (seuil K, L ou M) vers les états proches du niveau de Fermi. La diffusion anormale se reflète dans l'expression du facteur de diffusion atomique, qui devient complexe et tensoriel. Cela permet de déterminer l'anisotropie de la distribution électronique ou celle des moments magnétiques des électrons excités, y compris leur occupation orbitale. L'interaction résonnante est à la base de plusieurs techniques spectroscopiques, comme par exemple le dichroïsme circulaire magnétique et la diffusion résonnante élastique et inélastique. La diffraction résonnante élastique donne accès à la fois à une sélectivité chimique et à une information détaillée sur les propriétés d'ordre électronique à longue portée caractérisant les atomes dans un réseau cristallin.

La *diffusion magnétique non résonnante* est produite par l'interaction des photons avec les moments de *spin* et orbitaux des seuls électrons non appariés qui occupent les orbites périphériques. Par rapport à la diffusion de Thomson, elle est réduite d'un facteur de nature relativiste $\varepsilon/mc^2 \sim 10^{-2}$, où ε est l'énergie du photon incident et $mc^2 = 511$ keV est la masse au repos de l'électron. Cette interaction concerne exclusivement les électrons « magnétiques », ce qui réduit l'intensité magnétique par rapport à la diffusion de Thomson. Son interprétation quantitative est plus simple que celle de la diffusion RX résonnante [10].

Toutes ces interactions produisent un changement caractéristique de la polarisation des photons diffusés.

Références

- 1• P. Curie, « Sur la symétrie dans les phénomènes physiques. Symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique », *Journal de Physique*, 3^e série, tome III (1894) 393.
- 2• I. E. Dzyaloshinskii, *Sov. Phys. JETP* **10** (1959) 628.
- 3• D. N. Astrov, *Sov. Phys. JETP* **11** (1960) 708.
- 4• W. Eerenstein *et al.*, "Multiferroic and magnetoelectric materials", *Nature* **442** (2006) 759.
- 5• T. Kimura *et al.*, "Magnetic control of ferroelectric polarization", *Nature* **426** (2003) 55.
- 6• N.A. Spalding *et al.*, "The renaissance of Magnetoelectric Multiferroics", *Science* **309** (2005) 391.
- 7• Y. Tokura, "Multiferroics as Quantum Electromagnets", *Science* **312** (2006) 1481.
- 8• S.W. Cheong *et al.*, "Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity", *Nature Materials* **6** (2007) 13.
- 9• H. Katsura *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 057205.
- 10• L. Paolasini *et al.*, *C. R. Physique* **9** (2008) 550-569.
- 11• M. Kenzelmann *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 087206.
- 12• F. Fabrizi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 237205.
- 13• H. Walker *et al.*, *Science* **333** (2011) 1273.
- 14• F. Fabrizi *et al.*, *Phys. Rev. B* **82** (2010) 024434.
- 15• I. Cabrera *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 08720.