



HAL
open science

Les matériaux multiferroïques : le graal des nanotechnologies de demain

Sylvain Bertaina

► **To cite this version:**

Sylvain Bertaina. Les matériaux multiferroïques : le graal des nanotechnologies de demain. L'Actualité Chimique, 2019. hal-02342417

HAL Id: hal-02342417

<https://hal.science/hal-02342417>

Submitted on 20 Nov 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Les matériaux multiferroïques : le graal des nanotechnologies de demain.

Sylvain Bertaina

Sylvain.bertaina@im2np.fr

Résumé : En quête de miniaturisation, rapidité et faible consommation électrique, les nanotechnologies se réinventent constamment autour de nouveaux matériaux. Dans cet article nous présentons une classe de matériaux hybrides appelés « multiferroïques », qui ont comme particularité d'intriquer à l'échelle atomique plusieurs propriétés physiques : électrique – magnétique – élastique. Plus particulièrement, nous verrons comment la résonance paramagnétique électronique permet de comprendre pourquoi ces propriétés peuvent exister dans les matériaux organiques ou métallo-organiques qui sont bien moins polluants que leurs homologues inorganiques mais présents en masse dans l'industrie.

Abstract : In the quest of downsizing, speed up and low electrical consumption, nanotechnology has been reinvented contently around new materials. In this paper, we present hybrid materials named multiferroic, in which physical properties are entangled at the atomic scale: electric – magnetic – elastic. More particularly, we will see how electron paramagnetic resonance allows to understand why these properties may exist in organic and metallo-organic materials, which are much less polluting than their inorganic equivalent, but massively present in industry.

Quelque soient leurs complexités, les technologies modernes se basent sur un seul et même mécanisme physique : « l'électricité ». Informatique, télécommunication, nanotechnologie en sont des exemples évidents. Mais, en y regardant de plus près : énergie, chauffage, transport sont tout aussi liés à l'électricité. Si le moteur thermique a remplacé la machine à vapeur c'est bien le moteur électrique qui sera le moyen de transport de demain. Malgré cette apparente simplicité, il est nécessaire que le courant ou la tension électrique soit converti en *autre chose*. Dans le cas des télécommunications, les ondes électromagnétiques sont générées par l'accélération des électrons dans des circuits plus ou moins complexes. Dans le cas des technologies de l'information, le signal binaire 0/1 provient de la présence (1) ou de l'absence (0) d'un courant dans les transistors. Mais stocker cette information de façon non volatile nécessite la conversion du courant en *autre chose*. C'est l'exemple célèbre du disque dur et du phénomène de magnétorésistance géante. Dans un disque dur, les bits sont stockés dans des grains ferromagnétiques, dont l'orientation haut/bas code l'état de bit 0/1. Si l'écriture est relativement facile, la lecture met en jeu des variations de courant très faible requérant de grandes tailles de grains magnétiques. La découverte en 1988 de la magnétorésistance géante[1] va dramatiquement changer la densité de stockage. Ce phénomène est basé sur l'observation dans une superstructure à base de Fe et de Cr, d'une variation importante de la résistance en fonction de l'orientation relative des polarisations magnétiques. En positionnant cette *tête de lecture* proche du disque dure, il est possible de convertir l'état magnétique du grain en état électrique 0 ou 1.

À l'ère des objets connectés, la conversion électrique / *autre chose* est capitale et les « capteurs » jouent un rôle central. Le but est de pouvoir convertir une information en courant ou tension électrique avec un bon rendement de conversion pour une bonne sensibilité de mesure. À l'inverse, il est aussi important de pouvoir convertir la tension électrique en information (lumière, mouvement, onde, etc.) avec un bon rendement afin de minimiser la

consommation électrique. La majorité des systèmes sont des structures complexes de matériaux simples : super-réseaux, hétéro-structures, etc... L'objectif majeur des recherches sur les matériaux de demain est de concevoir des structures simples de matériaux complexes possédant toutes les propriétés recherchées de façon intrinsèque.

Multiferroïque : multiples fonctions

Un matériau ferrique possède un cycle d'hystérésis sur une de ses propriétés physiques (figure 1). Par exemple, dans un matériau ferromagnétique, l'application d'un champ magnétique induit une aimantation qui restera non nul malgré la suppression du champ. C'est ainsi que l'information reste stockée dans un disque dur. Par extension un matériau sera ferro-élastique s'il garde une déformation après application d'une contrainte mécanique ou ferro-électrique s'il garde une polarisation après être soumis à un champ électrique. Ce qui va nous intéresser dans la suite est la propriété de multiferroïcité: un matériau possédant au moins deux propriétés physiques avec des cycles d'hystérésis imbriqués[2] (figure 1). Prenons, tout à bord, le cas du couplage ferro-élastique/ferro-électrique: (1) une déformation du matériau va induire une polarisation électrique et (2) à l'inverse un champ électrique va déformer ledit matériau. Dans le premier cas une application immédiate est la conception de capteurs de déformation : une compression, torsion ou étirement du capteur se traduit par une tension à ses bornes. Dans le second cas, il est possible de réaliser des déplacements très précis, par exemple la pointe d'un microscope à force atomique (AFM) dont la position est contrôlée grâce à des moteurs piézo-électriques. Un matériau est abondamment employé dans les industries utilisant le couplage ferro-élastique/électrique : le $\text{Pb}(\text{Zn}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ou PZT[3]. Le PZT possède une constante diélectrique environ 1000 fois supérieure à celle du quartz ainsi qu'une constante piézo-électrique presque 100 fois plus grande. L'inconvénient majeur est sa toxicité dont la présence de plomb rend l'emploi de ce matériau très contraignant. Ainsi les recherches sur des matériaux ferro-élastiques/électriques sans plomb sont devenues très actives. Dans la suite de cet article,

nous verrons le cas de systèmes organométalliques dont le couplage ferro-élastique/ferro-électrique et surtout son origine ont été compris grâce à la résonance paramagnétique électronique (RPE).

Une autre famille de matériaux multiferroïques est celle dont les propriétés électriques et magnétiques sont liées[4]: (1) en appliquant une tension l'état magnétique change, et inversement (2) une variation du champ magnétique induit un changement dans la polarisation électrique. De tels matériaux ont des applications technologiques importantes. Dans le premier cas, il est possible de coder de l'information et dans le second de réaliser des senseurs magnétiques de haute précision et rapides. Toutefois, ces matériaux ferro-magnétiques/électriques sont très rares, car les éléments de symétrie qui autorisent l'un, interdisent souvent l'autre d'exister. Pour contourner ce problème, une des voies est de prendre un ion A qui sera responsable de la ferroélectricité et un ion B induisant le magnétisme comme dans le cas des pérovskites ABX_3 telles que les ferrites de bismuth $BiFeO_3$. Cependant, la phase ferromagnétique est bien souvent difficile à obtenir, la nature préférant l'ordre antiferromagnétique.

Des matériaux plus propres

Nous l'avons vu, l'un des soucis des matériaux multiferroïques est l'utilisation de plomb ou d'autres métaux lourds. L'un des axes de recherche important est de trouver une alternative. Une approche consiste à utiliser des MOF (metal organic framework) qui, de façon simplifiée, sont des ions métalliques reliés entre eux par des ligands organiques formant des réseaux de grande porosité.

Le diméthyle ammonium formate de zinc $[(CH_3)_2NH_2][Zn(HCOO)_3]$ ou DMZF[5] est un cas très intéressant de système ferro-élastique/électrique sans plomb. Les atomes de zinc sont reliés entre eux par des ligands formates formant une cage dans laquelle se trouve un cation diméthyle ammonium (DMA^+) (figure 2). À haute température les ions DMA^+ ont 3 positions équivalentes

et bougent entre ces 3 positions : c'est la phase para-électrique ou absence d'ordre de charge. À basse température ($T < T_c = 159\text{K}$), les ions s'ordonnent formant la phase ferro-élastique/électrique.

Le mécanisme reliant ces deux phases était controversé[6]. Des mesures de polarisation en tension continue montraient une transition brusque dite du 1^{er} ordre : les ions DMA⁺ sont mobiles à $T > T_c$, mais se figent brutalement à $T = T_c$ formant la phase ferroélectrique. Au contraire, des mesures de diffraction aux rayons X montrent que les ions DMA⁺ sont immobiles à tous les températures, dans des positions non ordonnées. Enfin des études de résonance magnétique nucléaire ont montré des effets de mise en ordre progressive avant la température de transition de phase[7].

Sonder les mouvements des atomes par RPE.

Le DMZF ne contient aucun atome magnétique dans sa forme pure. Nous avons incorporé une sonde magnétique, ici du manganèse, en faible quantité ($< 0.1\%$) qui va se substituer à quelques atomes de zinc. Cette sonde donne un signal RPE très sensible à son environnement cristallin. La figure 3 montre des spectres RPE de Mn²⁺ à deux températures (300K et 170K) dans la phase non ordonnée ($T > T_c = 159\text{K}$). On remarque la forme caractéristique du signal du Mn²⁺ : 6 raies principales traduisant l'interaction hyperfine avec le spin nucléaire du manganèse ($I = 5/2$). En revanche, l'allure des spectres est différente à basse température, avec la présence de raies d'intensité plus petite (transitions interdites $\Delta m_s = \pm 1$ $\Delta m_I = \pm 1$) entre les raies principales. La structure cristalline reste pourtant inchangé et aucune variation notable de l'allure des spectres n'est attendue. Cette différence traduit le mouvement des atomes. Dans un cristal, les atomes sont faiblement mobiles et le système est considéré comme rigide. Mais dans le DMZF, le cation DMA⁺ qui se trouve dans la cage du MOF est faiblement lié aux autres atomes le rendant relativement libre de ses mouvements. La description d'un solide 'rigide' n'est donc plus adaptée.

Par analogie, la RPE fonctionne comme un appareil photo dont la vitesse d'obturation est la fréquence micro-onde utilisée. Dans notre cas, en bande X (10 GHz), les mouvements atomiques moins rapides que 0.1ns seront perçus comme figés alors que ceux plus rapides seront « flous ». Une étude sur plusieurs fréquences micro-ondes et plusieurs températures permet alors de remonter à la dynamique des ions DMA^+ pour comprendre comment ils ralentissent puis se figent pour créer la phase ferroélectrique.

Les mémoires antiferromagnétiques

Un autre aspect des matériaux multiferroïques est de pouvoir coupler magnétisme et électricité avec comme application la fabrication de transistors et mémoires vives magnétiques. Un des concepts, présenté en figure 4, montre comment un matériau ferroélectrique/antiferromagnétique (FE/AFM) peut être utilisé pour réaliser une RAM magnétique[8]. L'application d'une tension aux bornes d'un matériau FE/AFM change l'orientation des moments magnétiques. Un métal ferromagnétique « mou » c'est-à-dire libre de s'orienter suivant le champ magnétique qu'il perçoit tel que le Fer, va sentir le changement d'orientation de la dernière couche atomique, du matériau FE+AFM. Au dessus de cette structure multicouche est placé un métal ferromagnétique « dur » c'est-à-dire qu'il reste dans une orientation même si le champ extérieur change (ex : le cobalt). Cette structure métal « mou » métal « dur » est celle employée dans les têtes de lecture des disques durs. Ainsi, en modifiant la tension aux bornes du matériau FE/AFM, on change la résistance de la nanostructure et par conséquent l'état logique 0 ou 1. Les intérêts sont que le basculement de l'aimantation du matériau FE/AFM est très rapide et que seul le basculement consomme de l'électricité, mais pas le stockage alors qu'une RAM conventionnelle fonctionne avec un besoin constant d'énergie.

En changeant le métal non magnétique (Zinc) du DMZF (voir ci-dessus) par un métal magnétique, en l'occurrence du Manganèse, le DMMnF correspondant acquiert des propriétés magnétiques tout en gardant les propriétés ferroélectriques du composé d'origine. Sa température d'ordre ferroélectrique est de $T_c=175\text{K}$ (assez proche du DMZF), avec une phase antiferromagnétique en dessous de $T_N=8\text{K}$ [9]. La RPE nous permet d'étudier comment se comporte le matériau à l'approche de cette transition de phase. La figure 5 montre l'évolution du signal RPE en fonction de la température autour de T_N . À haute température ($T=10\text{K}$), il s'agit du signal de la phase paramagnétique alors qu'à basse température ($T=4.5\text{K}$) il se sépare en 2 dans la phase antiferromagnétique. À l'approche de T_N le spectre devient très bruité, comportement également observé dans les matériaux ferromagnétiques lors de la création de domaines magnétiques à l'approche de la température de Curie, mais pas dans ceux antiferromagnétiques. En revanche, ce comportement à l'approche de la température de Néel prouve que l'antiferromagnétisme n'est pas compensé créant du ferromagnétisme faible (Figure 6). Ce résultat est très prometteur, car il met en évidence un matériau ferroélectrique/antiferromagnétique/ferromagnétique. Ce genre de comportement est très intéressant, car il permet un contrôle électrique de la propriété ferroélectrique, un contrôle magnétique de la propriété ferromagnétique et une robustesse de stockage grâce à la propriété antiferromagnétique. Une augmentation de la température de transition de phase (8K) est cependant indispensable et peut être possible en modifiant les métaux ou les ligands du MOF.

Vers des matériaux multiferroïques organiques à température ambiante.

L'un des verrous de l'utilisation des composés multiferroïques métallo-organiques est leurs températures « utiles » (la température où la phase ordonnée existe) trop basses. La RPE est outil de choix pour comprendre les mécanismes amenant à la phase multiferroïque, comment améliorer cette phase et ainsi augmenter la température critique. Dans le cas des diméthylamonium métal formate que nous avons vu dans cet article, le remplacement du Zn ou

du Mn par un métal plus léger comme le magnésium, a augmenté la température de transition de phase de près de 100K [10] pour atteindre une température proche de la température ambiante.

L'auteur remercie Naresh S. Dalal (Florida State University, USA) d'avoir initié cette thématique et M. Orio (ISM2 – CNRS) pour avoir réalisé les calculs de DFT.

- [1] Baibich, M. N. , Broto, J. M. , Fert, A. , Van Dau, F. N. , Petroff, F. , Etienne, P. , Creuzet, G. , Friederich, A. , and Chazelas, J. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Physical Review Letters* **1988**, 61, 2472–2475.
- [2] Spaldin, N. A. MATERIALS SCIENCE: The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics. *Science* **2005**, 309, 391–392.
- [3] Surowiak, Z. and Bochenek, D. MULTIFERROIC MATERIALS FOR SENSORS, TRANSDUCERS AND MEMORY DEVICES. 18.
- [4] Ramesh, R. and Spaldin, N. A. Multiferroics: progress and prospects in thin films. *Nature Materials* **2007**, 6, 21–29.
- [5] Jain, P. , Ramachandran, V. , Clark, R. J. , Zhou, H. D. , Toby, B. H. , Dalal, N. S. , Kroto, H. W. , and Cheetham, A. K. Multiferroic Behavior Associated with an Order–Disorder Hydrogen Bonding Transition in Metal–Organic Frameworks (MOFs) with the Perovskite ABX₃ Architecture. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 13625–13627.
- [6] Besara, T. , Jain, P. , Dalal, N. S. , Kuhns, P. L. , Reyes, A. P. , Kroto, H. W. , and Cheetham, A. K. Mechanism of the order-disorder phase transition, and glassy behavior in the metal-organic framework [(CH₃)₂NH₂]Zn(HCOO)₃. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2011**, 108, 6828–6832.
- [7] Abhyankar, N. , Kweon, J. J. , Orio, M. , Bertaina, S. , Lee, M. , Choi, E. S. , Fu, R. , and Dalal, N. S. Understanding Ferroelectricity in the Pb-Free Perovskite-Like Metal–Organic Framework [(CH₃)₂NH₂]Zn(HCOO)₃: Dielectric, 2D NMR, and Theoretical Studies. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, 121, 6314–6322.
- [8] Kosub, T. , Kopte, M. , Hühne, R. , Appel, P. , Shields, B. , Maletinsky, P. , Hübner, R. , Liedke, M. O. , Fassbender, J. , Schmidt, O. G. , and Makarov, D. Purely antiferromagnetic magnetoelectric random access memory. *Nature Communications* **2017**, 8, 13985.
- [9] Abhyankar, N. , Bertaina, S. , and Dalal, N. S. On Mn²⁺ EPR Probing of the Ferroelectric Transition and Absence of Magnetoelectric Coupling in Dimethylammonium Manganese Formate (CH₃)₂NH₂Mn(HCOO)₃, a Metal–Organic Complex with the Pb-Free Perovskite Framework. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, 119, 28143–28147.
- [10] Pato-Doldán, B. , Sánchez-Andújar, M. , Gómez-Aguirre, L. C. , Yáñez-Vilar, S. , López-Beceiro, J. , Gracia-Fernández, C. , Haghighirad, A. A. , Ritter, F. , Castro-García, S. , and Señarís-Rodríguez, M. A. Near room temperature dielectric transition in the perovskite formate framework [(CH₃)₂NH₂][Mg(HCOO)₃]. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, 14, 8498.

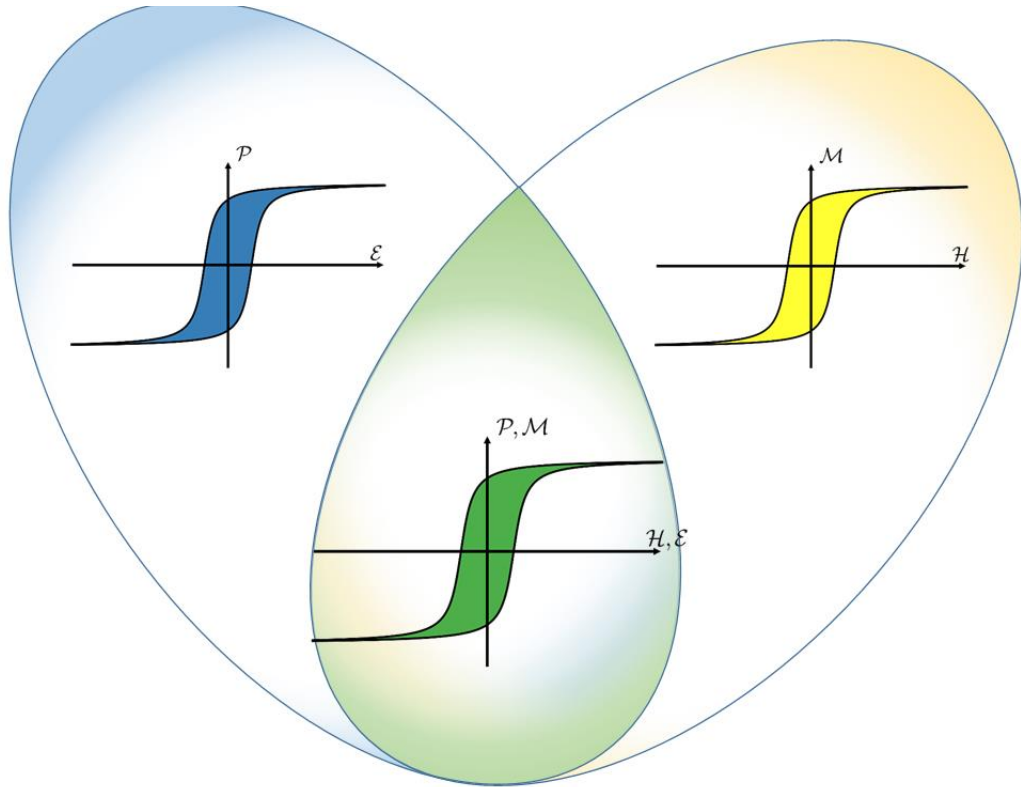


Figure 1: Dans un matériau ferroélectrique (bleu) l'application d'un champ électrique E induit une polarisation électrique P qui se maintient en supprimant E , il en va de même pour les matériaux ferromagnétique (jaune) ou le champ magnétique crée une aimantation M . Un matériau multiferroïque possède deux propriétés de façon intriquée(vert): appliquer un champ magnétique induit la polarisation électrique et sous l'action d'un champ électrique une aimantation apparait dans le matériau..

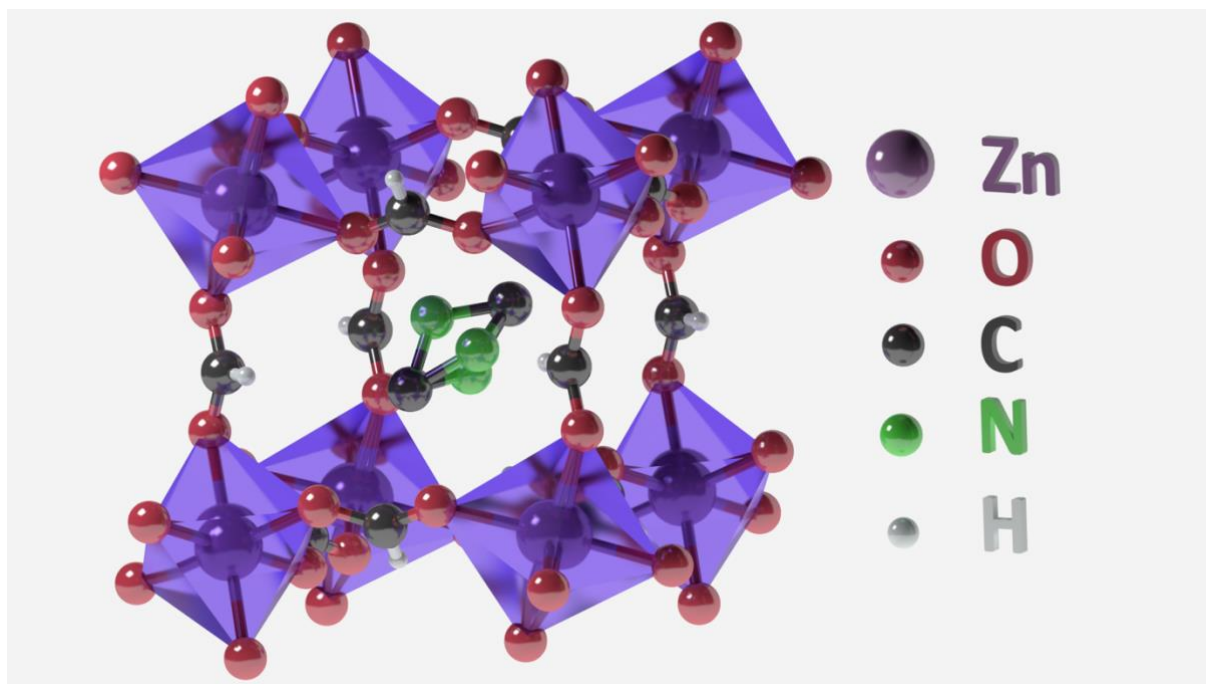


Figure 2 : Structure cristalline du DMZF. Les ligands formates connectent les ions Zn^{2+} entre eux formant une cage où se place le cation DMA^+ . Ce dernier possède 3 positions équivalentes représentées par les 3 azotes.

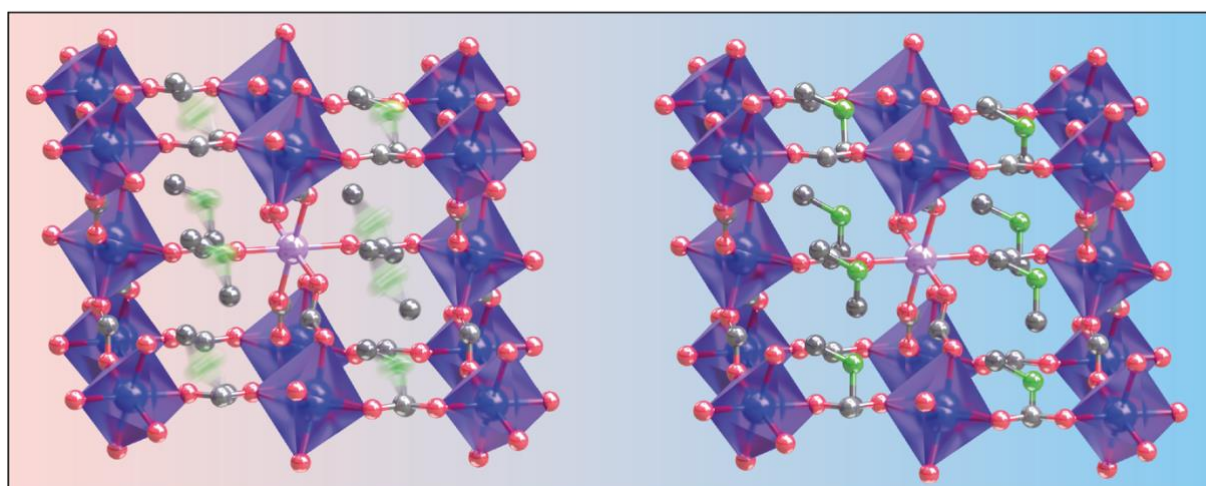
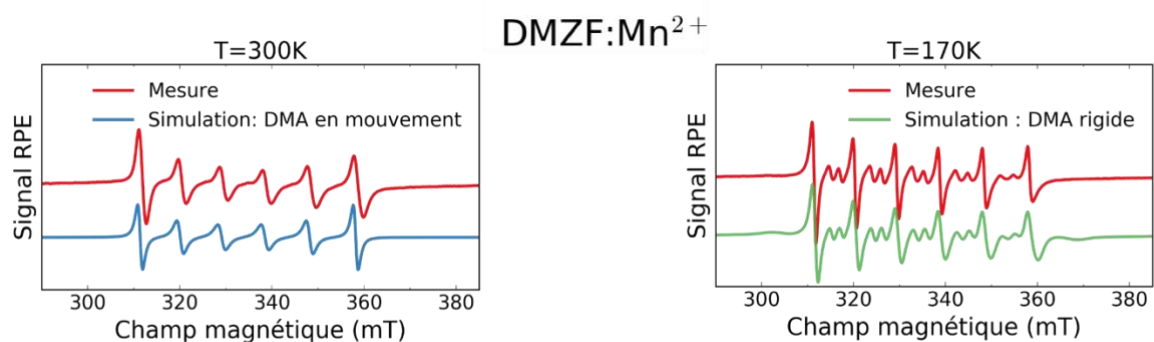


Figure 3 : Le RPE pour sonder les mouvements : À haute température (gauche) les ions DMA^+ (vert) se déplacent très vite à l'intérieur de la cage « métal-formate ». La sonde magnétique, l'ion Mn^{2+} (rose au centre) perçoit ces déplacements rapides comme s'il s'agissait d'un liquide alors que le matériau est en phase solide. En baissant la température (droite) les ions DMA^+ ralentissent suffisamment pour être perçus comme figés par la sonde magnétique. Par analogie, on peut décrire la résonance de la sonde magnétique comme un appareil photo. Lors que les mouvements des atomes autour de la sonde sont trop rapides,

la photo est « floue » c'est-à-dire que le spectre RPE est proche de celui d'un liquide alors que si les mouvements sont suffisamment lents par rapport à « l'obturateur » la photo est bien nette : le spectre RPE est celui d'un solide rigide.

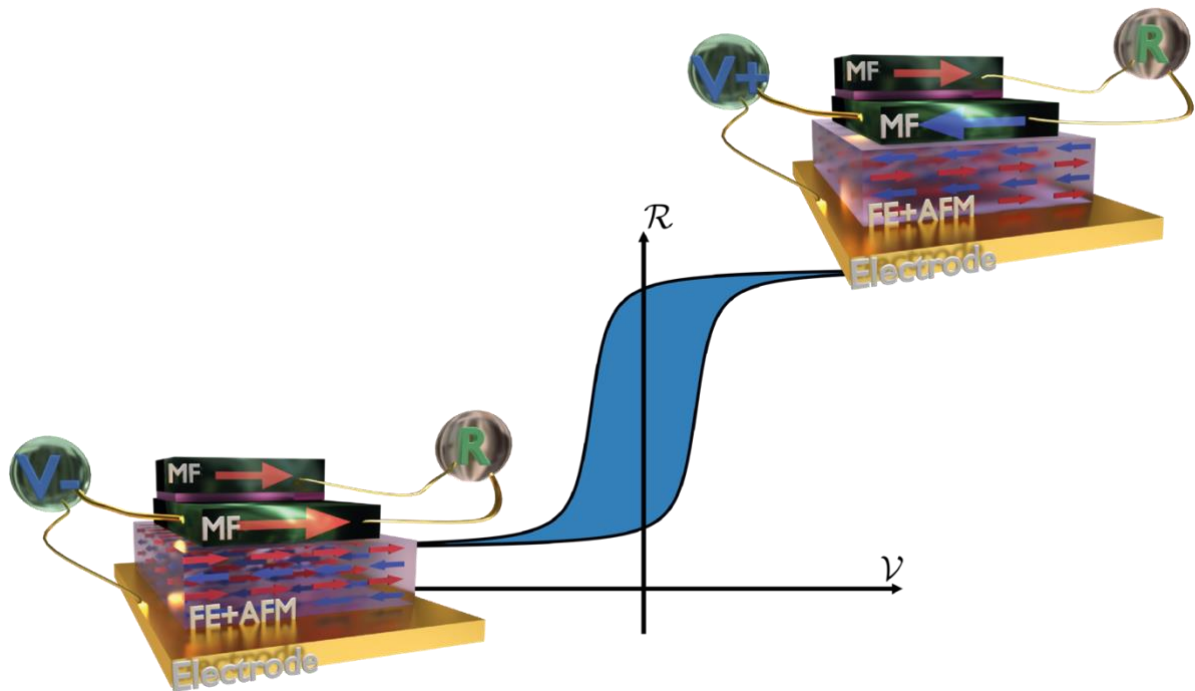


Figure 4 : Structure d'une mémoire multiferroïque. Son cœur est le matériau ferroélectrique+antiferromagnétique dans lequel on peut changer l'orientation des moments magnétiques grâce à un champ électrique généré entre l'électrode et le premier métal ferromagnétique (MF). Principe de fonctionnement : (1) on applique une tension positive V_+ ou négative V_- entre l'électrode d'or et le premier métal ferromagnétique (vert). (2) En fonction du signe de la tension, le champ électrique formé va tourner les spins du matériau multiferroïque (FE+AFM) dans un sens ou dans l'autre (notez par exemple l'orientation de la dernière couche en haut juste avant le métal). (3) L'orientation des spins du matériau FE+AFM va contrôler l'orientation de l'aimantation de la couche magnétique du métal pointant ainsi vers la gauche (bleu) ou vers la droite (rouge). (4) in fine, la lecture de l'état de la mémoire se fait en mesurant la résistivité entre les deux couches métalliques vertes. Si les aimantations sont dans le même sens (rouge-rouge) la résistance électrique est faible. Si elles sont dans des sens opposés (rouge-bleu) la résistance est élevée. Il est donc possible de coder les états binaires 0 et 1, d'écrire et lire très rapidement et en utilisant très peu d'énergie par rapport aux méthodes conventionnelles basées sur le silicium.

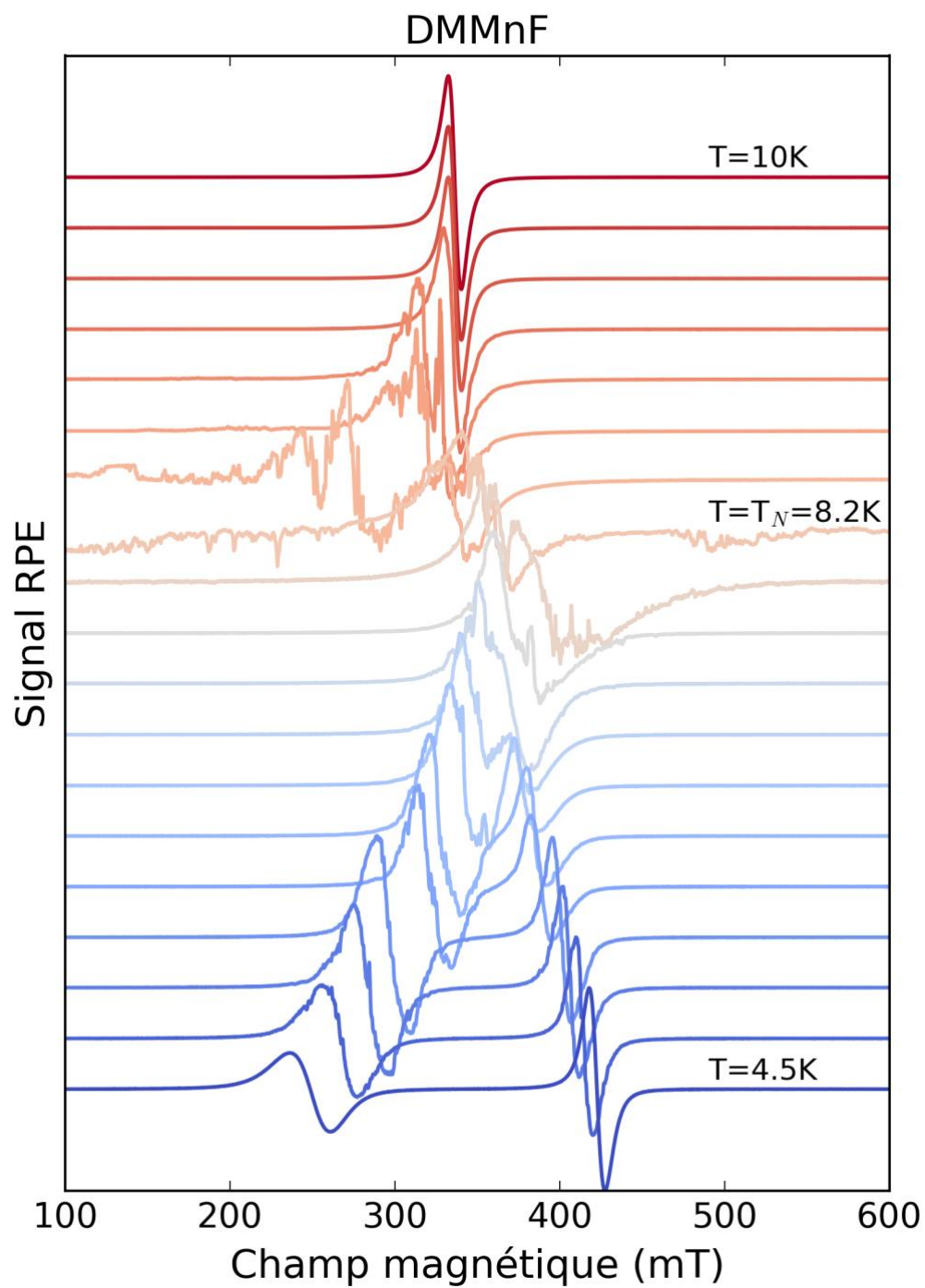


Figure 5 : Évolution des spectres RPE de DMMnF quand la température passe la transition de phase para/antiferromagnétique. À haute température, la raie RPE unique décrit la phase paramagnétique (non ordonnée). À plus basse température, le système entre dans la phase antiferromagnétique possédant deux sous réseau et donc deux signaux. Atour de la température de transition ($T_N=8.2K$) une multitude de signaux se superposent : c'est la signature de la présence de ferromagnétisme en coexistence avec l'antiferromagnétisme.

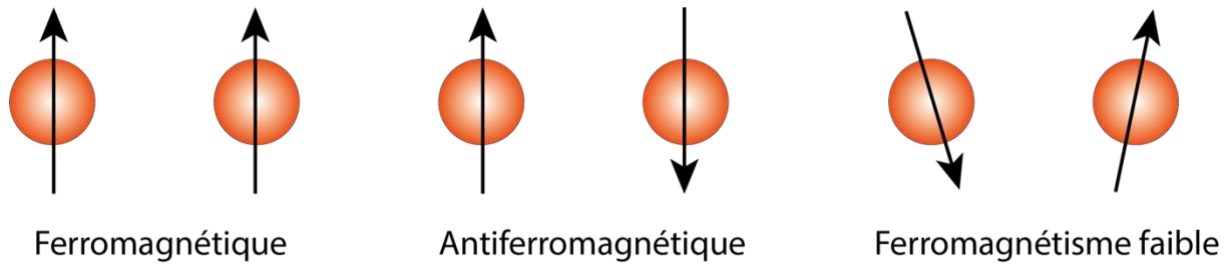


Figure 6: Orientation des spins dans trois types de phases magnétique. Ferromagnétique : tous les spins sont alignés formant un moment magnétique maroscopique. Antiferromagnétique : les spins sont alignés, mais de sens contraire deux par deux formant ainsi deux sous réseaux sans moment magnétique macroscopique. Ferromagnétisme faible : les spins sont ordonnées antiferromagnétiquement mais pas complètement colinéaires ce qui cré un moment magnétique macroscopique de faible amplitude.