

Matériaux multiferroïques : le Graal des nanotechnologies

Résumé En quête de miniaturisation, rapidité et faible consommation électrique, les nanotechnologies se réinventent constamment autour de nouveaux matériaux. Cet article présente une classe de matériaux hybrides appelés « multiferroïques » qui ont comme particularité d'intriquer à l'échelle atomique plusieurs propriétés physiques (électrique, magnétique, élastique). Il montre en particulier que la résonance paramagnétique électronique (RPE) 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.

Mots-clés Ferroélectricité, ferroélasticité, ferromagnétisme, mémoire multiferroïque, RPE.

Abstract **Multiferroic materials: the Grail of nanotechnology**

In the quest of downsizing, speed up and low electrical consumption, nanotechnology has been reinvented contently around new materials. This paper presents hybrid materials named multiferroic, in which physical properties are entangled at the atomic scale (electric, magnetic, elastic). More particularly, it shows that electron paramagnetic resonance (EPR) allows to understand why these properties may exist in organic and metallo-organic materials, which are much less polluting than their inorganic equivalents but massively present in industry.

Keywords Ferroelectricity, ferroelasticity, ferromagnetism, multiferroic memory, EPR.

Quelles que soient leurs complexités, les technologies modernes se basent sur un seul et même mécanisme physique : « l'électricité ». Informatique, télécommunications et nanotechnologies en sont des exemples évidents. Mais en y regardant de plus près, énergie, chauffage et 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 faibles requérant de grandes tailles de grains magnétiques. La découverte en 1988 de la magnétorésistance géante [1] va radicalement changer la densité de stockage. Ce phénomène est basé sur l'observation dans une superstructure à base de fer et de chrome, 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 dur, 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, hétérostructures, 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 nulle malgré la suppression du champ. C'est ainsi que l'information reste stockée dans un disque dur. Par extension, un matériau sera ferroélastique s'il garde une déformation après application d'une contrainte mécanique, ou ferroélectrique s'il garde une polarisation après avoir été 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 d'abord le cas du couplage ferroélastique/ferroélectrique : une déformation du matériau va induire une polarisation électrique, et 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, une torsion ou un étirement du capteur se traduit par une tension à ses bornes. Dans le second cas, il est possible de réaliser des déplacements très précis, telle 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 ferroélastique/ferroélectrique : le $\text{Pb}(\text{Zn}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, ou PZT [3]. Le PZT possède une constante diélectrique environ mille fois supérieure à celle du quartz ainsi qu'une constante piézoélectrique presque cent fois plus grande. L'inconvénient majeur est sa toxicité, la présence

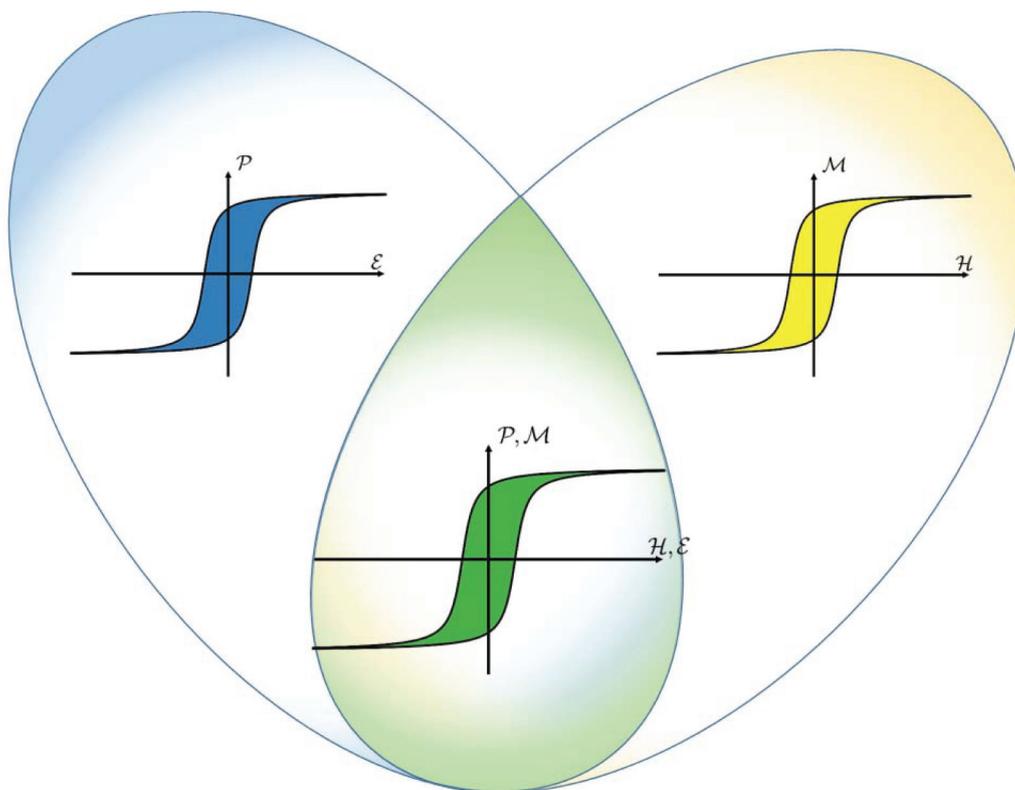


Figure 1 - Dans un matériau ferroélectrique (bleu), l'application d'un champ électrique E induit une polarisation électrique P qui se maintient en supprimant E . Il en va de même pour les matériaux ferromagnétiques (jaune) où le champ magnétique crée une aimantation M . Un matériau multiferroïque possède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

de plomb rendant l'emploi de ce matériau très contraignant. Ainsi les recherches sur des matériaux ferroélastiques/ferroélectriques sans plomb sont devenues très actives. Dans la suite de cet article, nous verrons le cas de systèmes organométalliques dont le couplage ferroélastique/ferroélectrique, 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] : en appliquant une tension l'état magnétique change, et inversement, 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 ferromagnétiques/ferroélectriques 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, et l'un des axes de recherche important est d'y 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 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$, ou DMZF [5], est un cas très intéressant de système ferroélastique/ferroélectrique sans plomb. Les atomes de zinc sont reliés entre eux par des ligands formate formant une cage dans laquelle se trouve un cation diméthyle ammonium (DMA^+) (figure 2). À haute température, les ions DMA^+ ont trois positions équivalentes et bougent entre ces trois positions : c'est la phase paraélectrique ou absence d'ordre de charge. À basse température ($T < T_c = 159 \text{ K}$), les ions s'ordonnent, formant la phase ferroélastique/ferroélectrique.

Le mécanisme reliant ces deux phases était controversé [6]. Des mesures de polarisation en tension continue montraient une transition brusque dite du premier 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 toutes 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 en faible quantité ($< 0,1 \%$), ici du manganèse, 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 Mn^{2+} à deux températures (300 et 170 K) dans la phase non ordonnée ($T > T_c = 159 \text{ K}$). On remarque la forme caractéristique du signal du Mn^{2+} : six raies principales traduisant l'interaction hyperfine avec le spin nucléaire du manganèse ($I = 5/2$). En revanche, l'allure des spectres

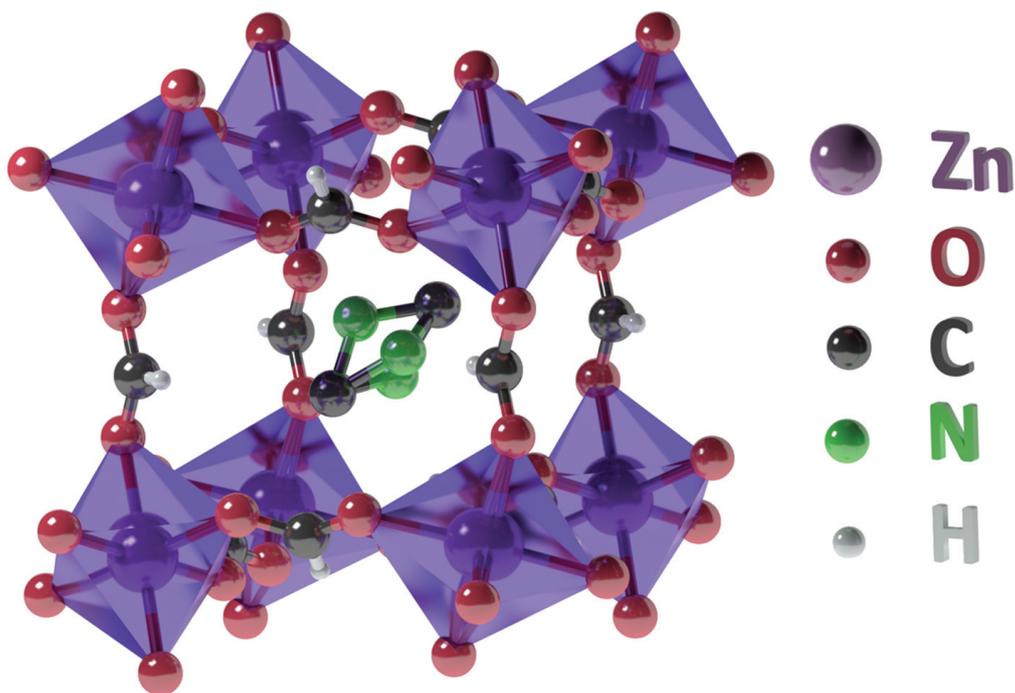


Figure 2 - **Structure cristalline du DMZF.** Les ligands formates connectent les ions Zn^{2+} entre eux formant une cage où se place le cation DMA^+ . Ce dernier possède trois positions équivalentes représentées par les trois azotes.

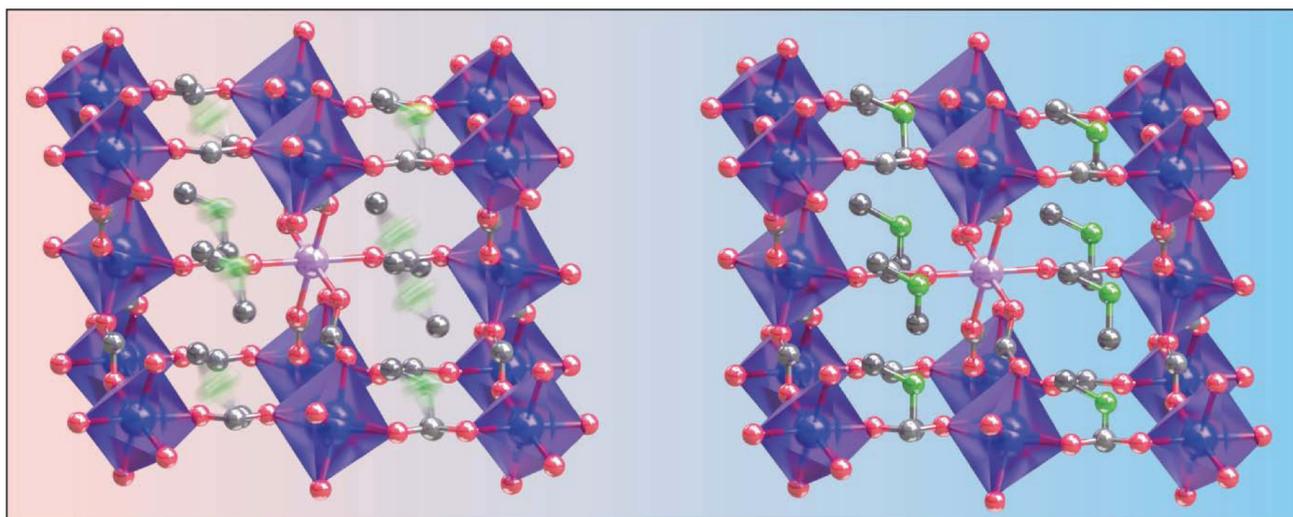
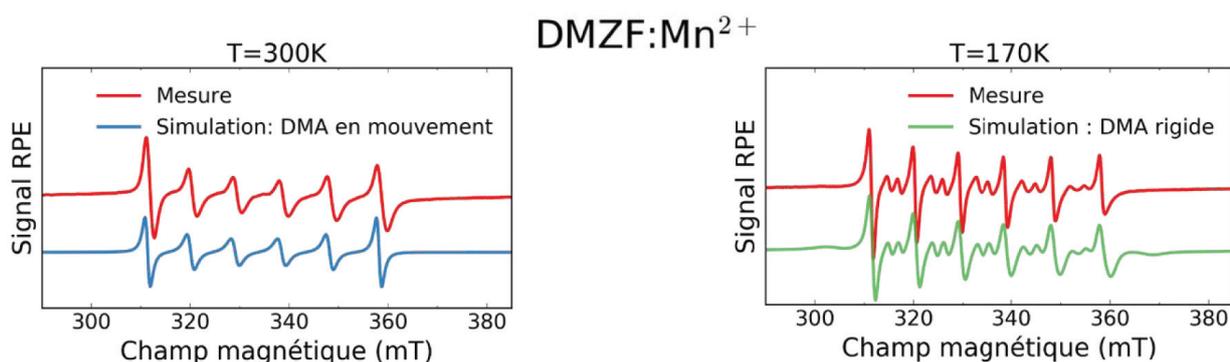


Figure 3 - **La RPE pour sonder les mouvements.** À haute température (gauche), les ions DMA^+ (vert) se déplacent très vite à l'intérieur de la cage « métal-formate ». La sonde magnétique, l'ion Mn^{2+} (rose au centre) perçoit ces déplacements rapides comme s'il s'agissait d'un liquide alors que le 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. Lorsque 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.

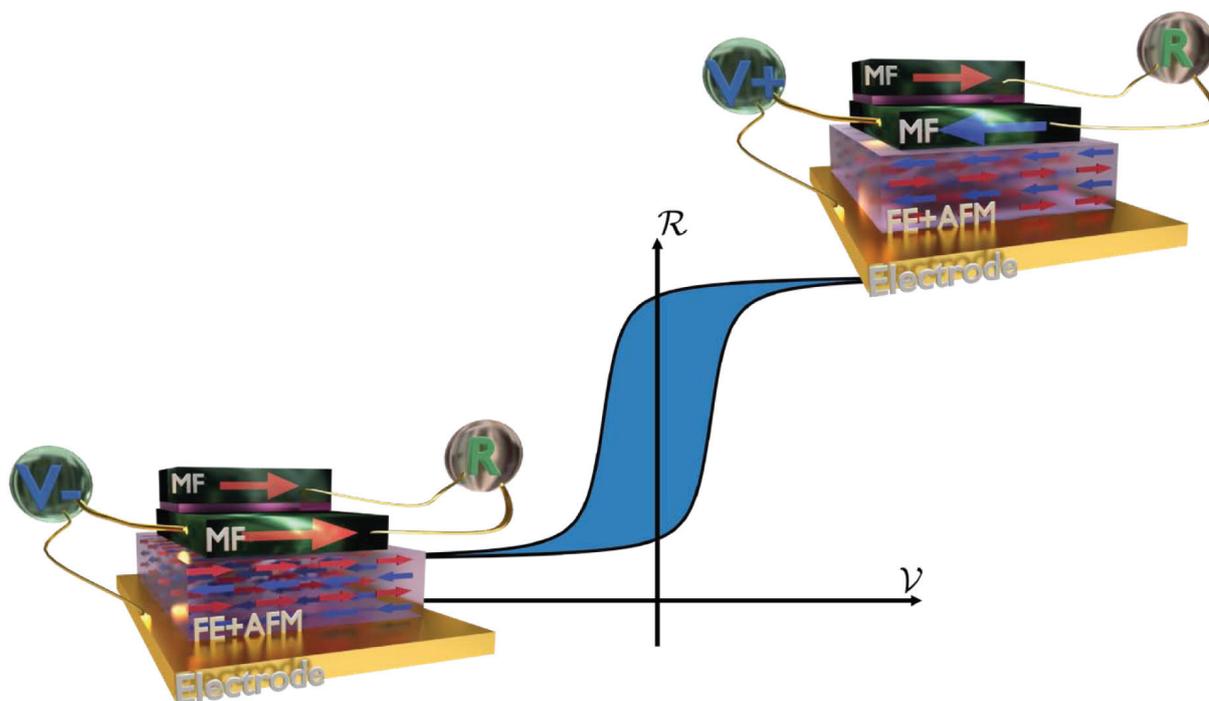


Figure 4 - Structure d'une mémoire multiferroïque. Son cœur est le matériau ferroélectrique + antiferromagnétique (FE+AFM) dans lequel on peut changer l'orientation des moments magnétiques grâce à un champ électrique généré entre l'électrode et le premier métal ferromagnétique (MF). Principe de fonctionnement : (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 résistance 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.

est différente à basse température, avec la présence de raies d'intensité plus petite (transitions interdites $\Delta m_s = \pm 1$ $\Delta m_l = \pm 1$) entre les raies principales. La structure cristalline reste pourtant inchangée 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 0,1 ns 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 (RAM) 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 restant 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 $T_c = 175$ K (assez proche de DMZF), avec une phase antiferromagnétique en dessous de $T_N = 8$ 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 ($T = 10$ K), il s'agit du signal de la phase paramagnétique, alors qu'à basse température ($T = 4,5$ K), il se sépare en deux 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

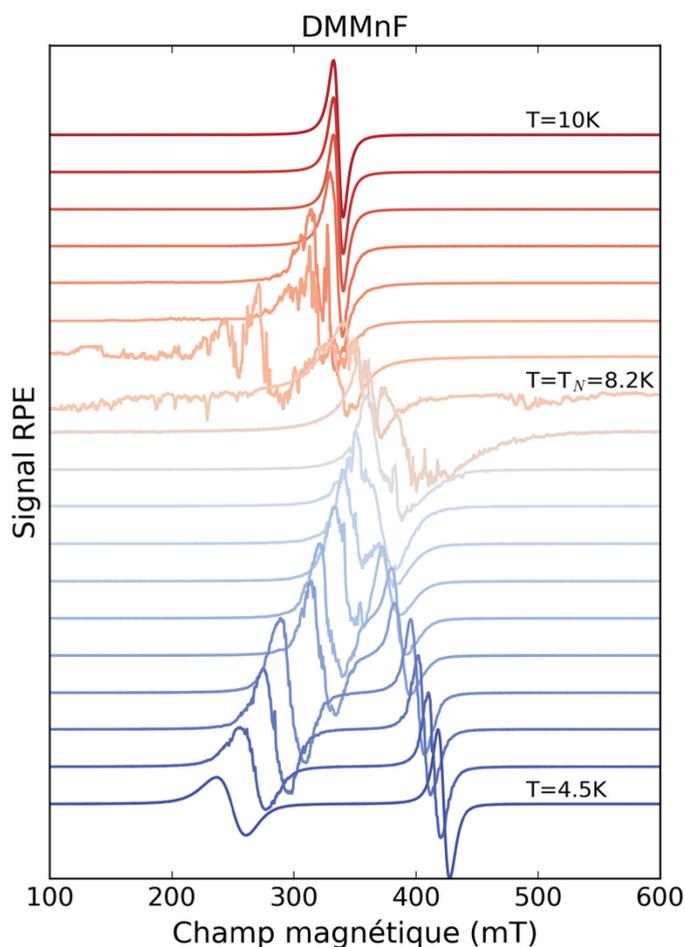


Figure 5 - Évolution des spectres RPE de DMMnF quand la température passe la transition de phase para/antiferromagnétique. À haute température, la raie RPE unique décrit la phase paramagnétique (non ordonnée). À plus basse température, le système entre dans la phase antiferromagnétique possédant deux sous-réseaux et donc deux signaux. Autour de la température de transition ($T_N = 8,2$ K), une multitude de signaux se superposent : c'est la signature de la présence de ferromagnétisme en coexistence avec l'antiferromagnétisme.

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 (8 K) 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 un outil de choix pour comprendre les mécanismes amenés à la phase multiferroïque, comment améliorer cette phase

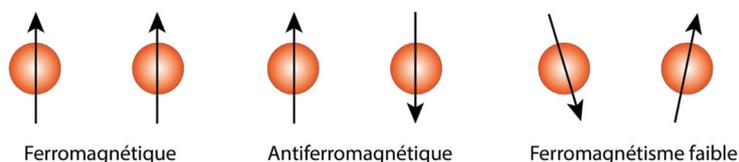


Figure 6 - Orientation des spins dans trois types de phase magnétique. Ferromagnétique : tous les spins sont alignés formant un moment magnétique macroscopique. Antiferromagnétique : les spins sont alignés, mais de sens contraire deux par deux, formant ainsi deux sous-réseaux sans moment magnétique macroscopique.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

et ainsi augmenter la température critique. Dans le cas des diméthylammonium métal formate que nous avons vu dans cet article, le remplacement du zinc ou du manganèse par un métal plus léger comme le magnésium a augmenté la température de transition de phase de près de 100 K [10] pour atteindre une température proche de la température ambiante.

L'auteur remercie Naresh S. Dalal (Florida State University, États-Unis) pour avoir initié cette thématique et Maylis 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., Chazelas J., Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices, *Phys. Rev. Lett.*, **1988**, 61, p. 2472.

[2] Spaldin N.A., Materials science: the renaissance of magnetoelectric multiferroics, *Science*, **2005**, 309, p. 391.

[3] Surowiak Z., Bochenek D., Multiferroic materials for sensors, transducers and memory devices, *Arch. Acoust.*, **2008**, 33, p. 243.

[4] Ramesh R., Spaldin N.A., Multiferroics: progress and prospects in thin films, *Nat. Mater.*, **2007**, 6, p. 21.

[5] Jain P. et al., Multiferroic behavior associated with an order-disorder hydrogen bonding transition in metal-organic frameworks (MOFs) with the perovskite ABX_3 architecture, *J. Amer. Chem. Soc.*, **2009**, 131, p. 13625.

[6] Besara T. et al., Mechanism of the order-disorder phase transition, and glassy behavior in the metal-organic framework $[(CH_3)_2NH_2]Zn(HCOO)_3$, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2011**, 108, p. 6828.

[7] Abhyankar N. et al., Understanding ferroelectricity in the Pb-free perovskite-like metal-organic framework $[(CH_3)_2NH_2]Zn(HCOO)_3$: dielectric, 2D NMR, and theoretical studies, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121, p. 6314.

[8] Kosub T. et al., Purely antiferromagnetic magnetoelectric random access memory, *Nature Comm.*, **2017**, 8, p. 13985.

[9] Abhyankar N., Bertaina S., Dala N.S., On Mn^{2+} EPR probing of the ferroelectric transition and absence of magnetoelectric coupling in dimethylammonium manganese formate $(CH_3)_2NH_2Mn(HCOO)_3$, a metal-organic complex with the Pb-free perovskite framework, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, p. 28143.

[10] Pato-Doldán B. et al., Near room temperature dielectric transition in the perovskite formate framework $[(CH_3)_2NH_2][Mg(HCOO)_3]$, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, p. 8498.

Sylvain BERTAINA,

Chargé de recherche au CNRS, Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (IM2NP), CNRS/Aix-Marseille Université.

* sylvain.bertaina@im2np.fr