

A PROPOS DE LA
FERROMAGNETOELECTRICITE

Conférence faite
le 20 juin 1966
au Séminaire de Physique
de l'Université de Neuchâtel

Edgar ASCHER



24. APR. 1970

BATTELLE INSTITUTE
Advanced Studies Center
Geneva-Switzerland

A propos de la
ferromagnétoélectricité

Je vais vous parler de ferromagnétoélectricité - plus exactement de la recherche que j'ai menée dans ce domaine avec mon collègue H. Schmid. Le sujet a plusieurs aspects; Mon collègue, s'il vous en parlait, en parlerait différemment. L'aspect prédominant du sujet pourrait bien être celui de ce que nous ignorons, mais je pense que ce que nous savons justifie déjà qu'on en parle.

Tout d'abord, qu'entendons-nous par ferromagnétoélectricité ? Ce terme désigne tout spécialement l'existence simultanée, dans un cristal, de ferroélectricité et de ferromagnétisme, en d'autres termes d'une polarisation électrique spontanée et d'une aimantation spontanée. Dans ces conditions, le potentiel de GIBBS, G , par unité de volume du cristal, contributions du vide retranchées, contient des termes linéaires dans le champ électrique et des termes linéaires dans le champ magnétique :

$$-G = \dots + \kappa_i E^i + \chi_i H^i$$

A fortiori, il y a alors au moins un terme mixte représentant l'effet magnétoélectrique :

$$-G = \dots + \kappa_i E^i + \chi_i H^i + \alpha_{ik} E^i H^k$$

Ce sont là les trois termes caractéristiques d'un cristal ferromagnétoélectrique. Bien entendu, pour que ces termes soient différents de zéro dans un cristal donné, ce cristal doit remplir

certaines conditions de symétrie. Ainsi, des 122 classes géométriques de SHUBNIKOV, 40 seulement admettent un effet magnétoélectrique, c'est-à-dire un tenseur α différent de zéro. Il y a 31 classes ferroélectriques et 31 classes ferromagnétiques qui coïncident partiellement : il y a 13 classes à la fois ferroélectriques et ferromagnétiques; ce sont les 13 classes ferromagnétoélectriques.

P		M		13 classes ferromagnétoélectriques	
*	*	1			
z	z	2, m'm'2		4, 4m'm', 3, 6, 3m', 6m'm'	
(z)	(z)	m'			
z	(z)	2'			
(z)	z	m'			
z	x	m'm2'			
		faible ferro-			
		magnétisme			

On remarque qu'il y a six possibilités quant à l'orientation mutuelle de la polarisation spontanée et de l'aimantation spontanée.

Tandis que les termes du potentiel de Gibbs dont nous avons discutés jusqu'à maintenant peuvent exister seulement pour des symétries spéciales (et bien connues), on a dans n'importe quelle

symétrie les termes quadratiques dans chacun des champs. Ainsi, on a jusqu'au deuxième ordre :

$$-G = \dots + \kappa_i E^i + \chi_i H^i + \alpha_{ik} E^i H^k + \frac{1}{2} \kappa_{ik} E^i E^k + \frac{1}{2} \chi_{ik} E^i E^k$$

Pour la polarisation et l'aimantation, on obtient donc :

$$-\frac{\partial G}{\partial E^i} = P_i = \kappa_i + \kappa_{ik} E^k + \alpha_{ik} H^k$$
$$-\frac{\partial G}{\partial H^i} = M_i = \chi_i + \alpha_{ki} E^k + \chi_{ik} H^k .$$

Ces équations constituent une base convenable pour la discussion des phénomènes dont je vais vous parler.

Les conditions de symétrie que nous avons mentionnées sont seulement des conditions nécessaires. Un cristal ferromagnéto-électrique appartient certainement à l'une des 13 classes ferromagnétoélectriques qui se trouvent au tableau, mais un cristal appartenant à l'une de ces 13 classes n'est pas nécessairement ferromagnétoélectrique. Dans ces conditions, on est amené à se poser la question suivante : la nature profite-t-elle vraiment de la chance qui lui est offerte; en d'autres termes, existe-t-il des cristaux ferromagnétoélectriques ? La réponse est oui. Nous en avons trouvé un : la boracite de nickel et d'iode : $Ni_3B_7O_{13}I$. Ce cristal appartient à la famille des boracites, qui tirent leur nom du minéral de boracite, laquelle est une boracite de magnésium et de chlore : $Mg_3B_7O_{13}Cl$.

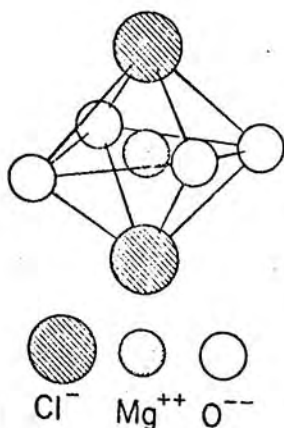
Laissez-moi maintenant vous décrire quelque peu ces boracites.

D'abord, leur structure. La structure de la boracite Mg-Cl a été déterminée par ITO, MORIMOTO & SADANAGA, et, pour l'essentiel, cette détermination reste valable pour toute la famille.

Le premier point important est qu'il y a une phase cubique (piézoélectrique) à haute température : $F\bar{4}3c - Td^5$, et, à basse température, une phase orthorombique : $Pca2_1 - C_{2v}^5$, qui admet la ferroélectricité.

D'après les tout derniers résultats, je devrais dénommer cette dernière "la phase à moyenne température", parce que nous venons de trouver, pour certaines boracites, une nouvelle phase triclinique à plus basse température : $F\bar{4}3c \rightarrow Pca2_1 \rightarrow$ (triclinique). Dans la suite de cet exposé, je ne parlerai plus de cette nouvelle phase, dont nous connaissons encore peu de choses.

Un aspect essentiel pour nous de la structure de la boracite est que l'ion métallique, de Mg en l'occurrence, est placé à l'intérieur d'un octaèdre déformé.



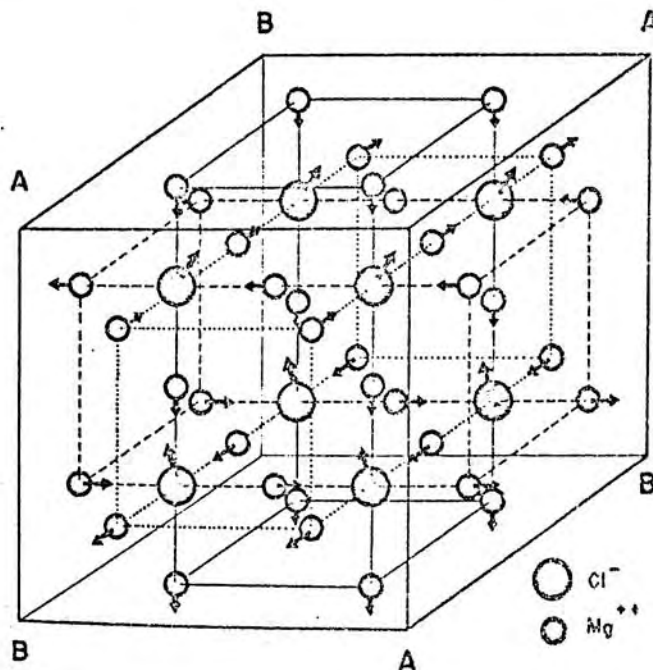
Deux sommets opposés sont occupés par des atomes de Cl, tandis que les quatre atomes de O se trouvent à peu près dans un plan perpendiculaire à l'axe Cl-Cl et plus proche de l'atome de Mg, qui occupe le centre de l'octaèdre, que ne le sont les deux atomes de Cl.

Les distances dans l'octaèdre, à 300°C, sont les suivantes :

Mg	- O (ii)	2,04 Å
Mg	- Cl	3,02 Å
O (ii)	- O (ii)	2,90 Å
Cl	- O (ii)	3,44 Å

Notez que la distance entre deux atomes métalliques est voisine de 6 Å. Un atome de Cl appartient à six octaèdres, alors que les atomes d'oxygène appartiennent toujours à un seul octaèdre. Ces oxygènes sont liés entre eux par les atomes de bore. Le bore a une coordination 4. Oxygène et bore forment donc une sorte de structure de silicate qui confère au cristal une grande stabilité chimique, une grande dureté et un point de fusion élevé. En revanche, c'est surtout l'ossature métal-halogène qui détermine les propriétés électriques et magnétiques.

Lors du changement de phase $Td^5 - C_{2v}^5$, qui, dans le cas de la boracite, a lieu à 538°K (265°C), ce sont seulement les atomes de Cl et de Mg qui se déplacent.



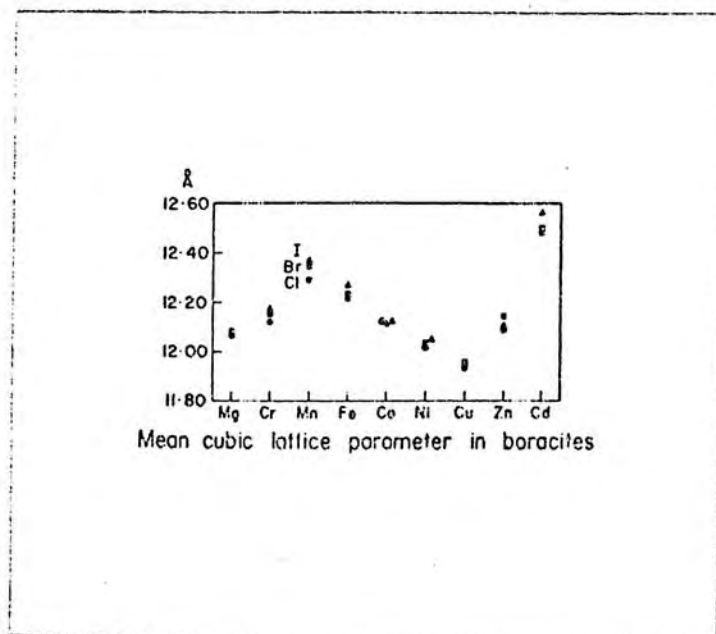
Les atomes de Cl situés dans des plans (001) successifs se meuvent alternativement dans les directions $[111]$ et $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$. Le mouvement des atomes de Mg se fait toujours dans une des directions de l'arête du cube. Dans chaque deuxième plan (001), la direction est $[001]$; dans les plans qui restent, les directions sont alternativement $-[100]$, $-[010]$, et $+ [100]$ et $+ [010]$.

Par suite de ces mouvements, les octaèdres se déforment; à 30°C , on a les distances suivantes :

Mg	- O (ii)	2,04 ou 2,06
Mg	- Cl	2,64 ou 3,40
O (ii)	- O (ii)	2,90 (inchangé)
Cl	- O (ii)	différentes valeurs de 3,18 à 4,01.

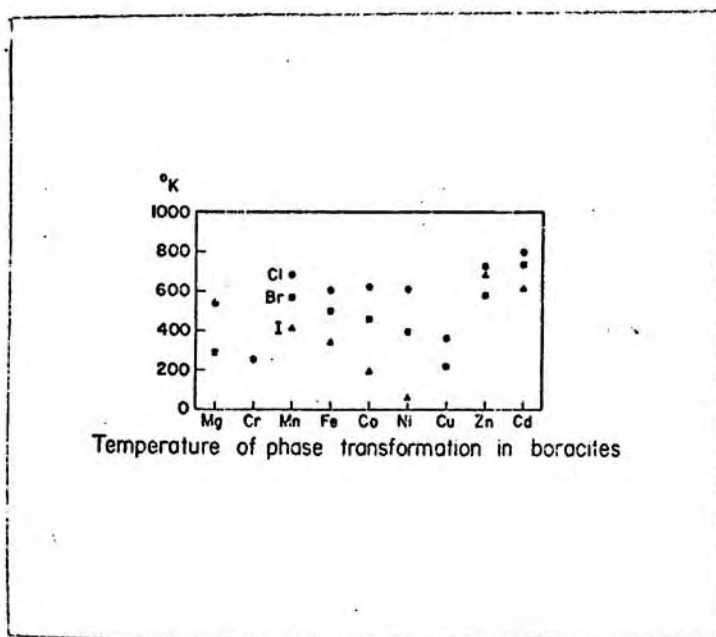
Notez le fait essentiel pour nous : la position asymétrique de l'atome métallique. L'ossature Mg-Cl se trouve maintenant passablement déformée.

Il existe toute une famille de boracites qui ont essentiellement la structure que nous venons de décrire.



On peut remplacer Mg par Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn et Cd, et probablement par d'autres métaux de transition. La structure stabilise la valence deux de l'atome métallique. Cl peut être remplacé par Br et I, mais non par F. Certains de ces composés étaient déjà connus auparavant. Nous en avons préparé un certain nombre de nouveaux, et surtout, fait décisif pour notre recherche, nous avons réussi à préparer des monocristaux convenables.

On rencontre une grande variété de propriétés dans la famille des boracites. Ainsi, la température du changement de phase $Td^5 - C_{2v}^5$ varie entre de larges limites.



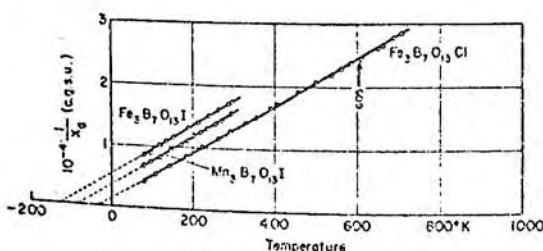
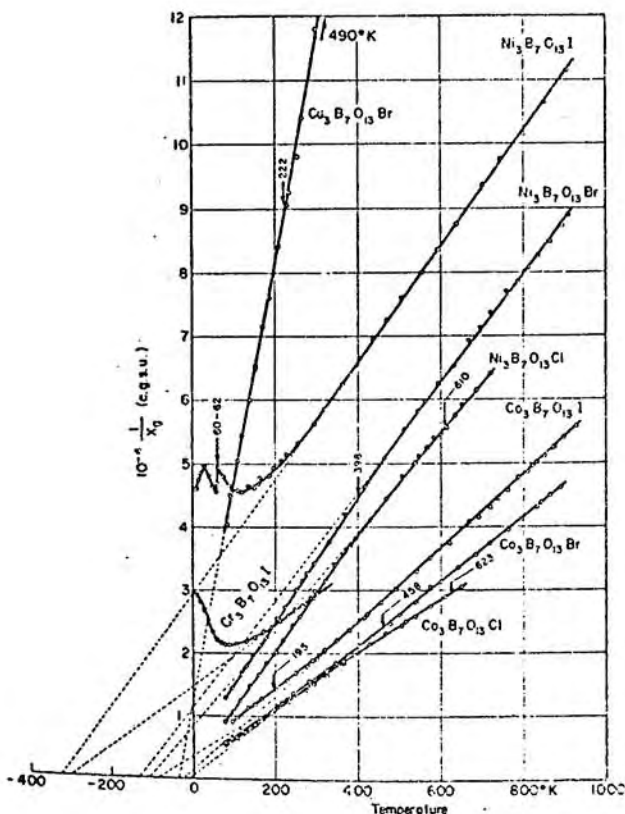
Elle est de 800°K pour la boracite de Cd-I, et de 60°K pour celle de Ni-I. Dans la boracite de Cr-I, on n'observe aucun changement de phase jusqu'à 10°K .

Or, nous avons décidé d'étudier tout spécialement la boracite de Ni-I. Quelles étaient les raisons de ce choix ? (Une autre question serait de savoir pourquoi nous avons choisi les boracites.)

Nous étions persuadés que la plupart des boracites étaient ferroélectriques. En effet, nous avons observé les mouvements des parois des domaines sous l'influence d'un champ électrique,

dans la boracite de Ni-I par exemple. Il s'agissait donc de trouver parmi les boracites celles qui, en plus, étaient le siège d'un phénomène magnétique collectif.

La plupart des boracites ont une température de CURIE-WEISS négative et deviennent donc antiferromagnétiques aux basses températures. On trouve la température de CURIE-WEISS la plus basse dans les boracites de Ni-I et de Cr-I. Elle est respectivement de -325°K et de -302°K pour ces deux composés. Aux températures plus basses, l'inverse de la susceptibilité montre en effet un minimum autour de 120°K pour l'un et voisin de 90°K pour l'autre.



Notez la différence marquée entre les deux courbes; celle qui est relative à la boracite de Ni-I montre une anomalie entre 30°K et 60°K que l'on ne retrouve nulle part dans la courbe pour la boracite de Cr-I. Or, la boracite de Ni-I a une transformation de phase précisément à 60°K , alors qu'aucun changement de phase n'a pu être détecté pour la boracite de Cr-I en descendant jusqu'à 10°K . De plus, pour Ni-I on voit aussi une petite pointe de la constante diélectrique à 60°K .

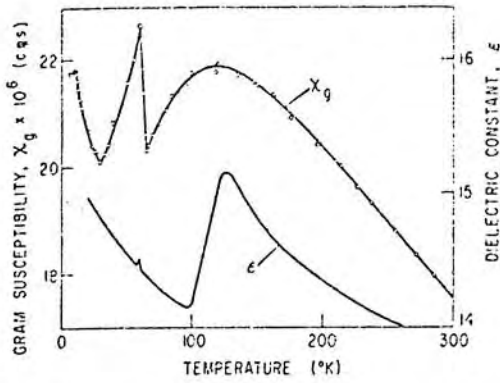


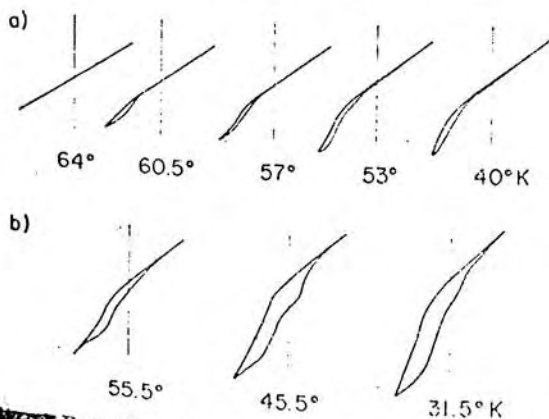
Fig. 1. Dielectric constant ϵ and gram susceptibility $\chi_g(H=2700 \text{ Oe})$ versus temperature.

Cette pointe, si petite qu'elle soit, est reproductible d'un cristal à l'autre; le maximum, plus prononcé, autour de 120°K , ne l'est pas, et il n'est probablement pas lié à une propriété intrinsèque du cristal.

En ce qui concerne la susceptibilité magnétique - en attendant de connaître les résultats de mesures en cours et notamment ceux de l'effet Mössbauer -, notre interprétation est la suivante : Le composé devient antiferromagnétique à 120°K ; à 60°K , il devient ferroélectrique et ferromagnétique en même temps. Le ferromagnétisme est probablement du type faible.

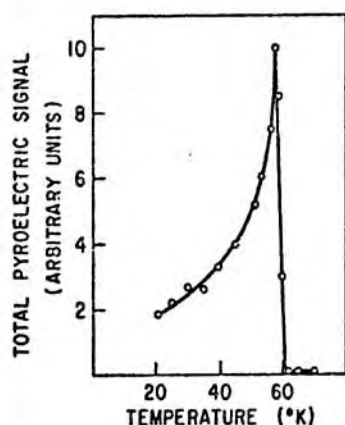
Nous sommes maintenant au coeur du problème, et je vais essayer d'apporter l'évidence expérimentale de l'existence de ferromagnétoélectricité dans la boracite de Ni-I au-dessous de 60°K .

Prenons d'abord la ferroélectricité. La petite pointe de la constante diélectrique à 60°K ne suffit certes pas à démontrer la ferroélectricité. Mais on observe au-dessous de 60°K des courbes d'hystérèse ferroélectrique.



L'effet pyroélectrique est aussi très net.

Fig. 2. Examples of ferroelectric hysteresis loops (a) 15 kV/cm ; (b) 30 kV/cm , at 200 Hz .



Cette courbe montre, en fonction de la température, la variation de la dérivée de la polarisation spontanée par rapport à la température. De plus, en appliquant (et en enlevant ensuite) un champ électrique, on peut changer le signe de l'effet.

Nous arrivons maintenant au ferromagnétisme. Mais avant de montrer, à l'aide de l'effet Faraday, que la boracite de Ni-I est effectivement ferromagnétique, je vais déterminer la symétrie de la phase ferromagnétoélectrique. Si la substance devient ferromagnétique au changement de phase, il est possible de déterminer la classe de SHUBNIKOV à laquelle elle doit appartenir. L'étude de l'effet Faraday va nous confirmer non seulement le ferromagnétisme, mais aussi la symétrie.

Nous avons un cristal paramagnétique de classe cristallographique $\bar{4}3m$, et nous cherchons les symétries que ce cristal peut prendre dans une transformation qui le fait passer à l'état ferromagnétique. Pour cela, nous devons déterminer les M-sous-groupes maximaux de $\bar{4}3m1'$. Un M-groupe est un groupe de Shubnikov tel qu'au moins une composante du vecteur aimantation se transforme avec la représentation identique du groupe. Un M-sous-groupe est évidemment un sous-groupe qui jouit de cette propriété, et un M-sous-groupe maximal est un M-sous-groupe qui n'est contenu dans aucun autre M-sous-groupe. Les M-sous-groupes maximaux de $\bar{4}3m1' - Td^5x^0$ sont : $\bar{4}2'm' - D_{2d}(S_4)$, $m'm2' - C_{2v}(S_1)$ et $3m' - D_{3d}(S_6)$.

Les observations optiques excluent le système tétragonal et le système trigonal. L'analyse aux rayons X montre que le groupe ponctuel cristallographique est sans aucun doute le groupe $mm2$. La phase ferromagnétique de la boracite de Ni-I doit donc appartenir à la classe de SHUBNIKOV $m'm2'$. Nous voyons tout de suite que c'est même une classe ferromagnétoélectrique.

Mais on peut aller encore plus loin. On peut se faire une idée de la structure des domaines dans la phase ferromagnétoélectrique. Le groupe $m'm2'$ est contenu six fois dans le groupe $\bar{4}3m1'$, c'est-à-dire dans six orientations différentes :

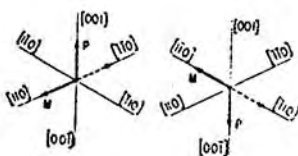
	P	M	
$m'_x m'_a 2'_b$	+ x	$\pm a$	$a = [011]$
$m'_x m'_b 2'_a$	- x	$\pm b$	$b = [0\bar{1}\bar{1}]$
$m'_y m'_c 2'_d$	+ y	$\pm c$	$c = [101]$
$m'_y m'_d 2'_c$	- y	$\pm d$	$d = [\bar{1}01]$
$m'_z m'_e 2'_f$	+ z	$\pm e$	$e = [110]$
$m'_z m'_f 2'_f$	- z	$\pm f$	$f = [1\bar{1}0]$
	$\bar{4}3m1'$ piézoél.	$1'43m1'$ param.	

Chacun de ces six groupes décrit la symétrie d'au moins un domaine. En effet, la symétrie du domaine détermine uniquement la direction des vecteurs P et M, et non pas leur sens. Le sens possible de ces vecteurs est déterminé par la symétrie de la phase à haute température. Cette symétrie doit être reproduite par la superposition des domaines. En particulier, la somme des

vecteurs P et M sur tous les domaines doit être zéro. De plus, le groupe original contient l'inversion du temps (paramagnétisme), mais il ne contient pas l'inversion spatiale (piézoélectricité). Ces considérations nous permettent d'attribuer aux vecteurs P et M les sens indiqués au tableau. Il en résulte que les six orientations du groupe $m'm2'$ décrivent 12 types de domaines. En d'autres termes, dans la phase ferromagnétoélectrique de la boracite de Ni-I, il y a 12 positions stables pour la paire de vecteurs (P,M).

Il faut relever trois faits qui découlent de ces considérations de symétrie :

- (i) Le groupe $m'm2'$ admet le ferromagnétisme du type faible.
- (ii) Le groupe $m'm2'$ est le seul parmi les 122 groupes de SHUBNIKOV à admettre un vecteur de polarisation électrique spontanée et un vecteur d'aimantation spontanée dans deux directions bien déterminées et perpendiculaires l'une à l'autre.
- (iii) Quand on inverse la polarisation spontanée (de z à -z par exemple), l'aimantation spontanée n'est pas inversée, mais elle tourne de 90° (de $[110]$ à $[\bar{1}\bar{1}0]$ dans le cas de notre exemple). Conversement, quand on tourne l'aimantation spontanée de 90° , la polarisation spontanée est inversée.



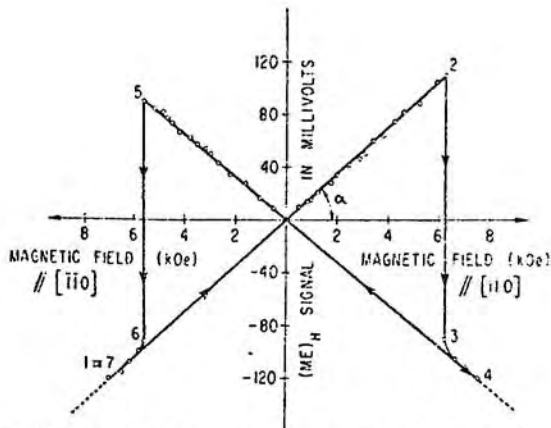
Notez que nous sommes arrivés à cette conclusion par des considérations de symétrie. Or, l'expérience les confirme pleinement.

	(100)- CUT	(110)- CUT
FRONT VIEW		
VIEW FROM TOP		
BIAS		
FARADAY ROTATION	$\rho = + (-) \quad \rho = - (+)$	$\rho = 0 \quad \rho = + (-)$

Nous prenons une plaquette (110) avec la polarisation spontanée dans le sens $[00\bar{1}]$ et l'aimantation dans le sens $[\bar{1}\bar{1}0]$ dans le plan de la plaque. Une lumière polarisée linéairement et d'incidence perpendiculaire ne subira aucun effet Faraday. Nous appliquons maintenant une tension électrique qui inverse la polarisation spontanée à $[\bar{0}0\bar{1}]$; l'aimantation spontanée tourne alors de 90° à $[\bar{1}10]$. Elle est maintenant perpendiculaire à la plaque, et nous observons un effet Faraday spontané. Notez que, pour lever la dichotomie possible de l'aimantation spontanée pour une polarisation spontanée donnée, il convient de travailler dans un champ magnétique auxiliaire de quelques gauss et ayant le sens $[\bar{1}00]$.

Cette expérience confirme la symétrie m^1m2^1 et met en évidence l'existence d'une aimantation spontanée. L'effet Faraday spontané, comme c'était le cas pour la ferroélectricité, est observable seulement au-dessous de 60°K .

Nous avons ainsi montré l'existence simultanée de ferroélectricité et de ferromagnétisme dans la boracite de Ni-I. Examinons maintenant l'effet magnétoélectrique. Pour cela, nous prenons une plaquette (001) ayant la polarisation spontanée perpendiculaire à son plan, dans la direction $+ [001]$ par exemple, et nous en faisons un condensateur que nous introduisons dans un électro-aimant.



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

Nous appliquons un champ magnétique continu dans la direction $- [110]$ et nous mesurons une tension électrique aux bornes du condensateur. Nous enlevons le champ, et la tension disparaît. Nous augmentons de nouveau l'intensité du champ, et la tension croît proportionnellement à celui-ci jusqu'à un champ

critique où elle change brusquement de signe. En continuant d'augmenter l'intensité du champ, on constate que la tension croît linéairement. On obtient aussi l'autre partie du papillon en procédant de la même manière.

Le champ critique (du changement de signe de la polarisation) est le champ coercitif pour le renversement de l'aimantation spontanée. Et ce renversement est la seule chose qui se passe.

Le coefficient magnétoélectrique α n'a pas changé de signe, mais le renversement de l'aimantation spontanée équivaut à un simple retournement du cristal.

Pour voir cela, commençons par écrire les expressions pour un domaine ferromagnétoélectrique $m_1^1 m_3^2$:

$$\begin{array}{l} \alpha_{13} \\ \begin{array}{l} P_1 = \kappa_1 + \kappa_{11} E_1 + \alpha_{13} H_3 \\ M_3 = \chi_3 + \alpha_{13} E_1 + \chi_{33} H_3 \end{array} \\ \hline \alpha_{31} \\ \begin{array}{l} P_3 = \kappa_{33} E_3 + \alpha_{31} H_1 \\ M_1 = \alpha_{31} E_3 + \chi_{11} H_1 \end{array} \\ \hline \\ P_2 = \kappa_{22} E_2 \\ M_2 = \chi_{22} H_2 \\ \hline \end{array} \quad \alpha_{13} \gg \alpha_{31}$$

On voit que la direction 01 est celle de la polarisation spontanée et que 03 est la direction de l'aimantation spontanée. Dans l'expérience décrite, nous avons, au point 2, un champ magnétique H dirigé dans le sens contraire de celui de l'aimantation spontanée, donc négative.

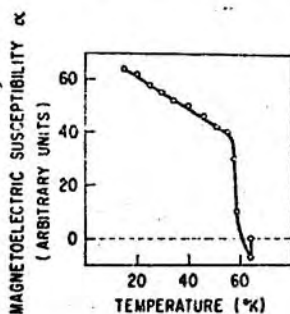
$$H_3 = -|H|, \quad P_1 = -\alpha_{13}|H| \quad \text{pt. 2}$$

Puis nous renversons le sens de l'aimantation spontanée et aussi celui de l'axe 03. Le champ magnétique H n'a pas changé, mais, ayant maintenant le même sens que l'aimantation spontanée, il est positif.

$$H_3 = |H|, \quad P_1 = \alpha_{13}|H| \quad \text{pt. 3}$$

Il n'y a pas d'effet magnétoélectrique en-dessus de 60°K.

FIG. 3. Magnetolectric susceptibility α versus temperature. Measured after cooling from above 65°K in $H=7.6$ kOe//[110] and $E=10$ kV/cm//[001].



Le changement de signe de l'effet autour de 60°K n'est qu'apparent; il correspond à un accident presque inévitable mais bien explicable.

Dans à peu près un pour cent de l'échantillon, l'aimantation spontanée reste perpendiculaire au champ magnétique appliqué. C'est seulement à proximité du point de CURIE que ce champ devient supérieur au champ coercitif pour la rotation de 90°. A cette rotation correspond une inversion de la polarisation. Le changement de polarisation ΔP_s qui en résulte est de signe contraire à la polarisation magnétoélectrique.