

Magnétite : scène de ménage entre le spin et l'orbite

Au cœur de bien des dispositifs magnétiques de l'électronique de pointe, la magnétite par sa simplicité formelle d'oxyde de fer cubique et la complexité avérée de sa structure électronique reste un terrain de jeu pour les physiciens. Quatre membres des équipes Minéralogie et magnétisme de basses dimensionnalités et Théorie quantique des matériaux de l'IMPMC et leurs collègues révèlent ici comment spin et orbite contribuent au magnétisme de façon originale lorsqu'ils ne dansent plus ensemble.

Plus récemment, les démiurges des spectroscopies magnétiques de l'IMPMC ont apporté leur pierre à la consécration de la magnétite comme minéral du diable. Par l'enregistrement du dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD) et du dichroïsme magnétique circulaire de la diffusion inélastique des rayons X (RIXS-MCD), tous les deux mesurés au seuil K du fer, ils ont pu déterminer l'intensité des moments magnétiques d'orbite des atomes de fer présents dans la magnétite.

Il faut savoir que la structure de la magnétite est complexe. Elle appartient à la famille des spinelles pour lesquels il existe deux types de sites : des sites tétraédriques à la troublante perfection (symétrie ponctuelle T_d) et des sites pseudo-octaédriques distordus et présentant une déformation trigonale (symétrie ponctuelle D_{3d}). Pour ajouter encore à l'incongruité de ce minéral, si les sites tétraédriques ne sont occupés que par des ions de fer ferrique, les sites pseudo-octaédriques sont occupés à la fois par des ions de fer ferrique et des ions de fer ferreux. Un ion de fer ferrique possède 5 électrons sur l'orbitale 3d et pour des raisons de symétrie, son moment magnétique de spin est égal à 5 magnétons de Bohr mais il n'a pas de moment magnétique d'orbite. En revanche, l'ion de fer ferreux, plus riche en électrons, possède un moment magnétique de spin de 4 magnétons de Bohr et surtout un moment magnétique d'orbite non-nul.

Tous les résultats de l'article concernent la dépendance angulaire du moment magnétique d'orbite du fer ferreux, le momagorff, pour faire plus court. En mesurant la variation des signaux de XMCD en fonction de l'angle entre l'aimantation et les axes cristallographiques, on a pu montrer que le momagorff était effectivement non nul et qu'il avoisinait 0.26 magnéton de Bohr. La même démarche mais cette fois en mesurant le

RIXS-MCD a permis de montrer que la norme du momagorff (norme dans un sens qui requiert souplesse et imagination) était bien plus grande que 0.26 magnéton de Bohr. L'apparente contradiction de ces deux résultats expérimentaux fut levée par l'application de la théorie des multiplets en champ de ligands qui nous permit de montrer que les moments des différents ions de fer ferreux de la maille unitaire ne sont alignés ni entre eux, ni avec les moments magnétiques de spin.

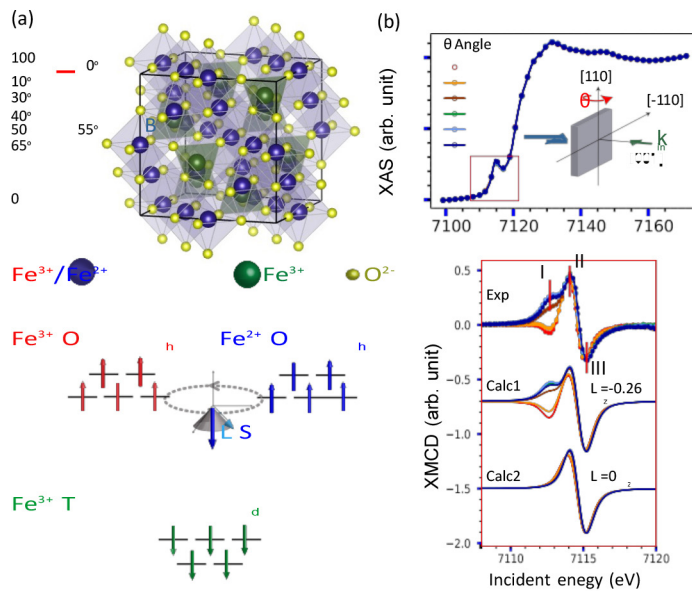


Figure 1

(a) Maille « unitaire » cubique de la magnétite, Fe_3O_4 et couplages magnétiques entre les sites de Fe. Les ions (D_{3d}) Fe^{3+} et Fe^{2+} en coordination octaédrique sont couplés de manière antiferromagnétique aux ions (T_d) Fe^{3+} en coordination tétraédrique.

(b). Mesures du seuil K du Fe pour un monocristal de Fe_3O_4 . Le panneau supérieur montre les signaux XAS en fonction de l'angle azimutal θ de l'échantillon. Le panneau inférieur reporte les signaux XMCD expérimentaux (pointillés) et théoriques (ligne continue) mesurés sur le pré-seuil. Deux modèles de calculs sont présentés: i) Calc1 est un calcul optimisé donnant un moment Fe^{3+} T magnétique d'orbite de $0,26\mu_B$ par formule unitaire de Fe_3O_4 , ii) Calc2 est le signal XMCD théorique attendu pour un moment magnétique d'orbite nul.

Et alors, diront certains ? Ils n'auront pas complètement tort. Mais si on se souvient que le marché mondial des spinelles magnétiques représente 80 milliards de dollars, que l'anisotropie magnétique dans ces systèmes trouve partiellement son origine dans les moments magnétiques d'orbite et que cette anisotropie est une barrière parfois coûteuse à franchir, on conviendra que la mise au point d'une méthode de mesure de la colinéarité des moments magnétique d'orbite est bien plus qu'une marotte de spectroscopistes.

Quant à la magnétite, on sait que le mécanisme de la célèbre transition de Verwey reste fondamentalement incompris. Nos résultats permettent d'en donner un éclairage où le momagorff, lutin magnétique, joue un rôle mais dont l'ampleur reste encore difficile à saisir.

Référence

« Non-collinear ordering of the magnetic orbital moments in magnetite »

H. Elnaggar, Ph. Saintavrit, A. Juhin, S. Lafuerza, F. Wilhelm, A. Rogalev, M.-A. Arrio, Ch. Brouder, M. van der Linden, Z. Kakol, M. Sikora, M. W. Haverkort, P. Glatzel, and F.M.F. de Groot
Physical Review Letters 123, 207201 (2019)

Contact

philippe.saintavrit@sorbonne-universite.fr