



**HAL**  
open science

# Etude des propriétés magnétiques et du couplage spin/réseau dans les composés multiferroïques RMnO<sub>3</sub> hexagonaux par diffusion de neutrons.

Xavier Fabrèges

► **To cite this version:**

Xavier Fabrèges. Etude des propriétés magnétiques et du couplage spin/réseau dans les composés multiferroïques RMnO<sub>3</sub> hexagonaux par diffusion de neutrons.. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Sud - Paris XI, 2010. Français. NNT: . tel-00551271v2

**HAL Id: tel-00551271**

**<https://theses.hal.science/tel-00551271v2>**

Submitted on 6 Jan 2011 (v2), last revised 14 Mar 2011 (v4)

**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.



UNIVERSITÉ  
PARIS-SUD 11



# THESE DE DOCTORAT

Présentée par

**Xavier FABREGES**

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

de L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

Spécialité : physique de la matière condensée

**Etude des propriétés magnétiques et du couplage spin/réseau dans les composés multiferroïques  $\text{RMnO}_3$  hexagonaux par diffusion de neutrons.**

Devant la commission d'examen :

Philippe MENDELS, Université Paris XI, Orsay

Laurent CHAPON, ISIS, Royaume-Uni

Charles SIMON, CRISMAT, Caen

Virginie SIMONET, Institut Néel, Grenoble

Isabelle MIREBEAU, CEA, Saclay

Sylvain PETIT, CEA, Saclay

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examinatrice

Directeur

Directeur

---

Laboratoire Léon Brillouin, bât. 563  
CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex

Ce manuscrit présente une étude des composés multiferroïques  $\text{RMnO}_3$  hexagonaux ( $\text{R}=\text{Ho}, \text{Y}, \text{Yb}, \text{In}, \text{Sc}$ ). L'accent est mis sur les corrélations spin/spin statiques et dynamiques et sur le couplage entre degrés de liberté de spin et de réseau. Cette étude s'appuie sur de nombreux résultats de diffusion de neutrons aussi bien sur poudres que sur monocristaux. La diffraction permet de déterminer précisément les positions atomiques et la structure magnétique. Nous avons pu développer un modèle rendant compte de la très grande variété de comportements observés dans ces systèmes en nous basant sur la frustration des interactions d'échange interplans. La frustration des interactions magnétiques n'est pas simplement due au réseau triangulaire de Mn mais aussi aux interactions entre Mn de plans adjacents. Cette frustration est directement contrôlée par la position du Mn par rapport à une valeur seuil  $x = 1/3$  dans la maille élémentaire. Les mesures de diffusion inélastiques ont permis de valider ce modèle en vérifiant certaines prédictions à partir de mesures de dispersion d'onde de spins et d'un calcul numérique solide (signe de la constante d'échange interplan, transitions de réorientation). Elles ont également confirmé le rôle primordial des interactions RMn sur la dynamique de spin des Mn. Enfin des mesures complexes de diffusion inélastique de neutrons polarisés ont mis en évidence une hybridation entre excitations de réseau et de spin. Un modèle basé sur l'interaction de Dzyaloshiinski-Moriya est proposé pour rendre compte des observations expérimentales. Ce mode hybride est à rapprocher de l'électromagnon observé dans de nombreux systèmes, et semble être une composante inhérente à l'existence de la multiferroïcité.

**Mots-clé :** multiferroïques, manganites,  $\text{RMnO}_3$ , neutrons, élastique, inélastique, polarisés, calcul numérique, ondes de spin, frustration, couplage spin/réseau, hybridation, Dzyaloshiinski-Moriya

This manuscript is devoted to the study of magnetic properties and spin/lattice coupling in the hexagonal  $\text{RMnO}_3$  compounds which belong to the multiferroic family. Most of the results were obtained from neutron scattering experiments both on powder and single crystal samples. The neutron powder diffraction data allowed us to highlight the strong coupling between atomic position and the magnetic structure stabilized. These results are discussed in terms of magnetic frustration, and we propose a model based on interplane exchange frustration. The atomic position of Mn ions relatively to a  $x = 1/3$  threshold is crucial in this framework. Our inelastic neutron scattering data confirmed our model by giving us access to the numerical values of some parameters from spinwave dispersions and confirmed the important role of RMn interaction on the spin dynamic. Finally, complex inelastic neutron scattering of polarized neutrons experiments showed an hybridation of spin and lattice excitations. This hybridation is interpreted within the Dzyaloshiinski-Moriya framework and numerical calculations are presented to reproduce our experimental data. This hybridation is closely related to the electromagnon observed in several multiferroic systems and seems to be inherently associated to multiferroicity.

**Keywords :** multiferroic, manganites,  $\text{RMnO}_3$ , neutrons, elastic, inelastic, polarized, numerical calculations, spinwaves, frustration, spin/lattice coupling, hybridation, Dzyaloshiinski-Moriya

# Remerciements

Tout d'abord, un grand merci à Isabelle et Sylvain pour tout ce qu'ils ont dû supporter au cours de ces trois années et pour toute l'aide qu'ils ont pu m'apporter. Mais au delà de la science, cette thèse a été, je crois, un succès humainement. Il faut bien admettre qu'entre deux neutrons sur le détecteur, l'atmosphère était largement détendue :)

Je remercie également toutes les personnes qui ont pu être impliquées de près ou de loin dans cette thèse. La liste est longue et je suis certain d'oublier quelqu'un en la dressant. Je vais donc m'abstenir, mais sachez que chacun d'entre vous m'a permis à sa façon (oui la bière compte aussi) de mener à bien cette aventure.

Je remercie Laurent Chapon et Charles Simon pour avoir pris le temps de rapporter cette thèse durant la période difficile de l'été. Malgré les qualités intrinsèques de ce manuscrit, je doute qu'il ai pu rivaliser avec un beau soleil et une chaise longue. Je remercie également Virginie Simonet pour avoir participé à mon jury de thèse et pour ses conseils avisés. Enfin je remercie Philippe Mendels pour avoir accepté de présider ce même jury.

Pour finir, je terminerai par remercier celle qui a le plus subi mes sautes d'humeur, mes absences au profit de l'ami neutron, mes monologues incessants sur les  $\text{RMnO}_3$  hexagonaux, mes espoirs de conquête du monde scientifique à l'aide de mon intellect surpuissant et mes périodes de stress (oui oui ça m'arrive!). Merci ma petite fouine pour tout ce que tu as fait, et tout ce qui arrive :)



# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>8</b>
1.1	Magnétoélectricité . . . . .	10
1.2	Ordres ferroélectriques et magnétiques . . . . .	11
1.2.1	Ferroélectricité . . . . .	11
1.2.2	(Anti)ferromagnétisme . . . . .	12
1.2.3	Synthèse . . . . .	14
1.3	Multiferroïcité . . . . .	16
1.3.1	Généralités . . . . .	16
1.3.2	Exemples de composés multiferroïques . . . . .	17
1.3.3	Applications . . . . .	19
1.4	Les composés $\text{RMnO}_3$ . . . . .	21
1.4.1	Orthorhombiques . . . . .	22
1.4.2	Hexagonaux . . . . .	26
1.4.3	Apport de la thèse . . . . .	32
<b>2</b>	<b>Techniques expérimentales</b>	<b>34</b>
2.1	Généralités . . . . .	35
2.2	Section efficace de diffusion . . . . .	36
2.3	Diffusion nucléaire . . . . .	36
2.4	Diffusion magnétique . . . . .	40
2.5	Le spectromètre 2-axes . . . . .	42
2.6	Le spectromètre 3-axes . . . . .	46
2.7	Le cas des neutrons polarisés . . . . .	48
2.7.1	Principe . . . . .	48
2.7.2	Analyse de polarisation longitudinale . . . . .	49
2.8	Méthode d'analyse . . . . .	52
2.9	Spectroscopie Mössbauer . . . . .	53
<b>3</b>	<b>Structure cristallographique des <math>\text{RMnO}_3</math> hexagonaux</b>	<b>56</b>
3.1	Généralités cristallographiques . . . . .	57
3.1.1	Propriétés électroniques des Mn . . . . .	61
3.1.2	Chemins d'échanges . . . . .	62
3.2	Diffraction de neutrons à température ambiante . . . . .	64
3.2.1	Description des résultats . . . . .	64
3.2.2	Résultats . . . . .	66

<b>4</b>	<b>Structure magnétique des RMnO<sub>3</sub> hexagonaux</b>	<b>68</b>
4.1	Généralités . . . . .	69
4.2	Représentations irréductibles associées à l'ordre magnétique des Mn .	69
4.3	Représentation irréductible des ions de terre rare . . . . .	72
4.3.1	Site (4b) . . . . .	72
4.3.2	Site (2a) . . . . .	74
4.4	Description des mesures . . . . .	75
4.4.1	ScMnO <sub>3</sub> : un exemple simple . . . . .	75
4.4.2	YbMnO <sub>3</sub> : terre rare magnétique . . . . .	78
4.4.3	HoMnO <sub>3</sub> : un cas complexe . . . . .	86
4.5	Récapitulatif . . . . .	88
4.6	Interprétation . . . . .	90
4.6.1	Champ moléculaire . . . . .	91
4.6.2	Origine du champ moléculaire . . . . .	96
4.6.3	Effet du champ magnétique . . . . .	99
<b>5</b>	<b>Transition iso-structurale</b>	<b>104</b>
5.1	Présentation des résultats expérimentaux . . . . .	106
5.2	Interprétation des résultats . . . . .	108
<b>6</b>	<b>InMnO<sub>3</sub> : un cas frustré</b>	<b>117</b>
6.1	Structure cristallographique . . . . .	118
6.2	Structure magnétique . . . . .	118
6.3	Diffusion diffuse . . . . .	124
<b>7</b>	<b>Excitations de spins</b>	<b>128</b>
7.1	Généralités . . . . .	129
7.1.1	Terme d'échange . . . . .	129
7.1.2	Terme d'anisotropie planaire . . . . .	131
7.1.3	Terme de champ local . . . . .	132
7.1.4	Intensité diffusée . . . . .	133
7.2	Résultats expérimentaux . . . . .	133
7.2.1	Protocole expérimental . . . . .	134
7.2.2	YMnO <sub>3</sub> . . . . .	136
7.2.3	YbMnO <sub>3</sub> . . . . .	141
7.2.4	HoMnO <sub>3</sub> . . . . .	147
7.3	Synthèse . . . . .	162
<b>8</b>	<b>Excitation hybride</b>	<b>165</b>
8.1	Généralités . . . . .	166
8.2	YMnO <sub>3</sub> . . . . .	167
8.3	Interprétation . . . . .	171
8.3.1	Hamiltonien de couplage . . . . .	171
8.3.2	Application . . . . .	176
8.4	Phonons . . . . .	177
8.5	HoMnO <sub>3</sub> . . . . .	180
8.5.1	Résultats expérimentaux . . . . .	180

8.5.2	Interprétation . . . . .	183
<b>Conclusions et perspectives</b>		<b>186</b>
<b>A Représentations irréductibles</b>		<b>189</b>
A.1	Décomposition en représentation irréductibles . . . . .	189
A.1.1	Classes de conjugaison . . . . .	190
A.1.2	Dimension des représentations . . . . .	190
A.1.3	Table de caractères . . . . .	190
A.1.4	Calcul des coefficients $\alpha_i$ . . . . .	192
A.2	Configurations magnétiques associées aux différentes représentations .	193
A.3	Application au cas du groupe d'espace $Ccc2$ . . . . .	194
A.4	Basireps . . . . .	196
A.4.1	Paramètres d'entrée . . . . .	196
A.4.2	Fichiers de sortie . . . . .	196
A.4.3	Fichiers FP pour le groupe d'espace $P6_3cm$ et $k = \vec{0}$ . . . . .	199
A.4.4	Exemple de fichier PCR pour la configuration $\Gamma_1$ . . . . .	201
<b>Annexes</b>		<b>189</b>
<b>B Calcul de la dispersion des ondes de spins</b>		<b>204</b>
<b>C Couplage ondes de spin / champ cristallin</b>		<b>207</b>
C.1	Introduction . . . . .	207
C.2	Le Hamiltonien $H_{Mn}$ . . . . .	207
C.2.1	La méthode de Holstein-Primakoff . . . . .	208
C.2.2	Transformation de Fourier . . . . .	208
C.2.3	Fonctions de Green . . . . .	209
C.2.4	Fonctions de corrélation spin-spin . . . . .	210
C.3	Le Hamiltonien de la terre rare . . . . .	211
C.4	Terme d'interaction . . . . .	211
C.5	Approximation de champ moyen . . . . .	212
C.5.1	Nouvel Hamiltonien de champ cristallin . . . . .	212
C.5.2	Nouvel Hamiltonien des ondes de spin . . . . .	213
C.6	Traitement du terme d'interaction $V'$ . . . . .	214
C.6.1	Calcul des commutateurs $[b_{k,i}, V']$ et de $[b_{-k,i}^+, V']$ . . . . .	214
C.6.2	Fermeture des équations . . . . .	215
C.6.3	Récapitulatif . . . . .	217
C.7	Solution dans le cas d'une chaîne antiferromagnétique . . . . .	219
C.7.1	Champ cristallin . . . . .	219
C.7.2	Ondes de spin . . . . .	221
C.7.3	Influence de la perturbation . . . . .	222
C.8	Calcul des fonctions de Green . . . . .	223
C.9	Calcul de commutateurs . . . . .	223

<b>D Hamiltonien de spin dans l'approximation de Holstein-Primakoff : influence d'une perturbation, magnéto-striction ou DM</b>	<b>224</b>
D.1 Introduction . . . . .	224
D.2 Expression des termes du 1er ordre . . . . .	225
D.3 Expression des termes du second ordre . . . . .	225
D.4 Couplage magnon-phonon . . . . .	226
D.4.1 Couplage de type magnéto-striction . . . . .	226
D.4.2 Couplage de type DM . . . . .	227
D.4.3 Cas général . . . . .	229
<b>Articles</b>	<b>240</b>
YbMnO <sub>3</sub> . . . . .	240
Mode hybride . . . . .	248
Corrélation déplacements/ordre magnétique . . . . .	254

# Chapitre 1

## Introduction

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Magnétoélectricité . . . . .</b>	<b>10</b>
<b>1.2</b>	<b>Ordres ferroélectriques et magnétiques . . . . .</b>	<b>11</b>
1.2.1	Ferroélectricité . . . . .	11
1.2.2	(Anti)ferromagnétisme . . . . .	12
1.2.3	Synthèse . . . . .	14
<b>1.3</b>	<b>Multiferroïté . . . . .</b>	<b>16</b>
1.3.1	Généralités . . . . .	16
1.3.2	Exemples de composés multiferroïques . . . . .	17
1.3.3	Applications . . . . .	19
<b>1.4</b>	<b>Les composés <math>\text{RMnO}_3</math> . . . . .</b>	<b>21</b>
1.4.1	Orthorhombiques . . . . .	22
1.4.2	Hexagonaux . . . . .	26
1.4.3	Apport de la thèse . . . . .	32

---

Les composés  $\text{RMnO}_3$  hexagonaux appartiennent au cercle fermé des composés multiferroïques. Ces composés sont apparentés aux magnétoélectriques pour lesquels les propriétés ferroélectrique et magnétique sont couplées. Ce couplage s'exprime par l'apparition d'une aimantation en appliquant un champ électrique sur l'échantillon, ou d'une polarisation en y appliquant un champ magnétique.

Le couplage entre magnétisme et ferroélectricité est généralement très faible, et il a été proposé dans les années 1990 qu'un champ magnétique interne pourrait amplifier cet effet. Dans cette optique, la recherche s'est tournée vers de nouveaux composés dits multiferroïques, combinant les deux paramètres d'ordre au sein d'une même phase. De tels composés sont rares, les contraintes physiques imposées par l'existence du magnétisme et de la ferroélectricité ayant tendance à s'exclure mutuellement.

Une soixantaine de ces composés ont depuis été synthétisés, dont les caractéristiques vont bien au delà du simple effet magnétoélectrique. Dans certains d'entre eux, la coexistence des deux paramètres d'ordre s'accompagne d'un couplage entre les deux tel que la ferroélectricité n'est possible qu'en dessous de la température de transition magnétique [Kim03].

Les structures magnétiques stabilisées par les composés multiferroïques sont en très grande majorité (pour les composés découverts jusqu'à présent) non colinéaires, impliquant une forte frustration des interactions magnétiques. Le caractère systématique de ces ordres non colinéaires laisse penser que la frustration est un élément essentiel à l'existence des propriétés multiferroïques.

Pour aller plus loin, les effets combinés de la frustration et du couplage spin/réseau ouvrent une nouvelle voie à l'étude des systèmes frustrés. Il est ainsi possible de finement contrôler la compétition entre certaines interactions à partir d'une simple modification de la température du système.

Enfin le couplage spin/réseau se traduit également dans les excitations de réseau et de spin en renormalisant les énergies de certains modes. Plus encore, si le couplage est suffisamment fort il a été montré que de nouvelles excitations hybrides, à la fois de réseau et de spin, pouvaient exister [Pim06].

Toutes ces raisons expliquent l'intérêt fondamental des composés multiferroïques. Il est très rapidement apparu que ces propriétés avaient également un intérêt technologique en permettant le contrôle d'une phase magnétique par application d'un champ électrique. Ces composés pourraient permettre de faire converger la spintronique avec l'électronique actuelle. Ces applications ne sont actuellement possibles à température ambiante que pour le composé  $\text{BiFeO}_3$  [Wan03].

Cette introduction a pour objectif d'introduire historiquement les composés multiferroïques à partir de leurs précurseurs magnétoélectriques. Une présentation rapide des ordres ferromagnétique et ferroélectrique sera ensuite effectuée afin de mettre en lumière les difficultés qui peuvent se présenter pour réaliser ce types de composés.

Les différents systèmes multiferroïques seront ensuite présentés, permettant d'en introduire toute la richesse ainsi que les applications potentielles qui en découlent.

Enfin l'exemple détaillé des  $\text{RMnO}_3$  sera discuté afin d'illustrer les propriétés fon-

---

damentales présentées précédemment. Cette partie sera également l'occasion de présenter un état de l'art de la recherche sur cette famille de composé et de poser les jalons de ce travail de thèse.

## 1.1 Magnétoélectricité

Les composés multiferroïques ont été introduit au milieu des années 1990 afin de répondre à la demande en matériaux présentant de très forts effets magnétoélectriques [Sch94]. Cet effet est défini par le couplage entre les champs électrique  $E$  et magnétique  $H$  dans la matière. D'un point de vue phénoménologique, ce couplage se traduit par l'existence de termes croisés  $EH$  dans l'énergie libre du système :

$$F(E, H) = F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j \dots$$

avec  $P^S$  la polarisation électrique spontanée et  $M^S$  l'aimantation spontanée,  $\epsilon$  et  $\mu$  les tenseurs de susceptibilité électrique et magnétique et  $\alpha$  le tenseur rendant compte du couplage entre les deux paramètres d'ordres.

L'arrêt du développement au premier ordre en  $EH$  définit l'effet magnétoélectrique linéaire qui a fait l'objet de nombreuses études au cours du dernier siècle. La première observation expérimentale a été faite en 1888 par Röntgen [R88] qui a noté l'apparition d'une aimantation dans un composé diélectrique en mouvement dans un champ électrique. L'effet inverse a été observé 17 ans plus tard [Wil05] et P. Curie a démontré que cet effet pouvait aussi se produire dans des composés au repos sous certaines conditions de symétrie [Cur94].

La première observation de cet effet dans un échantillon immobile remonte à 1960 dans le composé  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [Ast60] [Rad61] après que Dzyaloshinskii eut montré qu'il brisait l'invariance par renversement du temps [Dzy60]. De nombreuses confirmations expérimentales ont suivi [Rad64] [Asc66] [San66] et plus de 80 composés magnétoélectriques ont été rapidement recensés [Sch74].

L'effet observé dans tous ces composés est cependant faible et ne permet pas d'utilisation industrielle [Rad84] [Kri89]. Cette faiblesse vient de la nature perturbative des mécanismes microscopiques à l'origine du couplage [Geh94] et il a été montré que le tenseur  $\alpha$  était limité par [Ode63] :

$$\alpha_{ij}^2 < \epsilon_{ii} \mu_{jj} = \chi_{ii}^e \chi_{jj}^m$$

avec  $\chi^e$  et  $\chi^m$  les susceptibilités électrique et magnétique du composé. Il apparaît alors que pour maximiser cet effet il convient de maximiser les deux susceptibilités simultanément. L'effet magnétoélectrique est donc amplifié dans les composés à la fois ferroélectriques et ferromagnétiques.

## 1.2 Ordres ferroélectriques et magnétiques

Si d'un point de vue mathématique la réponse à la demande de composés présentant un effet magnétoélectrique fort est relativement simple, dans les faits, les composés ferroélectriques ferromagnétiques sont très rares, les conditions physiques nécessaires à l'apparition des deux types d'ordre ayant tendance à s'exclure mutuellement.

### 1.2.1 Ferroélectricité

La ferroélectricité est caractérisée par l'existence d'une polarisation spontanée  $P^S$  induite par l'existence de barycentres distincts pour les charges négatives et positives à l'échelle de la maille élémentaire. Chaque maille peut ainsi être vue comme un dipôle électrique de moment dipolaire  $p$ , la somme sur la totalité du cristal donnant naissance à une polarisation macroscopique.

En champ nul, la polarisation  $P$  de ces systèmes est nulle, les différents domaines étant aléatoirement orientés. L'application d'un champ électrique  $E$  fait apparaître une polarisation  $P$  traduisant l'alignement progressif des domaines dans la direction du champ appliqué jusqu'à atteindre la polarisation à saturation de l'échantillon  $P_{sat}$  [Sco08].

La diminution du champ appliqué n'a pas d'effet sur la polarisation mesurée, les différents domaines ne se réorientant que très progressivement par effet de température. Le retour au champ nul se traduit donc par l'existence d'une polarisation rémanente  $P_r$  correspondant dans le cas idéal à  $P_{sat}$ .

En inversant le sens du champ électrique appliqué, on observe une diminution de la polarisation jusqu'à une valeur de champ  $E_c$  (champ coercitif) pour lequel la polarisation est nulle. Cette diminution de la polarisation correspond à l'alignement du monodomaine le long du champ  $E$ . L'augmentation de l'intensité du champ se traduit par une polarisation  $-P_{sat}$  correspondant au retournement de la polarisation (fig. 1.1).

Il est possible de classer les composés ferroélectriques selon deux catégories :

- Les ferroélectriques propres : la polarisation spontanée  $P^S$  est le paramètre d'ordre associé à la transition de phase. Cette transition correspond à la mise en ordre de dipôles électriques préexistant dans la phase haute température [Mit58].
- Les ferroélectriques impropres : la polarisation spontanée est une conséquence indirecte d'une transition de phase cristalline dans  $\text{YMnO}_3$  [VA04] ou  $\text{BaTiO}_3$  [Coh92] (déplacements atomiques, changement de groupe d'espace), d'une mise en ordre de charge comme pour le cas du composé  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  [Yam97] ou d'un ordre orbital. Ces systèmes ne présentent pas de dipôles électriques dans la phase haute température.

L'apparition d'une polarisation spontanée ne peut se faire qu'au sein d'un matériau isolant électriquement et brisant la symétrie par renversement de l'espace. La non-centrosymétrie du groupe d'espace est donc une condition nécessaire (mais non



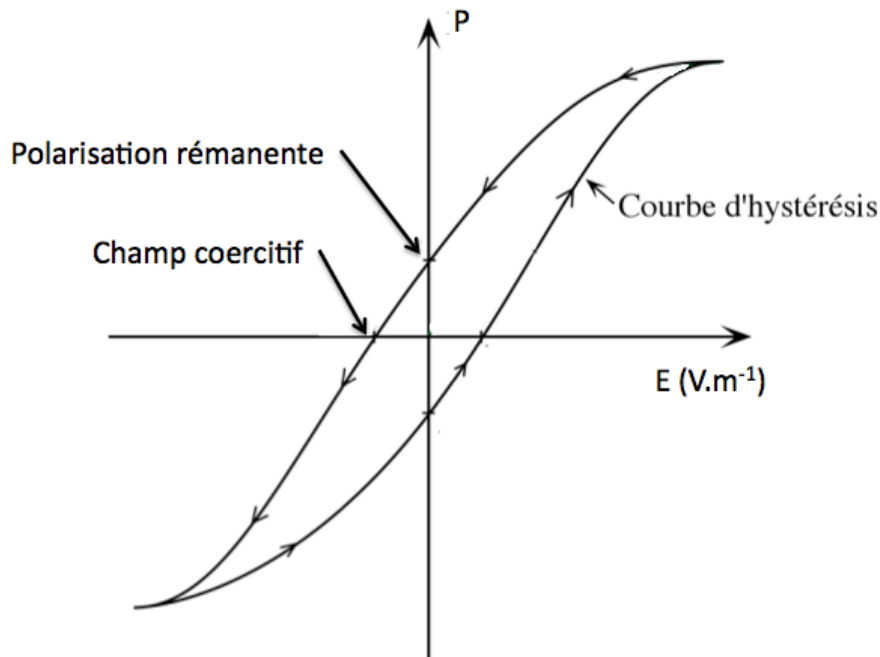


FIGURE 1.1 – Cycle de polarisation électrique d'un composé ferroélectrique.

suffisante) à l'apparition d'un ordre polaire ; des 32 classes cristallographiques, seules 10 sont compatibles avec l'existence d'une polarisation électrique.

### 1.2.2 (Anti)ferromagnétisme

Le ferromagnétisme est caractérisé par l'apparition à la température de Curie  $T_C$  d'une aimantation spontanée  $M^S$  correspondant à la mise en ordre des spins. Les interactions magnétiques entre spins sont généralement décrites par un Hamiltonien de Heisenberg :

$$\mathcal{H} = \sum_{ij} J S_i \cdot S_j$$

avec  $J$  la constante d'échange définie ici positive dans le cas antiferromagnétique et négative dans le cas ferromagnétique et  $S_i$  le spin de l'ion au site  $i$ . A l'instar des systèmes ferroélectriques, les ferromagnétiques présentent une hystérèse marquée lors d'un cycle d'aimantation (fig. 1.2).

Les mesures macroscopiques d'aimantation (à l'aide d'un magnétomètre à SQUID par exemple) permettent d'obtenir la valeur de l'aimantation effective  $M_E$  en fonction du champ magnétique appliqué sur l'échantillon, ce qui permet de remonter indirectement à l'évolution de la susceptibilité magnétique  $\chi^m$  :

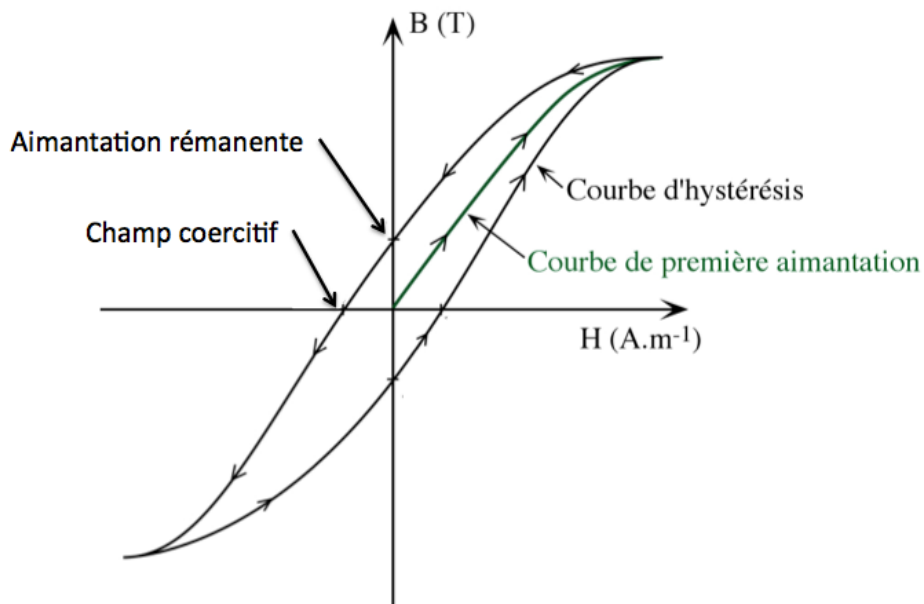


FIGURE 1.2 – Cycle d'aimantation d'un composé ferromagnétique.

$$\chi^m = \frac{\partial M}{\partial H}$$

avec  $H$  le champ magnétique extérieur appliqué sur l'échantillon. Cette susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss en fonction de la température définie dans le domaine paramagnétique comme :

$$\chi^m = \frac{C}{T - \theta_{CW}}$$

avec  $C$  la constante de Curie-Weiss et  $\theta_{CW}$  la température de Curie-Weiss. L'inverse de la susceptibilité évolue donc linéairement avec la température dans l'état paramagnétique, la prolongation de la droite obtenue à haute température permettant de définir la valeur numérique de la température de Curie-Weiss par son intersection avec l'axe des températures. Une température de Curie-Weiss positive correspond à un système pour lequel les interactions ferromagnétiques sont dominantes, une température négative correspond à l'inverse à un système pour lequel les interactions antiferromagnétiques sont dominantes. Dans un composé non frustré, la température d'ordre est en général du même ordre de grandeur que la température de Curie-Weiss. Le rapport  $\frac{\theta_{CW}}{T_N}$  est un très bon indicateur de la frustration des interactions magnétiques pour des systèmes 3D [Ram94]. Ce rapport peut prendre des valeurs allant de 2 pour les systèmes les moins frustrés à  $10^3$  pour les systèmes frustrés modèles.

La mise en ordre magnétique, qu'elle soit ferro ou antiferromagnétique, s'accompagne d'une brisure de la symétrie par renversement du temps. De plus les composés fer-

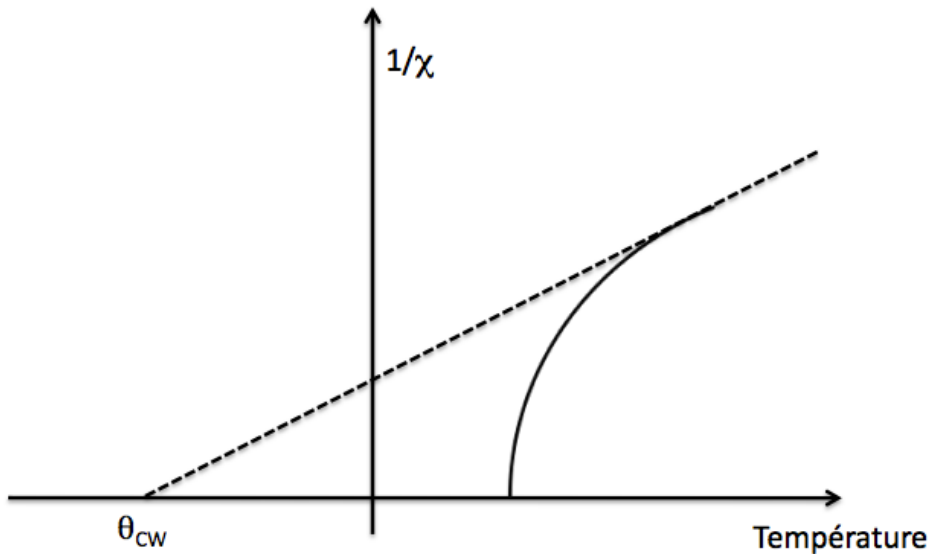


FIGURE 1.3 – Mesure de susceptibilité magnétique inverse en fonction de la température. La ligne pointillée représente l'extrapolation du comportement linéaire de la susceptibilité à haute température dans la gamme basse température. L'intersection avec l'axe des températures définit la température de Curie-Weiss.

romagnétiques sont généralement conducteurs ce qui exclu la possibilité d'un ordre ferroélectrique.

### 1.2.3 Synthèse

Les ordres ferroélectrique et ferromagnétique partagent de nombreuses similitudes, cependant le caractère électrique et magnétique de ces paramètres d'ordre impose un comportement différent au regard des symétries. En effet, les ferroélectriques ne permettent pas la symétrie par renversement de l'espace. Une telle opération a pour effet d'échanger les positions des barycentres des charges positives et négatives, inversant la polarisation  $P$ . A l'inverse, les composés magnétiques permettent cette inversion mais interdisent la symétrie par renversement du temps. Les dipôles magnétiques peuvent être modélisés comme une boucle de courant, le renversement du temps inversant la circulation du courant dans cette boucle et donc la direction de l'aimantation (fig. 1.4). Les composés ferromagnétiques ferroélectriques ne peuvent exister que dans les groupes d'espace ne possédant ni centre d'inversion spatiale ni centre d'inversion temporel.

Seuls 122 des 230 groupes d'espace autorisent l'existence d'une phase magnétique. De ces 122 groupes, 31 sont compatibles avec l'existence d'un ordre ferroélectrique. Ces 31 groupes prennent en compte toute la diversité des ordres magnétiques et le ferromagnétisme n'existe que dans 13 d'entre eux (1, 2, 3, 4, 6,  $m$ ,  $2'$ ,  $m'$ ,  $mm'2'$ ,

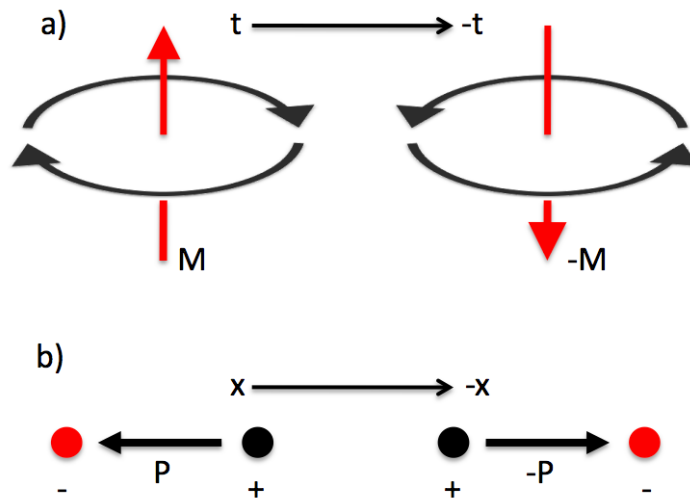


FIGURE 1.4 – a) Comportement de l'aimantation par application du renversement du temps. L'aimantation générée par le courant circulant dans la spire est renversée, l'inversion du temps inversant le sens de circulation du courant. b) Comportement de la polarisation par application du renversement de l'espace. L'échange des positions des charges + et - induit une inversion de la polarisation.

$m'm'/2$ ,  $4m'm'$ ,  $6m'm'$  et  $3m'$  [Hil02]). La coexistence des deux ordres n'est donc rendue possible que dans  $\approx 5\%$  des groupes ponctuels (fig. 1.5).

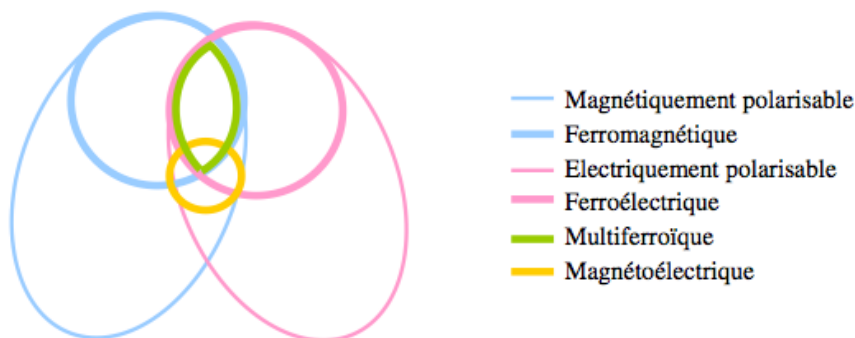


FIGURE 1.5 – Classification des systèmes en fonction des propriétés physiques qu'ils possèdent. Les composés à la fois ferroélectriques et ferromagnétique présentant un effet magnétoélectrique ne représentent qu'une très faible partie des possibilités [Eer06].

Enfin les propriétés ferroélectriques ne peuvent se développer qu'au sein de matériaux isolants. Dans le cas où la ferroélectricité est due aux ions de transition, il est

## 1.2. ORDRES FERROÉLECTRIQUES ET MAGNÉTIQUES

préférable que la couche électronique  $d$  ne soit pas remplie afin de favoriser les distorsions de la structure. Ce comportement “ $d^0ness$ ” est incompatible avec l’existence sur ces ions de magnétisme, les propriétés magnétiques des métaux de transition étant induites par la présence d’électrons non appariés sur la couche électronique  $d$ .

La coexistence de la ferroélectricité et de propriétés magnétiques sur le même ion est donc très peu probable, et dans la majorité des composés multiferroïques, la ferroélectricité et les propriétés magnétiques sont portées par des ions différents. Cette spécificité limite une fois de plus le nombre de réalisations expérimentales possibles. Enfin les observations montrent que la grande majorité des composés ferromagnétiques sont des métaux parfaitement conducteurs excluant de fait un comportement ferroélectrique.

## 1.3 Multiferroïcité

### 1.3.1 Généralités

La définition originale de Schmid [Sch94] d’un système multiferroïque (“*Crystals can be defined as multiferroic when two or more of the primary ferroic properties [...] are united in the same phase*”) fait état de la coexistence d’au moins deux paramètres d’ordre ferroïques parmi les quatre suivants :

- Ferromagnétisme
- Ferroélectricité
- Ferroélasticité
- Ferrotoroïdité

La définition restreinte aux ordres purement ferroïques a été étendue pour des raisons pratiques à tous les ordres antiferroïques tels l’antiferromagnétisme et l’antiferroélectricité. Les composés multiferroïques présentent généralement en plus de la coexistence des deux ordres un couplage entre les deux, donnant naissance à de nouvelles propriétés physiques allant bien au delà de la simple magnétoélectricité.

Le couplage se traduit par des sauts dans la polarisation électrique à la mise en ordre magnétique ou même à l’apparition de ferroélectricité induite par l’ordre magnétique. Les applications potentielles à l’électronique sont donc nombreuses, cependant leur mise en oeuvre est rendue difficile, les températures auxquelles ces couplages apparaissent étant généralement très en dessous de la température ambiante.

Enfin concernant la ferrotoroïdité, il s’agit d’un nouveau type d’ordre ferroïque récemment introduit, traduisant l’arrangement de vortex magnétiques au sein d’un composé [Rab07]. L’archétype d’un tel système est le composé  $\text{LiCoPO}_4$  [VA07], mais d’autres candidats prometteurs sont actuellement étudiés [Res10]

### 1.3.2 Exemples de composés multiferroïques

Une soixantaine de composés multiferroïques ont été (re)-découverts depuis 1994, certains d'entre eux ayant été étudiés de nombreuses années auparavant [Asc64] [Fou69] [Ber67] [Lis68] [Chr72].

#### Boracites

Historiquement, ces composés sont les premiers multiferroïques dans lesquels a été mesuré un effet magnétoélectrique. Ces composés ont été mis au point en 1966 et intensivement étudiés par Schmidt et collaborateurs [Sch70] [Sch78].

De formule chimique  $M_3B_7O_{13}X$  avec  $M=Cr, Co, Fe, Cu, Mn$  ou  $Ni$  et  $X=Cl, Br$  ou  $I$ , il s'agit de multiferroïques qui sont à la fois ferroélectriques, ferroélastiques et antiferromagnétiques pour  $T < 100 K$  [Sch70]. Ils cristallisent dans une structure cubique à haute température. Les distorsions induites par la diminution de la température s'accompagne d'une transition de phase vers l'état orthorhombique.

La ferroélectricité apparaît dans ce composé à la température de Néel  $T_N$  correspondant à la température de mise en ordre magnétique. A ce titre, les boracites sont des ferroélectriques impropres, la ferroélectricité étant ici une conséquence de la transition de phase magnétique. Cependant le retournement de la polarisation électrique par application d'un champ électrique entraîne une réorientation magnétique [Asc66].

#### BaMF<sub>4</sub>

Peu après dans les années 1970, Gugenheim et Scott [Sco77] [Sam77] ont mis en évidence l'effet magnétoélectrique dans la famille de composés BaMF<sub>4</sub>. Ces composés cristallisent dans une maille orthorhombique et sont à la fois ferroélastiques, ferroélectriques et antiferromagnétiques à basse température [Cox79].

Dans ces composés, la ferroélectricité est également une conséquence de la transition de phase magnétique se produisant à  $T = 25 K$ , ce qui classe ces composés parmi les ferroélectriques impropres.

#### Composés de type perovskite

Cette famille de composés est très vaste et correspond aux systèmes cristallisant dans une structure de type ABO<sub>3</sub> (fig. 1.6) avec A un ion facilement polarisable (une terre rare par exemple) et B un ion métallique magnétique. Ces composés ont été beaucoup étudiés dans le courant des années 1960 [Ber63] [Ber64] [Ber67] et ont connu un regain d'intérêt majeur ces dernières années. De nombreuses publications font d'ailleurs état de la mention *revisited* [VA01c] [VA01b] [Mun02].

La structure  $ABO_3$  est une structure perovskite pouvant cristalliser dans une maille cubique, quadratique, orthorhombique ou hexagonale suivant les distorsions induites par des effets stériques.

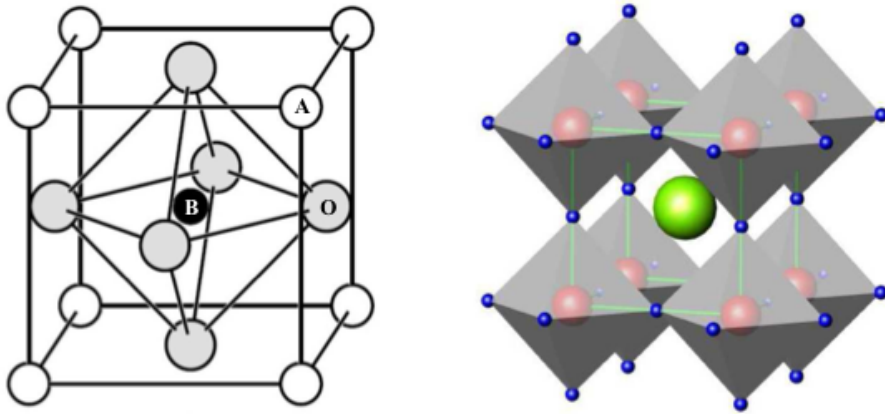


FIGURE 1.6 – Schéma de la structure  $ABO_3$  dans la configuration cubique.

Cette distorsion est caractérisée par le facteur de Goldschmidt [Gol58] traduisant la déformation des polyèdres de coordination :

$$t = \frac{r_O + r_A}{\sqrt{2}(r_O + r_B)}$$

avec  $r$  le rayon ionique de l'ion considéré. Cinq cas se distinguent alors :

- $t > 1$  : structure hexagonale
- $0.95 < t < 1$  : structure perovskite cubique
- $0.90 < t < 0.95$  : structure quadratique
- $0.80 < t < 0.90$  : structure orthorhombique
- $t < 0.80$  : structure hexagonale

Les exemples les plus connus de cette famille sont les composés  $BiFeO_3$ , les  $RMnO_3$  orthorhombiques et les  $RMnO_3$  hexagonaux (fig. 1.7). Ces systèmes sont tous des ferroélectriques impropres, la ferroélectricité étant induite par une transition de phase cristallographique ou magnétique. La suite de ce chapitre présentera en détails la famille des composés  $RMnO_3$ .

### $RMn_2O_5$

Ces composés constituent une autre classe de manganites très étudiée récemment [Cha04] [Bla05] [Kim06]. Ils cristallisent dans une phase orthorhombique et présentent une structure magnétique incommensurable. Cette structure serait à l'origine des propriétés ferroélectriques, et un très fort couplage entre degré de liberté de spin et de réseau a été mis en évidence dans les excitations (électromagnons) [Sus07].

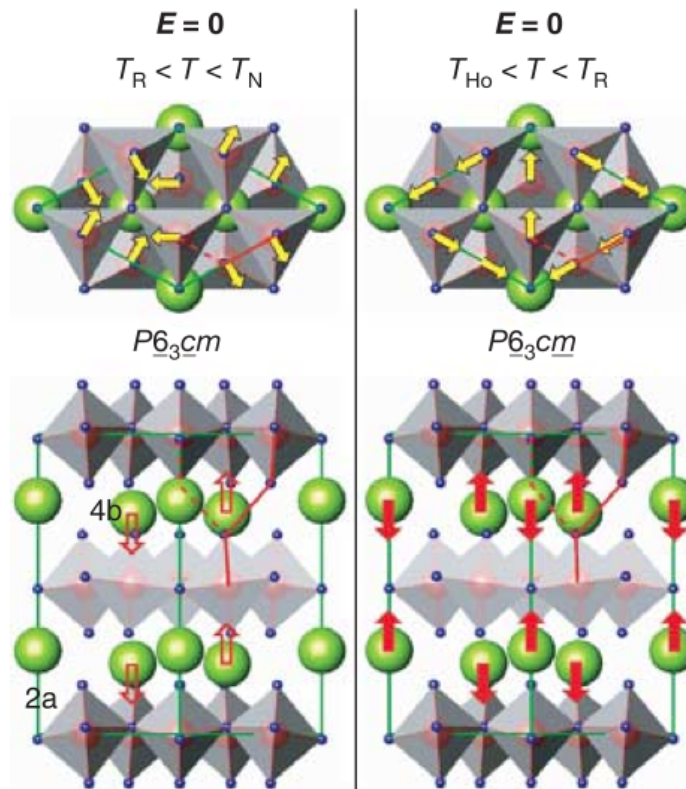


FIGURE 1.7 – Exemple du composé  $\text{HoMnO}_3$  cristallisant dans une structure hexagonale [Lot04].

### Hétérostructure

Enfin il est possible de créer artificiellement des composés multiferroïques par croissance d'une couche mince ferroélectrique sur une couche mince ferromagnétique. A ces échelles les effets de surfaces deviennent importants et la magnétostriction suffit à coupler les deux propriétés.

Ces composés sont évidemment plus complexes d'un point de vue structural ( $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{MnO}_3$ - $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  [],  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ -PZT []) mais aussi les plus susceptibles d'être utilisés industriellement..

### 1.3.3 Applications

L'électronique de spin est basée sur les effets de magnétorésistance géante d'un dispositif traversé par un courant polarisé en spin. Ce courant est sensible à l'état magnétique des composés qu'il traverse, en particulier la résistance au passage du courant polarisé d'un composé ferromagnétique est directement liée à l'orientation de l'aimantation par rapport à l'état de spin des électrons du courant. Dans le cas



d'état colinéaires à la direction d'aimantation, la résistance est faible, à l'inverse dans le cas d'états anticolinéaires à la direction d'aimantation, la résistance est plus élevée.

Le contrôle de la direction d'aimantation de ce composé ferromagnétique permet donc de contrôler la résistance du circuit et donc de facilement distinguer les deux directions d'aimantation (fig. 1.8).

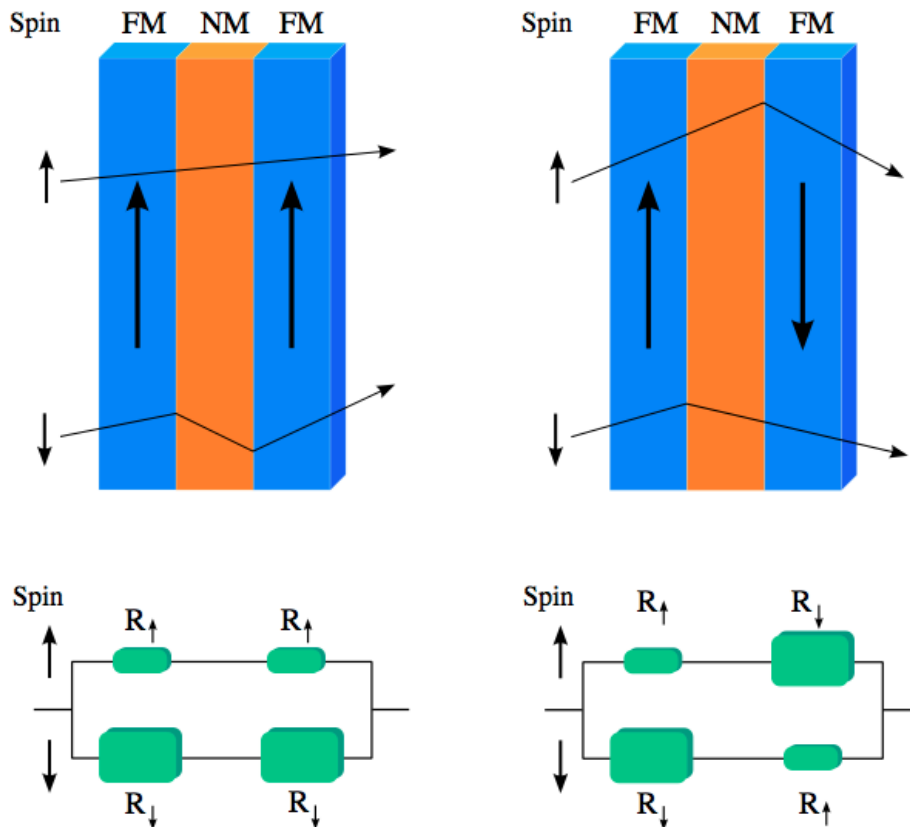


FIGURE 1.8 – Exemple de valve de spin [Wik]. Dans le premier cas (à gauche), l'alignement ferromagnétique des deux couches favorise le passage du courant polarisé  $|\uparrow\rangle$  ou limite le passage du courant polarisé  $|\downarrow\rangle$ . Dans le second cas (à droite), l'alignement antiferromagnétique des deux couches ne permet pas de distinguer les deux types de polarisation.

Ce type d'application se heurte à la difficulté qui existe pour renverser l'aimantation de la couche ferromagnétique. En effet, cela nécessite un matériau dont le champ coercitif est relativement faible et un générateur de champ magnétique suffisamment intense pour retourner l'aimantation rapidement.

Tout l'intérêt des composés multiferroïques intervient à ce stade. Le contrôle de la direction d'aimantation peut alors être effectué par un champ électrique. Ce type de dispositif est parfaitement maîtrisé industriellement et seule l'absence de composés multiferroïques ferromagnétiques et ferroélectriques à température ambiante freine

le développement de cette technologie.

Afin de contourner cette limitation, des dispositifs mêlant multiferroïques antiferromagnétiques accolés à une couche mince ferromagnétique ont été proposés. Par le biais de phénomènes “d’échange bias”, il est possible de contrôler la direction d’aimantation de la couche mince. Il s’agit de dispositifs complexes dont la fiabilité et les performances sont à l’heure actuelle loin des standards de l’électronique classique à base de silicium.

## 1.4 Les composés $\text{RMnO}_3$

Cette partie présente plus en détails les propriétés structurales, magnétiques et ferroélectriques des manganites de terre rare  $\text{RMnO}_3$ . Ces composés existent en deux variétés suivant la terre rare utilisée (fig. 1.9) :

- les composés dont le rayon ionique de la terre rare est le plus élevé cristallisent dans une structure de type perovskite orthorhombique (groupe d’espace  $Pbnm$ ). Il s’agit des composés La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb Y, Ho et  $\text{DyMnO}_3$ .
- les composés dont le rayon ionique de la terre rare est le plus petit cristallisent dans une structure hexagonale (groupe d’espace  $P6_3cm$ ). Il s’agit des composés Ho, Dy, Er, Tm, Yb, Lu et  $\text{YMnO}_3$ .

Les composés Ho, Y et  $\text{DyMnO}_3$  cristallisent dans une structure soit orthorhombique soit hexagonale suivant les conditions de synthèse utilisées. Les propriétés physiques de ces deux classes de composés sont fortement différentes et nous en faisons une présentation détaillée dans la suite de ce chapitre.

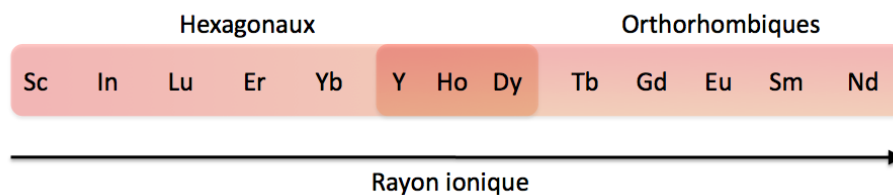


FIGURE 1.9 – Evolution de la structure stabilisée par les composés  $\text{RMnO}_3$  en fonction du rayon de la terre rare. La structure des composés intermédiaires est dépendante des conditions de synthèse.

### 1.4.1 Orthorhombiques

#### Structure cristallographique

Les composés  $\text{RMnO}_3$  présentés ici stabilisent une structure orthorhombique s'indexant dans le groupe d'espace  $Pbnm$  avec un facteur de Goldschmidt  $0.8 < t < 1$ . A la distorsion structurale due au rayon ionique de la terre rare s'ajoute une distorsion des octaèdres d'oxygènes par effet Jahn-Teller levant la dégénérescence des orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  du Mn. Cette distorsion a pour effet d'allonger certaines liaisons Mn-O amplifiant la distorsion de la structure [Alo00].

La figure 1.10 présente la structure de la maille orthorhombique. Cette maille est caractérisée par 3 paramètres de réseau distincts  $a$ ,  $b \approx \sqrt{3}a$  et  $c \approx a$  et 3 angles  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . La distorsion de la maille augmente quand le rayon de l'ion de terre rare diminue. La maille contient 4 formules  $\text{RMnO}_3$ .

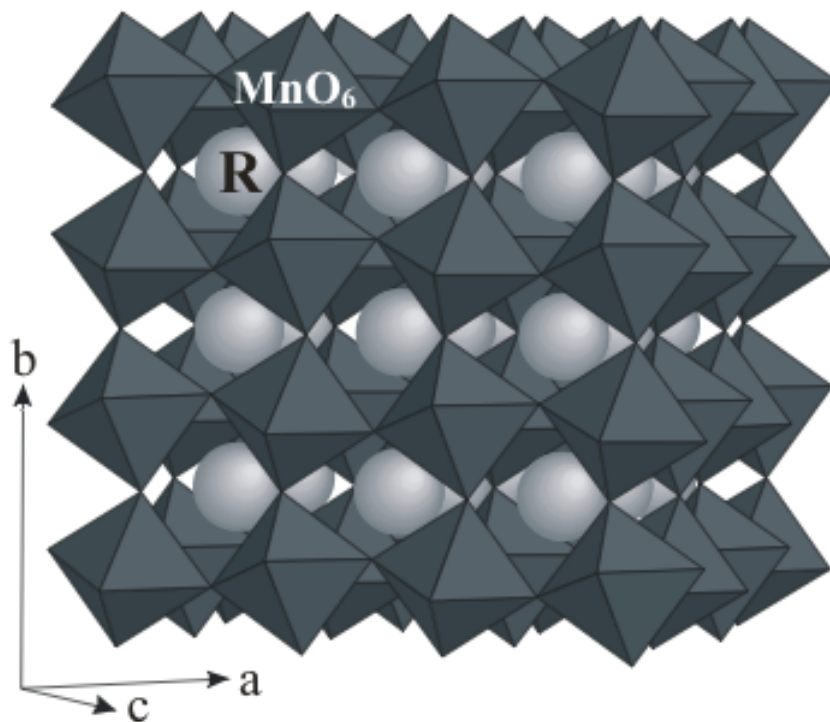


FIGURE 1.10 – Schéma de la maille orthorhombique dans laquelle cristallisent les manganites de terre rare  $\text{RMnO}_3$  [Gra03].

#### Structure magnétique

La structure magnétique de cette famille de composés orthorhombiques est complexe et très dépendante de la taille de l'ion de terre rare. Ainsi le diagramme de phase en

fonction de la température et de l'angle Mn-O-Mn présente de nombreuses transitions de phases (fig. 1.11).

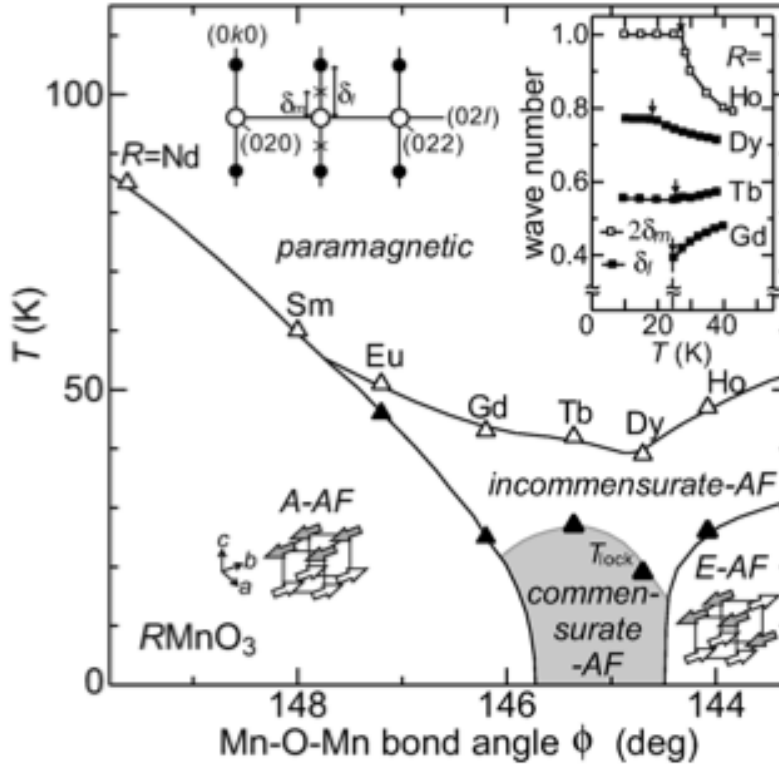


FIGURE 1.11 – Diagramme de phase magnétique des  $\text{RMnO}_3$  orthorhombiques en fonction de la température et de l'angle des liaisons Mn-O-Mn. Cet angle est inversement proportionnel au rayon de l'ion de terre rare [Got04].

Les composés Nd et  $\text{SmMnO}_3$  dont l'angle de liaison est le plus petit ne présentent qu'une transition de phase de l'état paramagnétique vers un état de Néel caractérisé par un ordre des Mn ferromagnétique dans les plans (a,b) et antiferromagnétique le long de l'axe  $c$  (de plans à plans) [Wu00][Muk04].

Quand le rayon de la terre rare diminue, l'angle Mn-O-Mn augmente et les composés Eu et  $\text{GdMnO}_3$  présentent deux transitions de phase magnétiques. La première à  $T_N \approx 40 \text{ K}$  correspond à la mise en ordre des Mn dans une structure incommensurable. Les spins sont contenus dans le plan (a,b) et une onde de densité de spin associée au vecteur de propagation  $k = (0 \ k_l \ 0)$  est observée. A plus basse température, la structure magnétique évolue vers une structure commensurable avec le réseau de vecteur de propagation  $k = 0$ , identique à la phase magnétique stabilisée par les composés Nd et  $\text{SmMnO}_3$  [Fer09][Kad05][Kim05].

Pour des rayons encore plus petits, les composés Tb et  $\text{DyMnO}_3$  stabilisent à  $T_N$  la même structure en ondes de densité de spin que les composés Eu et  $\text{GdMnO}_3$ . Le vecteur de propagation est  $k = (0 \ k_l \ 0)$  dans le cas  $\text{DyMnO}_3$  et  $k = (0 \ k_l \ 1)$

#### 1.4. LES COMPOSÉS $\text{RMNO}_3$

dans le cas de  $\text{TbMnO}_3$ . Ce vecteur de propagation évolue légèrement en fonction de la température avant de se figer à  $T_{lock}$ . En dessous de cette température, la structure onde de densité de spin se transforme en une structure spirale complexe [Got04][Kim05][Kaj04][Iva06]. Cette transition correspond au passage d'une structure colinéaire des spins vers une structure non-colinéaire et met en évidence la compétition entre interactions premiers et seconds voisins présente dans ces composés. C'est à cette température qu'apparaît la ferroélectricité, ce phénomène sera discuté dans le sous-chapitre suivant [Kim03][Ser06a][Ken05].

Enfin les composés Ho et  $\text{YMnO}_3$  dans leur phase orthorhombique stabilisent à  $T_N$  la structure onde de densité de spin incommensurable puis transitent vers une structure de spins dans le plan (a,b) couplés antiferromagnétiquement de plans à plans. La structure au sein d'un même plan est colinéaire mais présente une subtilité, les spins étant dans une configuration 3 ferro 1 antiferro dans chaque maille élémentaire [Mun02][Lor04][Lor07].

### Ferroélectricité

Le groupe d'espace  $Pbnm$  est centrosymétrique et ne permet pas l'apparition de la ferroélectricité. Cependant des mesures récentes [Kim03] ont montré l'apparition d'une polarisation dans les composés Dy et  $\text{TbMnO}_3$  à la transition de la phase onde de densité de spin vers la phase spirale (fig. 1.12). Il s'agit donc de ferroélectriques impropres, la ferroélectricité étant une conséquence indirecte de la transition de phase magnétique.

Il est possible de montrer qu'un ordre magnétique non-colinéaire peut donner naissance au type de phénomène observé expérimentalement. Pour cela il suffit de développer l'expression de l'énergie libre en fonction de la polarisation électrique  $P$  et de l'aimantation  $M$  [Che07] :

$$F = \frac{P^2}{2\chi^e} - \lambda P(M(\nabla \cdot M) - (M \cdot \nabla)M)$$

La polarisation électrique peut être déduite de cette expression en la différenciant par rapport à  $P$  :

$$P = \lambda\chi^e(M(\nabla \cdot M) - (M \cdot \nabla)M)$$

Il est alors possible de tester les différentes configurations magnétiques afin de vérifier qu'elles donnent effectivement naissance à une polarisation  $P$ . Par exemple une configuration de type onde de densité de spin sinusoïdale :

$$M = M_0 \cos(Q \cdot x) e_1$$

avec  $Q$  le vecteur d'onde de la sinusoïde et  $e_1$  un vecteur unitaire ne permet pas de ferroélectricité. En effet cette structure est invariante par renversement de l'espace et n'est donc pas compatible avec l'existence de ferroélectricité. Dans le cas

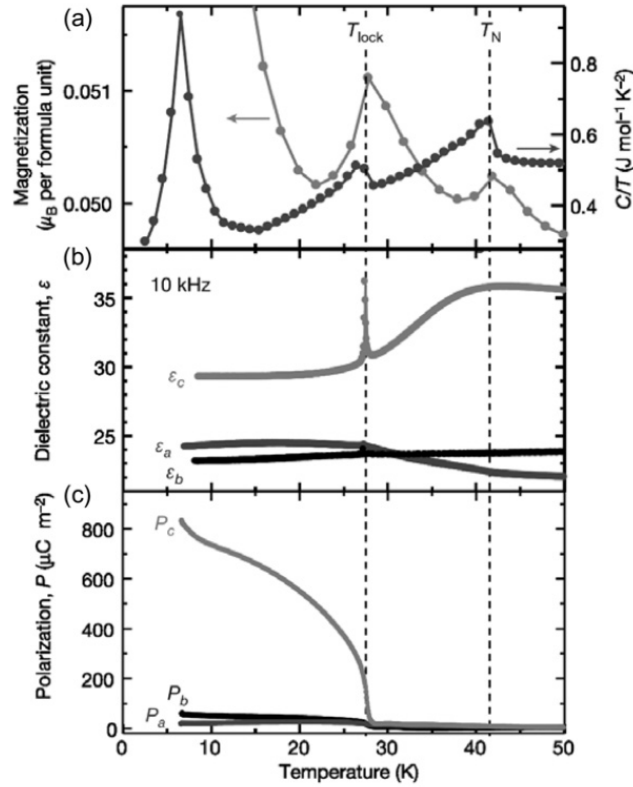


FIGURE 1.12 – Evolution de la polarisation et de la constante diélectrique du composé  $TbMnO_3$  en fonction de la température. Un saut dans la polarisation électrique le long de la direction  $c$  est observé pour  $T < T_{lock}$  qui s'accompagne d'une anomalie dans la constante diélectrique dans la même direction. Les deux autres directions ne sont pas affectées par la transition magnétique [Kim03].

d'une configuration hélicoïdale, pour laquelle le vecteur de propagation  $Q$  est orthogonal au plan de rotation des spins, il n'est pas possible de générer une polarisation macroscopique. A l'inverse, une configuration magnétique de type cycloïdale :

$$M = M_0(\cos(Q \cdot x)e_1 + \sin(Q \cdot x)e_2) + M'_0 e_3$$

pour laquelle le vecteur  $Q$  est dans le plan de rotation des spins, donne naissance à une polarisation  $P$  dans le plan de rotation des spins et perpendiculaire au vecteur de propagation de la spirale  $Q$ . Ce type de configuration magnétique est stabilisée dans les composés  $Tb$  et  $DyMnO_3$  à basse température. Comme indiqué précédemment ces deux composés stabilisent une structure onde de densité de spin à  $T \approx 45 K$  puis une structure incommensurable spirale pour  $T \approx 20 K$ .

La température de transition entre les deux phases magnétiques coïncide avec l'apparition de ferroélectricité en accord avec la prédiction à partir de l'énergie libre. Cette ferroélectricité est induite par des déplacements atomiques se produisant à la transition de phase magnétique. Le mécanisme usuellement invoqué afin de rendre

compte de tels déplacements est l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya (DM) inverse due au couplage spin-orbite présent dans ces systèmes :

$$\mathcal{H} = \sum_{ij} D_{ij} \cdot (S_i \times S_j)$$

Katsura et collaborateurs [Kat05] ont proposé un modèle théorique sur la base de cette interaction permettant de reproduire les observations expérimentales.

## Electromagnons

Le couplage spin-réseau via l'interaction de DM pose la question des effets induits dans le spectre des excitations. En effet un couplage fort entre les degrés de liberté de spin et de réseau doit se traduire dans les excitations par une renormalisation des énergies et le cas échéant par une hybridation des interactions (par un processus résonant par exemple).

Dans le cas précis des RMnO<sub>3</sub> orthorhombiques, Pimenov et al [Pim06] ont observé, par spectroscopie optique terahertz, l'apparition d'une excitation de basse énergie dans Tb et GdMnO<sub>3</sub>. Cette excitation, qui correspond à une excitation de spin par un champ électrique, a été baptisée électromagnon. Peu après, cet électromagnon a été identifié dans d'autres composés RMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [Sus07] et RMnO<sub>3</sub> [Sen07] [Agu07] [Pim08].

Katsura et collaborateurs ont alors montré qu'il était possible à partir de l'interaction de DM de prédire l'existence d'une telle excitation associée à une renormalisation d'un mode de phonon [Kat07]. Les conclusions de ce travail théorique ne dépendent pas de l'existence ou non d'une polarisation électrique, et l'interaction de DM seule suffit à induire un électromagnon. Ceci explique l'observation expérimentale de cette excitation aussi bien dans un composé ferroélectrique comme TbMnO<sub>3</sub> que dans un composé paraélectrique comme GdMnO<sub>3</sub>.

Dans TbMnO<sub>3</sub> les résultats expérimentaux obtenus à partir de mesures de spectroscopie optique sont en bon accord avec les mesures de diffusion inélastique de neutrons effectuées sur ce composé [Sen07] et permettent d'associer l'électromagnon à une hybridation d'un mode de réseau avec un mode d'onde de spin. Les mêmes résultats ont été obtenus pour les composés Dy et (Eu:Y)MnO<sub>3</sub>, confirmant l'universalité de cette hybridation entre excitations dans cette famille de composés [Pim08].

### 1.4.2 Hexagonaux

De nombreuses études ont été menées ces dernières années sur ces composés. On peut citer en particulier **YMnO<sub>3</sub>** [Ili97] [VA01d] [Par03] [Lee05] [Abr01] [Sat03], **YbMnO<sub>3</sub>** [Iso91] [VA01c] [Jeo07] [Div08] [Sal08], **HoMnO<sub>3</sub>** [Mun01] [Lot04] [Vaj05] [dC05] [Lor05] [Nan08a], **ErMnO<sub>3</sub>** [VA01a] [Fie02a] [Par02][Ver08], **InMnO<sub>3</sub>** [Gre95] [Ser06b] [Bel09], **ScMnO<sub>3</sub>** [Mun00] [Fie02b] [Bre06] et récemment **DyMnO<sub>3</sub>** [Lee07] [Nan08b].

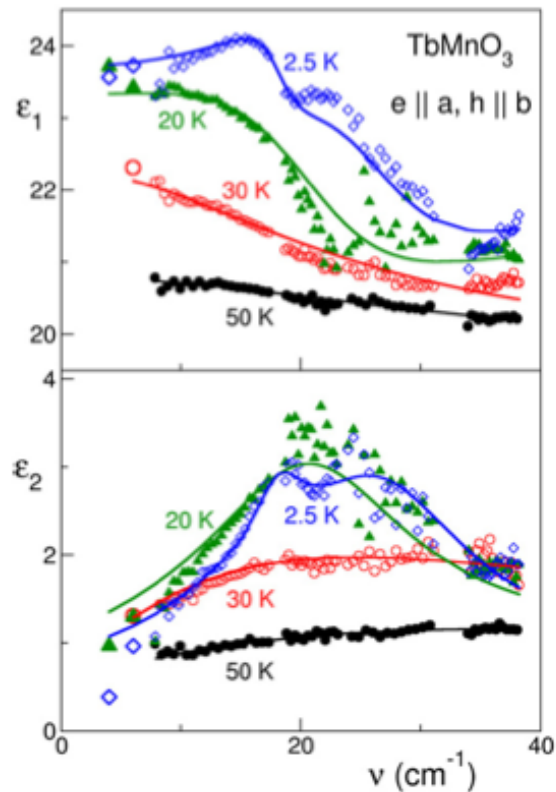


FIGURE 1.13 – Apparition de l'électromagnon dans le composé  $\text{TbMnO}_3$ . La transition vers une phase magnétique de type spirale s'accompagne de l'apparition de deux excitations à  $18$  et  $23 \text{ cm}^{-1}$  [Pim06].

### Structure cristallographique

Les composés  $\text{RMnO}_3$  dont le rayon ionique de la terre rare est le plus petit cristallisent dans une structure hexagonale. Bertaut a déterminé les caractéristiques essentielles de ces composés dans les années 1960 [Ber63] [Ber64] et identifié le groupe d'espace par diffraction de neutrons. Toutes les réflexions de Bragg s'indexent dans le groupe d'espace hexagonal  $P6_3cm$ .

La structure est caractérisée par un empilement de plans Mn-O et R-O. Les Mn sont disposés sur un réseau triangulaire dans les plans MnO, les O formant une bipyramide autour de chaque Mn avec 2 O apicaux à la verticale de chaque Mn et 3 O planaires formant la base triangulaire de la bipyramide. Enfin les ions de terre rare se placent dans des plans intermédiaires aux plans MnO sur deux sites cristallographiques distincts R(4b) et R(2a) [Mun00]. Les paramètres de réseau évoluent linéairement avec le rayon ionique de la terre rare et seul le composé  $\text{InMnO}_3$  présente une anomalie [Gre95].



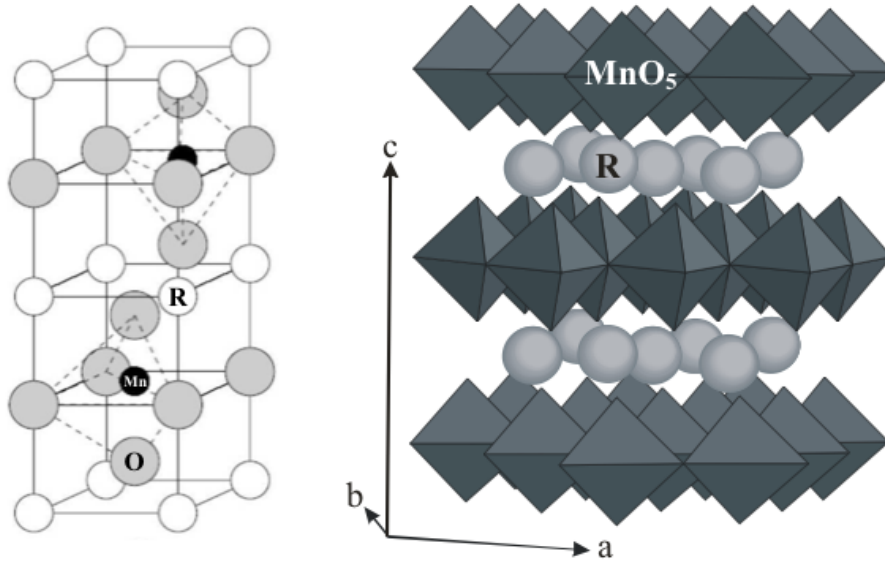


FIGURE 1.14 – Schéma de la structure cristallographique des composés  $\text{RMnO}_3$  hexagonaux [Gra03].

### Structure magnétique

Deux réseaux peuvent s'ordonner magnétiquement dans ces composés. Premièrement les Mn sont disposés sur un réseau triangulaire, ce qui impose certaines restrictions aux ordres magnétiques pouvant être stabilisés. Les nombreuses études menées sur les différents composés ont montré que les Mn s'ordonnaient dans une structure à  $120^\circ$  dans le plan (a,b). Cette mise en ordre est tridimensionnelle traduisant l'existence de couplage planaires et interplans entre Mn proches voisins.

Six structures magnétiques (fig. 1.15) associées aux Mn sont compatibles avec le groupe d'espace  $P6_3cm$  [Bro06]. Malgré le faible nombre de configurations accessibles, il est très difficile de résoudre la structure magnétique des Mn expérimentalement. Du point de vue de la diffusion élastique des neutrons, le facteur de structure de certaines configurations est identique les rendant indiscernables (elles sont dites homométriques). De même les mesures optiques (génération de seconde harmonique) ne donnent accès qu'aux couplage effectifs entre Mn, sans préciser l'orientation des moments dans les plans [Fie02a].

Il a ainsi été montré que les composés Er, Lu et  $\text{YbMnO}_3$  stabilisaient une structure de type  $P6_3c'm'$  ou  $P6_3'c'm$ . Les composés Ho et  $\text{ScMnO}_3$  présentent la particularité de se réordonner en température passant d'une configuration de type  $P6_3c'm'$  ou  $P6_3'c'm$  vers une configuration de type  $P6_3cm$  ou  $P6_3'cm'$ . Enfin le composé  $\text{YMnO}_3$  stabilise une configuration de type  $P6_3cm$  ou  $P6_3'cm'$  [Yen07]. L'utilisation de techniques de pointe comme la polarimétrie sphérique [Bro06] sur les composés  $\text{YMnO}_3$  et  $\text{HoMnO}_3$  a permis d'aller plus loin dans l'analyse de la structure magnétique. Cependant les résultats obtenus sont en contradiction avec de nombreuses publications

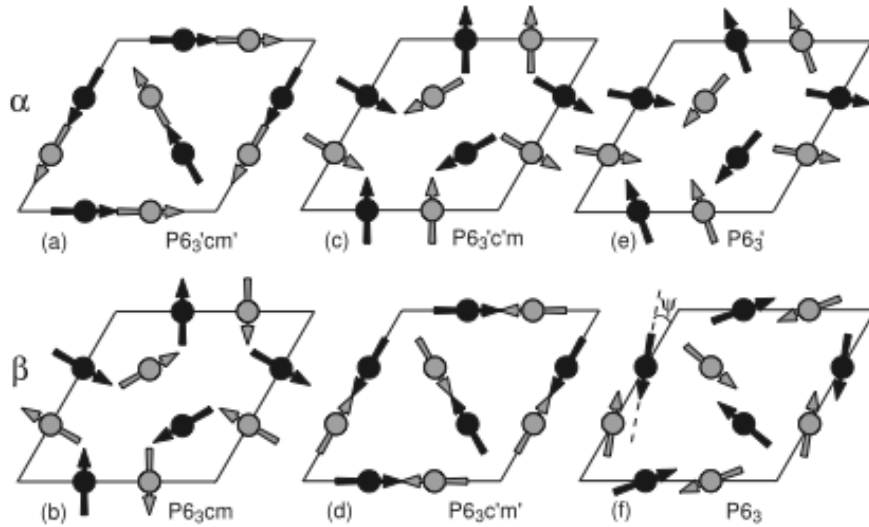


FIGURE 1.15 – Schéma des configurations magnétiques accessibles aux ions  $\text{Mn}^{3+}$  dans les  $\text{RMnO}_3$  hexagonaux.

antérieures montrant la grande indécision qui règne sur le sujet.

Les excitations de spins associées à ces différentes configurations ont été étudiées dans le cas de  $\text{Ho}$  et  $\text{YMnO}_3$  [Cha07] [Vaj05] afin de caractériser partiellement les interactions d'échanges entre  $\text{Mn}$  dans ces systèmes. Il a ainsi été confirmé que les interactions d'échanges planaires étaient antiferromagnétiques, et les mesures sur le composé  $\text{YMnO}_3$  n'ont pas permis de conclure à l'existence de couplage d'échange entre  $\text{Mn}$  de plans adjacents.

Par ailleurs le réseau des terres rares peut aussi s'ordonner magnétiquement. Les études effectuées sur les composés  $\text{Ho}$  et  $\text{YbMnO}_3$  sont en accord pour le site  $\text{R}(4b)$  de terre rare [Mun01][Nan08a][Fab08]. Le second site est sujet à discussions, la faible multiplicité du site rendant très difficile l'identification de la structure stabilisée à tel point que certaines publications ne mentionnent pas de mise en ordre de ce site.

### Ferroélectricité

La structure cristallographique subit une transition à très haute température ( $T_{FE} \approx 900 \text{ K}$ ). Pour  $T > T_{FE}$  ces composés cristallisent dans le groupe d'espace  $P6_3/mmc$  [VA04] dans lequel les  $\text{O}$  planaires sont dans le même plan que les  $\text{Mn}$ . A la transition, les bipyramides  $\text{MnO}_5$  s'inclinent légèrement, sortant les  $\text{O}$  des plans de  $\text{Mn}$ , et les ions de terre rare se déplacent le long de l'axe  $c$ . C'est la combinaison de ces différents déplacements qui permet l'apparition de la ferroélectricité, les  $\text{RMnO}_3$  hexagonaux sont donc des ferroélectriques impropres. Dans toute la gamme en température  $0 < T < T_{FE}$ , la structure cristallographique ne subit plus de changement de groupe d'espace.

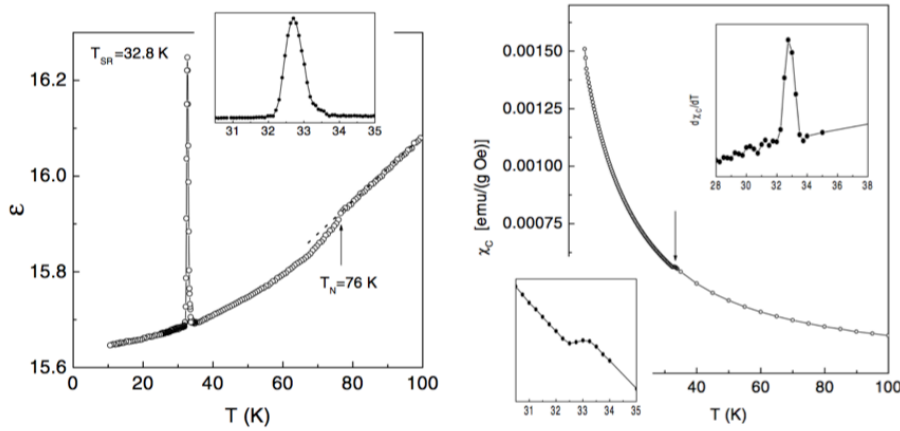


FIGURE 1.16 – Evolution de la constante diélectrique et de la susceptibilité magnétique dans le composé  $\text{HoMnO}_3$  en fonction de la température. Les anomalies constatées à  $T \approx 35 \text{ K}$  coïncident avec une transition de phase magnétique [Lor04].

On observe sur les mesures de constante diélectrique et de susceptibilité, un saut net au passage de la température de Néel [Lor04] [Iwa98] [Kat01] (fig. 1.16). Par analogie avec les composés orthorhombiques, on peut supposer que ces anomalies sont couplées à un saut de la polarisation électrique bien qu'aucune mesure expérimentale n'en fasse mention. Dans ce cas, des déplacements ioniques doivent se produire à  $T_N$  pour rendre compte de l'évolution de la polarisation électrique.

Lee et collaborateurs ont montré que de tels déplacements se produisaient dans  $\text{Y}$  et  $\text{LuMnO}_3$  [Lee08]. Ces déplacements se font sans changement de groupe d'espace et ne correspondent donc pas à une vraie transition de phase cristallographique au sens strict puisqu'aucune symétrie n'est brisée. Cette transition a été qualifiée "d'isostructurale".

Dans le cas des composés orthorhombiques, il a été montré que l'interaction DM induisait un déplacement des O le long de la direction  $c$  [Kat05]. Ce déplacement est à l'origine de la ferroélectricité et la même analyse peut être faite sur le réseau triangulaire. Dans le cas où les Mn et les O appartiennent au même plan, il est possible de montrer que pour un plan Mn-O-Mn donné, la minimisation de l'énergie se fait par déplacement des ions O dans le plan (fig. 1.17 : gauche). En généralisant ce comportement à toute la structure, les déplacements des O se compensent et l'interaction de DM ne peut pas donner naissance à une polarisation électrique (fig. 1.17 : droite). En réalité, les O ne sont pas parfaitement dans le même plan que les Mn, et il est possible que le déplacement des O le long de l'axe  $c$  soit énergétiquement favorable [Bal03].

La magnétostriction qui couple les phonons aux spins permet également d'induire des déplacements atomiques susceptibles de rendre compte des couplages entre spins et réseau [Kaw63]. Contrairement à l'interaction de DM, la magnétostriction ne couple

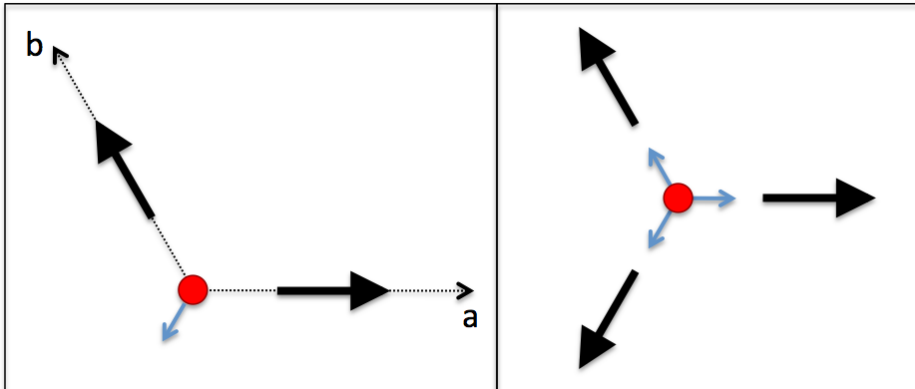


FIGURE 1.17 – Gauche : déplacement (flèche bleue) des ions O induit par l'interaction de DM entre deux spins  $S$  (flèches noires). La minimisation de l'énergie se fait en augmentant les distances Mn-O. Droite : effet de l'interaction de DM sur les O dans les  $\text{RMnO}_3$  hexagonaux. Le réseau triangulaire annule les effets de cette interaction et ne permet pas d'expliquer l'évolution de la polarisation observée expérimentalement.

pas les spins entre eux mais uniquement la position et le spin d'un ion donné. Il est possible de montrer que ce terme peut induire des déplacements atomiques à la mise en ordre des spins. Cependant aucune évidence expérimentale n'a permis de conclure en ce sens. La question de l'origine microscopique et du mécanisme de la transition iso-structurale est donc ouverte.

### Excitations hybrides

Afin de comprendre les mécanismes physiques à l'origine du couplage entre spins et réseau dans ces systèmes, des mesures de diffusion inélastique des neutrons ont été effectuées. En effet, dans un modèle simple, la magnétostriction donne lieu à une interaction résonante, se traduisant par une hybridation des excitations de spins et de réseau d'énergie équivalentes.

Dans ces systèmes une hybridation est rendue possible entre onde de spin et un mode de phonon acoustique transverse. L'évolution de la dispersion d'un tel phonon en fonction de la température a été mesurée par Petit et collaborateurs [Pet07]. Ces mesures montrent l'ouverture d'un gap au passage de la température de Néel dans la dispersion du phonon acoustique en accord avec une interprétation dans le cadre de la magnétostriction.

L'étude plus en détails de cette dispersion montre cependant que le gap observé ne s'ouvre pas au point de croisement avec les ondes de spin. De plus les ondes de spin ne présentent pas de gap bien qu'il soit prévu par le calcul.

Cette étude montre qu'il existe également dans les composés hexagonaux une réponse du réseau à  $T_N$  mais l'interprétation et la caractérisation de ce couplage sont encore à effectuer afin de déterminer précisément l'origine du couplage multiferroïque dans

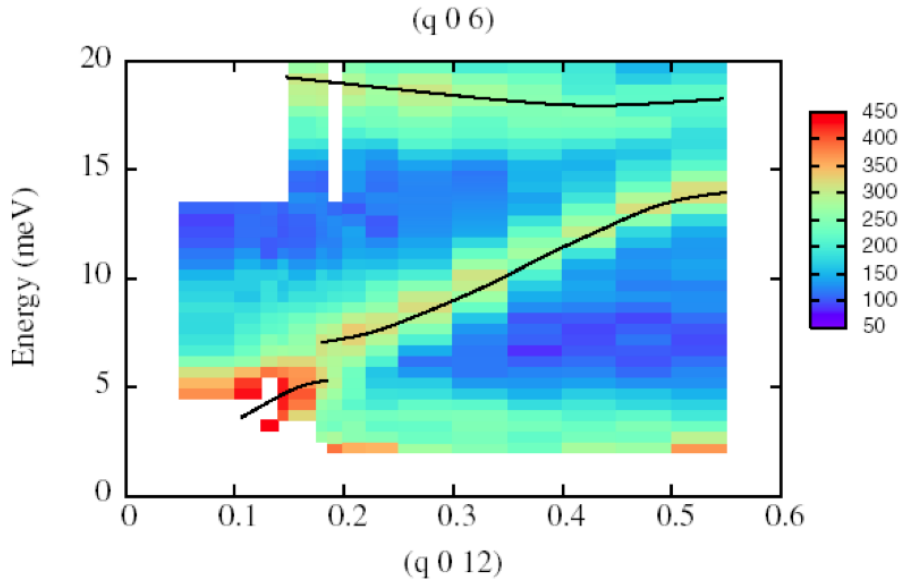


FIGURE 1.18 – Carte en fausses couleurs de la dispersion du phonon acoustique dans la direction  $Q = (0 0 6)$  pour le composé  $YMnO_3$ . L'hybridation avec les excitations de spins est marquée par l'ouverture d'un gap dans la dispersion du phonon acoustique en dessous de  $T_N$ . Les lignes noires correspondent à l'affinement de la position des excitations à partir des spectres obtenus sur spectromètre 3-axes.

cette classe de composés.

### 1.4.3 Apport de la thèse

Ce travail de thèse s'inscrit donc dans ce contexte jeune et dynamique. De nombreuses questions sans réponses ou pour lesquelles la discussion est encore ouverte se posent encore pour les  $RMnO_3$  hexagonaux.

Afin d'obtenir de nouvelles informations sur ces systèmes, la diffusion de neutrons élastique et inélastique avec ou sans polarisation du faisceau a été utilisée en combinaison avec des mesures d'effet Mössbauer. La première partie de ce manuscrit présente toutes les informations utiles à la compréhension des résultats obtenus à partir de ces deux techniques.

Expérimentalement, la structure magnétique de ces composés n'est pas clairement établie et reste difficile à justifier. De nombreuses études n'ont pas permis de trancher sans contestation possible entre les différentes configurations autorisées par les symétries du groupe d'espace. La première partie de ce manuscrit est consacrée à l'étude de la structure magnétique de trois composés représentatifs de la série Yb, Ho et  $ScMnO_3$  permettant d'observer toute la diversité des comportements magnétiques. De plus le rayon ionique qui varie fortement entre les trois composés, permet de sonder l'influence de la taille de l'ion de terre rare sur la structure magnétique.

Cette première partie fait également la lumière sur les interactions magnétiques qui peuvent exister entre le réseau de terre rare et celui des Mn. Nous proposerons un modèle phénoménologique rendant compte des divers comportements observés dans les composés Ho et  $\text{YbMnO}_3$ .

Nous nous sommes ensuite attachés à interpréter la transition iso-structurale mise en évidence par Lee et collaborateurs [Lee05] en généralisant leurs observations à tous les composés de la série des  $\text{RMnO}_3$  hexagonaux. Nous avons pu corrélérer la variation en température des positions atomiques avec les différentes structures magnétiques et les réorientations de spin. Nous en proposons une interprétation rationnelle valable pour tous les éléments de la série. Nos résultats montrent en effet un lien très étroit entre cette transition iso-structurale et la frustration des interactions entre Mn. L'étude du composé  $\text{InMnO}_3$  montre le cas extrême d'un composé pour lequel la frustration est maximale donnant naissance à une nouvelle structure magnétique.

Ce modèle est validé par l'interprétation des dispersions des ondes de spin dans les différents composés. Cette dispersion est directement contrôlée par les interactions entre Mn et nous montrons qu'elle est pour tous les composés en parfait accord avec l'interprétation de la transition iso-structurale que nous proposons. Le comportement de ces excitations dans les composés à terres rares magnétiques est compatible avec le modèle d'interaction entre Mn et terre rare proposé en première partie.

Les anomalies observées dans certaines courbes de dispersion sont mises en relation avec les excitations de spin des ions de terre rare et nous présentons un calcul analytique de l'interaction entre ondes de spin et transitions de champ cristallin, accompagné de simulation numérique. Ce type de calcul n'a que rarement été effectué [Cas82][Pao96], et si les résultats ne sont pas encore concluants dans le cas des composés  $\text{RMnO}_3$  hexagonaux, la méthode numérique développée est généralisable à tout type de systèmes.

Enfin le parallèle avec les composés orthorhombiques pose la question de l'hybridation qui peut exister entre les excitations de réseau et de spin. Nous montrerons en dernière partie qu'il existe effectivement une hybridation entre les deux types d'excitations dans les composés Ho et  $\text{YMnO}_3$ . Cette hybridation coïncide pour  $\text{YMnO}_3$  avec la renormalisation de l'énergie de certains phonons optiques et nous proposons une interprétation pour ces différents phénomènes dans le cadre de l'interaction de DM.

# Chapitre 2

## Techniques expérimentales

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Généralités . . . . .</b>	<b>35</b>
<b>2.2</b>	<b>Section efficace de diffusion . . . . .</b>	<b>36</b>
<b>2.3</b>	<b>Diffusion nucléaire . . . . .</b>	<b>36</b>
<b>2.4</b>	<b>Diffusion magnétique . . . . .</b>	<b>40</b>
<b>2.5</b>	<b>Le spectromètre 2-axes . . . . .</b>	<b>42</b>
<b>2.6</b>	<b>Le spectromètre 3-axes . . . . .</b>	<b>46</b>
<b>2.7</b>	<b>Le cas des neutrons polarisés . . . . .</b>	<b>48</b>
	2.7.1 Principe . . . . .	48
	2.7.2 Analyse de polarisation longitudinale . . . . .	49
<b>2.8</b>	<b>Méthode d'analyse . . . . .</b>	<b>52</b>
<b>2.9</b>	<b>Spectroscopie Mössbauer . . . . .</b>	<b>53</b>

---

Ce deuxième chapitre a pour objectif d'apporter les éléments nécessaires à la compréhension et l'analyse critique des résultats présentés dans les chapitres suivants. A ce titre il n'est pas exhaustif et le lecteur trouvera de plus amples informations dans les ouvrages de références [Lov86a][Lov86b].

## 2.1 Généralités

Le neutron est une particule subatomique mise en évidence en 1931 par J. Chadwick avant d'être utilisé pour la première fois dans une expérience de diffusion par C. Shull en 1946 [Shu95]. Le neutron possède en effet les caractéristiques idéales pour l'étude des propriétés de la matière.

Premièrement le neutron est une particule neutre électriquement. Cette particularité le rend insensible à l'interaction coulombienne avec le nuage électronique des atomes. A l'inverse des rayons X, le neutron est donc une sonde volumique interagissant avec les noyaux atomiques via l'interaction nucléaire forte. Cette interaction est indépendante de la masse du noyau atomique, et les neutrons permettent la détection des éléments légers (H, O, etc).

Deuxièmement le neutron porte un spin  $S = \frac{1}{2}$  auquel est associé un moment magnétique  $\mu_n = 1.913\mu_N$  où  $\mu_N$  est le magnéton nucléaire. Le neutron est donc sensible aux champs magnétiques, en particulier ceux créés par les électrons non appariés d'un échantillon.

Enfin les énergies et longueurs d'ondes des neutrons sont particulièrement adaptées à l'étude de la matière condensée. L'énergie d'un neutron lorsqu'il est généré par la réaction de désintégration de  $^{235}\text{U}$  est de l'ordre du  $\text{MeV}$ . Il passe ensuite par un modérateur dont le rôle est de diminuer cette énergie par chocs successifs. L'énergie d'une particule étant liée à sa température par :

$$E = \frac{3}{2}k_B T$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann, un neutron thermalisé à 300K (neutron thermique) possède une énergie  $E \approx 40 \text{ meV}$  du même ordre de grandeur que les énergies d'excitations de la matière. En interagissant avec un échantillon, les neutrons vont perdre ou gagner une grande partie de leur énergie ce qui est facilement mesurable au contraire des rayons X dont les énergies de plusieurs  $\text{keV}$  sont plusieurs ordres de grandeur supérieures aux transferts d'énergie observés en matière condensée.

En considérant le neutron comme une onde, on peut lui attribuer une longueur d'onde  $\lambda$  et un vecteur d'onde  $k$  :

$$E = \frac{h^2}{2m_N\lambda^2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_N}$$

avec  $m_N$  la masse du neutron et  $h$  la constante de Plank. Les neutrons thermiques



ont une longueur d'onde de l'ordre de quelques Å correspondant aux distances interatomiques et aux dimensions moléculaires, ils peuvent donc être diffractés.

## 2.2 Section efficace de diffusion

Une expérience de diffusion de neutrons consiste à compter le nombre de neutrons diffusés par un échantillon dans un élément d'angle solide  $d\Omega$  donné pour un transfert d'énergie  $\omega \pm d\omega$ . Le nombre de neutrons diffusés donne accès à la section efficace différentielle partielle définie comme :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{\text{Nombre de neutrons diffusés par seconde/Flux}}{d\Omega d\omega}$$

Durant ce processus d'interaction, le neutron passe d'un état initial caractérisé par un vecteur d'onde  $k_i$  et un état de spin  $\sigma_i$  à un état final  $(k_f, \sigma_f)$ . Dans le même temps, le système diffuseur passe d'un état  $\Lambda_i$  à un état  $\Lambda_f$ . La section efficace différentielle partielle de diffusion s'écrit analytiquement en utilisant la règle d'or de Fermi :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k_f}{k_i} \left( \frac{m_N}{4\pi^2 \hbar^2} \right)^2 \sum_{\Lambda_i \sigma_i} p_{\Lambda_i} p_{\sigma_i} \sum_{\Lambda_f \sigma_f} |\langle k_f \sigma_f \Lambda_f | V | k_i \sigma_i \Lambda_i \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - E_i + E_f)$$

où  $m_N$  est la masse du neutron,  $p_{\Lambda_i}$  la probabilité que le système diffuseur soit dans l'état  $\Lambda_i$ ,  $p_{\sigma_i}$  la probabilité que le neutron incident soit dans l'état de spin  $\sigma_i$  et  $V$  le potentiel d'interaction entre le neutrons et le système diffuseur. La fonction de Dirac  $\delta(\hbar\omega - E_i + E_f)$  assure la conservation de l'énergie lors du processus d'interaction. La section efficace après intégration sur l'énergie et l'angle solide s'exprime en barn ( $10^{-24} \text{ cm}^2$ ).

Cette expression de la section efficace différentielle partielle est très générale et peut être exprimée comme la somme de deux contributions, l'une nucléaire due à l'interaction entre le neutron et le noyau atomique et l'autre magnétique due à l'interaction entre le spin du neutron et le spin des électrons non appariés.

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{nuc} + \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{mag}$$

## 2.3 Diffusion nucléaire

Nous nous intéressons ici uniquement à la partie nucléaire de la section efficace différentielle partielle. La section efficace de diffusion dépend directement du potentiel d'interaction  $V$  entre le neutron et le système diffuseur. L'interaction entre un

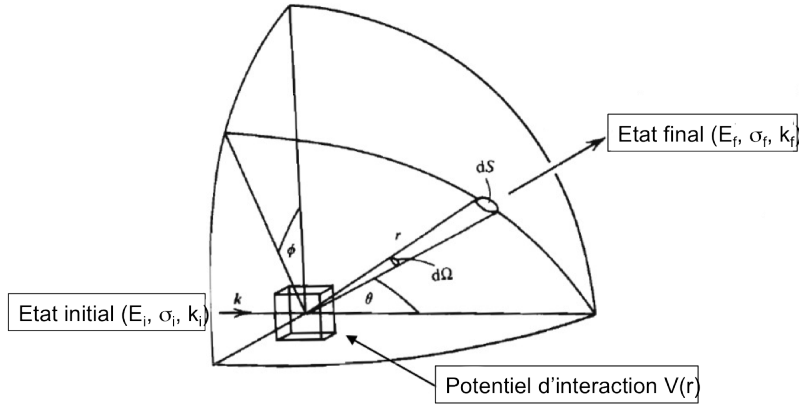


FIGURE 2.1 – Schéma de principe de l'interaction neutron/échantillon.

neutron et un noyau se fait via l'interaction nucléaire forte dont la portée est bien inférieure à la longueur d'onde du neutron. Dans le cas d'un atome isolé, ce potentiel peut s'écrire sous la forme d'un pseudo potentiel de Fermi :

$$V(r) = b \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m_N} \right) \delta(r)$$

où  $r$  est la distance entre le neutron et l'atome diffuseur et  $b$  la longueur de diffusion exprimée usuellement en fermi ( $10^{-12}$  cm). Cette longueur de diffusion dépend du nombre de protons et de neutrons de l'atome diffuseur et varie donc d'un atome à l'autre et d'un isotope à l'autre. Il n'existe pas de règle permettant de calculer les longueurs de diffusion, ce sont des paramètres déterminés empiriquement.

Dans le cas où le système diffuseur est un cristal, le potentiel d'interaction  $V(r)$  s'écrit comme la somme des potentiels d'interactions individuels :

$$V(\vec{r}) = \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m} \right) \sum_j b_j \delta(r - R_j)$$

où  $b_j$  est la longueur de diffusion de l'atome  $j$  et  $R_j$  la position de l'atome  $j$ . Dans le cadre de l'approximation de Born, en considérant les neutrons incident et diffusé comme des ondes planes, on peut montrer que la section efficace différentielle partielle se réécrit :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{nuc} = \frac{k_f}{k_i} \left( \frac{1}{2\pi\hbar} \right) \sum_{j,j'} \int_{-\infty}^{\infty} \langle b_j b_{j'} e^{-iQR_j(0)} e^{iQR_{j'}(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (2.1)$$

avec  $\langle \dots \rangle$  la moyenne statistique sur les états  $\Lambda_i$  du système diffuseur,  $Q = k_i - k_f$  le transfert de moment entre le neutron et le système diffuseur et  $\omega$  le transfert

---

### 2.3. DIFFUSION NUCLÉAIRE

d'énergie. Cette section efficace différentielle partielle nucléaire ne dépend que de  $Q$  et  $\omega$  et peut donc s'écrire :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{nuc} = \frac{k_f}{k_i} S(Q, \omega) \quad (2.2)$$

où  $S(Q, \omega)$  est le facteur de diffusion dynamique. La section efficace différentielle partielle peut aussi s'écrire comme la somme de deux termes du fait des variations statistiques des longueurs de diffusion dans le système diffuseur. Le premier terme retranscrit la diffusion cohérente due à la valeur moyenne des longueurs de diffusion au carré  $(\bar{b})^2$ . Le seconde terme retranscrit la diffusion incohérente due à l'écart à la valeur moyenne des longueurs de diffusion (isotopes, incohérent de spin nucléaire)  $(\bar{b}^2 - \bar{b}^2)$ .

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{nuc} = \frac{k_f}{k_i} (S_{coh}(Q, \omega) + S_{incoh}(Q, \omega)) \quad (2.3)$$

avec :

$$S_{coh}(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \sum_{j,j'}^N b_j b_{j'} \langle e^{-iQR_j(0)} e^{iQR_{j'}(t)} \rangle dt \quad (2.4)$$

$$S_{incoh}(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \sum_j^N b_j^2 \langle e^{-iQR_j(0)} e^{iQR_j(t)} \rangle dt \quad (2.5)$$

La contribution cohérente va donner un signal structuré en  $Q$  et en énergie reflétant la périodicité du réseau et des excitations. La contribution incohérente traduit les corrélations temporelles sur un site donné et est structuré en énergie.

Intéressons nous plus précisément au terme cohérent, et réécrivons les positions  $R(t)$  comme une valeur moyenne  $R_0$  à laquelle s'ajoute un petit déplacement  $u(t)$  traduisant les variations de position de chaque atome dans la maille.

$$S_{coh}(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \sum_{j,j'}^N b_j b_{j'} e^{-iQ(R_{0j}-R_{0j'})} \langle e^{-iQu_j(0)} e^{iQu_{j'}(t)} \rangle dt \quad (2.6)$$

$$(2.7)$$

La loi de Bloch nous permet de réécrire  $S(Q, \omega)$  comme :

$$S_{coh}(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \sum_{j,j'}^N b_j b_{j'} e^{-W(Q)} e^{-iQ(R_{0j}-R_{0j'})} e^{iQ(u_j(0)-u_{j'}(t))} dt \quad (2.8)$$

$$(2.9)$$

---

### 2.3. DIFFUSION NUCLÉAIRE

où  $W(Q)$  est le facteur de Debye-Waller traduisant la variation par rapport à l'équilibre de la position des atomes dans le cristal. Ce terme décroît avec  $Q$ .

En développant  $e^{iQ(u_j(0)-u_{j'}(t))}$  à l'ordre le plus bas on obtient la contribution élastique qui rend compte des différentes périodicités au sein du cristal et permet donc la détermination des structures cristallines :

$$S_{coh}^{el.}(Q) = \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{j,j'}^N b_j b_{j'} e^{-W(Q)} e^{-iQ(R_{0j}-R_{0j'})} \quad (2.10)$$

Les termes d'ordre supérieur rendent compte des processus d'annihilation et de création d'excitations de réseau (phonons) par le neutron. Le terme prépondérant dans la section efficace inélastique est le terme à un phonon traduisant la création ou l'annihilation d'un phonon d'énergie  $\omega_j(Q)$  par le neutron :

$$S_{coh}^{inel.}(Q, \omega) = \frac{1}{2} \sum_j^N \frac{|F_j(Q)|^2}{\omega_j} [(n_j + 1)\delta(\omega - \omega_j) + n_j\delta(\omega + \omega_j)] \quad (2.11)$$

avec :

$$n_j = \frac{1}{e^{E_j/(k_B T)} - 1}$$

le peuplement des modes de bosons en fonction de la température. Les fonctions de Dirac  $\delta(\omega - \omega_j)$  et  $\delta(\omega + \omega_j)$  représentent respectivement la création et l'annihilation d'un phonon.  $|F_j(Q)|^2$  est le facteur de structure du phonon défini comme :

$$|F_j(Q)|^2 = \sum_{k,l}^N b_k b_l \frac{1}{\sqrt{m_k m_l}} e^{-W(Q)} (Q \cdot e_j(k)) (Q \cdot e_j(l)) e^{iQ(R_{0k}-R_{0l})} \quad (2.12)$$

avec  $m_k$  et  $m_l$  les masses effectives, et  $e_j$  la direction de polarisation du mode de phonon. On peut tirer plusieurs informations de ces deux formules :

- Le facteur de forme des phonons est proportionnel à  $Q^2$ . Il est donc important de se placer le plus loin possible dans l'espace réciproque afin de correctement mesurer la courbe de dispersion des phonons.
- L'intensité mesurée est maximale dans le cas  $Q \parallel e_j$  et nulle dans le cas  $Q \perp e_j$ . Les neutrons ne sont sensibles qu'aux modes de phonons polarisés parallèlement à  $Q$ .
- Les phonons sont des bosons régis par la statistique de Bose. Pour des températures  $T$  faibles devant l'énergie  $\omega_j$ ,  $n_j \approx 0$  et la mesure des courbes de dispersion se fait en création de phonon uniquement afin de maximiser le signal diffusé.

Nous ne développerons pas le calcul aux ordres supérieurs, la contribution de ces processus au poids spectral étant négligeable dans la plupart des cas.

---

### 2.3. DIFFUSION NUCLÉAIRE

## 2.4 Diffusion magnétique

Outre la détection des éléments légers, les neutrons ont l'avantage de porter un spin  $1/2$ . Cette propriété en fait la sonde privilégiée dans l'étude des systèmes magnétiques.

On associe au neutron un moment magnétique intrinsèque défini comme :

$$\mu_N = \gamma \mu_B \sigma \quad (2.13)$$

avec  $\gamma = -1.91$  le rapport gyromagnétique,  $\mu_B$  le magnéton de Bohr et  $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$  les matrices de Pauli. Le potentiel d'interaction entre un moment magnétique et un champ magnétique s'écrit :

$$V = -\mu_N \cdot B$$

avec  $B$  le champ magnétique créé par les électrons non appariés du système diffuseur. L'origine de ce champ est double avec une contribution du moment intrinsèque de spin de l'électron  $\mu_e$  et une contribution orbitale liée au mouvement de l'électron proportionnelle à sa vitesse  $v_e$  :

$$B = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left[ \text{rot} \left( \frac{\mu_e \times R}{R^3} \right) - ev_e \times \frac{R}{R^3} \right]$$

On injecte le potentiel d'interaction  $V$  dans la formule générale de la section efficace différentielle partielle magnétique :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k_f}{k_i} \left( \frac{m_n}{2\pi\hbar} \right)^2 \sum_{l_i, l_f, \sigma_i, \sigma_f} p_{l_i} p_{\sigma_i} |\langle l_f, k_f, \sigma_f | V | l_i, k_i, \sigma_i \rangle|^2 \delta(\omega - E_{l_i} + E_{l_f}) \quad (2.14)$$

avec  $l_i$  et  $l_f$  les états initiaux et finaux de l'électron,  $p_{l_{i,f}}$  la probabilité associée à l'état  $l_{i,f}$ . La fonction de Dirac  $\delta(\omega - E_{l_i} + E_{l_f})$  assure la conservation de l'énergie lors du processus d'interaction. En posant :

$$r_0 = \frac{\mu_0 e^2}{4\pi m_e} \quad (2.15)$$

le rayon classique de l'électron,

$$M_{\perp} = \sum_i e^{iQ R_i(t)} \left( \frac{Q \times (s_i \times Q)}{|Q|^2} - \frac{iQ \times p_i}{\hbar |Q|^2} \right) \quad (2.16)$$

la composante perpendiculaire à  $Q$  de l'aimantation avec  $\vec{s}_i$  le spin au site  $i$  et  $\vec{p}_i$  la quantité de mouvement des électrons et :

$$K = \frac{k_f}{k_i} (\gamma r_0)^2$$

la section efficace différentielle partielle de diffusion magnétique s'écrit :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = K \sum_{l_i, l_f, \sigma_i, \sigma_f} p_{l_i} p_{\sigma_i} |\langle l_f, \sigma_f | \sigma \cdot M_{\perp} | l_i, \sigma_i \rangle|^2 \delta(\omega + E_i - E_f) \quad (2.17)$$

En exprimant la fonction de Dirac sous sa forme intégrale :

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} &= K \sum_{l_i, l_f, \sigma_i, \sigma_f} p_{l_i} p_{\sigma_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \int \langle l_i, \sigma_i | \sigma \cdot M_{\perp}(0) | l_f, \sigma_f \rangle \\ &\quad \langle l_f, \sigma_f | \sigma \cdot M_{\perp}(t) | l_i, \sigma_i \rangle e^{-i\omega t} dt \end{aligned} \quad (2.18)$$

$$= K \frac{1}{2\pi\hbar} \int \langle M_{\perp}(0) M_{\perp}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (2.19)$$

Dans le cas où le magnétisme est dû aux spins des électrons et en négligeant la contribution orbitale :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = K \sum_{j, j'} f_j(Q) f_{j'}^*(Q) \int \langle M_{\perp}^j(0) M_{\perp}^{j'}(t) e^{-iQR_j(0)} e^{iQR_{j'}(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (2.20)$$

avec  $f_j(Q)$  le facteur de forme magnétique de l'ion libre  $j$  défini comme la transformée de Fourier de la densité de spin. Ce facteur de forme est tabulé dans les tables internationales et décroît en fonction de  $Q$ . L'étude des propriétés magnétiques ne peut se faire qu'à petit  $Q$ .

Comme dans le cas nucléaire, les mesures à énergie nulle donneront des informations sur la structure magnétique. Les mesures à énergies finies, des informations sur les différentes excitations de spins. On peut montrer que la section efficace de diffusion magnétique s'écrit dans le cas de processus inélastiques comme :

$$S_{mag}^{inel.}(Q, \omega) = K \sum_j^N |f_j(Q)|^2 |F_j(Q)|^2 [(n_j + 1)\delta(\omega - \omega_j) + n_j\delta(\omega + \omega_j)] \quad (2.21)$$

avec  $|F_j(Q)|^2$  le facteur de structure des excitations de spin et  $f_j(Q)$  le facteur de forme magnétique. Cette fonction est formellement similaire à celle obtenue dans le cas des excitations de réseau. On remarque que :

- Le facteur de forme magnétique décroît rapidement avec  $Q$ , il est donc nécessaire de se placer à petit vecteur de diffusion pour maximiser l'intensité diffusée par les excitations de spin.
- L'intensité diffusée est maximale pour un vecteur de diffusion orthogonal aux fluctuations de spin.
- Les ondes de spins sont des bosons régis à basse température par la statistique de Bose. Pour des températures  $T$  faibles devant l'énergie  $\omega_j$ ,  $n_j \approx 0$  et la mesure des courbes de dispersion se fait en création uniquement afin de maximiser le signal diffusé.

## 2.5 Le spectromètre 2-axes

Les premières mesures de diffusion de neutrons ont été effectuées sur des spectromètres simples, sans analyse des transferts d'énergie entre le neutron et l'échantillon. Ce type de spectromètre, dit spectromètre 2-axes ou diffractomètre, est généralement utilisé afin d'obtenir des informations structurales sur un échantillon.

La première étape consiste à monochromatiser le faisceau de neutrons issu du modérateur. Pour cela un monocristal de graphite, cuivre, germanium ou silicium appelé monochromateur (fig. 2.2) est utilisé. En effet la loi de Bragg s'écrit :

$$n\lambda = 2d\sin(\theta_m)$$

avec  $d$  la distance inter-réticulaire du monocristal et  $\theta_m$  l'angle entre le faisceau brut et ce plan réticulaire. La partie du faisceau de longueur d'onde  $\lambda$  est donc diffractée et il est possible de faire varier  $\lambda$  en modifiant l'angle  $\theta_m$  par rotation du monochromateur (premier axe du spectromètre) ou en changeant de plan réticulaire. Différents monochromateurs sont utilisés en fonction de la longueur d'onde nécessaire et de la résolution voulue.

Le faisceau incident ainsi généré est caractérisé par une longueur d'onde  $\lambda_i$ , une énergie  $E_i$  et un vecteur d'onde  $k_i$ . Il passe ensuite à travers un détecteur de faible efficacité dont le rôle est de compter le nombre de neutrons. Ce moniteur permet de s'affranchir des variations de puissance du réacteur dont dépend le flux de neutrons. Les mesures à temps constant sont donc soumises aux variations de puissance et il n'est pas possible de facilement comparer deux spectres. Les mesures se font donc à moniteur constant, c'est à dire à nombre de neutrons sur l'échantillon constant.

A ce stade le faisceau incident n'est pas monochromatique car il contient encore les harmoniques  $\lambda/n$  de la longueur d'onde principale. Un filtre graphite ou Beryllium est positionné sur le trajet du faisceau afin d'absorber ces harmoniques. Le filtre en Beryllium est relativement transparent pour les neutrons de longueur d'onde  $\lambda > 4 \text{ \AA}$  et totalement opaque pour les longueurs d'onde  $\lambda < 4 \text{ \AA}$  (fig. 2.3). Il est donc possible d'utiliser des longueurs d'onde  $4 \text{ \AA} < \lambda < 8 \text{ \AA}$  sans être contaminé par les harmoniques.

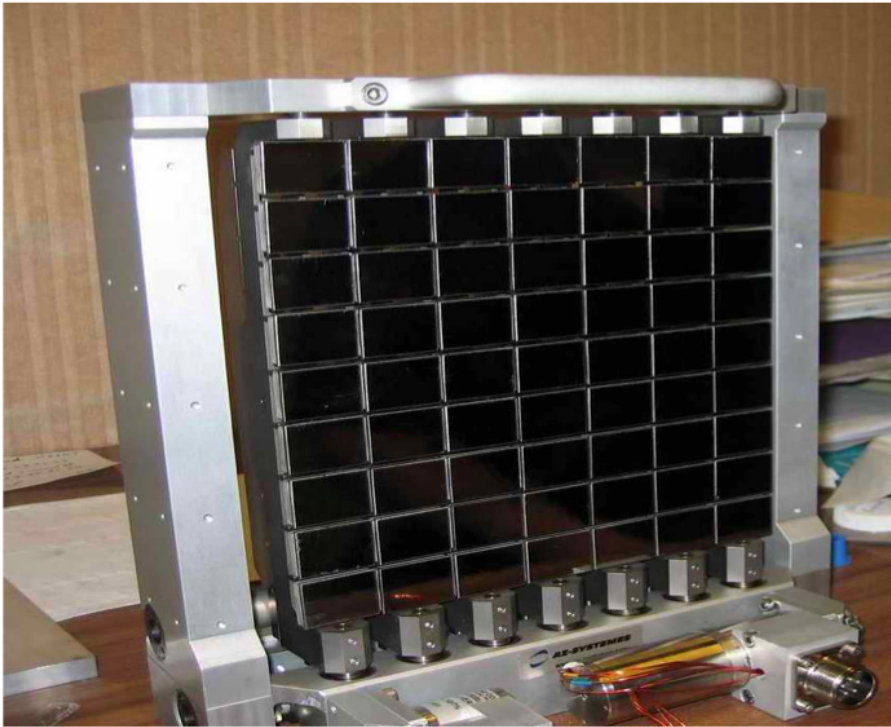


FIGURE 2.2 – Exemple de monochromateur graphite. Les différentes lames sont mobiles de façon à focaliser le faisceau de neutrons sur l'échantillon.

Le filtre graphite fonctionne différemment en absorbant certaines longueurs d'onde (fig. 2.4). En se plaçant aux longueurs d'ondes pour lesquelles la transmission  $T(\lambda) \approx 1$  est maximale et  $T(\lambda/2) \approx 0$  est minimale il est ainsi possible de filtrer le faisceau de ses harmoniques. Ce cas de figure se produit pour les vecteurs d'onde  $k_i = 1.48, 1.64, 1.97, 2.657, 2.662$  et  $4.1 \text{ \AA}^{-1}$ . Pour  $k_i = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$  les harmoniques  $\lambda/3$  sont également filtrées.

Le faisceau incident arrive ensuite sur l'échantillon et la grande majorité des neutrons sont soit absorbés, soit transmis, terminant leur course dans le *beamstop* constitué d'un matériau absorbant. Le reste des neutrons interagit élastiquement et inélastiquement avec l'échantillon et est diffusé dans toutes les directions de l'espace. L'intensité de ce faisceau diffusé est dominée par les processus élastiques et les neutrons sont donc majoritairement diffusés selon la loi de Bragg. L'échantillon peut être tourné autour de l'axe  $z$  du laboratoire afin de modifier l'angle  $\theta_e$  entre l'échantillon et le faisceau incident (deuxième axe du spectromètre).

Deux quantités peuvent être définies à ce stade :

$$\begin{aligned} Q &= k_i - k_f \\ E &= \alpha(k_i^2 - k_f^2) \end{aligned}$$



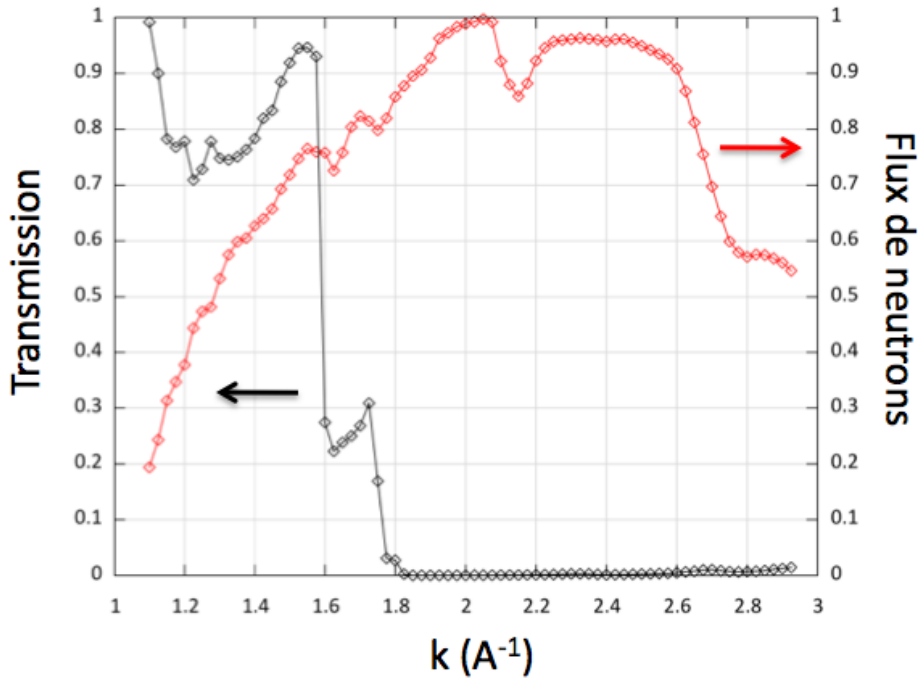


FIGURE 2.3 – Transmission des neutrons par un filtre beryllium refroidi à  $T = 77\text{ K}$  (noir) et courbe de flux de la source froide du réacteur Orphée (rouge) en fonction du vecteur d'onde  $k$ .

avec  $Q$  le vecteur de diffusion et  $E$  le transfert d'énergie entre le neutron et l'échantillon. Ce faisceau diffusé peut être intercepté par le détecteur, constitué d'un gaz d' $^3\text{He}$  interagissant avec les neutrons en créant une particule chargée. Cette particule génère un courant, dépendant du flux de neutrons, qu'il est possible de mesurer et d'interpréter. A l'exception du spectromètre à bras-levant, les spectromètres 2-axes ne peuvent détecter que les neutrons diffusés dans le plan de diffusion du laboratoire (plan horizontal). Cette contrainte nécessite une orientation spécifique de l'échantillon dans le cas de mesures sur monocristal afin de faire correspondre les vecteurs de diffusion  $Q$  intéressants avec le plan de diffusion, cette orientation précise se fait à l'aide de deux goniomètres. Dans le cas de mesures sur poudres, seule la norme du vecteur de diffusion  $|Q|$  intervient sans orientation spécifique. Il est alors impossible de distinguer deux vecteurs de diffusion de même norme.

Le détecteur est repéré dans l'espace par l'angle  $2\theta$  entre le vecteur d'onde incident  $k_i$  et le vecteur d'onde diffusé  $k_f$ . Pour un  $\theta$  donné les neutrons diffusés sur le détecteur peuvent être d'énergie et de vecteur de diffusion différents selon la loi :

$$Q = k_i \sqrt{2 - \frac{E}{E_i}} - 2\sqrt{1 - \frac{E}{E_i}} \cos(2\theta)$$

Le signal mesuré correspond donc à l'intégration en énergie de processus de diffusion élastique et inélastique :

## 2.5. LE SPECTROMÈTRE 2-AXES

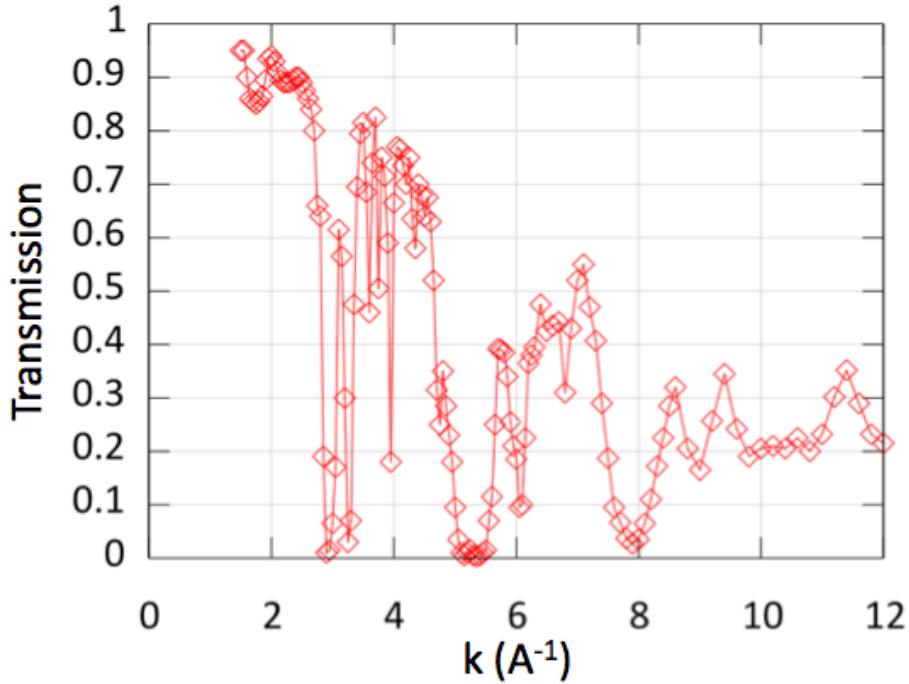


FIGURE 2.4 – Transmission des neutrons par un filtre graphite.

$$S(2\theta) = \int_{-\infty}^{E_i} S(Q, E)$$

Usuellement une mesure sur un tel appareil est considérée comme une mesure de diffusion élastique, l'intensité diffusée par ces processus étant largement dominante en comparaison des processus inélastiques.

Plusieurs spectromètres ont été utilisés au cours de ce travail de thèse :

**G4.1 (LLB) :** diffractomètre de poudre équipé d'un monochromateur graphite focalisant le faisceau de neutrons sur l'échantillon et d'un multidétecteur 800 cellules couvrant un domaine en  $2\theta$  de  $80^\circ$ . Il travaille essentiellement avec une longueur d'onde  $\lambda = 2.4226 \text{ \AA}$ , qui couplé à des angles de diffusion compris entre  $3$  à  $105^\circ$ , permet d'explorer un domaine en  $Q$  allant de  $0.13$  à  $4.11 \text{ \AA}^{-1}$ . La résolution instrumentale est minimale pour des angles de diffusion inférieurs à  $60^\circ$  ( $\approx 2.6 \text{ \AA}^{-1}$  ce qui le destine essentiellement à la détermination de structures magnétiques (le facteur de forme magnétique décroissant rapidement avec  $Q$ ).

**G6.1 (LLB) :** diffractomètre de poudre destiné à l'étude des transitions de phase magnétiques sous très haute pression travaillant à grande longueur d'onde ( $\lambda = 4.741 \text{ \AA}$ ). Son multidétecteur 400 cellules pour une ouverture angulaire en  $2\theta$  de

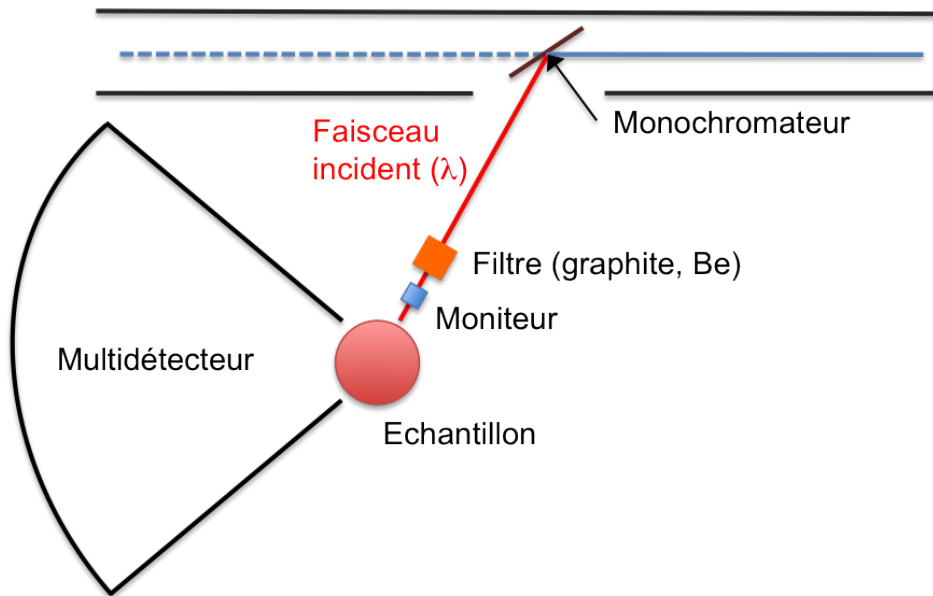


FIGURE 2.5 – Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de poudre.

80°. L'aire expérimentale étant grande, il peut être déplacé très précisément lui permettant de couvrir un domaine en  $Q$  allant de 0.12 à 2.5  $\text{\AA}^{-1}$  (de 5 à 145° en  $2\theta$ ).

**3T.2 (LLB)** : diffractomètre de poudre très haute résolution angulaire dédié à la résolution de structures cristallines complexes. Son multidétecteur de 50 cellules espacées de 2.4° lui donne une ouverture angulaire de 120°. La longueur d'onde  $\lambda = 1.225 \text{\AA}$  permet de couvrir un domaine en  $Q$  allant de 0.45 à 9.1  $\text{\AA}^{-1}$ . La résolution instrumentale de ce diffractomètre étant minimale pour  $Q = 7 \text{\AA}^{-1}$  il n'est pas optimisé pour la détermination de structures magnétiques.

**D2B (ILL)** : similaire à 3T.2, c'est un diffractomètre de poudre haute résolution. Les différences avec 3T.2 sont le flux 5 à 10 fois plus important sur D2B permettant la détermination rapide de structures cristallines. De longueur d'onde  $\lambda = 1.594 \text{\AA}$ , la gamme d'angle de diffusion accessible s'étend de 5 à 165°.

## 2.6 Le spectromètre 3-axes

Le spectromètre 3-axes est dédié à l'étude des excitations car il permet l'analyse de l'énergie finale des neutrons, donc du transfert d'énergie avec l'échantillon. Ce type de spectromètre reprend donc tous les éléments des spectromètres 2-axes et un analyseur est intercalé entre l'échantillon et le détecteur.

Cet analyseur est l'équivalent sur le faisceau diffusé du monochromateur sur le faisceau incident. La rotation de l'analyseur autour de son axe vertical forme le troisième

axe du spectromètre et permet de sélectionner dans le faisceau diffusé une longueur d'onde (et donc une énergie) spécifique. L'intensité diffusée étant liée à la fonction de résolution dépendante du facteur  $k_f^3$ , les mesures se font principalement à  $k_f$  constant. Le transfert d'énergie est alors contrôlé en modifiant le vecteur d'onde incident  $k_i$ . Les mesures sont toutefois possibles à  $k_i$  constant, et l'utilisation des neutrons polarisés du LLB impose ce type de fonctionnement.

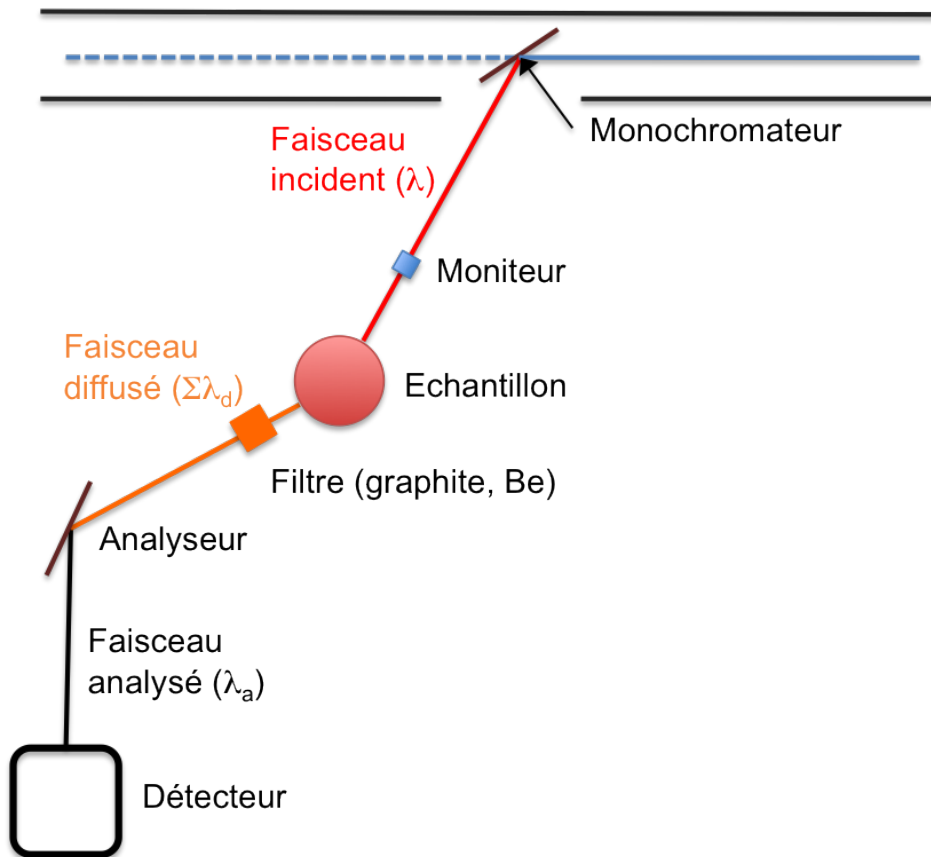


FIGURE 2.6 – Schéma de fonctionnement d'un spectromètre 3-axes.

Il est alors possible de cartographier la fonction de diffusion  $S(Q, \omega)$  en fonction des deux paramètres  $Q$  et  $\omega$ . Les trois axes à disposition permettent de sonder tous les vecteurs  $Q$  du plan de diffusion et tous les transferts d'énergie  $E$  dans les limites imposées par la géométrie de l'aire expérimentale et compatible avec la fermeture du triangle :

$$\begin{aligned} Q &= k_i - k_f \\ \omega &= k_i^2 - k_f^2 \end{aligned}$$

## 2.7 Le cas des neutrons polarisés

Jusqu'à présent il a été fait abstraction de l'état de spin du neutron dans le calcul des sections efficaces de diffusion nucléaire et magnétique. En effet, le faisceau non polarisé issu de la source est constitué d'une population équilibrée de neutrons dans l'état  $|+\frac{1}{2}\rangle$  ( $|\uparrow\rangle$ ) et dans l'état  $|-\frac{1}{2}\rangle$  ( $|\downarrow\rangle$ ) et les effets particuliers induits par le spin du neutron dans l'expression de la section efficace de diffusion se compensent parfaitement.

L'utilisation d'un faisceau de neutrons polarisé permet d'accéder à un autre type d'information. Cette partie introduit le spin du neutron dans les calculs des sections efficaces et présente les informations qu'il est possible d'obtenir à partir des différents processus de diffusion.

### 2.7.1 Principe

La polarisation en spin et l'analyse de cette polarisation, nécessitent de larges modifications des spectromètres présentés dans la partie précédente. Si le monochromateur permet la sélection d'une longueur d'onde précise, aucune sélection n'est faite sur l'état de spin du neutron. Pour ce faire plusieurs solutions existent, la première et la plus simple consistant à utiliser un monochromateur en alliage d'Heussler. Cet alliage a la particularité de ne réfléchir que les neutrons d'un état de spin donné, les longueurs de diffusion nucléaire et magnétique de l'autre état se compensant parfaitement. La seconde méthode est d'utiliser un *bender*, qui est un supermiroir polarisant, les réflexions ne se faisant que pour un état de spin donné. L'axe de quantification est déterminé par application d'un champ magnétique fort sur l'élément polariseur.

Le faisceau de neutrons est alors monochromatique et polarisé dans l'état  $|\uparrow\rangle$ . Cette polarisation est extrêmement sensible aux variations spatiales du champ magnétique (champ terrestre, etc), et un champ guide est appliqué sur tout le trajet du neutron afin de préserver la polarisation. Un flipper de Mezei est positionné sur le trajet du neutron; ce flipper annule localement le champ guide et le remplace par un champ horizontal permettant de faire précesser le spin. L'intensité de ce champ est ajustée de façon à effectuer une rotation de  $180^\circ$  et donc de renverser la polarisation du neutron par rapport au champ guide. Ce réglage est dépendant de la longueur d'onde.

A ce stade il est possible de préparer le faisceau incident dans un état de spin voulu. Le neutron interagit alors avec l'échantillon selon deux processus :

- Non spin-flip (NSF) : l'état de spin du neutron reste inchangé par l'interaction avec l'échantillon.
- Spin-flip (SF) : les interactions avec l'échantillon agissent comme un flipper et modifient l'état de spin du neutron.

Les processus SF sont d'origine purement magnétique, les processus NSF sont plus complexes et font intervenir à la fois des contributions nucléaires et magnétiques.

Dans le cas d'un spectromètre 2-axes, les neutrons arrivent directement sur le détecteur, et les deux types de processus sont mesurés simultanément. L'intérêt d'une telle mesure vient des différences dans la section efficace qui existent suivant la polarisation du faisceau incident. Le rapport des deux mesures permet d'obtenir le rapport de flipping :

$$R(Q) = \frac{\sigma_+}{\sigma_-} = \left( \frac{N(Q) + \sin(\alpha)M(Q)}{N(Q) - \sin(\alpha)M(Q)} \right)$$

avec  $N(Q)$  l'intensité diffusée due aux processus nucléaires,  $M(Q)$  l'intensité magnétique et  $\alpha$  l'angle entre la direction de polarisation et le vecteur de diffusion  $Q$ . Cette équation permet de remonter au rapport  $\frac{N(Q)}{M(Q)}$ .  $N(Q)$  étant mesurable par d'autres techniques il est facile d'obtenir très précisément la valeur de  $M(Q)$  par cette méthode.

Dans le cas d'un spectromètre 3-axes, un second flipper et un analyseur en alliage d'Heussler sont positionnés sur le trajet du faisceau diffusé. Cet analyseur permet de sélectionner l'état de spin du neutron diffusé en plus du transfert d'énergie et le second flipper permet de mesurer séparément l'intensité diffusée par les processus SF  $|\downarrow\uparrow\rangle$  et  $|\uparrow\downarrow\rangle$  et NSF  $|\uparrow\uparrow\rangle$  et  $|\downarrow\downarrow\rangle$ .

### 2.7.2 Analyse de polarisation longitudinale

Une bobine de Helmholtz placée autour de l'échantillon permet de modifier l'axe de quantification du neutron par application d'un champ faible  $h$ . Cette transformation a pour effet de modifier la direction de polarisation du neutron sans en changer l'état de spin. Trois directions sont utilisées (fig. 2.8) :

- $Q_x$  : la direction de polarisation est parallèle à  $Q$ .
- $Q_y$  : la direction de polarisation est orthogonale à  $Q$  dans le plan de diffusion.
- $Q_z$  : la direction de polarisation est orthogonale au plan de diffusion.

L'indice  $x$ ,  $y$  ou  $z$  indique la direction de la polarisation par rapport au vecteur de diffusion  $Q$  orienté implicitement le long de l'axe  $x$ .

L'intensité diffusée par les processus NSF est majoritairement composée d'une contribution nucléaire  $N(Q)$  et d'une contribution due aux composantes de l'aimantation orthogonales à  $Q$  et parallèles à la direction de polarisation. A l'inverse, l'intensité diffusée dans le canal SF est majoritairement d'origine magnétique, les composantes de l'aimantation orthogonales à  $Q$  et à la direction de la polarisation étant accessibles à la mesure (fig. 2.9) :

- $Q_x$  : NSF :  $N(Q)$ , SF :  $M_{yy} + M_{zz}$ .
- $Q_y$  : NSF :  $N(Q) + M_{yy}$ , SF :  $M_{zz}$ .
- $Q_z$  : NSF :  $N(Q) + M_{zz}$ , SF :  $M_{yy}$ .

Le terme  $M_{\alpha,\beta}$  désigne ici la fonction de corrélation entre les composantes  $\alpha$  et  $\beta$  des spins :

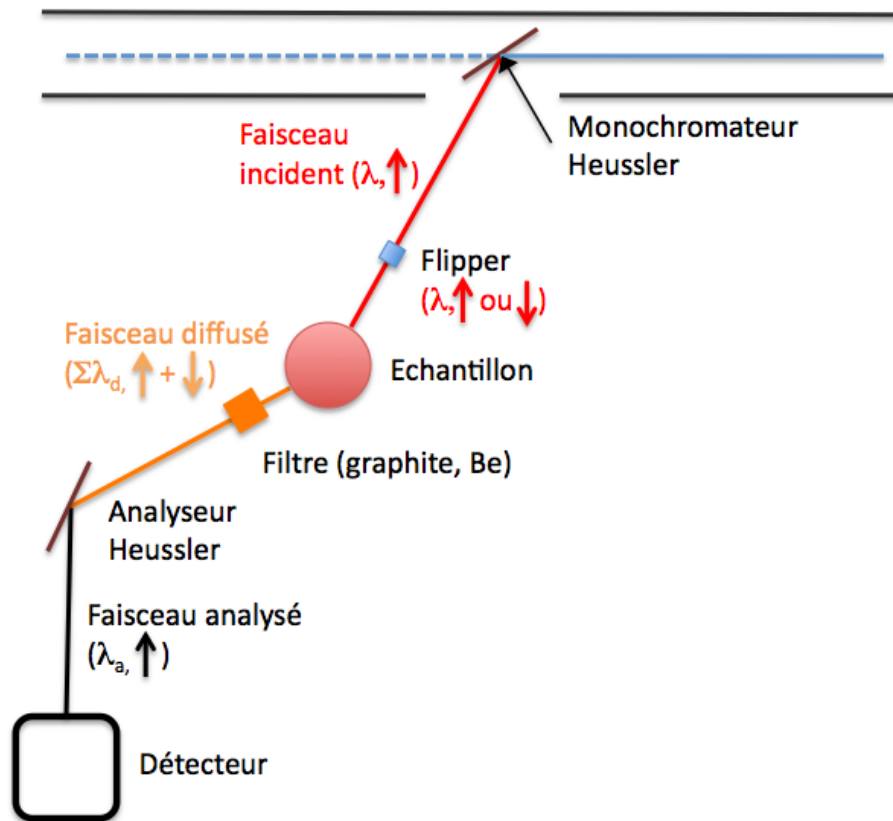


FIGURE 2.7 – Schéma de fonctionnement d'un spectromètre 3-axes en configuration neutrons polarisés. L'état de spin (flèches) est modifié tout au long du trajet du faisceau.

$$M = \begin{pmatrix} \langle S_x \cdot S_x \rangle & \langle S_x \cdot S_y \rangle & \langle S_x \cdot S_z \rangle \\ \langle S_y \cdot S_x \rangle & \langle S_y \cdot S_y \rangle & \langle S_y \cdot S_z \rangle \\ \langle S_z \cdot S_x \rangle & \langle S_z \cdot S_y \rangle & \langle S_z \cdot S_z \rangle \end{pmatrix}$$

dont seuls les termes diagonaux sont accessibles par analyse de polarisation longitudinale. Les termes non-diagonaux ne peuvent être mesurés que par analyse de polarisation sphérique (Cryopad) dont les résultats ne seront pas discutés ici.

Aux quatre processus SF et NSF s'ajoutent donc les trois directions de polarisation permettant d'effectuer 12 mesures de section efficace pour chaque vecteur de diffusion  $Q$  :

- $\sigma_{\uparrow\uparrow}^x \propto N(Q)$
- $\sigma_{\downarrow\downarrow}^x \propto N(Q)$
- $\sigma_{\uparrow\downarrow}^x \propto M_{yy}(Q) + M_{zz}(Q) - M_{ch}$

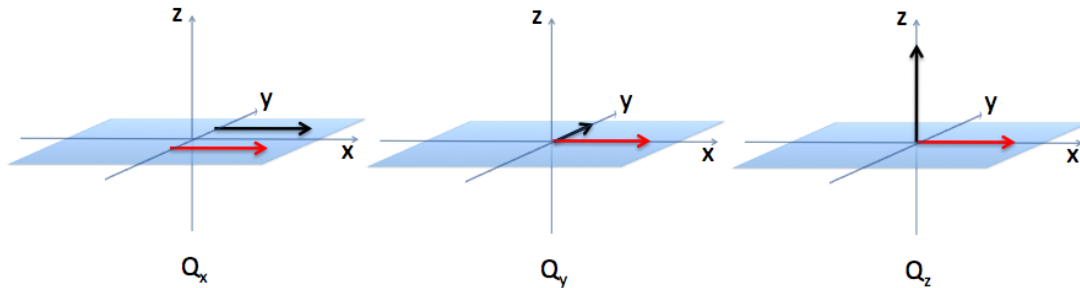


FIGURE 2.8 – Schéma des différentes configurations de polarisation accessibles. Le vecteur de diffusion est représenté par la flèche rouge et la direction de polarisation par la flèche noire.

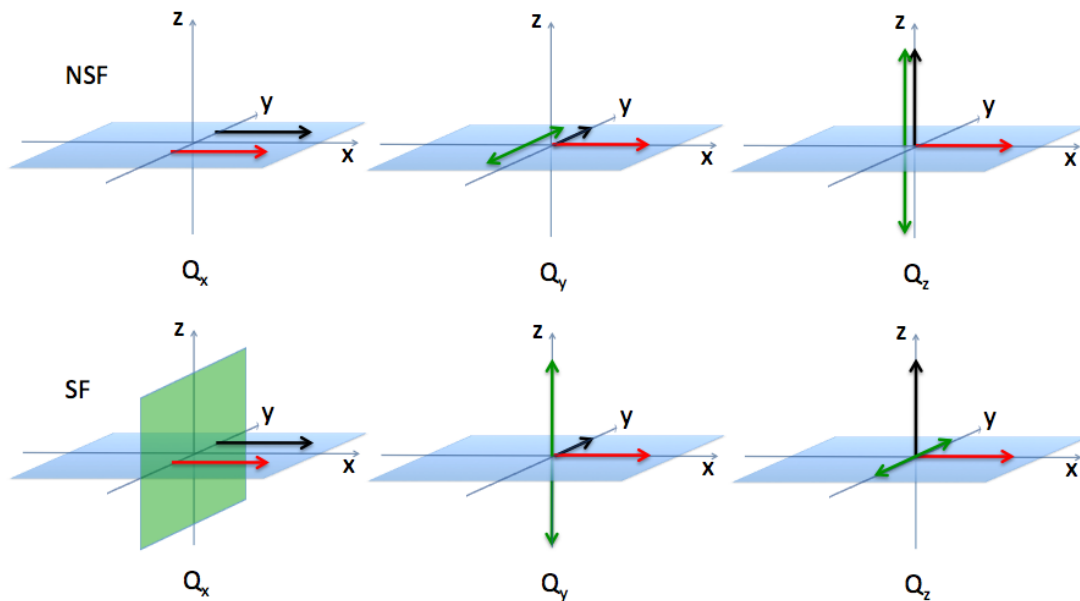


FIGURE 2.9 – Schéma des différentes configurations de polarisation et des composantes de l'aimantation mesurables associées. Le vecteur de diffusion est représenté par la flèche rouge et la direction de polarisation par la flèche noire. Les composantes de l'aimantation accessibles (flèches vertes) sont orthogonales à  $Q$  et parallèles à la polarisation dans le canal NSF et orthogonales à la polarisation dans le canal SF.

$$- \sigma_{\downarrow\uparrow}^x \propto M_{yy}(Q) + M_{zz}(Q) + M_{ch}$$

## 2.7. LE CAS DES NEUTRONS POLARISÉS



$$\begin{aligned}
& - \sigma_{\uparrow\uparrow}^y \propto N(Q) + M_{yy}(Q) + R_y \\
& - \sigma_{\downarrow\downarrow}^y \propto N(Q) + M_{yy}(Q) + R_y \\
& - \sigma_{\uparrow\downarrow}^y \propto M_{zz}(Q) \\
& - \sigma_{\downarrow\uparrow}^y \propto M_{zz}(Q) \\
& - \sigma_{\uparrow\uparrow}^z \propto N(Q) + M_{zz}(Q) + R_z \\
& - \sigma_{\downarrow\downarrow}^z \propto N(Q) + M_{zz}(Q) - R_z \\
& - \sigma_{\uparrow\downarrow}^z \propto M_{yy}(Q) \\
& - \sigma_{\downarrow\uparrow}^z \propto M_{yy}(Q)
\end{aligned}$$

avec  $N(Q)$  l'intensité diffusée par les processus purement nucléaires,  $M_{\alpha,\alpha}(Q)$  l'intensité diffusée par les composantes de l'aimantation orthogonales à  $Q$  dans le plan de diffusion pour  $\alpha = y$  et hors du plan de diffusion pour  $\alpha = z$ ,  $M_{ch} = \langle S_y \cdot S_z \rangle + \langle S_z \cdot S_y \rangle$  le terme rendant compte de la chiralité de l'échantillon et  $R_{y/z}$  les termes croisés d'interférences nucléaire/magnétique. Tous ces termes sont obtenus au bruit de fond près, et la combinaison des 12 mesures permet de précisément déterminer chacune des composantes. De plus amples informations sur ces processus peuvent être trouvées dans le cours dispensé par L. P. Regnault lors des Journées de la Neutronique [Reg05].

Cette analyse de polarisation est valable aussi bien dans le cas de processus de diffusion élastiques qu'inélastiques. Une mesure des excitations dans le canal SF pour  $Q_x$  donnera accès à la dispersion des excitations de spin, à l'inverse la même mesure dans le canal NSF donnera accès à la dispersion des excitations de réseau.

## 2.8 Méthode d'analyse

Les données de diffraction sont analysées à l'aide du logiciel Fullprof [RC93]. Le principe est simple et repose sur la comparaison entre données calculées et données expérimentales. Cette comparaison se fait par la méthode de Rietveld, qui se base sur le calcul de l'intensité diffusée par un cristal à partir de l'expression analytique de la section efficace. Plusieurs paramètres influent sur l'intensité et la position des réflexions de Bragg, notamment :

- Les paramètres caractérisant l'échantillon.
  - Les paramètres de réseau (angles, paramètres de maille).
  - Les positions atomiques.
  - Les paramètres de température traduisant l'écart à la position d'équilibre des atomes dû à l'agitation thermique.
  - Les longueurs de corrélation, ou taille de domaine.
  - L'orientation préférentielle dans le cas d'échantillon de poudre.
  - La structure magnétique (orientation, norme des moments), un éventuel vecteur de propagation.
  - Les symétries des groupes d'espace.
  - Les contraintes appliquées aux structures cristallines et magnétiques.
- Les paramètres caractérisant le diffractomètre.

- La longueur d'onde  $\lambda$ .
- La fonction de résolution de l'appareil.

Le calcul de la section efficace utilise une fonction de Dirac pour représenter chaque réflexion de Bragg. Ce n'est bien évidemment pas le cas expérimentalement et un profil pseudo-Voigt est généralement utilisé. Ce profil correspond à la convolution d'une gaussienne et d'une lorentzienne de même largeur et de même aire. La largeur de cette fonction dépend du diffractomètre utilisé et est contrôlée par trois paramètres ( $U, V, W$ ), coefficients de la loi de Cagliotti :

$$l(2\theta) = \sqrt{U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W} \quad (2.22)$$

L'affinement des paramètres du cristal consiste à minimiser l'écart quadratique entre la courbe simulée et la courbe expérimentalement mesurée. Le programme d'ajustement des paramètres utilise à cet effet deux facteurs de fiabilité  $R_{bragg}$  et  $R_F$  définis comme :

$$R_{Bragg} = 100 \cdot \frac{\sum_i (I_i^{exp} - I_i^{cal})}{\sum_i I_i^{exp}} \quad (2.23)$$

$$R_F = 100 \cdot \frac{\sum_i (F_i^{exp} - F_i^{cal})}{\sum_i F_i^{exp}} \quad (2.24)$$

avec  $I_i$  les intensités mesurées et calculées et  $F_i$  les facteurs de structures mesurés et calculés. La minimisation de ces facteurs permet d'obtenir le meilleur accord possible entre la courbe calculée et la courbe mesurée. Ceci conduit généralement à la détermination précise de la structure et de tous les paramètres associés. Cette méthode permet l'affinement de **tous** les paramètres influant sur l'intensité diffusée par une poudre ou un monocristal.

L'avantage principal de cette méthode est qu'elle ne nécessite pas d'étalonnage. Les intensités calculées sont modulées par un facteur d'échelle tenant compte de la puissance de la source et des temps de comptage. Il est ainsi possible d'affiner les moments magnétiques connaissant la structure cristalline et la stoechiométrie du composé.

## 2.9 Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer permet de sonder le champ hyperfin présent sur certains sites atomiques. Elle se base sur l'effet Mössbauer caractérisé par l'absorption résonnante et la réémission d'un photon  $\gamma$  par le noyau d'un atome. Cette absorption fait passer le noyau d'un état de spin  $I_0$  vers un état excité  $I = I_0 + 1$ . La réémission du photon étant isotrope, la spectroscopie Mössbauer est une spectroscopie d'absorption mesurant la transmission du faisceau  $\gamma$  par l'échantillon en fonction de la température.

Le faisceau  $\gamma$  est généré par une source radioactive qui en se désintégrant émet un rayonnement  $\gamma$ . L'énergie de ce rayonnement est directement dépendante du résidu de la désintégration, et l'absorption résonnante de ce rayonnement par l'échantillon ne peut se faire que dans le cas où le résidu et l'atome absorbeur sont identiques.

Cette contrainte permet de sonder les différents atomes de l'échantillon séparément en fonction de la source utilisée, mais limite l'application de cette technique à un petit nombre d'éléments, typiquement le  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  et certains isotopes de terre rare tel  $^{170}\text{Yb}$ .

Les interactions hyperfines agissent sur les états excités des noyaux en levant la dégénérescence de certaines transitions. Ces interactions sont d'origine dipolaire magnétique, monopolaire et quadrupolaire électrique. Les énergies de transition entre le niveau fondamental et les différents états excités sont directement modifiées par ces interactions, et le processus d'absorption résonnant n'est plus possible.

Pour pallier à cette difficulté, la source  $\gamma$  peut être mise en mouvement. Par effet Doppler, l'énergie du rayonnement ainsi émis est modifiée :

$$E = E_0 \left( 1 + \frac{v}{c} \right)$$

avec  $v$  la vitesse de la source. Les interactions hyperfines n'ayant qu'un effet très faible sur les énergies des états excités, des déplacements de l'ordre du  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$  sont suffisants. Un spectre Mössbauer typique d'un ion libre présente donc un maximum d'absorption pour  $v = 0 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  (fig. 2.10).

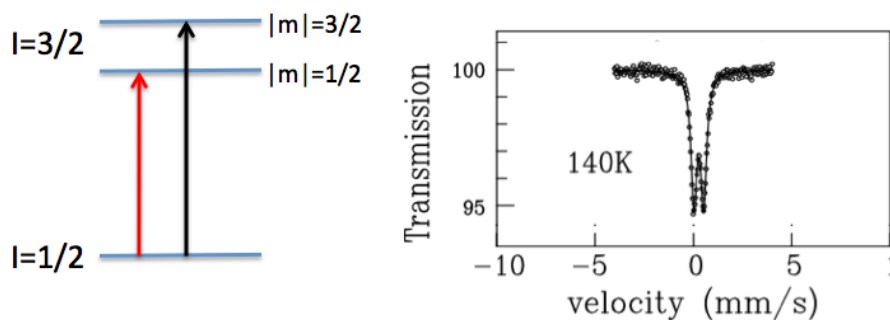


FIGURE 2.10 – Exemple de mesure Mössbauer sur un atome de  $^{57}\text{Fe}$ . Deux pics d'absorption sont observés caractéristiques de la levée de dégénérescence des états  $l = 3/2$  par interaction quadrupolaire électrique.

L'existence d'un moment magnétique ordonné sur l'ion considéré induit un splitting Zeeman sur les énergies de transition des niveaux nucléaires, et le spectre présente plusieurs pics d'absorption en fonction de la vitesse de déplacement de la source. L'écart en énergie entre ces différents pics d'absorption est directement lié à la valeur

du moment ordonné sur l'ion (fig. 2.11). Le même phénomène peut se produire pour les interactions électriques.

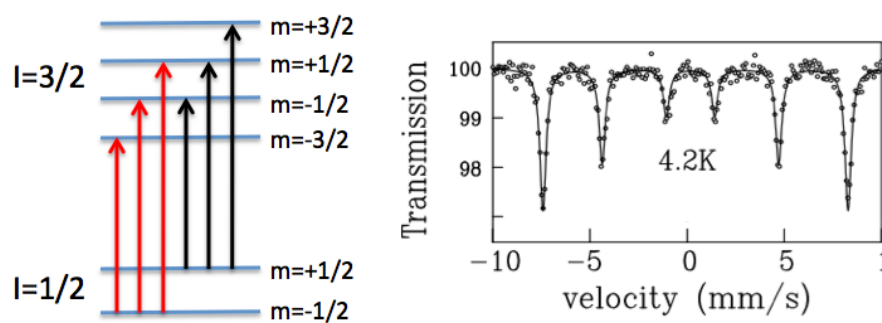


FIGURE 2.11 – Exemple de mesure Mössbauer sur un atome de  $^{57}\text{Fe}$ . Six pics d'absorption sont observés caractéristiques de la levée de dégénérescence des états  $I = 1/2$  et  $I = 3/2$  par interaction dipolaire magnétique.

# Chapitre 3

## Structure cristallographique des $\text{RMnO}_3$ hexagonaux

### Sommaire

---

<b>3.1 Généralités cristallographiques . . . . .</b>	<b>57</b>
3.1.1 Propriétés électroniques des Mn . . . . .	61
3.1.2 Chemins d'échanges . . . . .	62
<b>3.2 Diffraction de neutrons à température ambiante . . . . .</b>	<b>64</b>
3.2.1 Description des résultats . . . . .	64
3.2.2 Résultats . . . . .	66

---

Les composés  $\text{RMnO}_3$  hexagonaux ont été étudiés pour la première fois par Bertaut [Ber63][Ber64] dans le courant des années 1960. Ces premières études ont permis de définir précisément la structure cristallographique de cette série de composés. Ils cristallisent dans une phase hexagonale et la totalité des réflexions de Bragg s'indexe dans le groupe d'espace  $P6_3cm$ . Ces résultats ont été validés par de nombreux groupes de recherche depuis le début des années 2000 [Mun01][VA01c][Fab08].

### 3.1 Généralités cristallographiques

Un groupe désigne mathématiquement un ensemble muni d'une loi de composition interne. Cette structure forme un groupe lorsque la loi est associative, possède un élément neutre et lorsque chaque élément de l'ensemble possède un inverse. C'est le cas de l'ensemble des entiers relatifs  $\mathbb{Z}$  muni de la loi d'addition qui est associative pour lequel chaque élément possède un inverse et dont 0 est l'élément neutre. Un groupe de symétrie est composé d'un ensemble de transformations géométriques muni de la loi de composition. Ce groupe de symétrie décrit la géométrie d'un objet, et l'application des éléments de l'ensemble sur cet objet le laisse invariant. Un groupe d'espace est issu de la combinaison d'un réseau de Bravais et d'un groupe de symétrie ; il y a 230 groupes d'espaces différents résultant de la combinaison des 14 réseaux de Bravais avec les 32 groupes ponctuels de symétrie.

Le symbole d'un groupe d'espace n'est donc pas anodin et est construit selon une série de règles :

- Le premier élément est une lettre précisant le mode de réseau. Il existe 7 de ces modes, la lettre  $P$  indique une maille primitive ne possédant qu'un seul noeud positionné à l'origine de la maille.
- Le deuxième élément caractérise l'ordre de l'axe principal. Par définition il s'agit de l'axe  $(0\ 0\ 1)$ , et un axe d'ordre 6 caractérise une maille hexagonale. L'indice 3 indique l'existence d'un glissement de  $3/6$  le long de l'axe principal.
- Le troisième élément caractérise un axe de symétrie dans le plan perpendiculaire à l'axe principal. Dans le cas hexagonal cet axe est pris par convention comme étant la direction  $(1\ 0\ 0)$ . Le  $c$  indique l'existence d'un miroir perpendiculaire à cet axe associé à un glissement d'une demi période le long de l'axe  $c$ .
- Enfin le quatrième élément, s'il existe, caractérise un axe de symétrie dont l'existence est déduite des deux premiers. Il s'agit de la direction  $(-1\ 2\ 0)$ , le  $m$  indiquant l'existence d'un miroir simple perpendiculaire à cet axe.

La combinaison de ces trois éléments permet de générer l'ensemble des opérations de symétrie du groupe d'espace. Elles sont au nombre de 12 répertoriées dans le tableau 3.1.

La maille élémentaire étant invariante par l'application d'un ou plusieurs de ces opérateurs, les positions occupées par les atomes dans la maille élémentaire ne sont pas libres. Les atomes occupent des positions caractéristiques appelées positions de Wyckoff dans les tables internationales de cristallographie. A chacune de ces positions correspond un jeu de positions équivalentes générées par les opérations de symétrie

1	3 <sup>+</sup> 0, 0, z	3 <sup>-</sup> 0, 0, z
2 (0, 0, 1/2) 0, 0, z	6 <sup>-</sup> (0, 0, 1/2) 0, 0, z	6 <sup>+</sup> (0, 0, 1/2) 0, 0, z
c x, $\bar{x}$ , z	c x, 2x, z	c 2x, x, z
m x, x, z	m x, 0, z	m 0, y, z

TABLE 3.1 – Opérations de symétrie du groupe d'espace P6<sub>3</sub>cm.

du groupe.

Le groupe d'espace P6<sub>3</sub>cm possède 4 de ces sites cristallographiques dont les positions équivalentes sont répertoriées dans le tableau 3.2. Le premier site (12d) est le plus général et a pour multiplicité le nombre d'opérateurs de symétrie associés au groupe d'espace ( $d = 12$ ). Ces 12 positions correspondent aux positions générées par l'application des opérations de symétrie sur une position de départ quelconque définie par 3 coordonnées x, y et z. Les trois autres sites cristallographiques sont positionnés sur des éléments de symétrie (miroir, axe d'ordre 3) et leur multiplicité en est réduite.

Si l'atome est positionné sur un axe d'ordre  $n$ , la multiplicité de cette position se trouve réduite à  $d/n$ . C'est le cas de la position (4b) qui est située sur un axe d'ordre 3. L'existence d'un miroir divise la multiplicité de la position par 2, c'est le cas de la position (2a) qui est située sur un axe d'ordre 3 couplé à un miroir ou de la position (6c) qui est située sur un miroir uniquement.

Site			
12d	$(x, y, z)$	$(\bar{y}, x - y, z)$	$(\bar{x} + y, \bar{x}, z)$
	$(\bar{x}, \bar{y}, z + \frac{1}{2})$	$(y, \bar{x} + y, z + \frac{1}{2})$	$(x - y, x, z + \frac{1}{2})$
	$(y, x, z)$	$(x - y, \bar{y}, z)$	$(\bar{x}, \bar{x} + y, z)$
	$(\bar{y}, \bar{x}, z + \frac{1}{2})$	$(\bar{x} + y, y, z + \frac{1}{2})$	$(x, x - y, z + \frac{1}{2})$
6c	$(x, 0, z)$	$(0, y, z)$	$(\bar{x}, \bar{x}, z)$
	$(\bar{x}, 0, z + \frac{1}{2})$	$(0, \bar{x}, z + \frac{1}{2})$	$(x, x, z + \frac{1}{2})$
4b	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z)$	$(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z)$	
	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z + \frac{1}{2})$	$(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z + \frac{1}{2})$	
2a	$(0, 0, z)$	$(0, 0, z + \frac{1}{2})$	

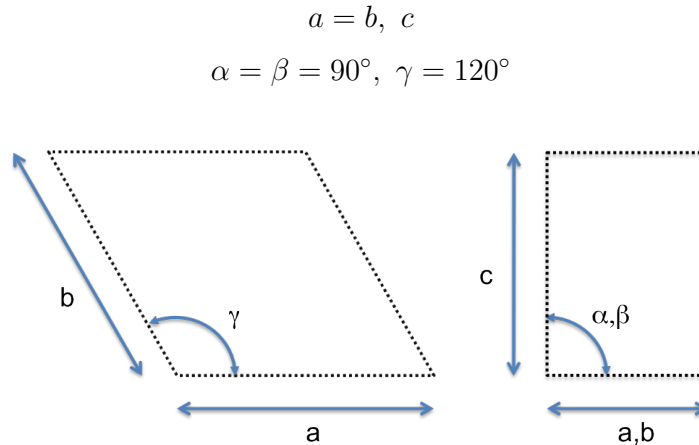
TABLE 3.2 – Positions atomiques associées à chaque site cristallographique du groupe d'espace P6<sub>3</sub>cm.

Dans le cas des RMnO<sub>3</sub> hexagonaux les différents types d'ions occupent les sites cristallographiques répertoriés dans le tableau 3.3. Les Mn sont disposés sur un site (6c) de multiplicité 6 impliquant la présence de 6 formules unitaires dans une maille élémentaire.

Le réseau de Bravais hexagonal primitif (fig. 3.1) dans lequel se positionnent les ions est défini par 3 paramètres de réseau a, b et c et trois angles associés  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  :

### 3.1. GÉNÉRALITÉS CRISTALLOGRAPHIQUES

R(2a)	R(4b)	Mn(6c)	O <sub>1</sub> (6c)	O <sub>2</sub> (6c)	O <sub>3</sub> (2a)	O <sub>4</sub> (4b)
(0,0,z)	(1/3,2/3,z)	(x,0,z)	(x,0,z)	(x,0,z)	(0,0,z)	(1/3,2/3,z)

TABLE 3.3 – Positions atomiques des différents atomes dans les composés RMnO<sub>3</sub>.FIGURE 3.1 – Projections de la maille hexagonale suivant les axes cristallographiques. a) Projection suivant la direction  $c$ ; b) projection suivant les directions  $a$  ou  $b$  (ces deux directions sont équivalentes).

La fig. 3.2 présente la disposition des atomes dans la maille. Plusieurs remarques peuvent être faites :

- Le motif est composé d'un empilement le long de l'axe  $c$  de plans MnO et R.
- Il y a deux plans de MnO par maille en  $z = 0$  et  $z = 1/2$  et deux plans R en  $z = 1/4$  et  $z = 3/4$ .
- Les Mn sont disposés dans chaque plan sur un réseau triangulaire.
- Les O forment une bipyramide à base triangulaire centrée sur chaque Mn (fig. 3.3).
- Les ions de terre rares sont situés sur deux sites cristallographiques distincts ((4b) et (2a)) et sont liés au reste de la structure par les O apicaux des bipyramides MnO<sub>5</sub>.

Enfin, les vecteurs  $a$ ,  $b$  et  $c$  définissent une base vectorielle à laquelle il est possible d'associer une base réciproque ( $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ ) (fig. 3.4) définie comme :

$$a^* = \frac{b \times c}{V}$$

$$b^* = \frac{c \times a}{V}$$

$$c^* = \frac{a \times b}{V}$$



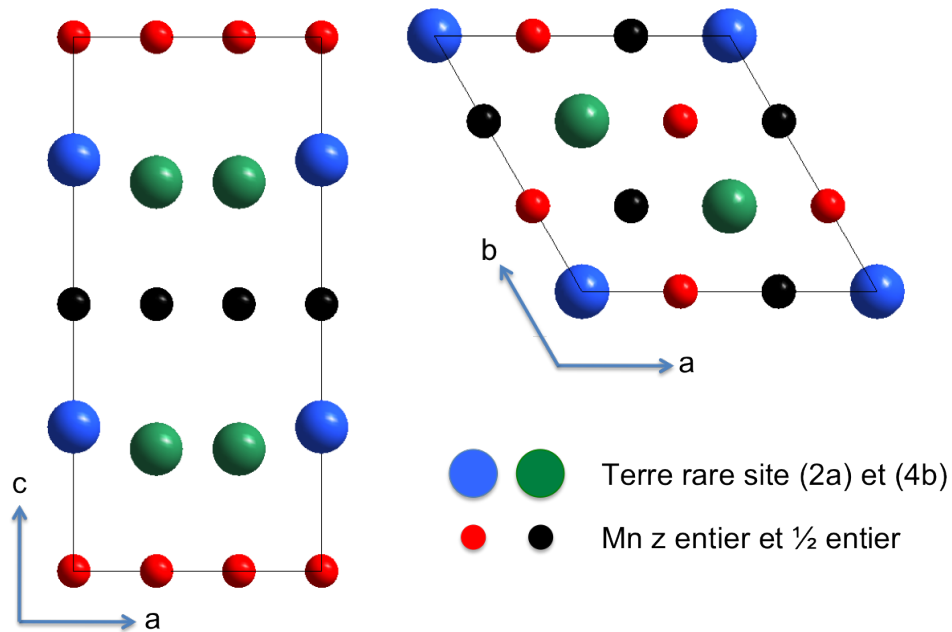


FIGURE 3.2 – Schéma de la structure nucléaire des RMnO<sub>3</sub> hexagonaux. Les différents sites d'oxygène ne sont pas représentés afin de ne pas alourdir l'image.

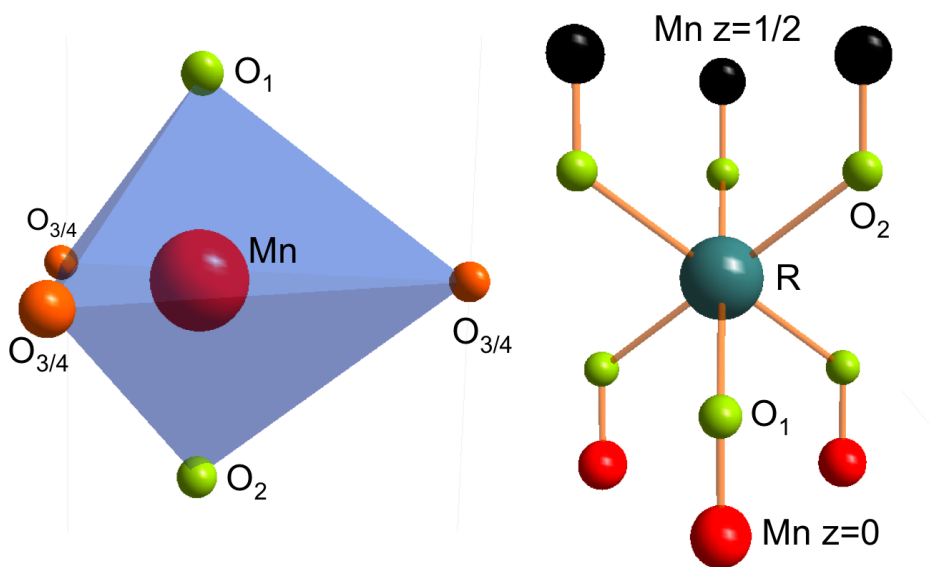


FIGURE 3.3 – Bipyramide MnO<sub>5</sub> et liaisons R-O-Mn.

à laquelle est attaché un jeu d'angles :

$$\alpha^* = \beta^* = 90^\circ, \gamma^* = 60^\circ$$

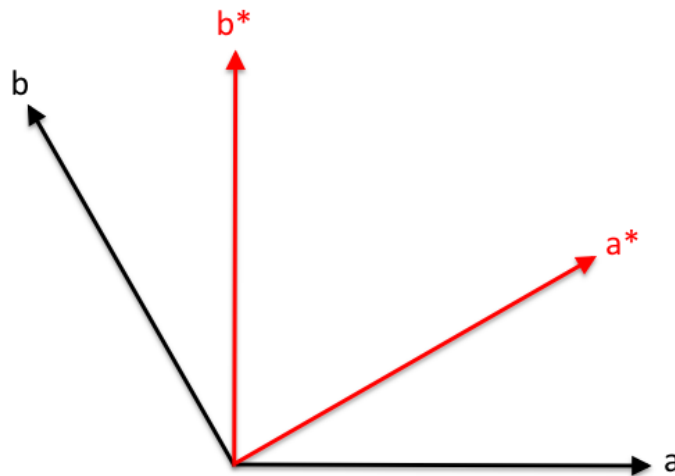


FIGURE 3.4 – Réseau réciproque associé au réseau de Bravais hexagonal. Les directions  $a^*$  et  $b^*$  sont équivalentes.

Cette base réciproque sera celle utilisée dans toutes les expériences de diffusion de neutron.

### 3.1.1 Propriétés électroniques des Mn

La configuration des O autour de chaque site de Mn a un effet direct sur la structure électronique des Mn. Les ions  $\text{Mn}^{3+}$  sont de configuration  $d^4$ , et toutes les orbitales  $d$  sont dégénérées dans le cas de l'ion libre. La configuration électronique est alors déterminée à partir des règles de Hund qui imposent, entre autres, d'avoir le nombre quantique  $m$  minimum (fig. 3.5).

L'ajout d'O dans la structure peut être vu de façon simple comme l'ajout de charges ponctuelles aux positions atomiques moyenne. Ces charges induisent un champ électrostatique sur le site du Mn qui va agir sur les niveaux d'énergie des différentes orbitales et lever la dégénérescence observée dans le cas de l'ion libre. L'exemple le plus courant est le cas de la configuration octaédrique des O autour d'un Mn, les O formant une bipyramide à base carré dont le centre est occupé par le Mn. Dans ce cas particulier, la levée de dégénérescence des orbitales électronique est majoritairement dominée par l'interaction coulombienne. En effet, il apparaît rapidement que les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  qui pointent en direction d'un atome d'O vont être plus fortement soumise à l'interaction coulombienne que les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$  qui pointent entre 2 atomes d'O.

Il est alors possible de distinguer deux niveaux d'énergie, le premier  $t_{2g}$  regroupant les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$  et le second  $e_g$  d'énergie plus élevé regroupant les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ . La configuration électronique associée à cette répartition des orbitales est doublement dégénéré  $t_{2g}^3 e_g^1$ , les 3 premiers électrons se plaçant dans les 3 orbitales

$t_{2g}$ , le dernier pouvant indifféremment se placer dans l'une ou l'autre des orbitales  $e_g$ . Ce type de structure électronique est bien connu, et est habituellement associé à une distorsion de l'octaèdre (Jahn-Teller [Jah37]). Cette distorsion est induite afin de minimiser l'énergie du système et de lever la dégénérescence entre deux configurations électroniques identiques.

Cette distorsion Jahn-Teller est observée dans les composés orthorombique mais pas dans les hexagonaux. En effet, dans les composés hexagonaux, les Mn ne sont pas en environnement octaédrique mais au sein d'une bipyramide à base triangulaire. La suppression d'un des O de la base par rapport au cas octaédrique suffit à naturellement lever la dégénérescence de certaines orbitales. Ainsi, si l'orbitale  $d_{z^2}$  pointe toujours en direction des O apicaux, ce n'est plus le cas de l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  du fait de la base triangulaire. Cette orbitale est donc d'énergie moindre. Le même raisonnement peut être mené pour les orbitales du niveau  $t_{2g}$  avec une répulsion coulombienne plus intense dans le cas de l'orbitale  $d_{xy}$ .

Dès lors, la structure électronique est constituée de deux doublets  $e_{1g}$  constitué des orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  et  $e_{2g}$  constitué des orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xy}$  et d'un singulet  $a_{1g}$  constitué de l'orbitale  $d_{z^2}$  restante. La structure électronique n'est alors plus dégénérée et la distorsion Jahn-Teller n'abaisse plus l'énergie du système.

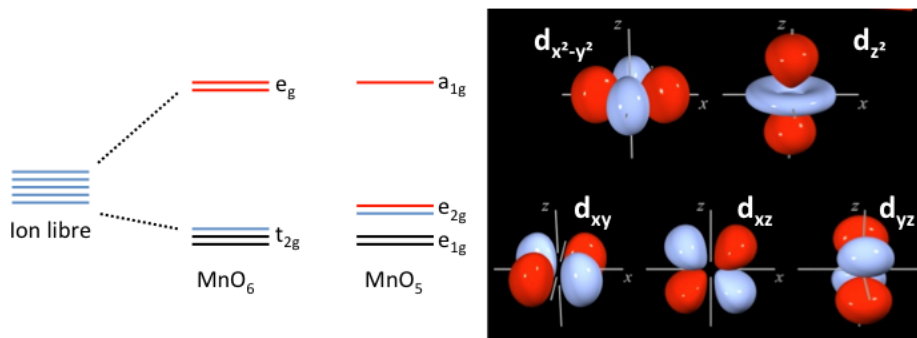


FIGURE 3.5 – Structure électronique des ions  $\text{Mn}^{3+}$  en configuration octaédrique et bipyramidale.

### 3.1.2 Chemins d'échanges

Les différentes interactions d'échange peuvent être étudiées à partir de la seule structure nucléaire. Nous utiliserons pour cela, les chemins d'échanges (distance, angle de liaison) et les règles introduites par Goodenough [Goo55] et formalisées mathématiquement par Kanamori [Kan59] permettant de prédire le caractère ferromagnétique ou antiferromagnétique d'une interaction.

Nous ne considérerons que les interactions entre Mn premiers voisins, le terme premier voisin étant ici utilisé pour tous les Mn du plan à une distance inférieure à

$\frac{1.1a}{\sqrt{3}} \approx 4 \text{ \AA}$  les uns des autres et tous les Mn de plans adjacents à une distance inférieure à  $\sqrt{\frac{a^2}{9} + \frac{c^2}{4}} \approx 6.7 \text{ \AA}$ . De plus ces interactions sont toutes médiées par les O faisant le pont entre les différents Mn (un O<sub>3</sub> ou un O<sub>4</sub> pour les Mn du plan, un O<sub>1</sub> et un O<sub>2</sub> pour les Mn de plans adjacents). Les différents chemins d'échange sont représentés sur la figure 3.6.

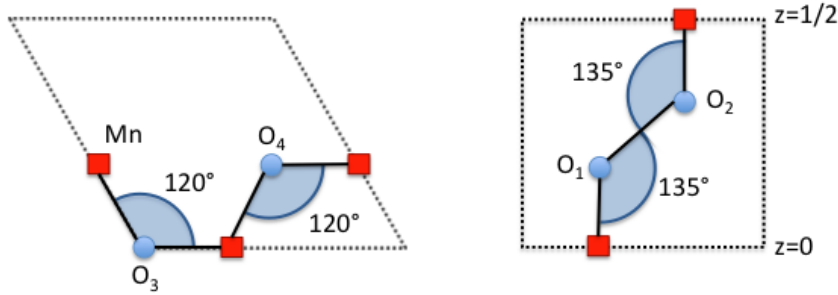


FIGURE 3.6 – Chemins d'échange des interactions de superéchange planaire et de supersuperéchange interplans. Les angles affichés sont un ordre de grandeur et peuvent différer de quelques degrés en fonction des positions atomiques exactes des différents ions.

L'interaction d'échange planaire est caractérisée dans ces composés par une distance Mn-O d'environ 2 Å et un angle de liaison Mn-O-Mn d'environ 120°. Les règles de Goodenough-Kanamori sont basées sur le taux d'occupation et les symétries des orbitales se recouvrant le long de la liaison, et il a été montré que la probabilité qu'une interaction soit ferromagnétique ou antiferromagnétique est directement dépendante de l'angle  $\theta$  de la liaison Mn-O-Mn :

$$t_{ij}^{\uparrow\uparrow} = b_{ij} \cos(\theta/2) \quad (3.1)$$

$$t_{ij}^{\uparrow\downarrow} = b_{ij} \sin(\theta/2) \quad (3.2)$$

Dans notre cas,  $\theta \approx 120^\circ$  ce qui donne une probabilité que la liaison soit AF d'environ 87%. Les interactions d'échange planaires sont donc probablement antiferromagnétique.

Le cas de l'interaction d'échange interplans est plus complexe puisqu'il s'agit cette fois-ci de supersuperéchange, c'est à dire que deux O sont impliqués dans la liaison. Il est cependant généralement admis que les liaisons Mn-O-O-Mn dont les angles Mn-O-O sont grands favorisent la mise en ordre antiferromagnétique [Ehr99]. Dans notre cas, les deux liaisons Mn-O-O partagent le même angle de 135° et sont donc probablement à l'origine d'une interaction antiferromagnétique entre Mn de plans adjacents.

### 3.1. GÉNÉRALITÉS CRISTALLOGRAPHIQUES

Ces résultats seront vérifiés dans la suite de ce manuscrit par l'utilisation couplée de la diffraction de neutrons sur poudre et de la diffusion inélastique de neutrons sur monocristaux.

## 3.2 Diffraction de neutrons à température ambiante

L'affinement de la structure cristallographique a été faite sur des échantillons de Yb, Ho et  $\text{ScMnO}_3$  sous forme de poudre synthétisés au SPEC par D. Colson et A. Forget et sur un échantillon de  $\text{InMnO}_3$  poudre synthétisé sous haute pression par A. Belik au National Institute for Materials Science (Japon). Chaque échantillon a été caractérisé par diffraction de rayons X de laboratoire. Cette première caractérisation permet de s'assurer que les échantillons sont monophasés avec un taux d'impuretés inférieur à 2% (fig. 3.7) mais ne permet pas d'affiner avec précision la position des éléments légers comme les O. Nous ne présenterons dans la suite que les résultats de diffraction de neutrons haute résolution effectuée sur les diffractomètres de poudre 3T2 et D2B.

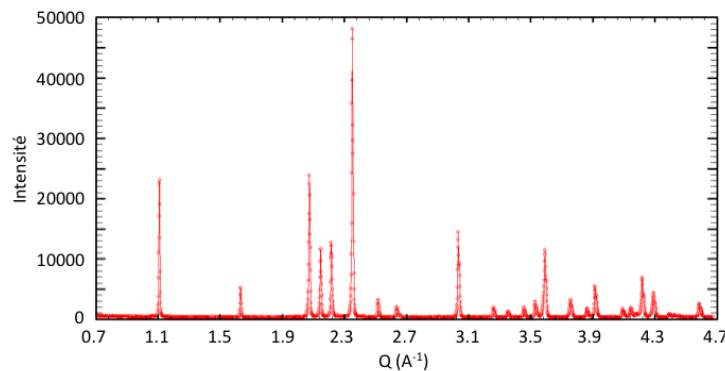


FIGURE 3.7 – Diffractogramme rayons X du composé  $\text{YbMnO}_3$  à température ambiante.

### 3.2.1 Description des résultats

Ne seront présentés en détails que les résultats relatifs au composé  $\text{YbMnO}_3$ . La même analyse a été effectuée sur chacun de nos échantillons de poudre (Ho, Sc, Yb et  $\text{InMnO}_3$ ). La figure 3.8 présente le diffractogramme obtenu à température ambiante sur 3T2. Ce diffractogramme est de grande qualité et les réflexions de Bragg sont facilement identifiables.

L'affinement de la structure nécessite la détermination de nombreux paramètres, et une première analyse a été effectuée en tenant compte des données publiées dans la littérature :

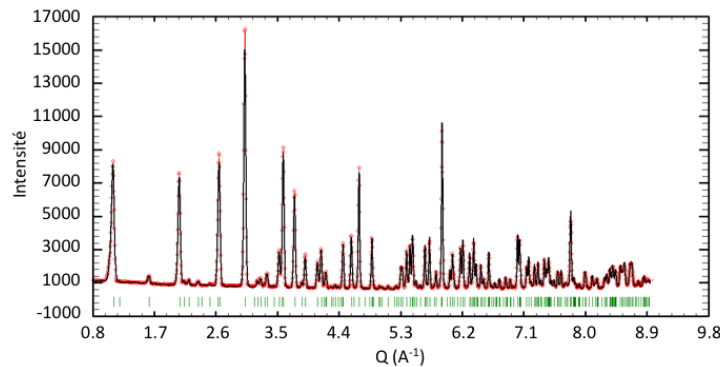


FIGURE 3.8 – Diffractogramme neutron expérimental (rouge) et calculé (noir) du composé YbMnO<sub>3</sub>. Les intensités calculées sont modulées par les positions atomiques de façon à reproduire l'expérience.

- Le bruit de fond, qu'il est possible de prendre en compte par un polynôme d'ordre élevé ou par une interpolation entre quelques points définis manuellement.
- Les paramètres de réseau qui permettent de faire correspondre les positions des réflexions de Bragg mesurées et calculées.
- Le décalage de 0 du détecteur en  $2\theta$ .
- Le facteur d'échelle qui prend en compte le flux de neutrons incident et les temps de comptage en amplifiant le facteur de structure calculé jusqu'à faire correspondre les intensités mesurées et calculées.
- Les paramètres de résolution (coefficient de la loi de Cagliotti) et d'assymétrie de l'appareil. Ces paramètres sont en général fixes et déterminés à partir d'un échantillon de référence.

Les paramètres de réseaux obtenus pour notre échantillon de YbMnO<sub>3</sub> sont :

$$a = 6.06798(5) \text{ \AA} \quad c = 11.362(1) \text{ \AA}$$

A ce stade les intensités calculées et mesurées sont relativement proches et il est possible d'affiner les paramètres suivants :

- Les positions atomiques, ces paramètres sont nombreux et il est nécessaire de prendre toutes les précautions possibles.
- Les paramètres de température de chaque atome rendant compte de la liberté de mouvement de l'atome autour de sa position de référence.
- L'élargissement ou la variation d'intensité des réflexions de Bragg induit par les contraintes, textures ou tailles de domaines qui peuvent exister au sein du matériau.

Les positions atomiques de YbMnO<sub>3</sub> rendant compte de l'intensité des différentes réflexions de Bragg sont répertoriées dans le tableau 3.4 et le facteur d'accord entre intensité calculée et intensité expérimentale est excellent avec  $R_{Bragg} = 2.55\%$ .

Yb <sub>2a</sub> (z)	Yb <sub>4b</sub> (z)	Mn(x)	O <sub>1</sub> (x)	O <sub>1</sub> (z)
0.274(1)	0.232(1)	0.341(3)	0.306(1)	0.164(1)
O <sub>2</sub> (x)	O <sub>2</sub> (z)	O <sub>3</sub> (z)	O <sub>4</sub> (z)	R <sub>Bragg</sub>
0.641(1)	0.335(1)	0.475(1)	0.019(1)	2.55%

TABLE 3.4 – Positions atomiques des différents atomes dans le composé YbMnO<sub>3</sub>.

### 3.2.2 Résultats

Le tableau 3.5 synthétise les résultats obtenus pour tous les composés étudiés.

Position		YbMnO <sub>3</sub>	HoMnO <sub>3</sub>	ScMnO <sub>3</sub>	InMnO <sub>3</sub>	YMnO <sub>3</sub>
R(2a)	<i>z</i>	0.274(1)	0.274(1)	0.2763(8)	0.2760(9)	0.2727(8)
R(4b)	<i>z</i>	0.232(1)	0.232(1)	0.2323(8)	0.2434(7)	0.2320(7)
Mn	<i>x</i>	0.341(3)	0.327(3)	0.334(2)	0.346(1)	0.3330(17)
O <sub>1</sub>	<i>x</i>	0.306(1)	0.3050(7)	0.3027(5)	0.3109(5)	0.3076(4)
	<i>z</i>	0.164(1)	0.162(1)	0.1692(8)	0.1678(6)	0.1625(7)
O <sub>2</sub>	<i>x</i>	0.641(1)	0.6116(7)	0.6349(5)	0.6475(5)	0.6414(4)
	<i>z</i>	0.335(1)	0.336(1)	0.3347(8)	0.3377(7)	0.3360(7)
O <sub>3</sub>	<i>z</i>	0.475(1)	0.475(2)	0.4705(9)	0.4821(8)	0.4754(9)
O <sub>4</sub>	<i>z</i>	0.019(1)	0.017(1)	0.0256(7)	0.0182(6)	0.0163(8)
Param. Réseau						
<i>a</i> (Å)		6.0671(1)	6.12787(4)	5.83183(4)	5.88219(4)	6.13838(5)
<i>c</i> (Å)		11.362(1)	11.4075(1)	11.1730(1)	11.48983(9)	11.39263(8)
Facteur d'accord						
R <sub>Bragg</sub> (%)		2.55	3.76	2.66	3.41	4.19
R <sub>F</sub> (%)		2.04	2.76	1.83	3.42	3.42

TABLE 3.5 – Positions atomiques dans le groupe d'espace  $P6_3cm$  à température ambiante des différents composés étudiés. Les données pour le composé YMnO<sub>3</sub> sont issues de l'article [Lee08].

Quelques remarques peuvent être faites :

- Les paramètres de maille varient fortement d'un composé à l'autre :
  - Cette variation est due à la variation du rayon ionique de la terre rare.
  - L'évolution des paramètres est linéaire avec le rayon de la terre rare (fig. 3.9).
  - InMnO<sub>3</sub> fait figure d'exception, le rapport  $a/c = 0.511$  étant sensiblement différent de celui des autres composés  $a/c = 0.535$ .
- Les positions atomiques sont identiques pour chacun des composés à l'exception des O dans le composé ScMnO<sub>3</sub> :
  - La position du Mn proche de la valeur 1/3 sera discutée en détails dans la suite de ce manuscrit.
  - Les O<sub>3</sub>(z) et O<sub>4</sub>(z) du composé ScMnO<sub>3</sub> sont plus hors plans que dans le reste de la série. ScMnO<sub>3</sub> est le composé avec le plus petit paramètre *c*.

- On ne note pas d'évolution systématique des positions atomiques avec la taille de l'ion de terre rare ou les paramètres de réseau.

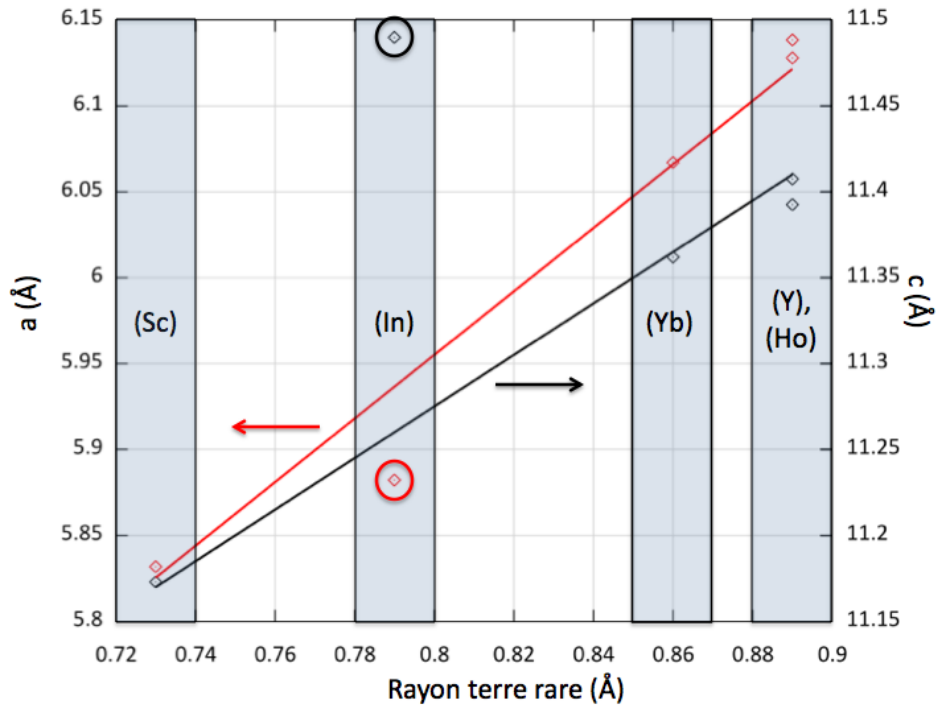


FIGURE 3.9 – Evolution des paramètres de réseau  $a$  (rouge) et  $c$  (noir) en fonction du rayon de la terre rare.

La détermination de la structure cristallographique est la première étape dans l'étude des propriétés multiferroïques d'un composé. L'étape suivante nécessite la détermination complète de la structure magnétique.



# Chapitre 4

## Structure magnétique des $\text{RMnO}_3$ hexagonaux

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Généralités . . . . .</b>	<b>69</b>
<b>4.2</b>	<b>Représentations irréductibles associées à l'ordre ma- gnétique des Mn . . . . .</b>	<b>69</b>
<b>4.3</b>	<b>Représentation irréductible des ions de terre rare . . . .</b>	<b>72</b>
4.3.1	Site (4b) . . . . .	72
4.3.2	Site (2a) . . . . .	74
<b>4.4</b>	<b>Description des mesures . . . . .</b>	<b>75</b>
4.4.1	$\text{ScMnO}_3$ : un exemple simple . . . . .	75
4.4.2	$\text{YbMnO}_3$ : terre rare magnétique . . . . .	78
4.4.3	$\text{HoMnO}_3$ : un cas complexe . . . . .	86
<b>4.5</b>	<b>Récapitulatif . . . . .</b>	<b>88</b>
<b>4.6</b>	<b>Interprétation . . . . .</b>	<b>90</b>
4.6.1	Champ moléculaire . . . . .	91
4.6.2	Origine du champ moléculaire . . . . .	96
4.6.3	Effet du champ magnétique . . . . .	99

---

## 4.1 Généralités

L'étude des propriétés magnétiques des composés  $\text{RMnO}_3$  hexagonaux s'est véritablement développée au début des années 2000 avec la promesse de nouvelles utilisations des matériaux multiferroïques dans l'industrie. Ces études se sont toujours heurtées à ce qui semblait être une difficulté insurmontable, l'homométrie des différentes solutions magnétiques. Par des effets de symétrie il est très difficile de distinguer facilement les différentes structures magnétiques entre elles, leur facteur de structure pouvant être quasiment identique.

Les différentes études effectuées depuis 2000 ont permis de restreindre les possibilités sans jamais pouvoir trancher [Mun00] arrivant parfois à des contradictions d'une publication à l'autre [Bro06]. Le seul point commun à toutes ces études réside dans l'analyse des solutions magnétiques compatibles avec les symétries du groupe d'espace. Cette analyse permet, avant toute mesure expérimentale, de réduire le nombre de solutions magnétiques aux seules solutions compatibles avec les symétries du système. Ces solutions sont directement dérivées des représentations irréductibles du groupe d'espace pour un vecteur de propagation et un site cristallographique donné. La suite de ce chapitre présentera les structures magnétiques associées aux différentes représentations irréductibles pour les sites cristallographique du Mn et de la terre rare.

Enfin d'un point de vue expérimental nous présenterons ici des résultats issus de mesures de diffraction de neutrons sur poudres, couplés à des mesures Mössbauer. Les deux techniques bien que fondamentalement différentes sont complémentaires. Les neutrons donnent accès à la structure magnétique dans sa globalité en sondant les corrélations qui existent entre différents sites magnétiques alors que la spectroscopie Mössbauer se restreint à une mesure du champ hyperfin proportionnel au moment magnétique local de l'ion considéré.

## 4.2 Représentations irréductibles associées à l'ordre magnétique des Mn

Pour tous les composés, à l'exception d' $\text{InMnO}_3$ , la maille magnétique est identique à la maille cristallographique; les réflexions de Bragg magnétiques sont donc indexées par les même indice de Miller ( $h k l$ ) que les pics associés à la structure cristallographique. L'étude des représentations irréductibles se fait pour le vecteur de propagation  $k = (0, 0, 0)$  du groupe d'espace  $P6_3cm$  sur le site cristallographique (6c) auquel correspondent 6 positions des Mn (voir Annexe A).

6 représentations irréductibles associées aux Mn sont compatibles avec les éléments de symétrie du groupe d'espace  $P6_3cm$ . 4 de ces représentations (numérotées de  $\Gamma_1^{Mn}$  à  $\Gamma_4^{Mn}$ ) sont de dimension 1, et correspondent chacune à une configuration magnétique des Mn bien définie de sorte que l'amalgame entre représentations irréductibles du groupe d'espace et configurations magnétiques associées sera fait dans la suite de ce manuscrit. Les représentations  $\Gamma_5^{Mn}$  et  $\Gamma_6^{Mn}$  sont de dimension 2 et il n'est

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{3}, 0, 0 \\ \frac{2}{3}, 0, \frac{1}{2} \end{pmatrix} \left| \begin{pmatrix} 0, \frac{1}{3}, 0 \\ 0, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} \end{pmatrix} \right| \begin{pmatrix} \frac{2}{3}, \frac{2}{3}, 0 \\ \frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

TABLE 4.1 – Positions des Mn en unités réduites des paramètre de maille dans la maille hexagonale.

pas possible de donner une image simple des configurations magnétiques qui y sont associées. Il est possible à partir de ces représentations d'orienter les moments magnétiques dans des directions très diverses, de faire apparaître dans chaque plans de Mn un moment moyen non nuls voir d'obtenir un moment ordonné différent pour chacun des sites de Mn. Ces deux représentations ne seront pas utilisées dans la suite de ce manuscrit, les ordres magnétiques stabilisés ne correspondant pas à nos observations expérimentales et à celles du reste de la communauté scientifique.

La figure 4.1 présentent les configurations magnétiques  $\Gamma_1^{Mn}$  à  $\Gamma_4^{Mn}$  ainsi que les configurations associées aux combinaisons de représentations  $\alpha_1\Gamma_1 + \beta_2\Gamma_2 = \Gamma_{\alpha_1\beta_2}^{Mn}$  et  $\alpha_3\Gamma_3 + \beta_4\Gamma_4 = \Gamma_{\alpha_3\beta_4}^{Mn}$ . Ces configurations se différencient par l'ancrage des moments aux axes cristallographiques, l'orientation relative des moments de deux plans adjacents et l'existence d'une composante hors-plan.

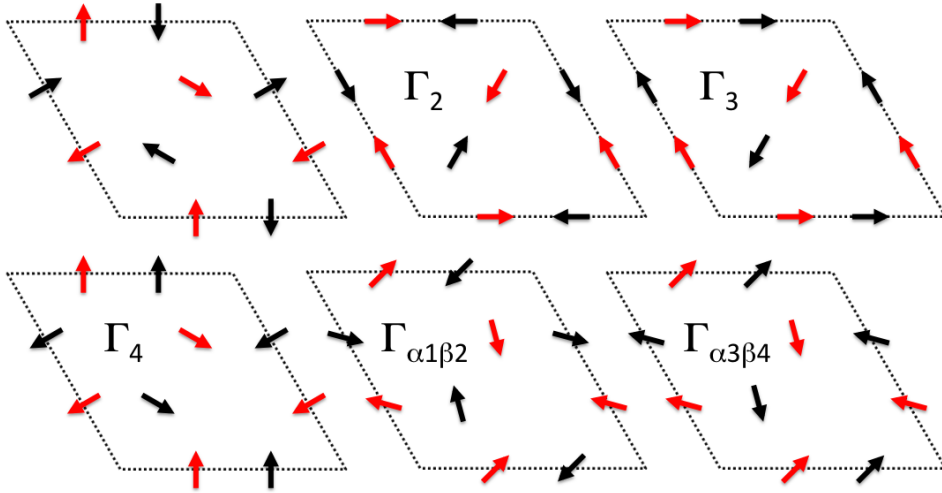


FIGURE 4.1 – configurations magnétiques des Mn compatibles avec les symétries du site (6c) du groupe d'espace P6<sub>3</sub>cm. Les flèches noires représentent les moments des Mn dans les plans de  $z$  entier, les flèches rouges les moments dans les plans de  $z$  demi-entier.

Les configurations  $\Gamma_2^{Mn}$  et  $\Gamma_3^{Mn}$  sont caractérisées par des moments alignés le long des axes cristallographiques  $a$  et  $b$  avec possibilité d'une composante hors-plan le long de l'axe  $c$ , l'orientation relative des moments de plans adjacents différenciant les deux configurations. De même, les configurations  $\Gamma_1^{Mn}$  et  $\Gamma_4^{Mn}$  correspondent à des moments ancrés perpendiculairement aux axes cristallographiques, mais sans possibilité de composante hors-plan du moment. Enfin les deux combinaisons de

représentations correspondent au cas intermédiaire pour lequel l'orientation des moments dans le plan (a,b) est libre et contrôlé par les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$ .

Connaissant l'orientation et la position des moments magnétiques dans la maille élémentaire il est possible de calculer le facteur de structure des différentes configurations et d'en simuler les diffractogrammes (fig. 4.2).

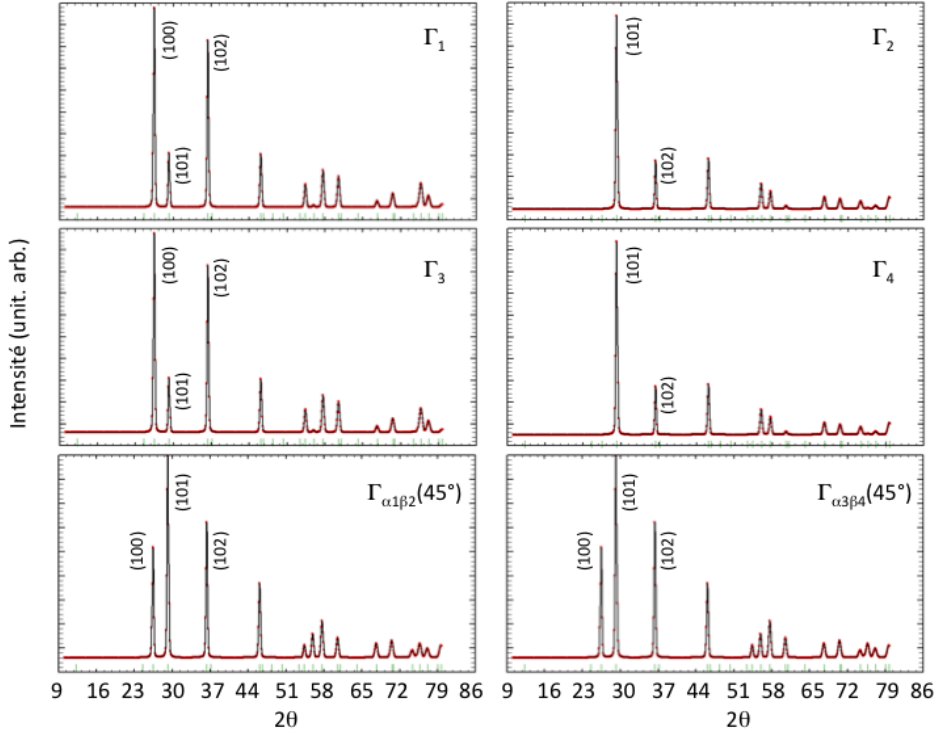


FIGURE 4.2 – Simulation des diffractogrammes pour chacune des configurations  $\Gamma$  des Mn. Seule la contribution magnétique des Mn est représentée et les Mn ont été positionnés en  $x = 1/3$ .

Des similitudes dans les facteurs de structures apparaissent, et pour  $x = 1/3$ , les configurations  $\Gamma_1^{Mn}$  et  $\Gamma_3^{Mn}$  partagent le même facteur de structure de même que les configurations  $\Gamma_2^{Mn}$  et  $\Gamma_4^{Mn}$ . Ces paires de configurations sont dites homométriques et l'étude des diffractogrammes au passage de la transition de Néel ne permet pas de faire la distinction entre les configurations d'une même paire. Les structures correspondant aux combinaisons de représentation sont également homométriques dans le cas  $\alpha_1 = \alpha_3$ ,  $\beta_2 = \beta_4$  c'est à dire pour les configurations  $\Gamma_{\alpha_1\beta_2}^{Mn}(\theta)$  et  $\Gamma_{\alpha_3\beta_4}^{Mn}(\pi/2 - \theta)$ .

La distinction entre les différentes paires se fait simplement :

- L'absence de réflexion de Bragg (100) et l'existence de la réflexion (101) indiquent que le système est ordonné dans une des configurations de la paire  $\Gamma_{2,4}^{Mn}$ .
- L'existence des réflexions de Bragg (100) et (101) dans un rapport (101)/(100) proche de  $\frac{1}{4}$  indique que le système est ordonné dans une des configurations de la paire  $\Gamma_{1,3}^{Mn}$ .

## 4.2. REPRÉSENTATIONS IRRÉDUCTIBLES ASSOCIÉES À L'ORDRE MAGNÉTIQUE DES MN

- L'existence des réflexions de Bragg (100) et (101) dans un rapport différent de  $\frac{1}{4}$  indique que le système est ordonné dans une des deux combinaisons de configurations. Le rapport d'intensité entre les deux réflexions permet d'affiner précisément l'angle  $\theta$  que font les moments avec les axes cristallographiques.

La mise en ordre des Mn définit la température de Néel ( $T_N$ ) et se produit dans chacun des composés de la série pour des températures comprises entre  $70 K < T_N < 137 K$ . Cette transition est facilement observable par l'apparition d'intensité magnétique sur les pics de Bragg (1 0 0), (1 0 1), etc.

### 4.3 Représentation irréductible des ions de terre rare

Les ions de terre rare sont situés sur deux sites cristallographiques distincts (4b) et (2a). Les configurations magnétiques associées aux deux sites sont donc découplées et il convient des les étudier séparément.

#### 4.3.1 Site (4b)

La structure magnétique des ions de terre rare du site (4b) est comme dans le cas des Mn commensurable avec le réseau avec un vecteur de propagation  $k = 0$ . La multiplicité du site (4b) implique 4 ions R(4b) par maille magnétique localisés en :

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z \\ \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z + \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z \\ \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z + \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

auxquels sont associés 6 représentations irréductibles numérotées de  $\Gamma_1^R$  à  $\Gamma_6^R$ . 4 d'entre elles correspondent à des ions R(4b) ordonnés magnétiquement le long de l'axe c ( $\Gamma_1^R$  à  $\Gamma_4^R$ ), les deux dernières correspondent à des structures magnétiques dans le plan basal (a,b)(cf. fig. 4.3).

A chacune de ces configurations est associé un facteur de structure distinct, et les diffractogrammes de poudre calculés des configurations  $\Gamma_1^R$  à  $\Gamma_4^R$  sont répertoriés sur la fig. 4.4.

Chacun des spectres est unique et facilement discernable par diffraction de neutrons. Les configurations  $\Gamma_1^R$  et  $\Gamma_3^R$  sont caractérisées par l'existence de la réflexion de Bragg (101), les configurations  $\Gamma_2^R$  et  $\Gamma_4^R$  par la réflexion (100). La différenciation au sein des deux paires se faisant sur les réflexions de Bragg d'ordre supérieur.

Similairement, la fig. 4.5 présente les diffractogrammes de poudre calculés des configurations  $\Gamma_5^R$  et  $\Gamma_6^R$ . Ces configurations sont caractérisées par l'existence respectivement des réflexions (001) et (002).

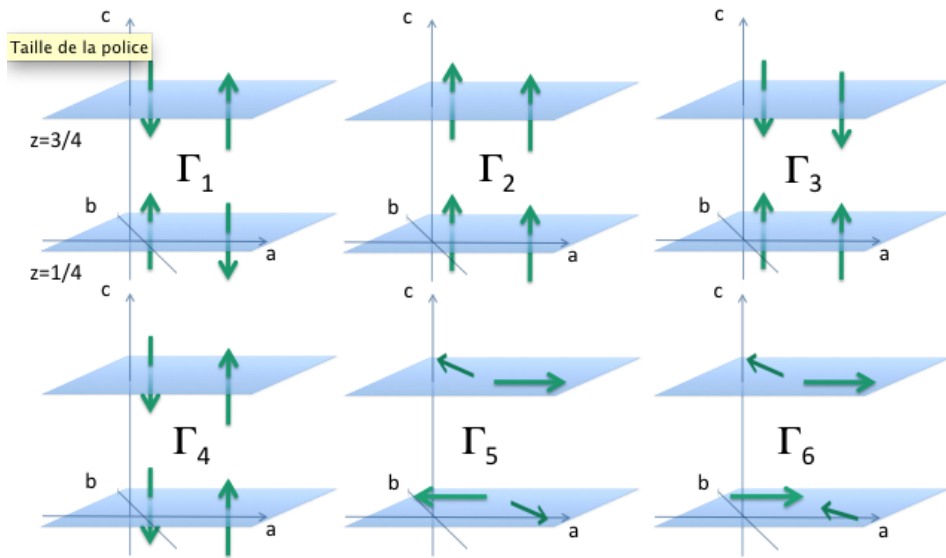


FIGURE 4.3 – Configurations magnétiques accessibles aux ions de terre rare sur le site cristallographique 4b. Les représentations  $\Gamma_1^R$  à  $\Gamma_4^R$  correspondent à des moments alignés le long de l'axe  $c$ , les configurations  $\Gamma_5^R$  et  $\Gamma_6^R$  à des moments alignés le long des axes  $a$  et  $b$ .

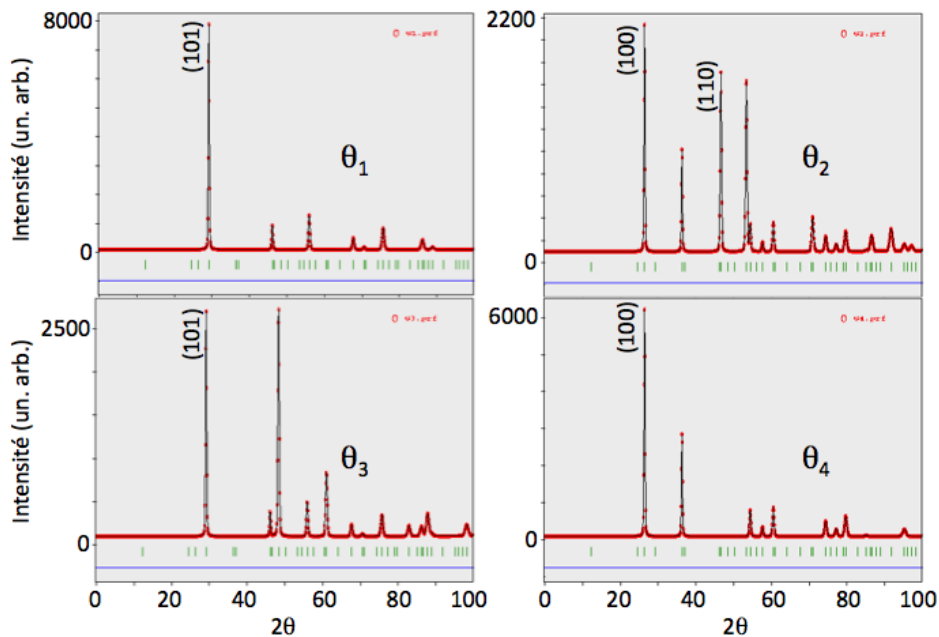


FIGURE 4.4 – Diffractogrammes magnétiques calculés pour les configurations  $\Gamma_1^R$  à  $\Gamma_4^R$  des ions R(4b). Seule la contribution magnétique des ions de terre rare R(4b) est représentée. Chacune des configurations est facilement identifiable.

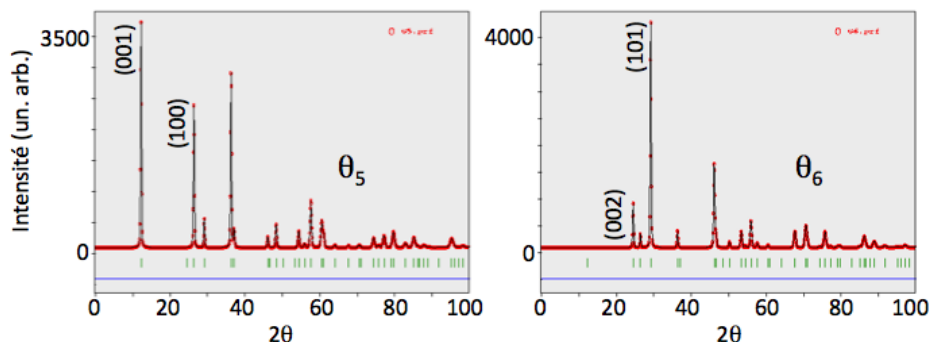


FIGURE 4.5 – Diffractogrammes magnétiques calculés pour les configurations  $\Gamma_5^R$  et  $\Gamma_6^R$  des ions  $\text{R}(4b)$ . Seule la contribution magnétique des ions de terre rare  $\text{R}(4b)$  est représentée. Ces configurations n’ont jamais été observées expérimentalement.

Il est possible à partir de l’évolution en température de deux réflexions de Bragg de déterminer sans équivoque la structure magnétique des ions  $\text{R}(4b)$  une fois les contributions des Mn déterminées.

### 4.3.2 Site (2a)

Un raisonnement identique est utilisé pour le deuxième site de terre rare. Il y a deux ions  $\text{R}(2a)$  par maille élémentaire situés aux positions  $(0,0,z)$  et  $(0,0,z+1/2)$ . Les symétries du groupe d’espace  $\text{P6}_3\text{cm}$  n’autorisent que 4 configurations magnétiques numérotées de  $\Lambda_1$  à  $\Lambda_4$ . Elles sont issues du couplage entre les deux orientations possibles des moments (dans le plan (a,b) et le long de c) et des deux orientations possibles (ferro et antiferromagnétique) entre les deux sites. La figure 4.6 synthétise graphiquement les 4 possibilités.

Un facteur de structure distinct est associé à chaque configuration, et les diffractogrammes de poudre calculés pour ces 4 configurations présentent des différences notables (fig. 4.7) :

- La configuration  $\Lambda_1$  est caractérisée par l’existence de la réflexion (100).
- La configuration  $\Lambda_2$  est caractérisée par l’existence de la réflexion (101).
- La configuration  $\Lambda_3$  est caractérisée par l’existence de la réflexion (002). L’orientation des moments dans le plan (a,b) autorisant l’existence des réflexions (001), la réflexion (002) est due à l’empilement ferromagnétique des moments  $\text{R}(2a)$  dans cette configuration.
- La configuration  $\Lambda_4$  est caractérisée par l’existence de la réflexion (001). Les moments dans le plan (a,b) et l’empilement antiferromagnétique autorisent l’existence de la réflexion (001).

Les différentes configurations sont facilement identifiables, cependant la faible multiplicité du site  $\text{R}(2a)$  diminue fortement l’intensité diffusée et il est difficile de distinguer l’intensité magnétique due aux ions  $\text{R}(2a)$  des contributions magnétiques et

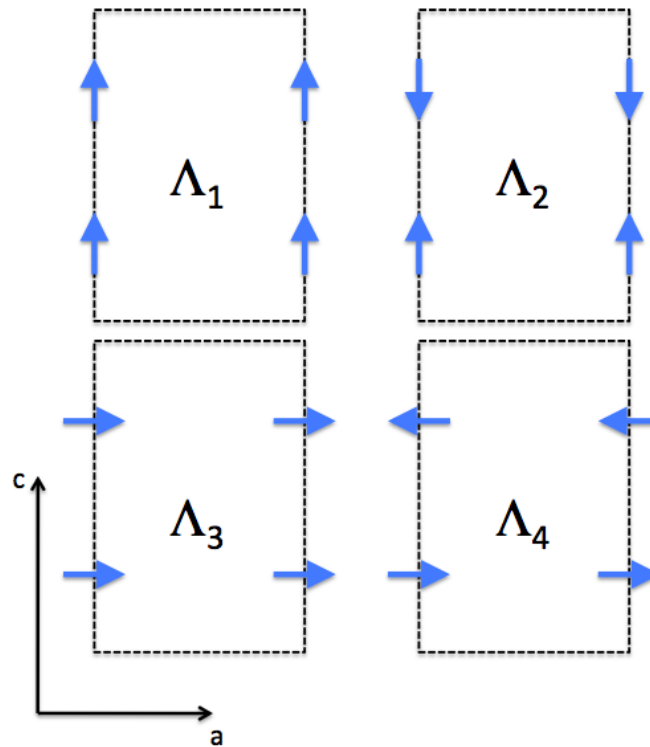


FIGURE 4.6 – Configurations magnétiques accessibles aux ions de terre rare sur le site cristallographique 2a. Les représentations  $\Lambda_1$  et  $\Lambda_2$  correspondent à des moments alignés le long de l'axe  $c$ , les représentations  $\Lambda_3$  et  $\Lambda_4$  correspondent à des moments dans le plan  $(a,b)$ .

nucléaires du reste de la structure.

## 4.4 Description des mesures

Les mesures de diffraction sont plus ou moins compliquées à analyser en fonction de la présence ou non d'un ion de terre rare magnétique. Nous diviserons cette partie en 3 sous parties présentant le protocole de résolution de structure magnétique en partant d'un cas simple  $\text{ScMnO}_3$  pour lequel le magnétisme est uniquement dû aux Mn puis en compliquant les études par l'ajout de terres rares magnétiques.

### 4.4.1 $\text{ScMnO}_3$ : un exemple simple

$\text{ScMnO}_3$  est le composé le plus simple d'un point de vue magnétique que nous ayons étudié. Une première étude sur ce composé a été effectuée par Munoz et al [Mun00] dont les résultats sont parfaitement compatibles avec les résultats présentés ici. Seuls



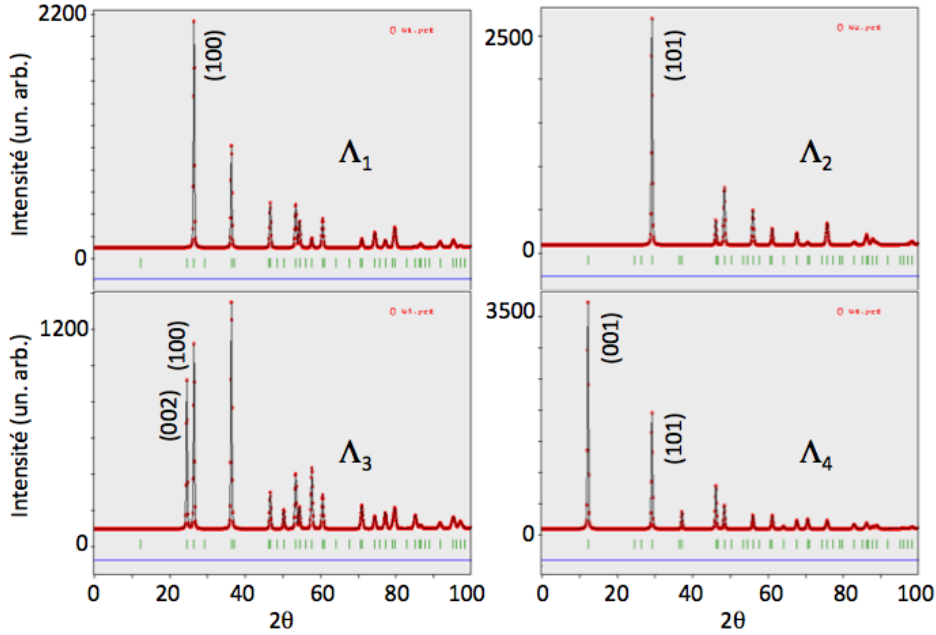


FIGURE 4.7 – Diffractogrammes magnétiques calculés pour les configurations  $\Lambda_1$  à  $\Lambda_4$  des ions R(2a). Seule la contribution magnétique des ions de terre rare R(2a) est représentée. Chacune des configurations est facilement identifiable.

les Mn présentent des propriétés magnétiques et l'affinement de la structure magnétique se fait en étudiant l'évolution de l'intensité intégrée des 3 réflexions de Bragg (100), (101) et (102) en fonction de la température. La fig. 4.8 présente un affinement de la structure magnétique à basse température, et l'évolution en température de l'intensité intégrée des trois réflexions de Bragg est reportée figure 4.9. De ces trois réflexions, seule la (102) présente une composante nucléaire et une intensité intégrée non nulle au dessus de  $T_N$ .

Trois régimes sont à distinguer en fonction de la température :

- $T > 137 K$  : le système est dans l'état paramagnétique, seules les réflexions (102) et (002) ont une intensité intégrée non nulle.
- $60 K < T < 137 K$  : les réflexions de Bragg (100) et (101) sont présentes, la température de Néel correspond à l'apparition d'intensité sur la réflexion (101) :  $T_N = 137 K$
- $T < 60 K$  : l'intensité de la réflexion (100) augmente fortement alors que celle de la réflexion (101) diminue. Le rapport des intensités évolue de  $R = \frac{I_{100}}{I_{101}} = \frac{2}{9}$  à  $T = 60 K$  à un  $R = 5$  à basse température.

L'évolution entre les deux régimes dans l'état magnétique ordonné est intéressante et met en évidence une transition de réorientation magnétique à  $T_{SR} = 60 K$ . Plusieurs interprétations peuvent être proposées :

1. La structure magnétique stabilisée est de type  $\Gamma_{\alpha_1\beta_2}^{Mn}(\theta)$  ou  $\Gamma_{\alpha_3\beta_4}^{Mn}(\pi/2 - \theta)$  dans toute la gamme en température, et l'angle  $\theta$  augmente avec la diminution de

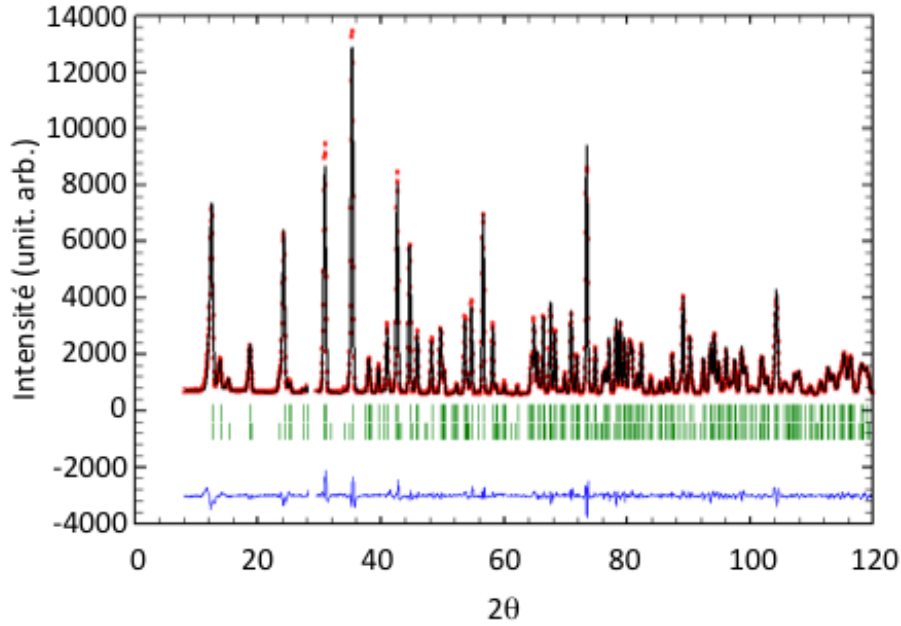


FIGURE 4.8 – Diffractogramme neutron expérimental (rouge) et calculé (noir) du composé ScMnO<sub>3</sub> à  $T = 2K$ .

la température pour valoir  $\theta = 45^\circ$  à  $T_{SR}$ .

2. La structure magnétique stabilisée est de type  $\Gamma_{\alpha_1\beta_2}^{Mn}(\theta)$  pour  $T > T_{SR}$  et  $\Gamma_{\alpha_3\beta_4}^{Mn}(\theta)$  pour  $T < T_{SR}$ . Le passage de la température de réorientation correspond à un changement de signe du couplage magnétique entre deux plans adjacents.
3. La structure magnétique stabilisée est un mélange de deux phases  $\Gamma_{1,3}^{Mn}$  et  $\Gamma_{2,4}^{Mn}$ .  $T_{SR}$  correspond à la température au dessus de laquelle la phase  $\Gamma_{2,4}^{Mn}$  est dominante et en dessous de laquelle la phase  $\Gamma_{1,3}^{Mn}$  est dominante.

Dans l'hypothèse du premier scénario, la structure magnétique  $\Gamma_{\alpha_1\beta_2}^{Mn}$  évoluerait d'un angle  $\theta = 23(5)^\circ$  à  $T_N$  vers  $\theta = 76(5)^\circ$  à basse température. La  $T_{SR}$  correspond dans les affinements à la température pour laquelle l'angle  $\theta = 45(5)^\circ$ . Le second scénario est caractérisé par le passage d'une configuration  $\Gamma_{\alpha_1\beta_2}^{Mn}$  à haute température vers une configuration  $\Gamma_{\alpha_3\beta_4}^{Mn}$  à basse température avec  $\theta = 14(5)^\circ$ . Enfin dans le cas d'un mélange de phase, l'affinement montre la dominance de la phase  $\Gamma_{2,4}^{Mn}$  au dessus de  $T_N$  avec un taux d'occupation de 70(6)% et la dominance de la phase  $\Gamma_{1,3}^{Mn}$  à basse température avec un taux d'occupation légèrement plus élevé de 78(6)%.

Tous ces scénarios sont plausibles et compatibles avec nos mesures, et il n'est pas possible de trancher à partir des données de diffraction de neutrons non polarisés. Dans ce cadre, le troisième scénario a été retenu pour l'étude du couplage avec le réseau [Fab09] à la différence des travaux de Munoz [Mun00] qui a considéré une combinaison de configurations  $\Gamma_{\alpha_1\beta_2}^{Mn}(\theta)$ .

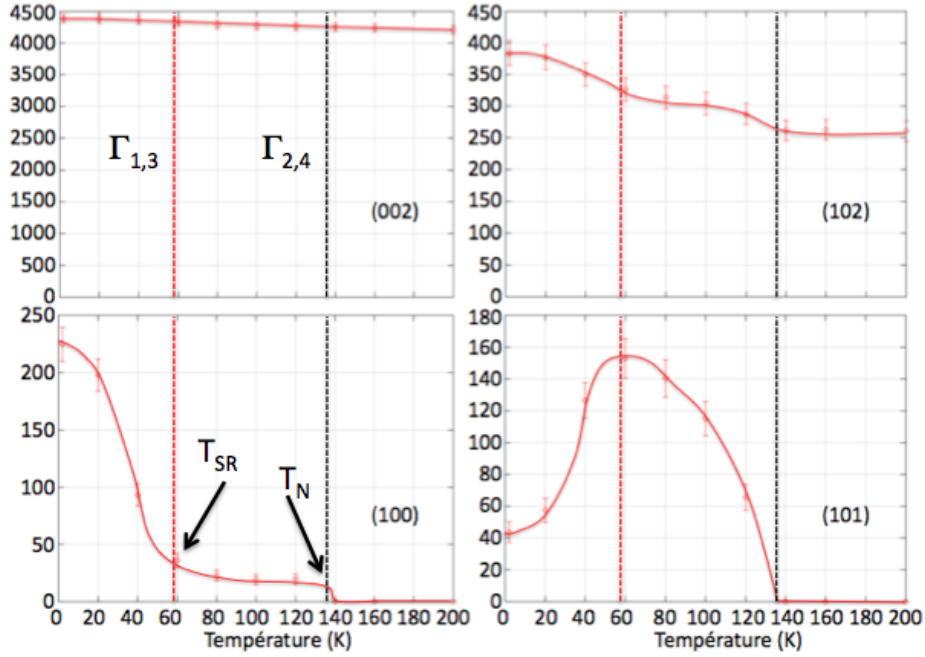


FIGURE 4.9 – Evolution de l'intensité intégrée des réflexions de Bragg (100), (101), (102) et (002) en fonction de la température pour le composé  $\text{ScMnO}_3$ . La flèche rouge indique la  $T_N$  et la flèche bleue la température de réorientation de spin  $T_{SR}$ .

L'apparition d'un moment ordonné définit la température de Néel  $T_N = 137\text{ K}$  en parfait accord avec la littérature. Le moment ordonné à saturation est de  $3.13(2)\mu_B$  ce qui est inférieur au moment ordonné à saturation théorique de  $gS\mu_B = 4\mu_B$ . Cette réduction est habituellement attribuée aux effets de la frustration magnétique induite par le réseau triangulaire.

#### 4.4.2 $\text{YbMnO}_3$ : terre rare magnétique

Yb est une terre présentant des propriétés magnétiques. De ce fait, l'intensité diffusée par  $\text{YbMnO}_3$  dans l'état de Néel provient de trois processus d'interaction différents :

- nucléaire : interaction des neutrons avec la structure cristalline
- magnétique : interaction des neutrons avec la structure magnétique des Mn
- magnétique : interaction des neutrons avec la structure magnétique des ions de terre rare

La résolution de la structure magnétique impose de suivre en température l'évolution de l'intensité intégrée de nombreuses réflexions de Bragg caractéristiques de l'ordre des Mn, Yb(4b) et Yb(2a). Nous ajouterons à cette étude les résultats de mesures Mössbauer effectuées sur les sites de  $^{170}\text{Yb}$  et de mesures de susceptibilité magnétique. Enfin ces résultats seront mis en perspective avec les résultats d'aimantation et de cycle d'hystérésis préalablement publiés [Sug02].

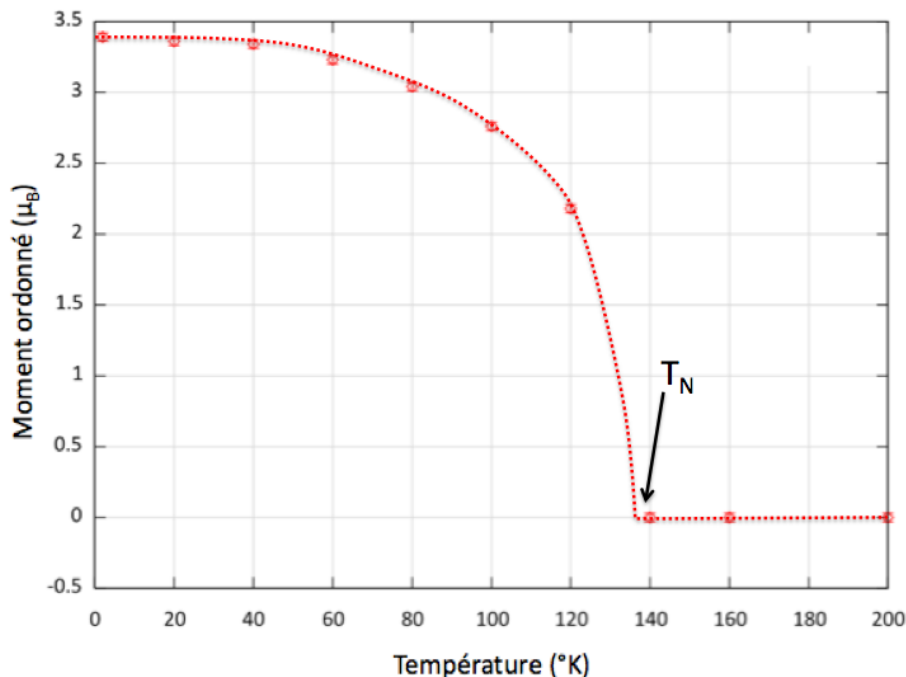


FIGURE 4.10 – Evolution du moment ordonné des Mn en fonction de la température. La  $T_N$  est marquée par l'apparition d'un moment ordonné à  $T = 137 \text{ K}$ .

**Résultats neutrons :** les réflexions de Bragg caractéristiques de la mise en ordre des Mn sont les réflexions (100), (101) et (102) auxquelles s'ajoutent les réflexions (110), (111), (001), et (002) dues à la mise en ordre des deux sites de terre rare (4b) et (2a). Le nombre de réflexions de Bragg à suivre en température est de ce fait élevé et il est plus facile d'étudier rapidement l'évolution des diffractogrammes afin d'éliminer certaines configurations magnétiques (fig. 4.11).

La température de Néel est marquée par l'apparition d'intensité sur les réflexions (101) et (102) à une température de  $86 \text{ K}$ . Ces deux réflexions sont caractéristiques de la mise en ordre des Mn dans une configuration  $\Gamma_{2,4}^{Mn}$ . L'absence de la réflexion (100) à la  $T_N$  excluant les configurations  $\Gamma_{1,3}^{Mn}$  et  $\Gamma_{5,6}$ .

Comme dans le cas  $\text{ScMnO}_3$  l'intensité de la réflexion (100) augmente à plus basse température ( $T \approx 20 \text{ K}$ ) mais n'est pas accompagnée d'une diminution de l'intensité de la réflexion (101). Ce mécanisme exclut l'hypothèse d'une réorientation des Mn comme origine de l'intensité diffusée sur la réflexion (100). Cette augmentation de l'intensité se fait en revanche simultanément sur la réflexion (102), limitant l'origine de cette évolution aux configurations  $\Gamma_2^R$  et  $\Gamma_4^R$  des Yb(4b) et  $\Lambda_1$  et  $\Lambda_3$  des Yb(2a). L'absence de la réflexion (110) permet de conclure sur l'origine de l'intensité des réflexions (100) et (102) à basse température comme étant due à la mise en ordre des Yb(4b) dans une configuration  $\Gamma_4^R$ .

L'affinement de la structure magnétique par le logiciel Fullprof en utilisant une confi-

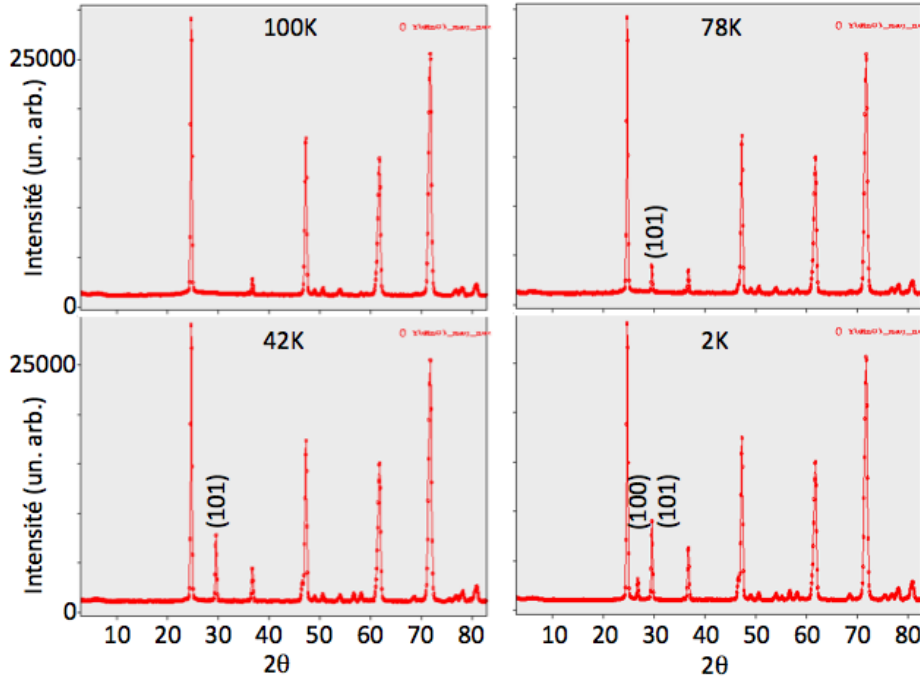


FIGURE 4.11 – Evolution du diffractogramme  $\text{YbMnO}_3$  en fonction de la température.

guration  $\Gamma_{2,4}^{Mn}$  et une configuration  $\Gamma_4^R$  pour les Yb(4b) mène à un facteur d'accord à basse température  $R_{Bragg} = 3.1\%$  qui est d'un ordre de grandeur meilleur que celui obtenu pour toute autre combinaison de configurations ( $R_{Bragg} \approx 20\%$ ). L'ajout d'une structure magnétique  $\Lambda$  sur le site Yb(2a) ne modifie pas significativement la qualité de l'affinement et ne permet pas de conclure quand à la mise en ordre magnétique de ce site. La fig. 4.13 présente l'évolution des moments ordonnés sur les sites Mn(6c) et Yb(4b) en fonction de la température. Le moment à saturation sur les Mn est de  $3.25(2) \mu_B$  et de  $1.69(5) \mu_B$  sur le site Yb(4b) et la température de Néel est déterminée par l'apparition d'un moment ordonné sur les Mn  $T_N = 86 \text{ K}$ . L'évolution en température du moment ordonné sur ces deux sites sera discutée dans la suite de ce chapitre.

**Résultats Mössbauer :** les mesures Mössbauer ont été effectuées par P. Bonville au SPEC sur  $^{170}\text{Yb}$  et donnent accès à l'évolution du champ hyperfin sur les sites Yb(4b) et Yb(2a). Il est possible, via la constante de couplage du champ hyperfin avec le moment ordonné, de déterminer précisément la valeur du moment ordonné sur les différents sites à partir de la valeur du champ hyperfin. La constante de couplage hyperfin de  $^{170}\text{Yb}$  a été déterminée par P. Bonville et al [Bon84] et vaut  $\lambda = 102 \text{ T}/\mu_B$ .

La fig. 4.14 présente l'évolution du spectre Mössbauer en fonction de la température pour le composé  $\text{YbMnO}_3$ . Il est possible de définir 3 régimes en fonction de la

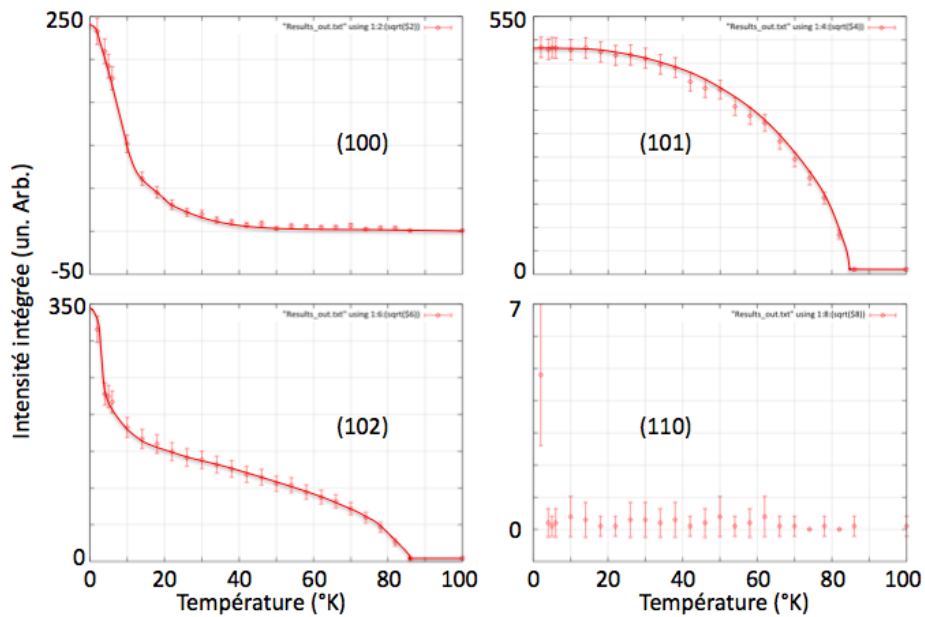


FIGURE 4.12 – Evolution de l'intensité intégrée de réflexions de Bragg sélectionnées en fonction de la température pour le composé  $\text{YbMnO}_3$ . La  $T_N$  est marquée par l'apparition d'intensité sur la réflexion (101) à  $T_N = 86 \text{ K}$ .

température :

- $T > 25 \text{ K}$  : le spectre Mössbauer est constitué d'une seule raie large ne permettant pas d'affiner la valeur du champ hyperfin. Ce comportement est associé à l'existence de moments magnétiques fluctuants et/ou à un champ hyperfin trop faible sur les sites  $\text{Yb}(4b)$  et  $\text{Yb}(2a)$  pour être détecté.
- $4.2 \text{ K} < T < 25 \text{ K}$  : le spectre Mössbauer se distord progressivement pour faire apparaître 5 raies bien distinctes caractéristiques de  $^{170}\text{Yb}$ . L'écart entre les différentes raies permet d'affiner la valeur du champ hyperfin. Il est nécessaire pour reproduire par le calcul l'évolution de ce spectre de prendre en compte deux sites d' $\text{Yb}$ , le premier ordonné (bleu) et le second paramagnétique (rouge). Le rapport des deux sites est très proche de  $1/3 : 2/3$  ce qui correspond au rapport des sites  $\text{Yb}(2a) : \text{Yb}(4b)$ .
- $T < 4.2 \text{ K}$  : la partie paramagnétique (raie centrale unique) du spectre disparaît et le spectre Mössbauer est reproduit par l'existence de deux champs hyperfins dans un rapport  $1/3(\text{rouge}) : 2/3(\text{bleu})$ .

S'il n'est pas possible d'obtenir d'informations sur la structure magnétique des  $\text{Yb}$  à partir des données Mössbauer, ces mesures sont toutefois riches d'enseignements. Premièrement elles confirment la mise en ordre du site  $\text{Yb}(4b)$  pour des températures inférieures à  $25 \text{ K}$ . Les effets de température ne permettent pas de déterminer précisément la température d'ordre du site  $\text{Yb}(4b)$ . Le champ hyperfin évolue dans la gamme en température accessible à la mesure de  $59.5 \text{ T}$  à  $180(3) \text{ T}$  ce qui correspond à un moment ordonné sur le site  $\text{Yb}(4b)$  allant de  $0.58(5) \mu_B$  pour  $T = 25 \text{ K}$

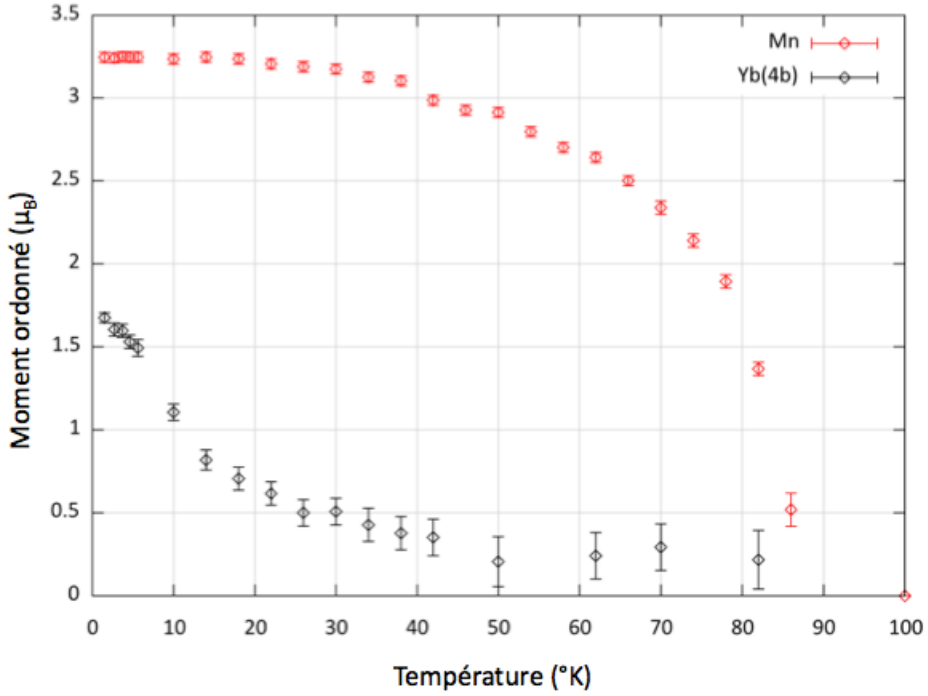


FIGURE 4.13 – Evolution du moment ordonné des Mn et Yb(4b) en fonction de la température à partir des données neutron. La  $T_N$  est marquée par l'apparition d'un moment ordonné à  $T_N = 86 \text{ K}$ .

à  $1.76(3) \mu_B$  pour  $T = 1.5 \text{ K}$  en parfait accord avec les valeurs obtenues à partir des données de diffraction de neutrons (fig. 4.15).

Concernant le site Yb(2a), les données neutrons ne permettent pas de conclure sur sa mise en ordre. Les mesures Mössbauer permettent de conclure sans équivoque à une mise en ordre magnétique du site Yb(2a) pour des températures inférieures à  $T = 3.5 \text{ K}$ . La valeur du champ hyperfin sur ce site est de  $117(3) \text{ T}$  à saturation, ce qui correspond à un moment ordonné de  $1.13(5) \mu_B$ .

**Résultats d'aimantation et de susceptibilité magnétique :** nous avons effectué des mesures de susceptibilité magnétique sur ce composé en fonction de la température. La fig. 4.16 présente l'évolution de la susceptibilité magnétique dans un champ de  $20 \text{ G}$  du composé  $\text{YbMnO}_3$  en fonction de la température.

La susceptibilité magnétique suit une loi de Curie-Weiss dans la gamme en température  $200 < T < 300 \text{ K}$  avec un moment effectif  $\mu_{eff} = 6.1(1) \mu_B$  et une température de Curie  $\theta_P = -220(5) \text{ K}$ . Le signe négatif de la température de Curie indique un couplage antiferromagnétique et le rapport de la température de Curie sur la température de Néel  $\frac{\theta_P}{T_N} \approx 2.5$  traduit la frustration du système.

Ces mesures effectuées sur une poudre montrent une légère anomalie au passage

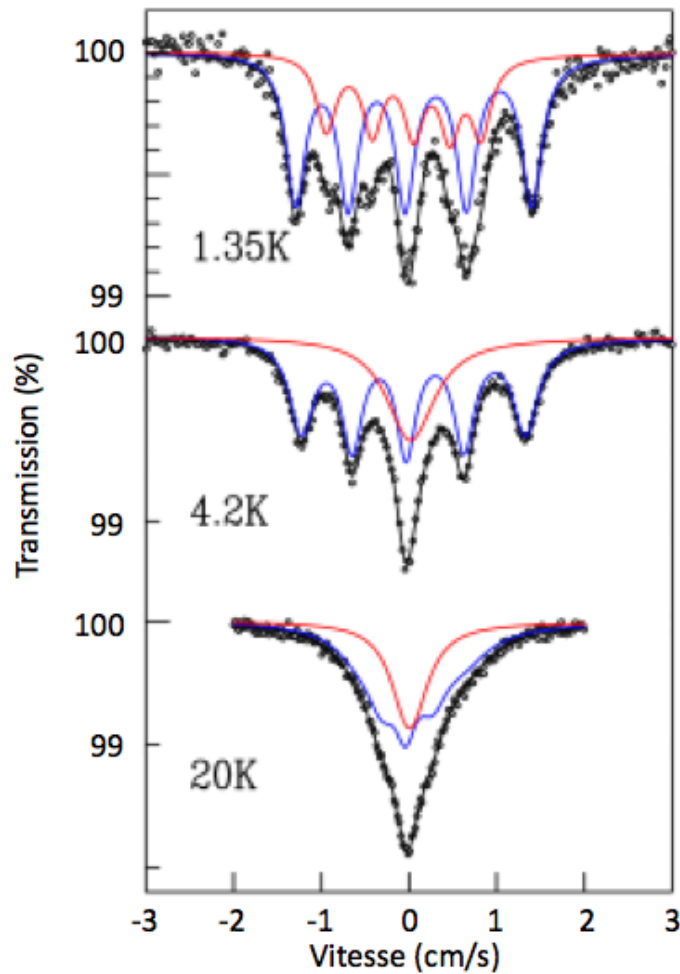


FIGURE 4.14 – Evolution du spectre Mössbauer des sites de  $^{170}\text{Yb}$  en fonction de la température. Deux sous-spectres sont utilisés afin de reproduire les données expérimentales. Le sous-spectre rouge est associé au site Yb(2a) et le sous-spectre bleu au site Yb(4b).

de la température de Néel bien plus faible que ce qui est observé sur monocristal [Kat01][Fon08]. A basse température une remontée aboutissant à un pic est observée dans la susceptibilité à  $T = 3.5\text{ K}$ . Cette remontée est caractéristique d'une transition ferromagnétique et se produit à la température d'ordre du site Yb(2a).

A partir de ces mesures, le site Yb(2a) s'ordonne dans une configuration ferromagnétique ( $\Lambda_1$  ou  $\Lambda_3$ ), l'orientation des moments ne pouvant être déterminée à partir des mesures de susceptibilité. Cette mise en ordre ferromagnétique est en revanche en accord avec les mesures d'hystérésis et d'aimantation effectuées par Sugie et al [Sug02].

**Mise en perspective des résultats :** les mesures d'aimantation [Sug02] montrent l'apparition pour une température comprise entre  $1.8\text{ K} < T < 6\text{ K}$  d'un cycle



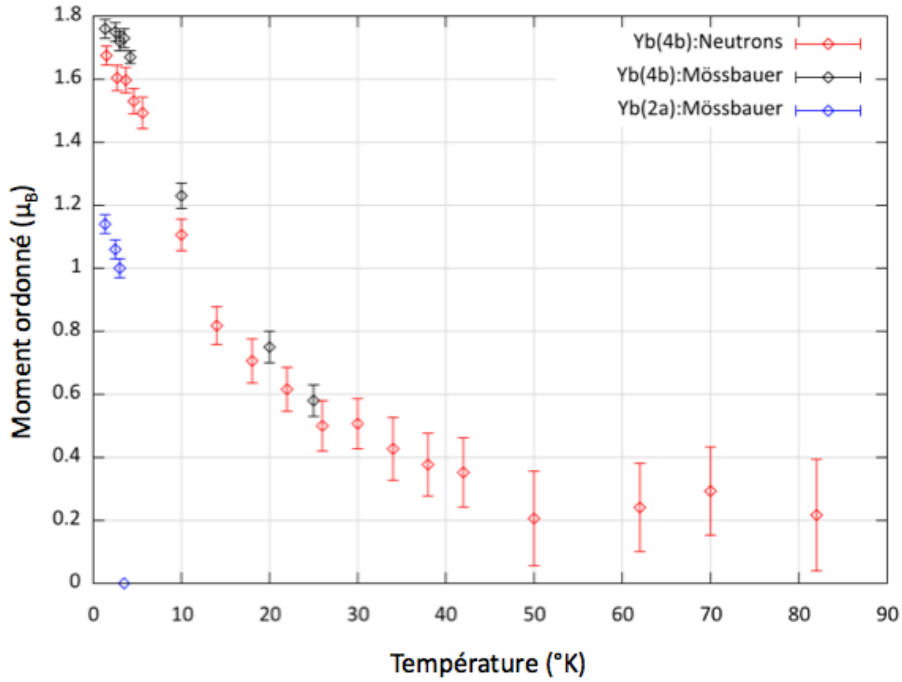


FIGURE 4.15 – Evolution du moment ordonné des Yb(4b) et Yb(2a) en fonction de la température d’après les données Mössbauer et neutrons. Les données Mössbauer sont en parfait accord avec les données neutrons sur le site Yb(4b) (rouge et noir) et permettent de déterminer la mise en ordre du site Yb(2a) (bleu).

d’hystérésis (fig. 4.17) compatible avec l’existence d’un faible moment ferromagnétique dans la maille élémentaire. Cette mesure confirme nos mesures de susceptibilité mais ne permettent pas d’obtenir d’informations sur l’orientation des moments dans la maille.

Les mesures d’aimantation (fig. 4.18) sont à ce sujet plus intéressantes. Ces mesures ont été effectuées en appliquant un champ le long de la direction  $c$ . Elles montrent pour une température  $T = 1.8 \text{ K}$  l’apparition d’une marche à de très faibles valeurs de champ ( $< 100 \text{ G}$ ). Cette marche est de  $0.35 \pm 0.1 \mu_B/f.u.$  ce qui correspond à un moment ordonné total dans la maille élémentaire six fois plus important et compris entre  $1.5 \mu_B$  et  $2.7 \mu_B$ . Cette valeur est en parfait accord avec la valeur de  $2.26 \mu_B$  obtenue à partir de nos mesures Mössbauer sur le site Yb(2a).

L’aimantation nulle dans la direction  $c$  en champ nul et l’apparition de cette marche pour de faibles valeurs de champ suggère que les moments sur le site Yb(2a) sont ordonnés dans le plan basal (a,b). L’application d’un champ magnétique faible suffit à compenser l’anisotropie planaire du site R(2a) et à réorienter les moments le long de l’axe  $c$ . Cette mesure permet donc de conclure à la mise en ordre des Yb(2a) dans une configuration  $\Lambda_3$ . Cette configuration utilisée dans les affinements Fullprof avec les moments ordonnés déterminés à partir des données Mössbauer mène à un facteur

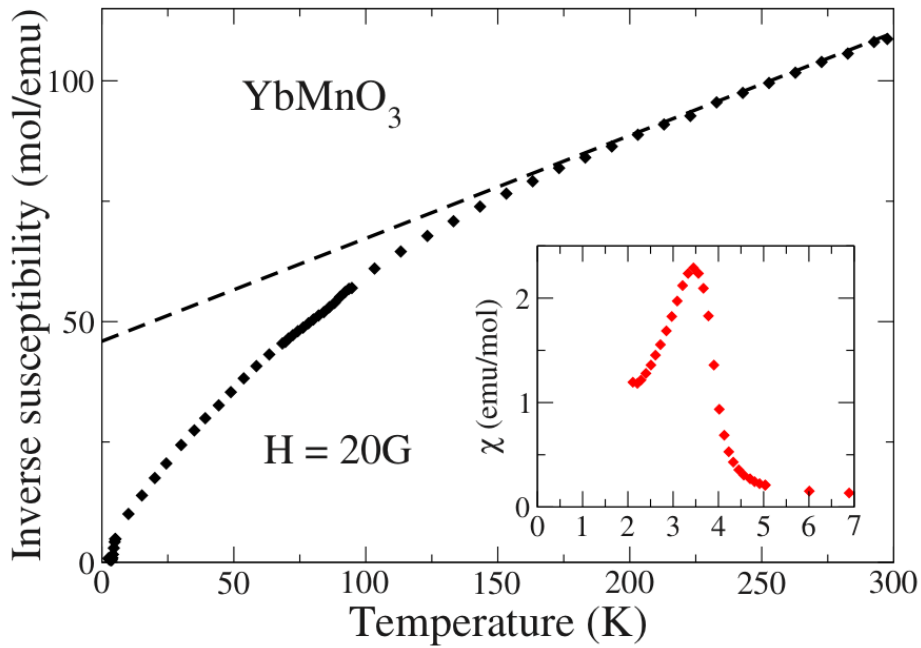


FIGURE 4.16 – Evolution de la susceptibilité magnétique inverse en fonction de la température dans un champ de 20 G. La susceptibilité magnétique à basse température (insert) montre une anomalie à  $T = 3.5 \text{ K}$ .

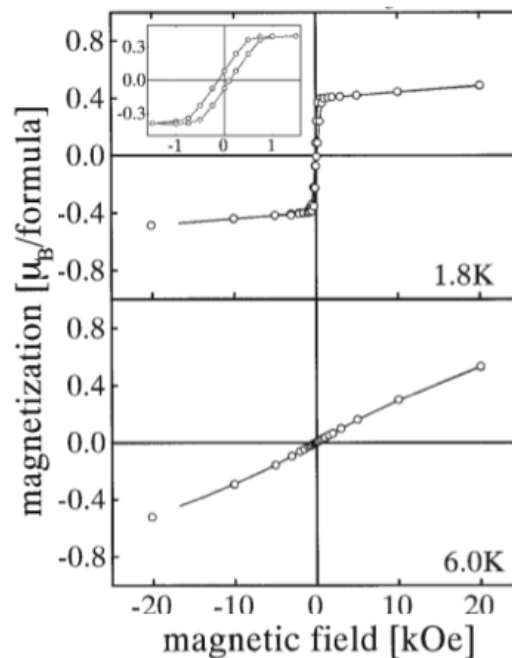


FIGURE 4.17 – Mesure de cycle d'hystérésis [Sug02].

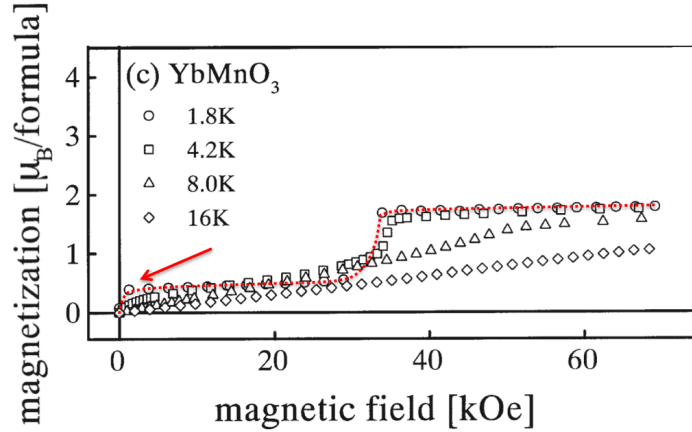


FIGURE 4.18 – Courbe d’aimantation du composé  $\text{YbMnO}_3$  en fonction du champ extérieur appliqué. La courbe à  $T = 1.8\text{ K}$  (pointillés rouges) est caractérisée par un saut dans l’aimantation à de très faibles valeurs de champ (flèche rouge) [Sug02].

d’accord  $R_{bragg} = 3.05\%$  légèrement meilleur que celui obtenu pour la configuration ferromagnétique  $\Lambda_1$  pour laquelle  $R_{bragg} = 3.44\%$ .

Enfin le deuxième saut dans l’aimantation observé pour des valeurs de champ comprises entre  $30$  et  $40\text{ kOe}$  correspond à la réorientation des  $\text{Yb}(4b)$  dans une structure ferromagnétique le long de l’axe  $c$   $\Gamma_2^R$ . Ce saut de  $1.1 \pm 0.1\ \mu_B/f.u.$  correspond en effet à un moment ferromagnétique de  $1.65(15)\ \mu_B$  par ion  $\text{Yb}(4b)$  parfaitement compatible avec nos mesures neutrons et Mössbauer à basse température.

### 4.4.3 $\text{HoMnO}_3$ : un cas complexe

Le cas  $\text{HoMnO}_3$  est plus complexe que les précédents puisqu’il combine à la fois une réorientation des moments des Mn en température et une mise en ordre des différents sites de terre rare [Mun01][Bro06][Nan08a]. Le protocole suivi pour la résolution de la structure sera toutefois le même que dans les exemples précédents.

Comme précédemment le nombre de réflexions de Bragg à suivre en température est très important et un premier tri dans les configurations magnétiques est effectué à partir de l’évolution des diffractogrammes en fonction de la température (fig. 4.19).

La température de Néel est définie par l’apparition d’intensité diffusée magnétique sur les réflexions de Bragg  $(1\ 0\ 1)$  et  $(1\ 0\ 2)$  pour une température  $T \approx 75\text{ K}$  (fig. 4.20). Par analogie avec le composé  $\text{YbMnO}_3$  nous pouvons conclure sur la mise en ordre des Mn dans une configuration de type  $\Gamma_{2,4}^{Mn}$ . Une mise en ordre de ce type est compatible avec les diffractogrammes obtenus pour des température comprises entre  $38\text{ K} < T < T_N$ .

A  $T_{SR} = 38\text{ K}$  l’intensité de la réflexion  $(1\ 0\ 1)$  diminue brusquement, simultanément à l’apparition de la réflexion  $(1\ 0\ 0)$  et à une brusque augmentation de l’intensité de

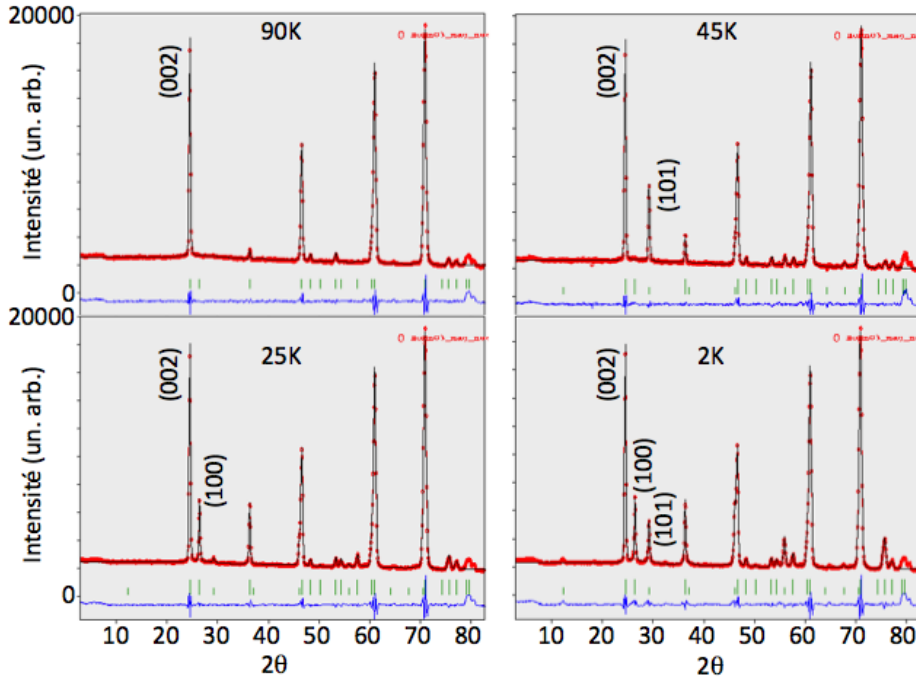


FIGURE 4.19 – Evolution du diffractogramme de poudre du composé HoMnO<sub>3</sub> en fonction de la température.  $T_N$  est marquée par l'apparition d'intensité sur la réflexion de Bragg (101).

la réflexion (1 0 2). Ce comportement ne peut s'expliquer que par une réorientation des Mn d'une configuration  $\Gamma_{2,4}^{Mn}$  vers une configuration  $\Gamma_{1,3}^{Mn}$ .

A plus basse température ( $T < 15 K$ ) on note la réapparition d'intensité sur la réflexion (1 0 1). La réflexion (1 0 0) n'est pas affectée par ce phénomène et il est donc possible d'éliminer une nouvelle réorientation des Mn comme origine de cette modification. Par analogie avec YbMnO<sub>3</sub> nous pouvons attribuer cette intensité diffusée à la mise en ordre des Ho(4b) dans une configuration  $\Gamma_1^R$  ou  $\Gamma_3^R$ . L'absence de la réflexion de Bragg (1 1 1) permet de conclure à une mise en ordre des Ho(4b) dans une configuration  $\Gamma_1^R$ . Cette configuration  $\Gamma_1^R$  n'est cependant pas pleinement compatible avec les données expérimentales pour des températures supérieures à  $T_{SR}$ , l'affinement Fullprof convergeant vers une solution avec  $R_{mag} \approx 8\%$  alors que la solution  $\Gamma_4^R$  dans la même gamme de température converge vers un  $R_{mag} \approx 4.1\%$ . Ce comportement permet d'envisager une réorientation du sous-réseau des Ho(4b) simultanée à celle des Mn. L'évolution de l'intensité intégrée de ces différentes réflexions est reportée figure 4.20.

Enfin pour  $T < 7 K$  la réflexion (0 0 1) (fig. 4.21) apparait sans modification de l'intensité intégrée des réflexions caractéristiques de l'ordre des Mn et des Ho(4b). Il est donc possible d'attribuer l'intensité de cette réflexion de Bragg à la mise en ordre du site Ho(2a) dans une configuration  $\Lambda_4$  qui est la seule à être compatible avec l'existence de cette réflexion. Cette configuration correspond à un empilement

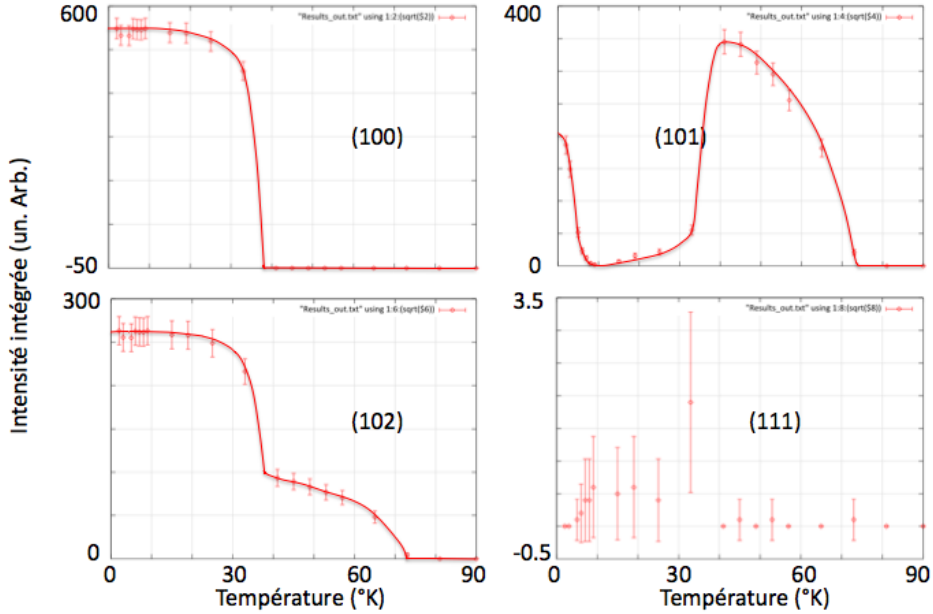


FIGURE 4.20 – Evolution de l’intensité intégrée des réflexions de Bragg caractéristiques de l’ordre magnétique dans le composé  $\text{HoMnO}_3$  en fonction de la température.

antiferromagnétique des  $\text{Ho}(2a)$  le long de l’axe  $c$ , les moments étant orientés dans le plan basal ( $a, b$ ).

Enfin les affinements de structures effectués en utilisant les configurations magnétiques déterminées ci-dessus mènent, à toutes températures, à un facteur d’accord  $R_{mag} < 5\%$ , un ordre de grandeur meilleur que toute autre combinaison de configurations magnétiques. Les moments ordonnés sur chaque site, déterminés à partir des affinements, sont synthétisés sur la fig. 4.22.

Ces résultats sont en accord avec la littérature et la résolution de la structure magnétique du site  $\text{Ho}(2a)$  est une première. J. Brown et al [Bro06] avaient proposé une structure à partir de données de diffraction de neutrons polarisés ; cette structure ne rend pas compte de l’apparition de la réflexion  $(0\ 0\ 1)$  et n’est donc pas compatible avec nos données expérimentales. Cette réflexion est très légèrement visible sur les données de Munoz et al [Mun01], mais l’angle  $2\theta_{min}$  est trop grand pour qu’elle puisse être clairement identifiée.

## 4.5 Récapitulatif

Les différentes structures magnétiques stabilisées dans les composés étudiés en fonction de la température au cours de cette thèse sont répertoriées dans le tableau 4.2.

Toute la diversité des comportements est observée et il n’est pas possible de faire

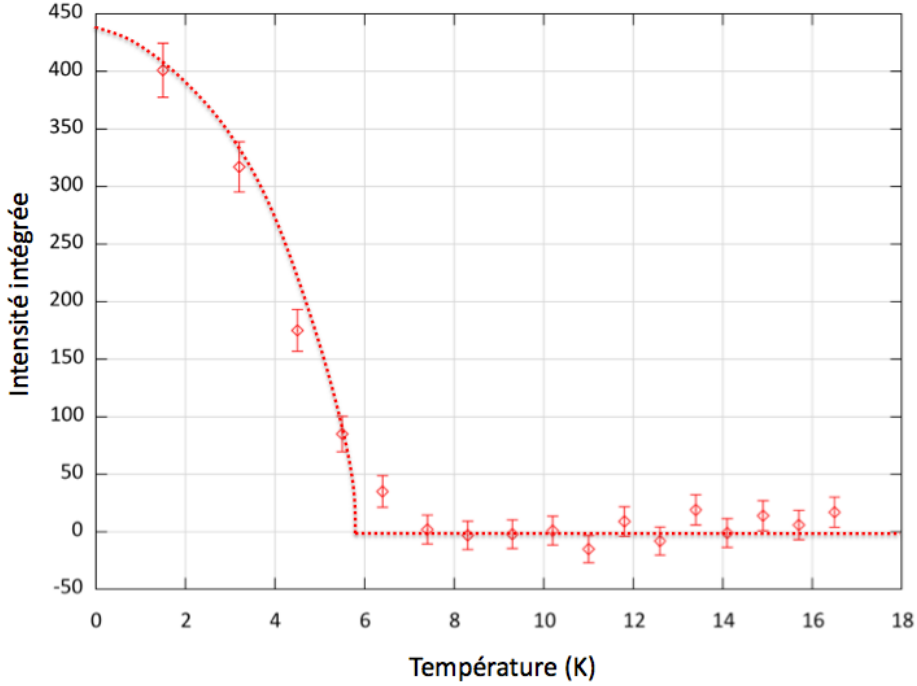


FIGURE 4.21 – Evolution de l'intensité intégrée de la réflexion (0 0 1) en fonction de la température. L'apparition d'intensité pour  $T \approx 7 K$  est due à la mise en ordre du site Ho(2a).

Composé	$T_N$	$T_{SR}$	Mn $T > T_{SR}$	Mn $T < T_{SR}$	R(4b)	R(2a)	$m_{Mn}$	$m_{4b}$	$m_{2a}$
HoMnO <sub>3</sub>	75K	38K	$\Gamma_{2,4}^{Mn}$	$\Gamma_{1,3}^{Mn}$	$\Gamma_1^R$	$\Lambda_4$	3.13	3.03	1.7
YbMnO <sub>3</sub>	86K	-	$\Gamma_{2,4}^{Mn}$	$\Gamma_{2,4}^{Mn}$	$\Gamma_4^R$	$\Lambda_3$	3.25	1.76	1.13
ScMnO <sub>3</sub>	137K	60K	$\Gamma_{2,4}^{Mn}$	$\Gamma_{1,3}^{Mn}$	-	-	3.13	-	-
YMnO <sub>3</sub>	72K	-	$\Gamma_{1,3}^{Mn}$	$\Gamma_{1,3}^{Mn}$	-	-	3.03	-	-

TABLE 4.2 – Structures magnétiques stabilisées dans les différents composés en fonction de la température et moments magnétiques ordonnés à  $T \approx 2 K$  sur les sites Mn, R(4b) et R(2a).

le lien entre les structures magnétiques stabilisées par les Mn et la présence ou non d'une terre rare magnétiquement ordonnée. La terre rare ne semble pas non plus avoir d'effet sur les processus de réorientation puisque ceux ci sont observés à la fois dans Ho et ScMnO<sub>3</sub>.

Le rayon de la terre rare à un effet sur la température de Néel (fig. 4.23), en augmentant le rayon ionique des ions de terre rare, les distances entre Mn proches voisins augmentent ce qui diminue la constante d'échange entre Mn. La conséquence directe est une diminution de la température d'ordre. Cependant, le rayon n'a pas d'effet sur le type de structure magnétique stabilisée par les Mn. Les composés Sc et HoMnO<sub>3</sub> s'ordonnent dans une structure de type  $\Gamma_{2,4}^{Mn}$  à  $T_N$  tout en étant aux deux extrêmes

#### 4.5. RÉCAPITULATIF

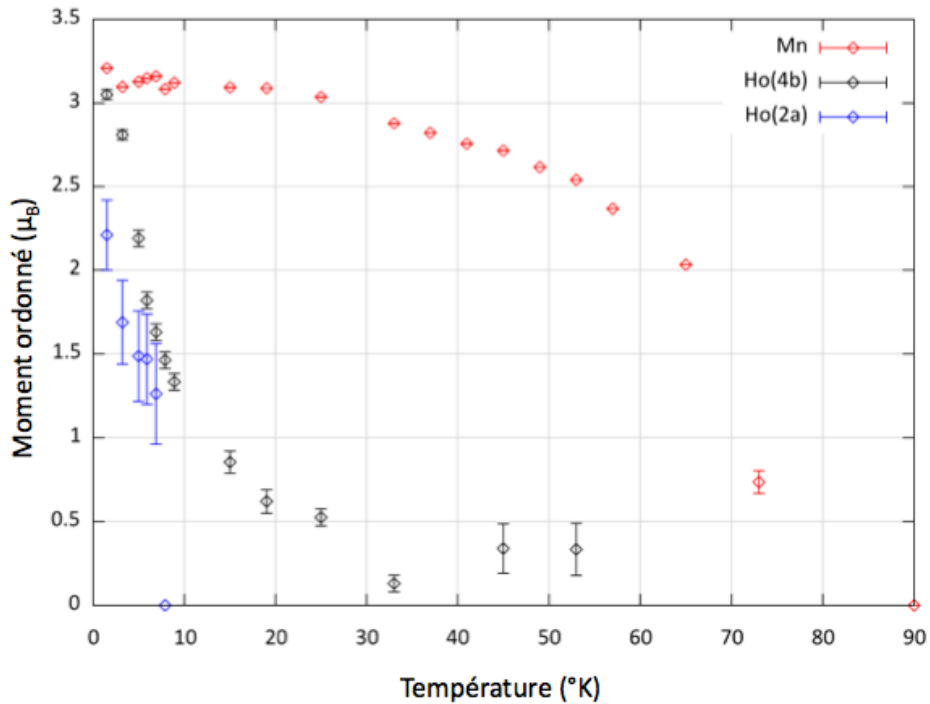


FIGURE 4.22 – Evolution des moments magnétiques ordonnés des différents ions du composé  $\text{HoMnO}_3$  en fonction de la température.

du point de vue du rayon de la terre rare. En revanche  $\text{Ho}$  et  $\text{YMnO}_3$  ne s'ordonnent pas dans la même configuration à la  $T_N$  alors que les rayons ioniques de  $\text{Y}$  et  $\text{Ho}$  sont identiques.

Ces conclusions sont en accord avec la littérature pour chacun des composés et la résolution de la structure magnétique de  $\text{YbMnO}_3$  ainsi que la résolution de la structure des ions  $\text{Ho}(2a)$  sont de nouveaux résultats publiés dans [Fab08][Fab09]

## 4.6 Interprétation

Si les données expérimentales permettent de conclure sur la structure magnétique des différents composés, la question de l'origine physique de ces structures magnétiques se pose. Nous présenterons dans la suite un calcul de champ moléculaire permettant de rendre compte de l'évolution des moments ordonnés sur les sites  $\text{Mn}(6c)$ ,  $\text{R}(4b)$  et  $\text{R}(2a)$  en fonction de la température. Les informations tirées de ce calcul permettent de déterminer l'origine du champ moléculaire dans lequel baignent les différents sites (interactions  $\text{R}/\text{Mn}$ ,  $\text{R}/\text{R}$ ,  $\text{Mn}/\text{Mn}$ ). Nous proposerons ensuite un jeu d'interactions permettant de générer ces différents champs moléculaires.

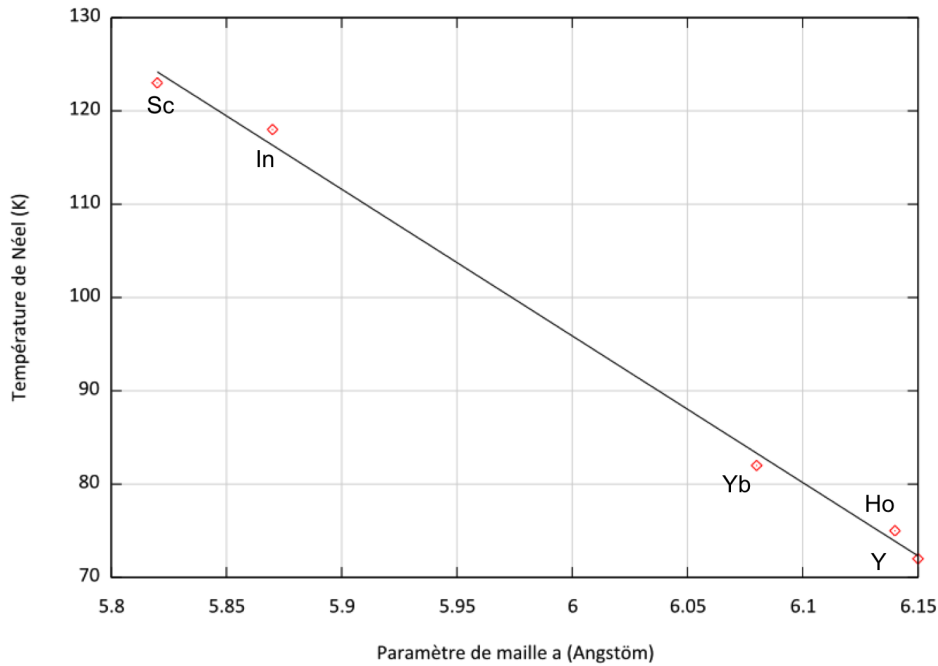


FIGURE 4.23 – Evolution de la température de Néel en fonction du paramètre de réseau  $a$ . Ce paramètre dépend linéairement du rayon ionique de la terre rare.

### 4.6.1 Champ moléculaire

La valeur du moment ordonné sur un site magnétique est liée au champ moléculaire dans lequel il baigne par une constante de couplage  $\lambda$  définie par :

$$h_{mol} = \lambda m$$

avec  $m$  le moment ordonné et  $h_{mol}$  le champ moléculaire associé. Il est possible de déterminer l'évolution du champ moléculaire et donc du moment ordonné en fonction de la température à partir de la valeur de la constante de couplage  $\lambda$  et du moment ordonné à saturation  $m_{sat} = gS$  en utilisant une fonction de Brillouin :

$$m(T) = gS B_S(x)$$

avec  $B_S(x)$  la fonction de Brillouin d'ordre  $S$  définie comme :

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S}x\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{x}{2S}\right)$$

et la variable  $x$  par :

$$x = \frac{g\mu_B S \lambda m(T)}{k_B T}$$



Il s'agit donc de résoudre numériquement un système auto-cohérent.

**Application au cas des Mn :** L'évolution du moment ordonné sur le site des Mn est identique dans tous les composés de la série. Seules la  $T_N$  et la valeur du moment à saturation varient sensiblement d'un composé à l'autre. Le moment à saturation est cependant réduit par rapport à sa valeur théorique  $g S \mu_B = 4 \mu_B$  et il est nécessaire de réécrire l'évolution du moment ordonné en fonction de la température comme :

$$m_{Mn}(T) = m_{sat} B_2 \left( \frac{g \mu_B S \lambda_{Mn} m_{Mn}(T)}{k_B T} \right)$$

où  $m_{sat}$  est la valeur du moment ordonné déterminée expérimentalement (tab. 4.2) afin de faire converger le calcul correctement. Il ne reste alors qu'une variable dans ce calcul, la constante  $\lambda_{Mn}$  de couplage du moment ordonné des Mn au champ moléculaire.

La fig. 4.24 présente le résultat du calcul pour les composés Ho, Yb et ScMnO<sub>3</sub>. Les valeurs des constantes de couplage sont repertoriées dans le tableau 4.3.

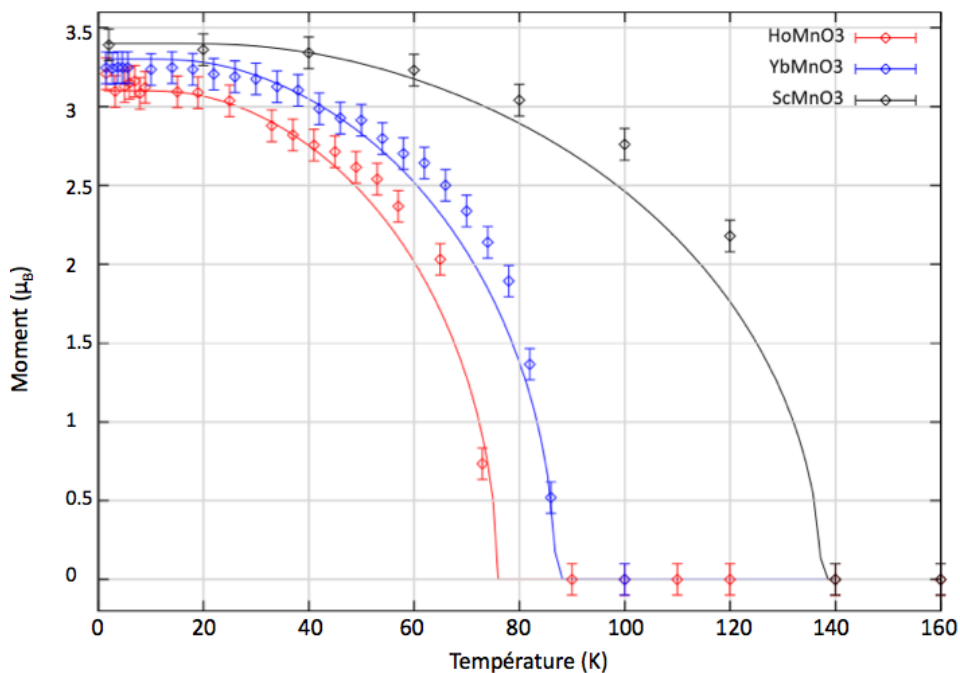


FIGURE 4.24 – Ajustement de champ moléculaire du moment ordonné des Mn en fonction de la température.

Ce calcul ne prend en compte que des interactions de type Mn/Mn et reproduit correctement l'évolution du moment ordonné des Mn dans les trois composés. Les composés Ho et Yb dans lesquels la terre rare s'ordonne ne présentent pas de modifications dans l'évolution du moment ordonné des Mn en fonction de la température et

	HoMnO <sub>3</sub>	YbMnO <sub>3</sub>	ScMnO <sub>3</sub>
$\lambda(T/\mu_B)$	19	20.5	31
$T_N(\text{K})$	75	86	137
$a(\text{Å})$	6.0671(1)	6.12787(4)	5.83183(4)

TABLE 4.3 – Valeurs des constante de couplage Mn/Mn et des températures de Néel en fonction du composé.

il est possible de conclure sur l'ordre des Mn en ne considérant que des interactions d'échange entre Mn premiers voisins.

L'évolution des constantes de couplage  $\lambda$  est cohérente avec l'évolution des températures de Néel et des paramètres de maille. On observe une augmentation du couplage et de la température de Néel avec la diminution du paramètre de réseau  $a$ , confirmant le rôle primordial des interactions Mn/Mn premiers voisins dans la mise en ordre magnétique du système.

**Cas des ions R(4b) :** le cas des ions R(4b) est sensiblement différent avec une évolution moins franche à haute température et très rapide à basse température. Nous présenterons tout d'abord le calcul dans le cas des ions Yb(4b), puis par extension le cas des ions Ho(4b).

Les ions Yb(4b) présentent comme tous les ions 4f des excitations de champ cristallin. Les énergies de transition d'un niveau de champ cristallin à l'autre peuvent être très variées et dépendent directement de l'environnement électronique de l'ion considéré. Dans le cas de YbMnO<sub>3</sub> le schéma de champ cristallin des Yb(4b) a été déterminé par M. Divis et al [Div08] et la première transition du niveau fondamental vers le premier état excité se fait avec une énergie de  $215 \text{ cm}^{-1} = 42 \text{ meV} \approx 450 \text{ K}$ . Cette transition ne se produit pas dans la gamme de température d'étude de notre échantillon et il est possible de considérer que le système se trouve bloqué dans son état fondamental qui est un doublet de Kramers. Le système se comporte comme un système de spin 1/2 dont le facteur de Landé est modifié dans la direction privilégiée du champ cristallin.

Il est alors possible d'utiliser la fonction de Brillouin d'ordre 1/2 avec un facteur  $g$  modifié de façon à ce que le facteur  $g'/2$  soit égal à la valeur du moment à saturation :

$$m_{Yb}(T) = \frac{g'}{2} B_{1/2} \left( \frac{g' \mu_B \lambda_{Yb} m_{Yb}(T)}{2k_B T} \right)$$

avec  $g'$  le facteur de Landé modifié pris égal à  $2 m_{sat} = 3.52$ . Cette fonction ne tient compte que des interactions entre Yb(4b) et ne rend pas compte de l'évolution du moment ordonné sur le site Yb(4b) observée expérimentalement (fig. 4.25 : droite). Le champ moléculaire dominant dans la mise en ordre des ions Yb(4b) n'est pas issu d'interactions entre Yb(4b).

La seconde possibilité consiste à prendre le champ moléculaire généré par les Mn comme origine de l'ordre sur le site Yb(4b) :

$$m_{Yb}(T) = \frac{g'}{2} B_{1/2} \left( \frac{g' \mu_B \lambda_{Yb} m_{Mn}(T)}{2k_B T} \right)$$

cette fonction rend parfaitement compte de l'évolution du moment ordonné à toute température pour une constante de couplage des Yb(4b) au champ moléculaire  $\lambda_{Yb} = 3.1(1) T/\mu_B$ . Ce type d'interaction implique une mise en ordre des Yb(4b) à la  $T_N$ , parfaitement compatible avec les mesures expérimentales neutrons et Mössbauer (fig. 4.25 : gauche).

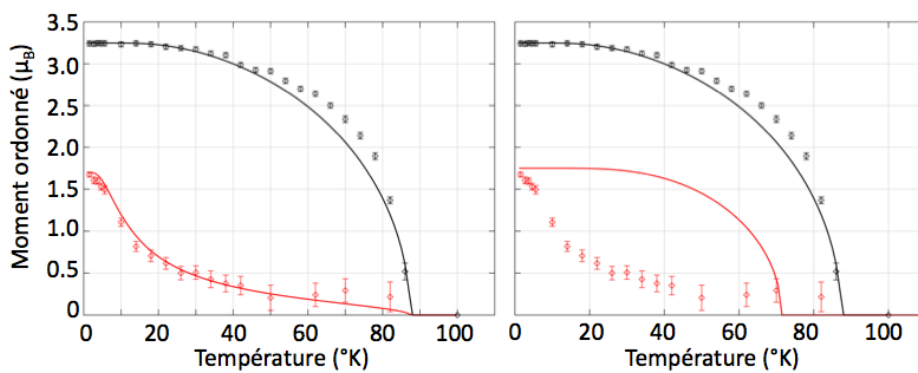


FIGURE 4.25 – YbMnO<sub>3</sub> : ajustement du moment ordonné des ions Yb(4b) (rouge) et Mn (noir) par une fonction de Brillouin d'ordre 1/2. Gauche : prise en compte des interactions Yb/Mn uniquement. Droite : prise en compte des interactions Yb/Yb uniquement.

Les ions Yb(4b) s'ordonnent dans le champ moléculaire des Mn. La même analyse peut être faite dans le cas HoMnO<sub>3</sub> en utilisant une fonction de Brillouin d'ordre 7/2. Elle mène aux mêmes conclusions pour une valeur de la constante de couplage au champ moléculaire  $\lambda_{Ho} = 2.7(1) T/\mu_B$  (fig. 4.26). Le rapport  $\lambda_{Ho}/\lambda_{Yb} = 0.87$  est proche de celui obtenu pour les ions Mn et il est possible de l'attribuer à la variation des paramètres de réseau.

Cette analyse montre que les ions R(4b) s'ordonnent dans le champ moléculaire des ions Mn. Cette conclusion a de nombreuses conséquences qui seront discutées dans la suite.

**Cas des ions R(2a) :** la température de mise en ordre des ions R(2a) est plus basse que celle des ions R(4b). Pour des températures supérieures à  $T = 7 K$  il n'est plus possible de mettre en évidence un moment ordonné sur ce site dans les composés Ho ou YbMnO<sub>3</sub>. Les mesures Mössbauer dans YbMnO<sub>3</sub> montrent également que le champ moléculaire sur le site Yb(2a) est nul pour des températures supérieures à  $T = 3.5 K$ .

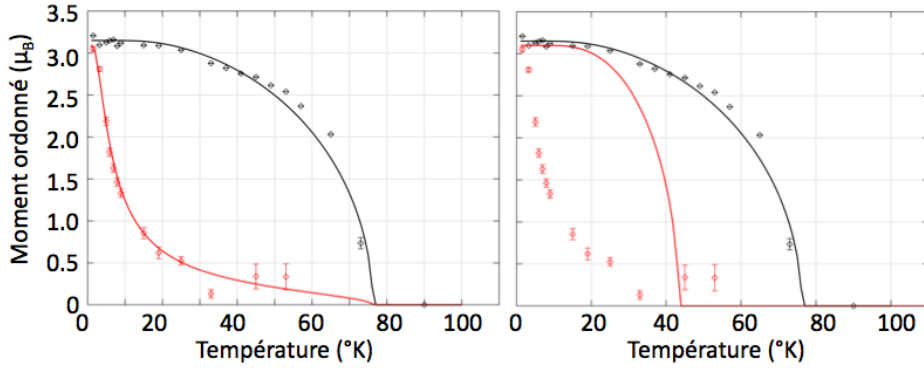


FIGURE 4.26 –  $\text{HoMnO}_3$  : ajustement du moment ordonné des ions  $\text{Ho}(4b)$  (rouge) et  $\text{Mn}$  (noir) par une fonction de Brillouin. Gauche : prise en compte des interactions  $\text{Ho}/\text{Mn}$  uniquement. Droite : prise en compte des interactions  $\text{Ho}/\text{Ho}$  uniquement.

Ces évidences expérimentales excluent le magnétisme des  $\text{Mn}$  comme origine de la mise en ordre des ions  $\text{R}(2a)$ . La fig. 4.27 présente l'évolution du moment ordonné sur les sites  $\text{Yb}(2a)$  et  $\text{Ho}(2a)$  en fonction de la température. Les données expérimentales sont parfaitement reproduites par le calcul en ne tenant compte que des interactions entre ions  $\text{R}(2a)$  avec  $\lambda_{\text{Ho}} = 4.0(1) T/\mu_B$  et  $\lambda_{\text{Yb}} = 4.5(1) T/\mu_B$ . Le rapport entre  $\lambda_{\text{Ho}}/\lambda_{\text{Yb}} = 0.89$  est identique à celui obtenu pour les ions  $\text{R}(4b)$ .

$$m_R(T) = m_{\text{sat}} B_n \left( \frac{g' \mu_B \lambda_R m_R(T)}{2k_B T} \right)$$

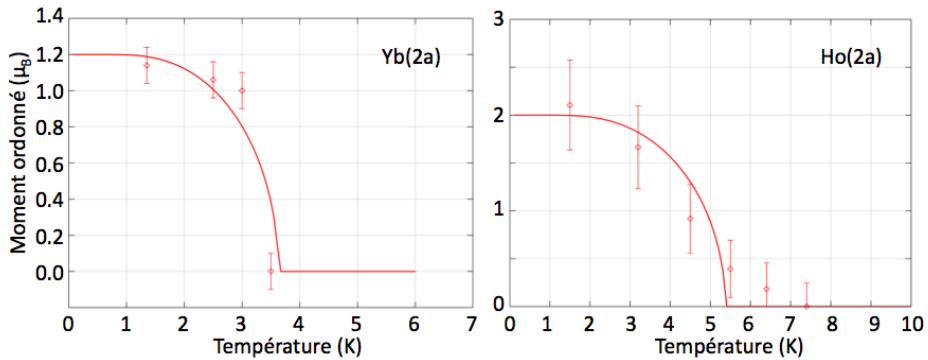


FIGURE 4.27 – Evolution du moment ordonné des ions  $\text{R}(2a)$  en fonction de la température et ajustement par une fonction de Brillouin dans  $\text{YbMnO}_3$  (gauche) et  $\text{HoMnO}_3$  (droite).

Les ions  $\text{R}(2a)$  s'ordonnent dans leur propre champ moléculaire par interactions entre  $\text{R}(2a)$  proches voisins. Ce mécanisme est similaire à celui à l'origine de l'ordre sur le site des  $\text{Mn}$ .

### 4.6.2 Origine du champ moléculaire

Le champ moléculaire à l'origine de la mise en ordre des Mn est majoritairement dû à l'interaction de superéchange entre Mn proches voisins. Un mécanisme identique est à l'origine de la mise en ordre des ions R(2a). Dans le cas des ions R(4b), le champ moléculaire est induit par une interaction entre Mn et R(4b). Cependant l'interaction d'échange :

$$\mathcal{H}_{ech} = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i \sigma_j$$

avec  $S_i$  le spin du Mn sur le site  $i$  et  $\sigma_j$  le spin de l'ions R(4b) sur le site  $j$  premier voisin du site  $i$  ne permet pas d'expliquer le couplage entre ions R(4b) et Mn. En effet, la structure à 120° des Mn impose que pour chaque site de terre rare la somme des produits  $S_i \sigma_j$  est nulle :

$$\sum_i J_{ij} S_i \sigma_j = 0$$

De plus les spins  $S_i$  et  $\sigma_j$  sont orthogonaux pour tout  $i$  et  $j$  et le produit  $S_i \sigma_j = 0$ . L'interaction d'échange ne peut donc pas être à l'origine du champ moléculaire sur le site R(4b).

Considérons une interaction d'échange plus complexe faisant intervenir les termes non-diagonaux de la matrice d'échange  $J_{ij}$  :

$$\mathcal{H}_{ech} = \sum_{\langle i,j \rangle} S_i \begin{pmatrix} a_{ij} & b_{ij} & c_{ij} \\ d_{ij} & e_{ij} & f_{ij} \\ g_{ij} & h_{ij} & i_{ij} \end{pmatrix} \sigma_j$$

Nous avons déterminé dans les parties précédentes que les Mn s'ordonnaient dans le plan (a,b) et les ions R(4b) le long de l'axe  $c$ . Cette orientation particulière des moments ordonnés permet d'ignorer certains des coefficient de la matrice  $J_{ij}$  de sorte que les termes importants de la matrice d'échange anisotrope sont les termes  $c_{ij}$  et  $f_{ij}$  car :

$$\mathcal{H}_{ech} = \sum_{\langle i,j \rangle} S_i \begin{pmatrix} c_{ij} \sigma_j^z \\ f_{ij} \sigma_j^z \\ i_{ij} \sigma_j^z \end{pmatrix}$$

Il reste à ajouter une contrainte sur ces coefficients du fait des symétries du système. Ces coefficients doivent dépendre du site considéré de manière à ce que la somme sur les Mn premiers voisins d'un site de terre rare ne soit pas nulle. Enfin une contrainte globale s'applique à ce terme de l'Hamiltonien, il doit reproduire les observations expérimentales.

L'exemple le plus simple qu'il convient de tester est celui de l'interaction dipolaire magnétique. Cette interaction s'écrit simplement :

$$\mathcal{H}_{dip} = - \sum_{ij} B_{ij} \sigma_j$$

avec  $B_{ij}$  le champ magnétique généré sur le site  $j$  par le moment associé au spin  $S_i$  dans l'approximation du dipôle magnétique :

$$B_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^3} \left( \frac{r_{ij}(S_i r_{ij})}{r_{ij}^2} - S_i \right)$$

où  $r_{ij}$  est le vecteur reliant un Mn sur le site  $i$  à un ion de terre rare sur le site  $j$ . Cette interaction peut se réécrire sous la forme de l'interaction d'échange anisotrope :

$$\mathcal{H}_{dip} = - \sum_{ij} S_j J_{ij}^{dip} \sigma_i$$

avec :

$$J_{ij}^{dip} \propto \begin{pmatrix} r_{ij}^x r_{ij}^x & r_{ij}^x r_{ij}^y & r_{ij}^x r_{ij}^z \\ r_{ij}^y r_{ij}^x & r_{ij}^y r_{ij}^y & r_{ij}^y r_{ij}^z \\ r_{ij}^z r_{ij}^x & r_{ij}^z r_{ij}^y & r_{ij}^z r_{ij}^z \end{pmatrix} \frac{1}{r^5}$$

où  $c_{ij} = r_{ij}^x r_{ij}^z$  et  $f_{ij} = r_{ij}^y r_{ij}^z$ . Ces deux coefficients sont non-nuls et dépendant du site. La minimisation de l'énergie d'interaction se fait en calculant pour chaque site  $j$  de terre rare le champ magnétique généré par les 6 Mn premiers voisins pour chaque configuration  $\Gamma$ . Pour la configuration  $\Gamma_1^{Mn}$  des Mn l'énergie d'interaction dipolaire  $E_j$  pour chaque site  $j$  de terre rare s'écrit :

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{3\sqrt{3}}{4} \sigma_1^z \\ E_2 &= -\frac{3\sqrt{3}}{4} \sigma_2^z \\ E_3 &= -\frac{3\sqrt{3}}{4} \sigma_3^z \\ E_4 &= \frac{3\sqrt{3}}{4} \sigma_4^z \end{aligned} \tag{4.1}$$

La minimisation de l'énergie d'interaction impose une orientation des spins de Ho(4b) antiferromagnétique au sein d'un plan (site  $j = 1$  et  $j = 2$  ou  $j = 3$  et  $j = 4$ ) et antiferromagnétique entre deux Ho(4b) de plans adjacents ( $j = 1$  et  $j = 3$  ou  $j = 2$  et  $j = 4$ ). Cette structure correspond à la configuration  $\Gamma_1^R$  des ions R(4b). Le même calcul étendu à toutes les configurations  $\Gamma$  des Mn permet d'y associer une configuration  $\theta$  particulière (tableau 4.4).

IR $\Gamma$	Orientation R(4b)		IR $\theta$
	Intraplan	Interplan	
$\Gamma_1^{Mn}$	AF	AF	$\Gamma_1^R$
$\Gamma_2^{Mn}$	F	F	$\Gamma_2^R$
$\Gamma_3^{Mn}$	F	AF	$\Gamma_3^R$
$\Gamma_4^{Mn}$	AF	F	$\Gamma_4^R$

TABLE 4.4 – Couple de configurations R/Mn par interaction de type pseudo dipolaire.

Les résultats de ce calcul sont en parfait accord avec les observations expérimentales et avec les configurations permises par les symétries dans le cas d'ions Ho(4b) et Mn couplés [Nan08a]. Dans le cas YbMnO<sub>3</sub> nous avons conclu à un ordre des Mn de type  $\Gamma_2^{Mn}$  ou  $\Gamma_4^{Mn}$  et un ordre des R(4b) de type  $\Gamma_4^R$ . Le calcul montre que la solution  $\Gamma_4^R$  est stabilisée par la configuration  $\Gamma_4^{Mn}$  des Mn. La même constatation peut être faite pour le cas HoMnO<sub>3</sub> dans lequel les Mn sont dans une configuration  $\Gamma_1^{Mn}$  ou  $\Gamma_3^{Mn}$  à basse température, et les Ho(4b) dans une configuration  $\Gamma_1^R$ . Le calcul montre que la configuration  $\Gamma_1^R$  des R(4b) est stabilisée par la configuration  $\Gamma_1^{Mn}$  des Mn.

Si le calcul reproduit fidèlement les résultats expérimentaux, le champ moléculaire créé sur le site R(4b) par l'interaction dipolaire magnétique est de 1 à 2 ordres de grandeur trop faible pour expliquer la mise en ordre des R(4b) observée expérimentalement. D'autres interactions sont à prendre en compte et le même raisonnement peut être effectué dans le cas de l'interaction de Dzyaloshiinski-Moriya (DM). Cette interaction est plus complexe que la précédente mais joue un rôle prépondérant dans les systèmes RMnO<sub>3</sub> orthorhombiques. Cette interaction s'écrit :

$$\mathcal{H}_{DM} = \sum_{\langle i,j \rangle} \epsilon D_{ij} (S_i \times S_j)$$

avec  $\epsilon$  la constante de couplage spin-orbite et  $D_{ij}$  le vecteur de DM défini comme étant perpendiculaire au plan local de symétrie selon les règles de Moriya [Mor60].  $\epsilon$  est une constante n'ayant pas d'action sur les symétries de l'Hamiltonien et peut donc être ignorée dans le traitement que nous proposons. Seule l'expression de  $D_{ij}$  est primordiale :

$$D_{ij} = R_O \times (R_i - R_j) - R_j \times R_i$$

avec  $R_O$  la position de l'atome d'oxygène  $O_3$  ou  $O_4$  impliqué dans la liaison entre les Mn premiers voisins aux positions  $R_i$  et  $R_j$ . L'Hamiltonien de DM peut se réécrire sous la forme d'une interaction d'échange anisotrope :

$$\mathcal{H}_{DM} = - \sum_{ij} S_j J_{ij}^{DM} \sigma_i$$

avec :

---

#### 4.6. INTERPRÉTATION

$$J_{ij}^{DM} = \begin{pmatrix} 0 & -D_{ij}^z & D_{ij}^y \\ D_{ij}^z & 0 & -D_{ij}^x \\ -D_{ij}^y & D_{ij}^x & 0 \end{pmatrix}$$

Les termes importants pour l'interaction sont  $c_{ij} = D_{ij}^y$  et  $f_{ij} = -D_{ij}^x$ . Ces termes de la matrice d'échange anisotrope sont comme précédemment non-nuls et dépendant du couple  $i, j$  considéré. L'énergie d'interaction pour un site de terre rare donné s'écrit :

$$E_j = \sum_i S_i^x D_{ij}^y \sigma_j^z - S_i^y D_{ij}^x \sigma_j^z$$

et le calcul pour chacune des positions R(4b) permet de faire le lien entre configuration  $\Gamma$  des Mn et configuration  $\theta$  des R(4b) (tableau 4.5).

IR $\Gamma$	Orientation R(4b)		IR $\theta$
	Intraplan	Interplan	
$\Gamma_1^{Mn}$	AF	AF	$\Gamma_1^R$
$\Gamma_2^{Mn}$	F	F	$\Gamma_2^R$
$\Gamma_3^{Mn}$	F	AF	$\Gamma_3^R$
$\Gamma_4^{Mn}$	AF	F	$\Gamma_4^R$

TABLE 4.5 – Couple de configurations R/Mn par interaction de type Dzyaloshiinski-Moriya.

Les résultats sont identiques à ceux obtenus dans le cas de l'interaction dipolaire magnétique et sont en parfait accord avec les observations expérimentales. Il n'est pas possible de déterminer la valeur numérique du champ moléculaire généré par cette interaction, la constante de couplage spin/orbite  $\epsilon$  étant inconnue.

Il est intéressant de noter que le lien  $\Gamma/\theta$  est bijectif et qu'une configuration  $\Gamma$  correspond à une et une seule configuration  $\theta$ . Cette particularité permet de lever l'homométrie des configurations  $\Gamma$  en utilisant la configuration  $\theta$  des ions R(4b). Cette méthode permet de conclure à une configuration  $\Gamma_1^{Mn}$  des Mn pour le composé HoMnO<sub>3</sub> et  $\Gamma_4^{Mn}$  pour le composé YbMnO<sub>3</sub>.

### 4.6.3 Effet du champ magnétique

Pour compléter l'analyse des configurations magnétiques stabilisées par les RMnO<sub>3</sub> hexagonaux, nous avons effectué une série d'affinements sur un échantillon de HoMnO<sub>3</sub> monocristallin pour différentes valeurs de champ magnétique. Ces mesures ont été réalisées sur le diffractomètre bras-levant 6T2 du LLB couplé à une bobine supraconductrice 7T à champ vertical. L'échantillon a été orienté de façon à faire coïncider le plan (a,b) avec le plan de diffusion, et l'intensité intégrée d'une série de réflexions de Bragg a été suivie à  $T = 2 K$  en fonction du champ. Enfin, les intensités diffusées



des réflexions équivalentes ont été moyennées. Le résultat des affinements Fullprof est reporté figure 4.28. Les facteurs d'accord entre intensité observée et intensité calculée sont bons et compris entre 4 et 6 %.

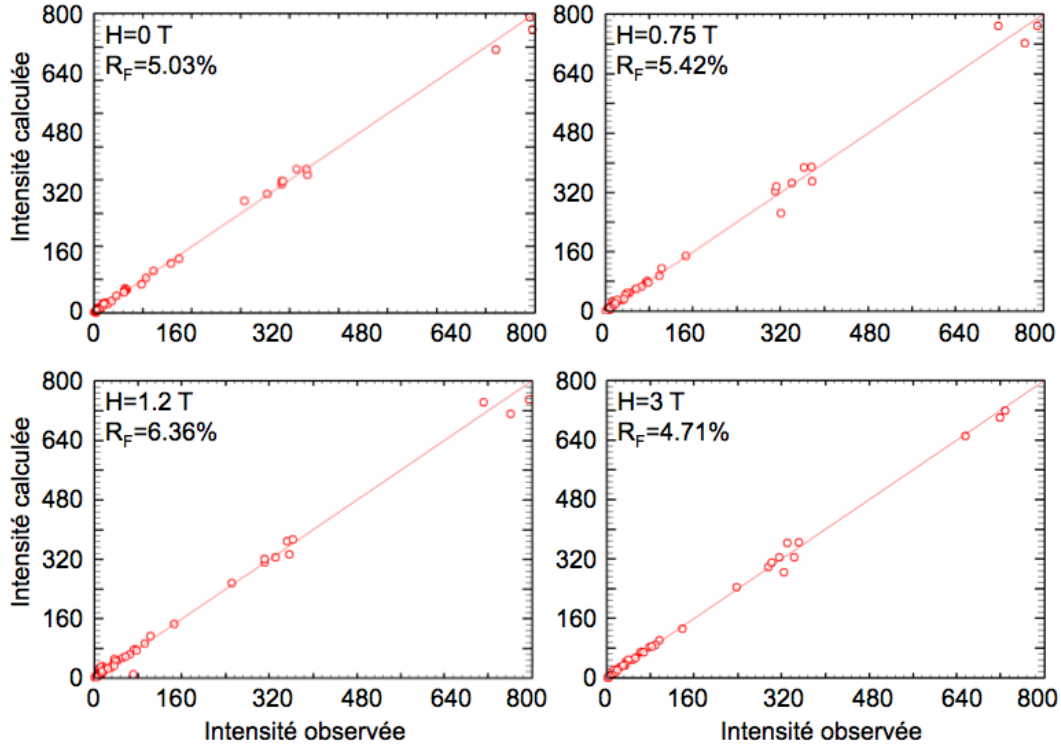


FIGURE 4.28 – Résultat des affinements Fullprof sur monocristal de HoMnO<sub>3</sub>.

Les structures déterminées à partir de ces données sont les suivantes :

- **0 T** : les données sont compatibles avec la structure déterminée à partir des diffractogramme de poudre. Les Mn stabilisent une structure  $\Gamma_1^{Mn}$ , les Ho(4b) une structure  $\Gamma_1^R$  et les Ho(2a) une structure  $\Lambda_4$ .
- **0.75 T** : l'application d'un léger champ le long de l'axe  $c$  a pour effet de *canter* les moments du site Ho(2a) hors du plan basal (a,b). L'angle obtenu par affinement Fullprof est de  $69(10)^\circ$  par rapport au plan basal. Le reste de la structure n'est pas modifié par ce champ faible.
- **1.2 T** : en augmentant le champ, les moments du site Ho(2a) sont alignés le long de l'axe  $c$  dans une configuration ferromagnétique  $\Lambda_1$ . Dans le même temps, les moments des Mn sont très légèrement cantés hors du plan basal d'un angle de  $2^\circ$ .
- **3 T** : d'importantes modifications de la structure magnétique se produisent. Les Ho(4b) passent d'une configuration  $\Gamma_1^R$  à une configuration  $\Gamma_2^R$  correspondant à un alignement ferromagnétique des Ho(4b) le long de l'axe  $c$ . Les Mn se réorientent pour passer d'une configuration  $\Gamma_1^{Mn}$  à une configuration de type  $\Gamma_{2,4}^{Mn}$ .
- **>6 T** : la structure magnétique est figée, et seul l'angle de canting des Mn augmente progressivement avec le champ.

#### 4.6. INTERPRÉTATION

Les réorientations successives des ions Ho(2a) et Ho(4b) sont directement induites par le champ magnétique et caractéristiques de l'évolution de structures antiferromagnétiques sous champ. Les ions Ho(2a) qui sont dans le plan perpendiculaire à la direction du champ se réorientent progressivement pour s'aligner le long du champ. Le champ moléculaire sur le site Ho(2a) est faible, et ce site est le premier à transiter dans une configuration ferromagnétique. A l'inverse, le site Ho(4b), pour lequel les moments sont alignés avec le champ magnétique, subissent une transition de type spin-flip passant soudainement d'une configuration antiferromagnétique à une configuration ferromagnétique.

Le cas du Mn est plus complexe, et fait intervenir l'interaction entre terre rare et Mn introduite précédemment. En effet, le champ moléculaire sur le site des Mn est très fort ( $H_{mol} = \lambda_{Mn} m_{Mn} \approx 60 T$ ), et un champ magnétique de  $2 T$  n'est pas suffisant pour induire une réorientation de la structure. Les Mn voient donc apparaître une petite composante hors-plan évoluant linéairement avec le champ magnétique. Lors de la réorientation des moments du site Ho(4b), l'interaction RMn est frustrée et la structure  $\Gamma_1^{Mn}$  est défavorable énergétiquement. C'est cette interaction qui est à l'origine de la réorientation observée. Dans le cadre de cette interprétation, les Mn se réorientent dans une structure  $\Gamma_2^{Mn}$  afin de minimiser l'énergie d'interaction avec les Ho(4b). Cette réorientation d'une structure  $\Gamma_1^{Mn}, \theta_1$  à une structure  $\Gamma_2^{Mn}, \theta_2$  est en accord avec le tableau 4.5 et les données expérimentales.

Cette évolution de la structure magnétique est à mettre en parallèle avec les mesures d'aimantation effectuées par Sugie et al [Sug02] sur ce composé (fig. 4.29). La courbe d'aimantation obtenue à  $T = 22 K$  correspond à une configuration  $\Gamma_1^{Mn}$  des Mn et aux deux sites Ho(2a) et Ho(4b) paramagnétiques (le moment ordonné sur le site Ho(4b) étant très faible). On voit apparaître à plus basse température un léger saut dans l'aimantation pour des champs de l'ordre de  $2 T$  compatible avec la transition spin-flip du site Ho(4b) d'une configuration  $\Gamma_1^R$  vers une configuration  $\Gamma_2^R$ . Cette transition est de plus en plus marquée quand la température décroît ce qui est compatible avec l'augmentation du moment ordonné sur le site Ho(4b). L'abaissement de la température coïncide aussi avec une augmentation de la pente de la courbe d'aimantation à de faibles valeurs de champ. Cette évolution est très forte entre  $10 K$  et  $2.2 K$ , en accord avec la mise en ordre des Ho(2a) dans une configuration  $\Lambda_4$ .

Nous avons reporté sur cette courbe l'aimantation obtenue à partir de nos affinements Fullprof à basse température. L'évolution de la structure magnétique déterminée à partir des données de diffraction de neutrons est en parfait accord avec les données d'aimantation. Cependant, cette interprétation n'est pas compatible avec les résultats publiés par Vajk et al.[Vaj05] qui ont suivi l'intensité de deux réflexions de Bragg caractéristiques (1 0 0) et (2 1 0) en fonction du champ et de la température.

Nos résultats ne permettent pas d'expliquer l'évolution de l'intensité de ces deux réflexions pour des valeurs de champ comprises entre  $0.6$  et  $1.6 T$ . Il ne nous a pas été possible de déterminer précisément la structure magnétique associée aux phases a, b et c de la figure 4.30.

Notre analyse est donc un début de résolution de la structure magnétique sous champ, les interactions entre terre rare et Mn permettant de rendre compte de la

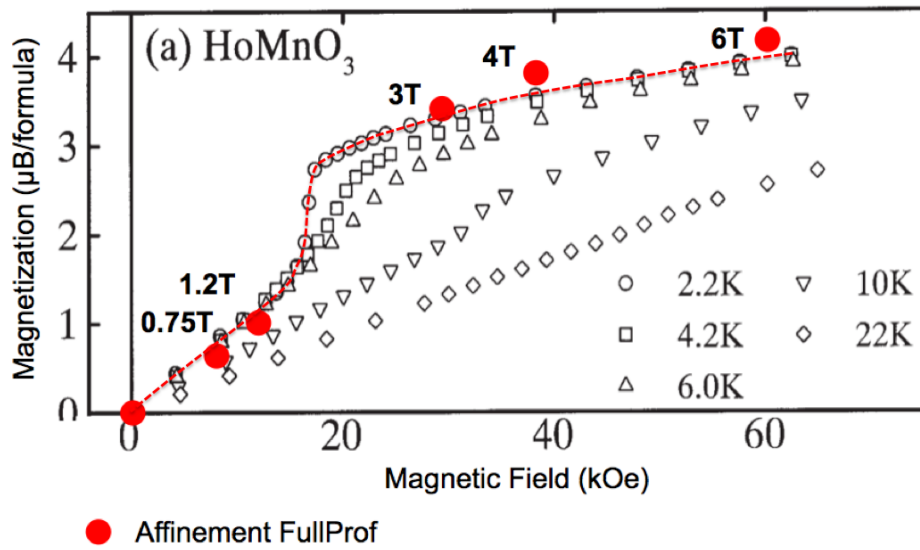


FIGURE 4.29 – Courbes d’aimantation du composé  $\text{HoMnO}_3$  pour différentes températures. Les données en noir et blanc sont tirées de [Sug02], les points rouges correspondent à la valeur de l’aimantation déduite pour différentes valeurs de champ de nos affinements Fullprof à  $T = 2\text{ K}$ . La courbe rouge est un guide pour l’oeil.

transition de réorientation des Mn lors de la transition spin-flip des ions  $\text{Ho}(4b)$ . Si pour de fortes valeurs de champ la structure des ions  $\text{Ho}(2a)$  est résolue, il reste un effort expérimental à fournir afin de résoudre correctement cette structure pour des valeurs de champ intermédiaires.

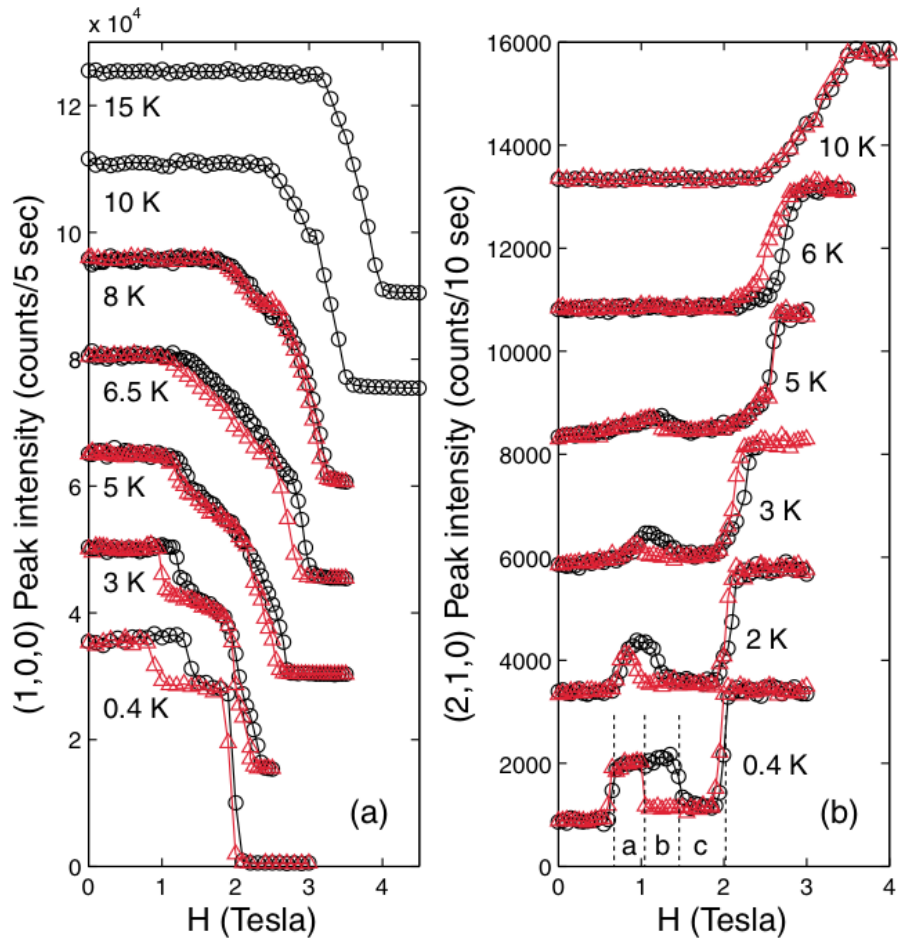


FIGURE 4.30 – Evolution de l'intensité intégrée des réflexions de Bragg  $(1\ 0\ 0)$  et  $(2\ 1\ 0)$  sur monocristal en fonction de la température et du champ appliqué [Vaj05]. La courbe rouge a été obtenue en augmentant le champ magnétique, la courbe noire en diminuant le champ magnétique appliqué.

# Chapitre 5

## Transition iso-structurale

### Sommaire

---

5.1	Présentation des résultats expérimentaux . . . . .	106
5.2	Interprétation des résultats . . . . .	108

---

La connaissance des structures cristallographique et magnétique est un pré-requis nécessaire à l'étude des systèmes multiferroïques. Lee et al ont montré que ces deux structures étaient intimement liées en mettant en évidence à la  $T_N$  dans les composés Y et  $\text{LuMnO}_3$  une transition dite *iso-structurale* [Lee05][Lee08]. Cette transition se traduit par une modification du motif dans la maille élémentaire sans changement de groupe d'espace (fig. 5.1).

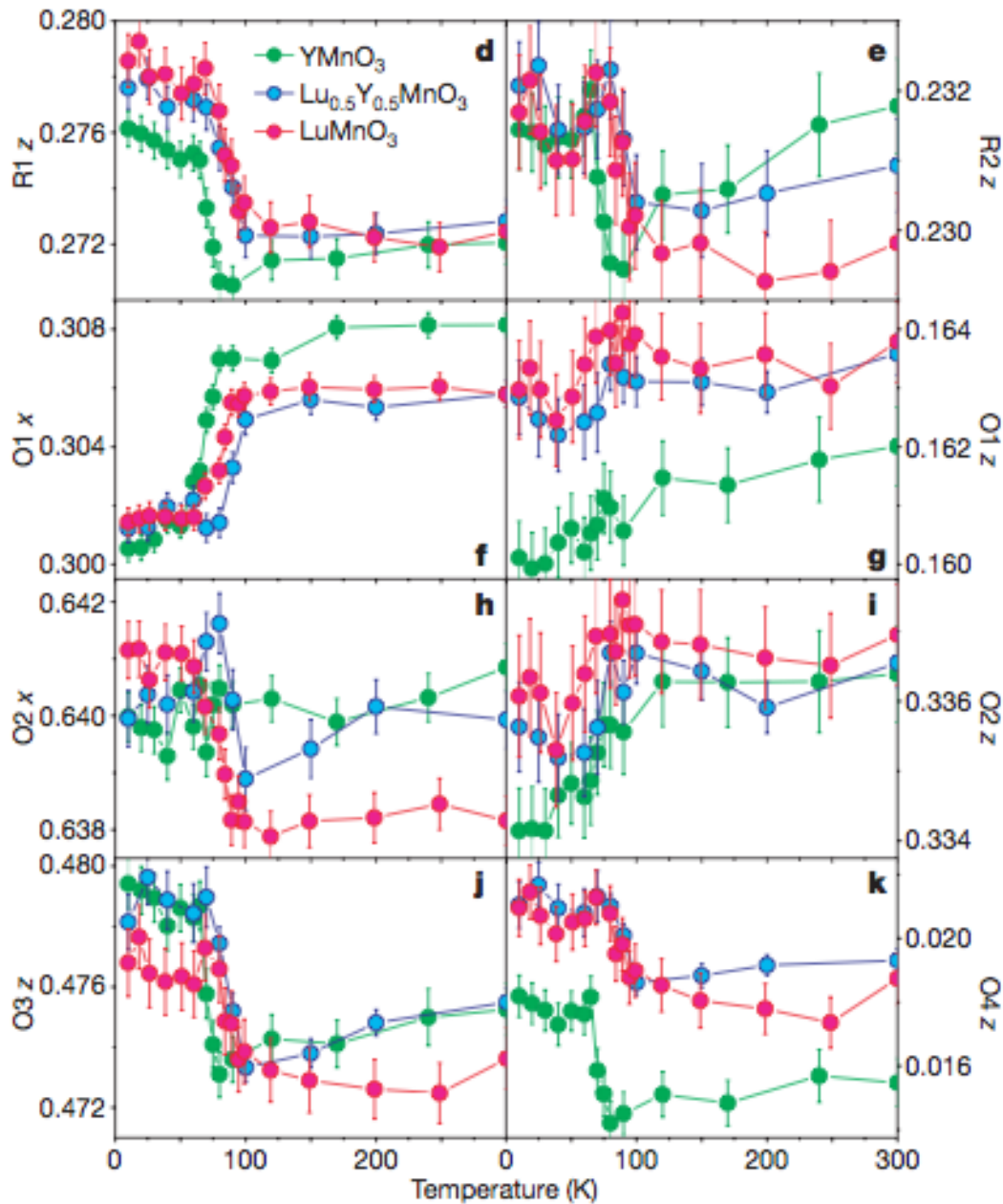


FIGURE 5.1 – Evolution des positions atomiques en fonction de la température dans les composés Y et  $\text{LuMnO}_3$  [Lee08].

La majorité des atomes se déplacent à la  $T_N$  distordant le motif. Ces déplacements sont conséquents (plusieurs ordres de grandeurs supérieurs à ceux usuellement observés dans les solides) et sont comparables aux observations faites dans les meilleurs ferroélectriques [Coh92]. Nous avons généralisé cette constatation à l'ensemble de la série des  $\text{RMnO}_3$  hexagonaux en mettant en évidence cette même transition dans les composés Sc, Ho et  $\text{YbMnO}_3$ . Le caractère universel, indépendant de la terre rare, de cette transition nous a permis d'en imputer l'origine à la mise en ordre magnétique des Mn. Nous présenterons dans la suite de ce chapitre les résultats expérimentaux menant à cette conclusion, avant de proposer une interprétation de certaines propriétés magnétiques à la lumière de cette transition.

## 5.1 Présentation des résultats expérimentaux

Les résultats ne seront présentés en détails que dans le cas particulier du composé  $\text{HoMnO}_3$ . La même étude exhaustive en température a été effectuée pour les composés Yb et  $\text{ScMnO}_3$ . De telles mesures sont fortement consommatrices de temps expérimental, c'est pourquoi les résultats présentés ici ont une moins bonne précision statistique que ceux présentés en introduction. Toutefois les caractères importants sont également mis en évidence et la qualité des affinements effectués est excellente avec des facteurs d'accords  $R_{\text{Bragg}} < 4\%$ . La figure 5.2 présente l'évolution en fonction de la température des positions atomiques pour le composé  $\text{HoMnO}_3$ .

La précision expérimentale obtenue sur les déplacements atomiques permet de mettre en évidence les déplacements des ions  $\text{Ho}(2a)$ , Mn,  $\text{O}_3$  et  $\text{O}_4$  en fonction de la température. Les déplacements du reste du motif sont moins évidents voir inexistants. Cette constatation est valable pour l'ensemble des composés que nous avons étudiés. De tous les déplacements, le plus important est celui du Mn.

La dépendance en température de ces déplacements est similaire à celle du moment ordonné du Mn. Ils s'initient à la température de Néel et ne subissent pas d'anomalies sur toute la gamme en température. La mise en ordre des ions de terre rare ne perturbe pas ce comportement dans les limites de la résolution instrumentale. Les moments des Mn suivant une loi de Brillouin sans anomalies, il est possible d'interpréter cette transition iso-structurale comme le déplacement des ions  $\text{Mn}^{3+}$  sous l'effet de leur mise en ordre magnétique.

Le tableau 5.1 répertorie les positions atomiques dans les composés Ho, Sc et  $\text{YbMnO}_3$  à  $T_N$  et à basse température ( $T = 1.5 - 3 \text{ K}$ ) :

Les déplacements des Mn sont de l'ordre de  $0.1 \text{ \AA}$  ce qui est au moins un ordre de grandeur supérieur à tous les autres déplacements observés dans ces composés. Nous avons essayé de corréliser les déplacements des Mn avec ceux du reste du motif pour tenter de déterminer un schéma directeur. La figure 5.3 présente une vue simplifiée des déplacements atomiques dans les différents composés. Nous n'avons pas été en mesure, à partir de ces données, de corréliser les déplacements atomiques entre eux. Aucune systématique ne peut être mise en évidence.

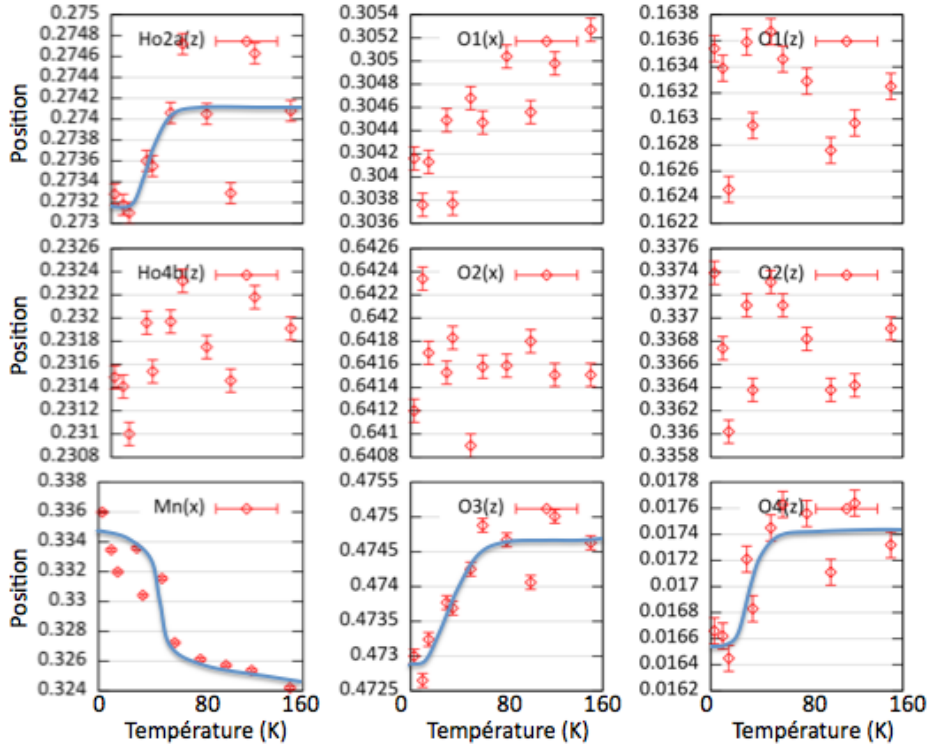


FIGURE 5.2 – Evolution des positions atomiques en fonction de la température dans le composé  $\text{HoMnO}_3$ .

Atome	Coord.	$\text{YbMnO}_3$		$\text{HoMnO}_3$		$\text{ScMnO}_3$	
		$T_N$	2 K	$T_N$	3 K	$T_N$	1.5 K
R(2a)	$z$	0.286(1)	0.283(1)	0.2742(2)	0.2732(2)	0.276(1)	0.277(1)
R(4b)	$z$	0.242(1)	0.240(1)	0.231(1)	0.231(1)	0.232(1)	0.232(1)
Mn	$x$	0.326(1)	0.331(1)	0.326(1)	0.336(1)	0.335(1)	0.330(1)
O <sub>1</sub>	$x$	0.306(1)	0.307(1)	0.305(2)	0.304(1)	0.302(1)	0.302(1)
	$z$	0.171(1)	0.168(1)	0.163(1)	0.164(1)	0.167(1)	0.169(1)
O <sub>2</sub>	$x$	0.636(1)	0.635(1)	0.642(1)	0.641(1)	0.635(1)	0.635(1)
	$z$	0.344(1)	0.342(1)	0.336(1)	0.337(1)	0.334(1)	0.334(1)
O <sub>3</sub>	$z$	0.487(1)	0.484(1)	0.474(1)	0.473(1)	0.471(1)	0.471(1)
O <sub>4</sub>	$z$	0.029(1)	0.026(1)	0.0174(1)	0.0166(1)	0.025(1)	0.026(1)

TABLE 5.1 – Evolution des positions atomiques dans les composés Yb, Ho et  $\text{ScMnO}_3$  entre  $T_N$  et  $T = 1.5 - 3 \text{ K}$ .

Ces corrélations sont à étudier plus avant pour pouvoir définir des règles précises gouvernant les déplacements atomiques, ce qui nécessite un investissement expérimental conséquent. La seule information utilisable dès à présent concerne les déplacements des Mn.

## 5.1. PRÉSENTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX



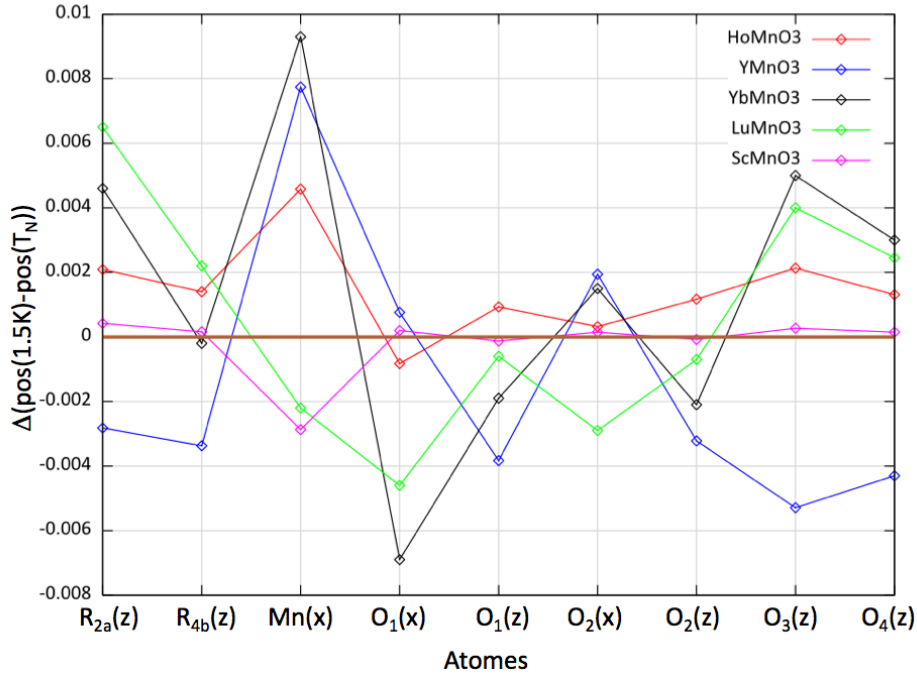


FIGURE 5.3 – Déplacements atomiques observés dans les différents composés entre  $T_N$  et  $T = 1.5 - 3 K$ . En abscisse les différents atomes sont repertoriés, en ordonné est reporté la valeur  $pos(1.5 K) - pos(T_N)$ .

## 5.2 Interprétation des résultats

La structure magnétique des  $\text{RMnO}_3$  hexagonaux déterminée dans le chapitre précédent est due à plusieurs interactions d'échanges isotropes ou anisotropes. Nous avons montré précédemment que la structure magnétique des Mn s'expliquait simplement en ne tenant compte que des interactions entre Mn et en négligeant les effets de la terre rare. Ces derniers sont sans doute plusieurs ordres de grandeurs plus faibles que ceux dus aux interactions Mn/Mn pour des températures proches de la  $T_N$ .

Deux types d'interactions entre Mn sont à prendre en compte :

- L'interaction d'échange planaire antiferromagnétique entre Mn premiers voisins d'un même plan MnO. Cette interaction est frustrée géométriquement et résout sa frustration en stabilisant un état de Néel à trois sous réseaux à  $120^\circ$ .
- L'interaction d'échange interplan antiferromagnétique entre Mn premiers voisins de plans adjacents. Cette interaction est à l'origine de la mise en ordre tri-dimensionnelle des Mn à la  $T_N$ .

La position des Mn joue un rôle primordial dans ce contexte.

**Interaction d'échange planaire :** cette interaction se formalise mathématiquement par un Hamiltonien d'Heisenberg entre Mn premiers voisins :

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} J S_i S_j$$

et l'énergie magnétique classique associée s'écrit pour une maille élémentaire :

$$E = 2(J_1 + 2J_2)(S_1 S_2 + S_1 S_3 + S_2 S_3)$$

avec  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$  les spins du plan MnO en  $z = 0$  (encart fig. 5.4) et  $J_1$  et  $J_2$  les interactions d'échange entre Mn premiers voisins. Ces deux chemins d'échanges sont équivalents pour  $x = 1/3$  et diffèrent légèrement pour toute déviation de la position des Mn par rapport à la valeur  $1/3$ . Dans le cas  $x < 1/3$  le chemin  $J_1$  est plus court que le chemin  $J_2$  et l'interaction dominante est  $J_1$ . Dans le cas  $x > 1/3$  l'inverse se produit.

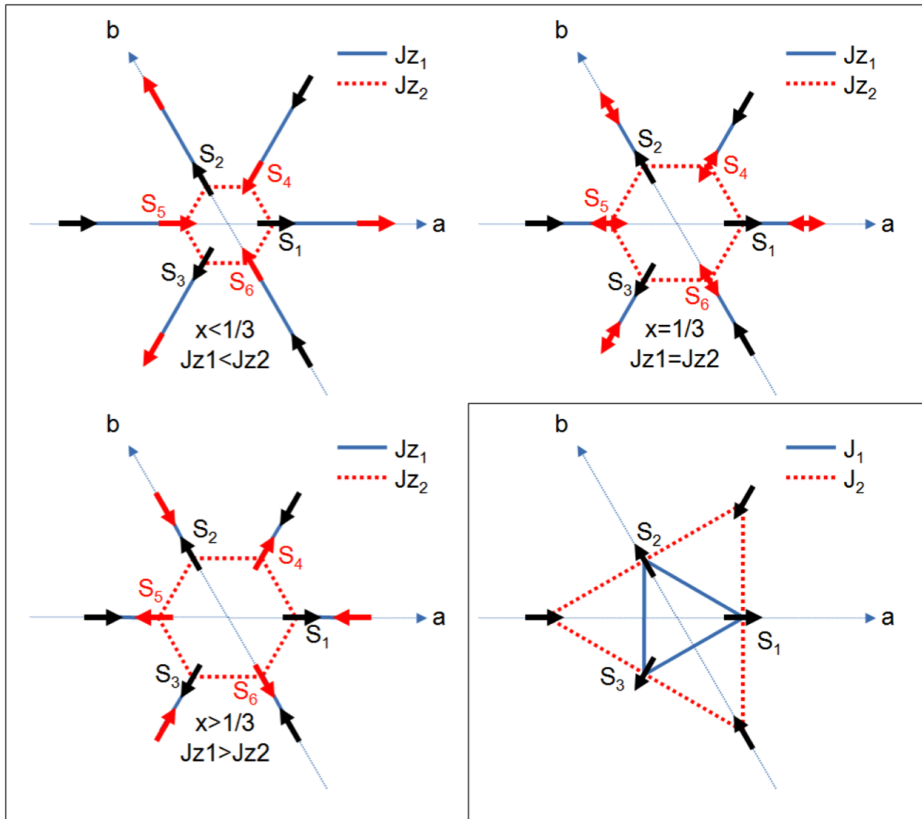


FIGURE 5.4 – Schéma des chemins d'échange entre Mn proches voisins dans les composés  $\text{RMnO}_3$  hexagonaux. Evolution des chemins d'échange interplans en fonction de la position des Mn. Encart : chemins d'échange planaires

La structure stabilisée par cette interaction d'échange planaire est toujours une structure à  $120^\circ$  quelle que soit la valeur du rapport  $\frac{J_1}{J_2}$ . La position des Mn n'a pas d'influence sur la structure magnétique stabilisée dans les plans MnO.

**Interaction d'échange interplan :** Chaque Mn est au sommet de deux pyramides dont les bases triangulaires sont formées par les trois Mn plus proches voisins de chaque plan adjacent. Ces deux pyramides sont strictement identiques, et la suite de l'analyse ne se fera que sur l'une d'entre elles. Les interactions sont supposées antiferromagnétiques par analogie avec l'interaction d'échange planaire.

On distingue deux chemins de super-échange Mn-O<sub>1</sub>-O<sub>2</sub>-Mn associés aux constantes d'échanges  $J_{z_1}$  et  $J_{z_2}$ , et la position (1/3,0,0) du Mn est aussi une position de haute symétrie pour laquelle  $J_{z_1}=J_{z_2}$ . Toute déviation de cette position particulière entraîne une dissymétrie entre les chemins d'échange interplans qui induit une différence dans les constantes d'échange interplans : l'interaction  $J_{z_1}$  (respectivement  $J_{z_2}$ ) est dominante dans le cas  $x > 1/3$  (respectivement  $x < 1/3$ ).

L'énergie magnétique classique associée à l'échange interplan s'écrit :

$$E = J_{z_1} (S_1.S_5 + S_2.S_6 + S_3.S_4) + J_{z_2} (S_1.S_4 + S_1.S_6 + S_2.S_4 + S_2.S_5 + S_3.S_5 + S_3.S_6)$$

avec  $S_{1,2,3}$  les spins du plan MnO en  $z = 0$  et  $S_{4,5,6}$  les spins du plan MnO en  $z = 1/2$  (fig. 5.4). L'ordre à 120° dans le plan (a,b) impose :

$$\begin{aligned} S_1 + S_2 + S_3 &= 0 \\ S_4 + S_5 + S_6 &= 0 \end{aligned}$$

avec  $S_{1,2,3}$  colinéaire à  $S_{5,6,4}$  et :

$$S_1.S_5 = S_2.S_6 = S_3.S_4$$

L'énergie magnétique classique s'écrit alors :

$$E = 3(J_{z_1} - J_{z_2}) S_1.S_5$$

où  $J_{z_{eff}} = (J_{z_1} - J_{z_2})$  correspond à un couplage effectif entre plans adjacents. Son signe détermine l'orientation relative de deux Mn premiers voisins de plans à plans. La position du Mn par rapport à la position symétrique  $x = 1/3$  favorise l'une ou l'autre des interactions d'échange et fixe une orientation de  $S_1$  par rapport à  $S_5$ .

3 cas peuvent être distingués :

1.  $x < \frac{1}{3}$  :  $J_{z_1} < J_{z_2} \rightarrow S_1.S_5 > 0$ .
2.  $x = \frac{1}{3}$  :  $J_{z_1} = J_{z_2} \rightarrow$  position frustrée correspondant à un couplage effectif nul entre plans adjacents.
3.  $x > \frac{1}{3}$  :  $J_{z_1} > J_{z_2} \rightarrow S_1.S_5 < 0$ .

Dans ce modèle, la frustration magnétique de cette famille de composé est due à la compétition entre interactions d'échange interplans. Elle peut être contrôlée par la position du Mn dans la maille élémentaire. Il est important de noter que la position du Mn seule ne suffit pas à frustrer les interactions d'échange interplans. Il est nécessaire de considérer le chemin d'échange Mn-O-O-Mn dans son ensemble, c'est à dire qu'il faut que les chemins d'échanges soient identiques pour que la frustration soit effective. Dans la suite nous nous placerons dans le cas idéal où la position du Mn sert de référence afin de faciliter la discussion.

**Configurations magnétiques et positions** Il est possible à partir des énergies magnétiques classiques associées à chaque configuration  $\Gamma$  des Mn de regrouper les configurations par paires. La fig. 5.5 fait correspondre la position des Mn avec les structures magnétiques compatibles. La paire  $\Gamma_{3,4}$  correspond au cas  $x < \frac{1}{3}$  et la paire  $\Gamma_{1,2}$  au cas  $x > \frac{1}{3}$ . Ces paires diffèrent des paires homométriques introduites dans le chapitre précédent et la connaissance du facteur de structure magnétique et de la position du Mn suffit à sélectionner une configuration spécifique des Mn.

Ainsi la structure associée à  $x < \frac{1}{3}$  et à la réflexion de Bragg (100) est la configuration  $\Gamma_4^{Mn}$ . On remarque également que le passage par la position  $(1/3, 0, 0)$  doit entraîner une transition de réorientation des spins des Mn. Cette transition liée au changement de signe du couplage d'échange interplan effectif ( $Jz_1 - Jz_2$ ), correspond à la réorientation de  $S_5$  par rapport à  $S_1$ . Il y a donc deux transitions possibles ( $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4$ ) et ( $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_3$ ), les déplacements des Mn n'entraînant pas de rotation des Mn dans le plan basal (a,b) dans le cadre de notre modèle de compétition entre interactions.

**Transition de réorientation** Nous avons montré grâce à la diffraction de neutron sur poudre que deux composés présentaient une transition de réorientation en température : Sc et HoMnO<sub>3</sub>. La fig. 5.6 présente l'évolution en température de la position du Mn dans les composés Sc, Ho et YbMnO<sub>3</sub> déduite des affinements à partir de diffractogramme neutron haute résolution.

Dans les deux composés Ho et ScMnO<sub>3</sub>, la température de réorientation des spins  $T_{SR}$  correspond à la température pour laquelle le Mn croise la position  $(1/3, 0, 0)$ . A l'inverse dans YbMnO<sub>3</sub> qui ne présente pas de transition de réorientation, la position du Mn est confinée sous la valeur critique  $(1/3, 0, 0)$ . La fig. ?? présente l'évolution des chemins d'échange interplans en fonction de la température. Comme on peut facilement le constater, la frustration apparait à  $T_{SR}$  conformément à ce qui est attendu à partir de la position du Mn. L'amalgame sera donc fait dans la suite entre position du Mn  $x$  et distances d'échange interplans Mn-O-O-Mn.

- YbMnO<sub>3</sub> : la paire homométrique et la position du Mn impliquent une structure  $\Gamma_4^{Mn}$ .
- HoMnO<sub>3</sub> : la paire homométrique et la position du Mn impliquent une structure  $\Gamma_4^{Mn}$  pour  $T > T_{SR}$  et  $\Gamma_1^{Mn}$  pour  $T < T_{SR}$ . Cette transition correspond à la réorientation des spins  $S_{5,6,4}$  par rapport aux spins  $S_{1,2,3}$ .

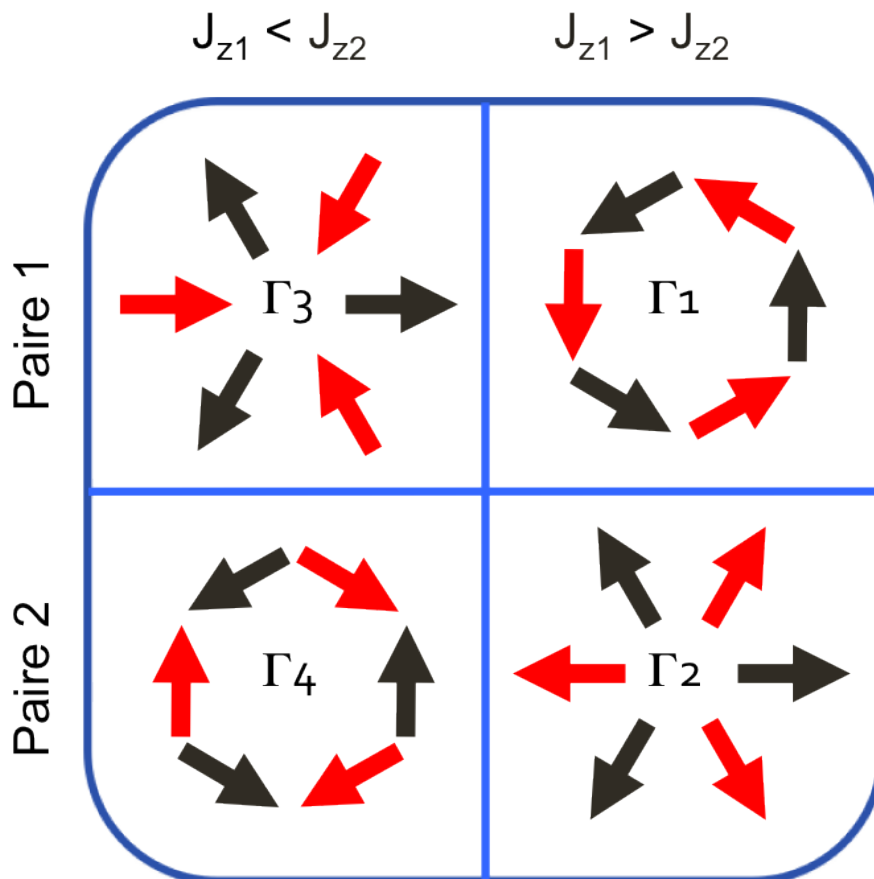


FIGURE 5.5 – Tableau des configurations magnétiques stabilisées en fonction de la position du Mn dans la maille élémentaire. Les lignes présentent les paires homométriques, les colonnes les paires "positionnelles". La position et la paire homométrique (obtenues toutes les deux par diffraction haute résolution de neutrons sur poudre) suffisent à résoudre la structure magnétique.

- $\text{ScMnO}_3$  : la paire homométrique et la position du Mn impliquent une structure  $\Gamma_2^{Mn}$  pour  $T > T_{SR}$  et  $\Gamma_3^{Mn}$  pour  $T < T_{SR}$ . Cette transition correspond ici aussi à la réorientation des spins  $S_{5,6,4}$  par rapport aux spins  $S_{1,2,3}$ .

Ces constatations sont en parfait accord avec le modèle et nous avons vérifié qu'elles s'appliquent également aux composés déjà étudiés Y et  $\text{LuMnO}_3$  [Lee08]. Ceci permet d'étendre cette interprétation à l'ensemble de la famille des  $\text{RMnO}_3$  hexagonaux. Les structures magnétiques de tous les composés de la série basés sur ce modèle sont synthétisés dans le tableau 5.2.

**Mise en perspective des résultats** Ces résultats peuvent être mis en parallèle avec les données de diffraction de neutrons sous pression sur le composé  $\text{YMnO}_3$  publiées par Kozlenko [Koz08]. L'application d'une pression sur un échantillon po-

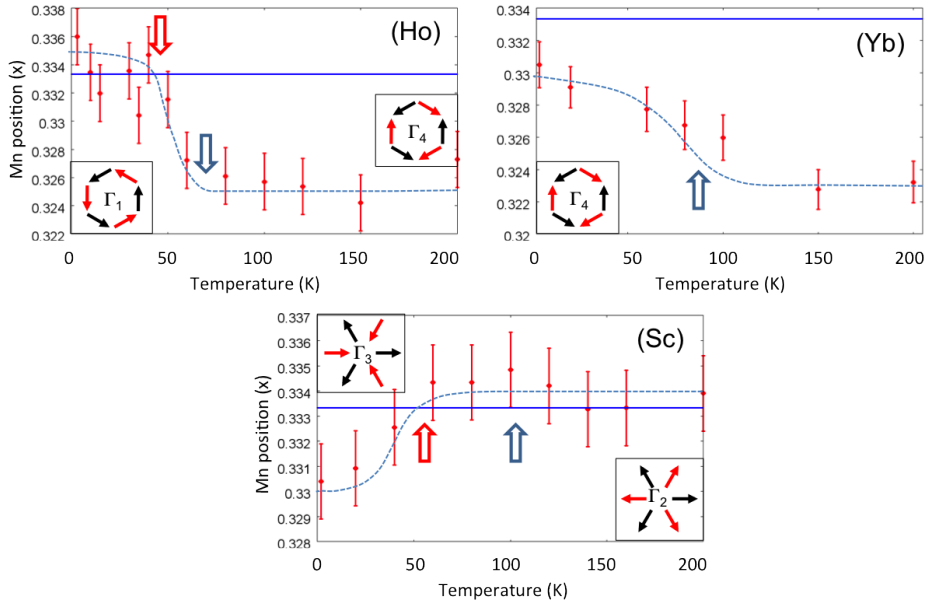


FIGURE 5.6 – Evolution de la position des Mn en température et corrélation à la structure magnétique stabilisée. La flèche bleue indique la température de Néel, la flèche rouge la température de réorientation.

lycristallin de  $\text{YMnO}_3$  a permis de faire ressortir plusieurs résultats :

- On observe une symétrisation des chemins d'échange planaires  $\text{MnO}_3$  et  $\text{MnO}_4$  sans déplacements des ions Mn. Les mesures sous pression ne permettent cependant pas d'affiner très précisément les positions atomiques et les barres d'erreurs sont compatibles avec une position  $x = 1/3$  des Mn à haute pression (fig. 5.8).
- Simultanément, l'intensité magnétique diffusée diminue fortement et les affinements montrent une diminution du moment ordonné de  $3.27(3) \mu_B$  à pression ambiante à  $1.52(2) \mu_B$  à  $5 \text{ GPa}$ . Ce comportement s'accompagne d'une augmentation de l'intensité diffuse pour des températures proches de la  $T_N$  et à été interprété comme une augmentation de l'état liquide de spin (fig. 5.9).
- Enfin, une transition de réorientation d'une configuration  $\Gamma_{1,3}^{Mn}$  vers une configuration  $\Gamma_{2,4}^{Mn}$  est observée. Cette transition est incomplète, et les données ont été

Composés	Température de Néel ( $T_N$ )	Structure à la $T_N$	Structure à $T=1.5\text{K}$
$\text{HoMnO}_3$	76K	$\Gamma_4^{Mn}$	$\Gamma_1^{Mn}$
$\text{ScMnO}_3$	123K	$\Gamma_2^{Mn}$	$\Gamma_3^{Mn}$
$\text{YbMnO}_3$	82K	$\Gamma_4^{Mn}$	$\Gamma_4^{Mn}$
$\text{YMnO}_3$	72K	$\Gamma_1^{Mn}$	$\Gamma_1^{Mn}$
$\text{LuMnO}_3$	90K	$\Gamma_4^{Mn}$	$\Gamma_4^{Mn}$

TABLE 5.2 – Température de Néel et configurations magnétiques stabilisées dans les différents composés.

## 5.2. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

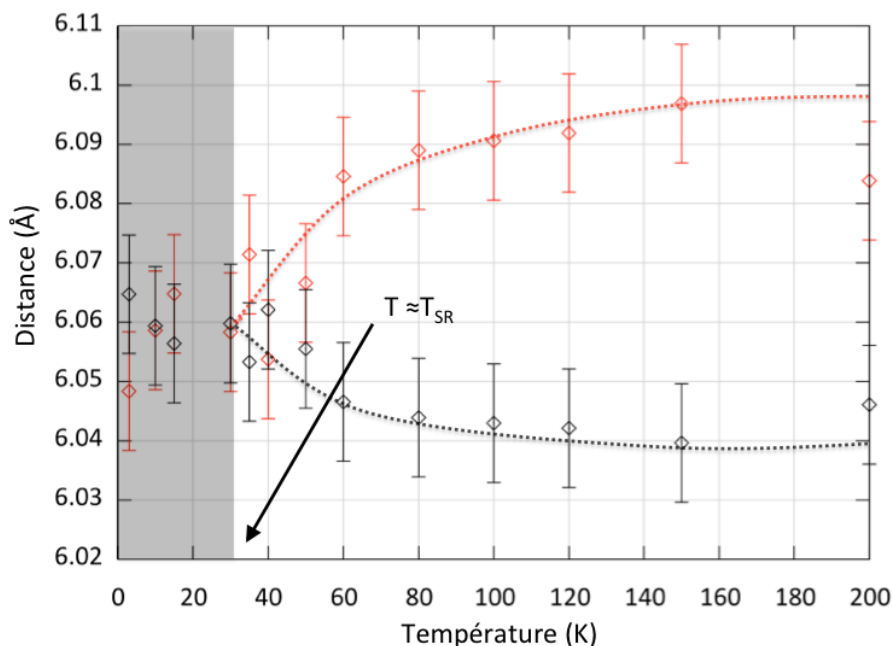


FIGURE 5.7 – Evolution des distances d'échange Mn-O-O-Mn ( $J_{z1}$  (rouge) et  $J_{z2}$  (noir)) en fonction de la température dans le composé  $\text{HoMnO}_3$ . A  $T_{SR}$ , les deux distances sont identiques et les interactions d'échange interplans sont frustrées. La résolution de la mesure ne nous permet pas de clairement distinguer les deux chemins d'échange pour des températures inférieures à  $T_{SR}$ .

interprétées en considérant une rotation des spins dans le plan basal (a,b).

La symétrisation des chemins d'échange se traduit dans le cadre de notre interprétation par la diminution, voire la disparition, du couplage d'échange interplans effectif correspondant à une complète frustration des interactions  $J_{z1}$  et  $J_{z2}$ . Le caractère bidimensionnel du composé est amplifié par l'application d'une pression élevée et cela se traduit par l'apparition d'intensité diffuse associée à une diminution de l'intensité des réflexions de Bragg caractéristiques des configurations  $\Gamma$  du Mn. Il est donc possible d'interpréter cette diminution du moment ordonné comme une transition vers un état 2D plutôt que comme un passage dans l'état liquide de spin tout en étant cohérent avec les données expérimentales.

Dans ce composé la symétrisation des chemins d'échange planaires correspond au déplacement du Mn d'une position  $x > 1/3$  vers la position  $x = 1/3$ . La transition de réorientation peut s'expliquer dans ce cadre par une transition incomplète d'une configuration  $\Gamma_1^{Mn}$  vers une configuration  $\Gamma_4^{Mn}$ . Ces mesures sous pression ont été effectuées sur un échantillon polycristallin par application d'une pression hydrostatique. Il existe toujours une composante uniaxiale de la pression dans ce type de mesure qui est à l'origine d'effets légèrement différents d'un grain de poudre à l'autre.

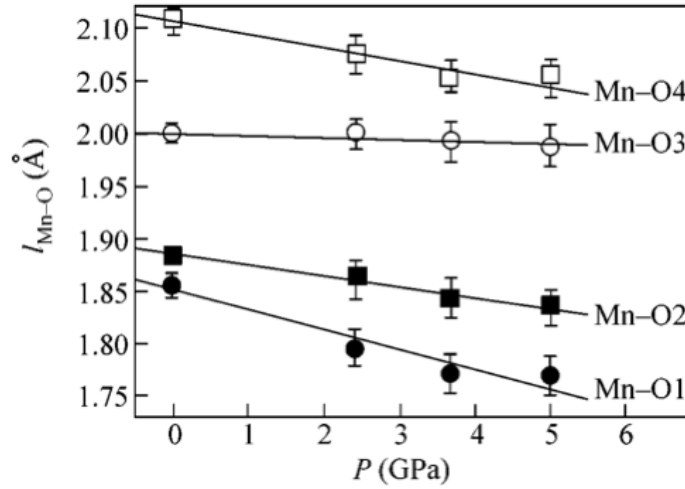


FIGURE 5.8 – Evolution des distances MnO<sub>3</sub> et MnO<sub>4</sub> en fonction de la pression appliquée sur l'échantillon. On observe une symétrisation progressive des chemins d'échange [Koz08].

Dans ce cas, il est possible que cette composante uniaxiale de la pression soit à l'origine d'une légère différence dans les positions des Mn permettant à une partie de l'échantillon de transiter dans une configuration  $\Gamma_4^{Mn}$ . Cela se traduirait dans le spectre de diffraction par un mélange des facteurs de structure  $\Gamma_{1,3}^{Mn}$  et  $\Gamma_{2,4}^{Mn}$  qui peut être interprété comme une transition de réorientation des moments du Mn dans le plan basal (a,b), l'angle  $\phi$  entre les spins et les axes cristallographiques évoluant progressivement de  $\phi = 90^\circ$  à pression ambiante vers  $\phi = 41^\circ$  à  $P = 5 \text{ GPa}$ .

**Conclusion :** le modèle proposé implique un fort couplage entre spin et réseau dans ces systèmes. La réorientation magnétique induite par ce couplage se traduit par un changement de signe de la constante d'échange interplan effective à  $T_{SR}$ . Comme les constantes d'échange sont directement impliquées dans la dispersion des ondes de spin, ce changement de signe de l'interaction d'échange effective  $J_{z_{eff}}$  doit être visible en diffusion inélastique. Une étude des excitations de spins nous a permis de confirmer le modèle proposé ici (chapitre 7).

De plus, le couplage spin/réseau doit s'exprimer non seulement dans la statique du système par la transition iso-structurale, mais aussi dans la dynamique par l'existence d'un couplage entre les excitations de spins et de réseau. Le chapitre 8 sera dédié à cette étude. Auparavant, il est intéressant d'étudier un cas particulier pour lequel la position du Mn est très proche de  $1/3$  dans toute la gamme en température.



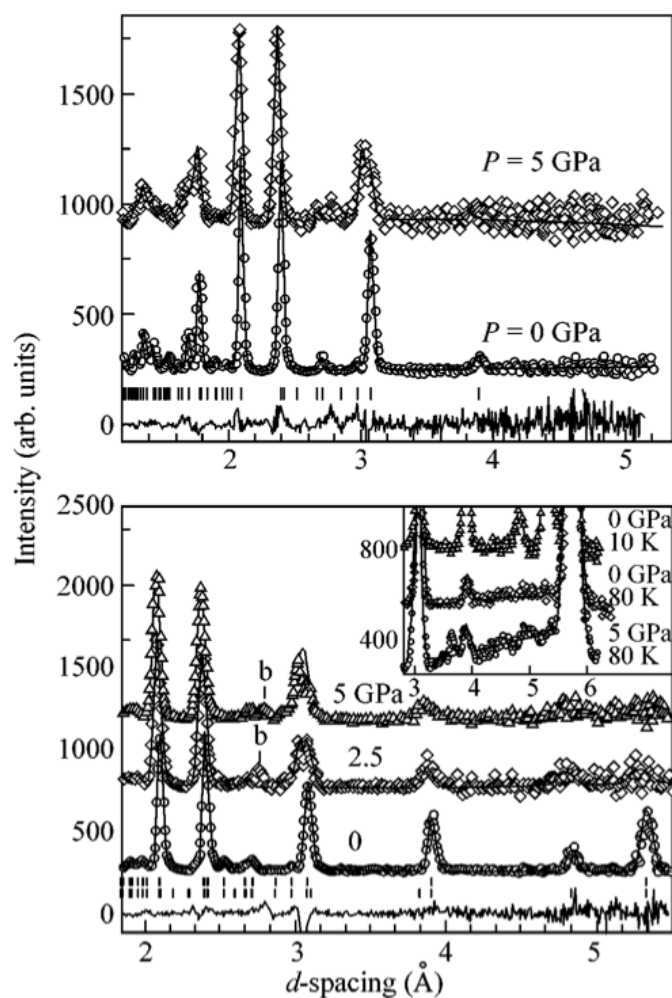


FIGURE 5.9 – Evolution des diffractogrammes de poudre à température ambiante et pour  $T = T_N$ . On observe la diminution progressive de l'intensité des pics à petits angles associée à l'augmentation du signal diffus à  $T_N$  [Koz08].

# Chapitre 6

## InMnO<sub>3</sub> : un cas frustré

### Sommaire

---

6.1	Structure cristallographique . . . . .	118
6.2	Structure magnétique . . . . .	118
6.3	Diffusion diffuse . . . . .	124

---

Le composé InMnO<sub>3</sub> a été très peu étudié dans la littérature, du fait d'une synthèse difficile nécessitant un effort conséquent pour permettre des mesures de diffusion de neutrons. Les mesures de diffusion de neutrons sont par ailleurs difficiles à cause de la forte absorption et de la faible diffusion des ions In.

Nos échantillons ont été synthétisés par A. Belik du National Institute for Materials Science (Japon). La synthèse a été effectuée à partir des précurseurs In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en proportion stochiométrique. Ils ont été placés dans une cellule pression à 5 *GPa* et 1500 *K* pendant 90 mn. Après refroidissement à la température ambiante et diminution progressive de la pression, les échantillons se présentent sous la forme de petits palets d'une poudre dense d'environ 0.5 *g*. De nombreuses synthèses ont été nécessaires afin d'obtenir une série de palets de grande qualité, et nos mesures de diffraction ont été faite sur 8 *g* d'échantillon. Parallèlement, un échantillon de 0.5 *g* pour lequel les Mn ont été substitué à 1% par des ions <sup>57</sup>Fe a été synthétisé pour permettre des mesures Mössbauer.

Les seules études menées précédemment sur ce composé [Gre95][Bel09] ont montrés que la structure magnétique stabilisée dans ce composé était inédite et caractérisée par l'existence d'un vecteur de propagation  $k = (0, 0, 1/2)$ . La résolution de la structure magnétique n'a cependant pas été menée à son terme.

## 6.1 Structure cristallographique

La structure cristallographique de ce composé est légèrement différente de celle du reste de la famille des RMnO<sub>3</sub> hexagonaux. En effet nos mesures et les études précédentes ont mis en évidence une disproportion entre les paramètres de maille  $a$  et  $c$ . Ainsi, le paramètre de maille  $a$  est l'un des plus petits de la série en parfait accord avec le rayon ionique des ions In, mais le paramètre de maille  $c$  est le plus grand de toute la série.

$$a = 5.88219(4) \quad c = 11.48983(9)$$

Nos affinements ont montré que les positions atomiques sont identiques à celles du reste de la série. Le facteur d'accord de notre affinement à température ambiante est excellent avec  $R_{Bragg} = 3.41\%$  (fig. 6.1).

Le même affinement de la structure cristallographique en fonction de la température montre que les position des Mn dans la maille élémentaire est très proche de la valeur critique  $x = 1/3$  pour toute la gamme en température  $0 < T < 150 \text{ K}$  (fig. 6.2)

## 6.2 Structure magnétique

La position des Mn très proche de la valeur  $x = 1/3$  a de grandes répercussions sur la structure magnétique dans le cadre de la compétition entre interactions. Ceci

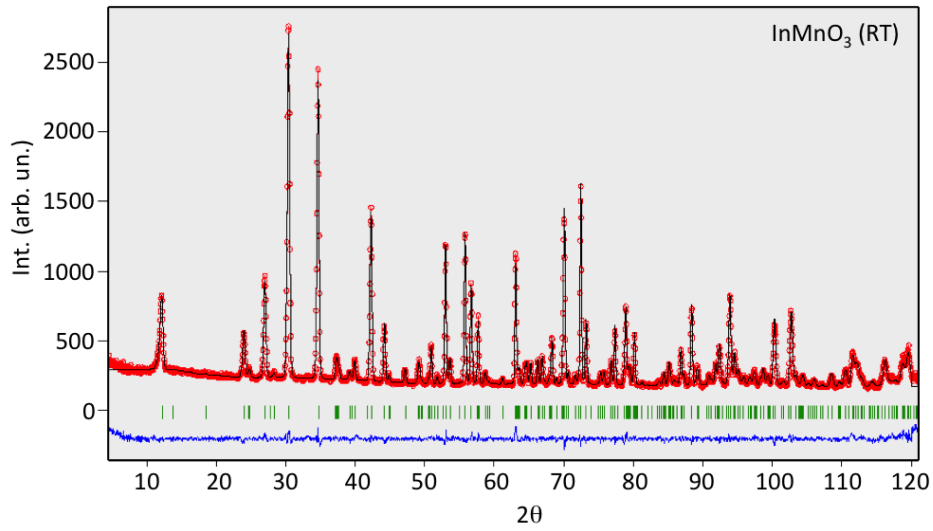


FIGURE 6.1 – Diffractogramme de poudre à température ambiante du composé InMnO<sub>3</sub>.

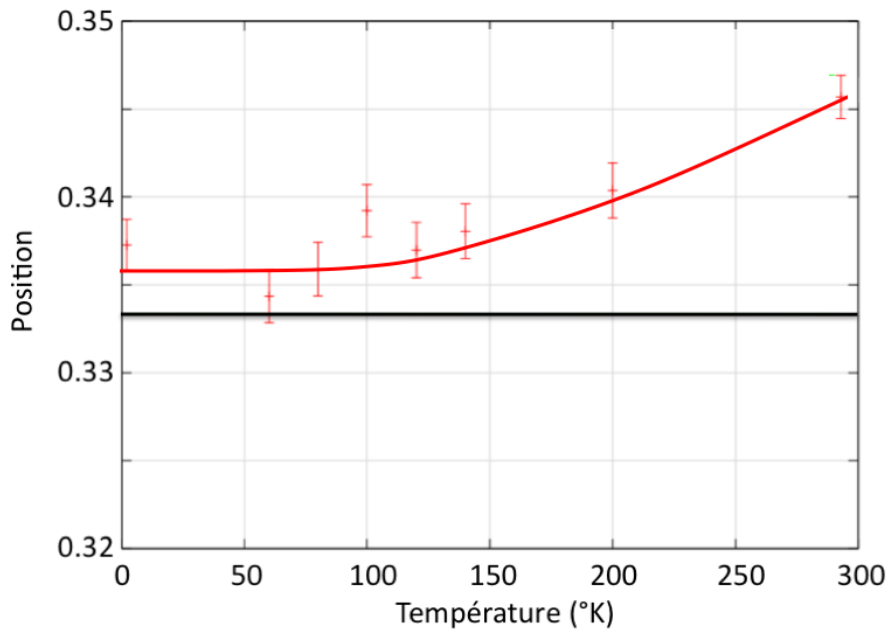


FIGURE 6.2 – Position du Mn dans la maille élémentaire en fonction de la température dans le composé InMnO<sub>3</sub>.

implique un couplage interplan effectif  $Jz_1 - Jz_2$  nul et on s'attend à observer une mise en ordre magnétique des Mn bidimensionnelle.

De plus les paramètres de maille correspondent au cas d'une maille étirée le long

---

## 6.2. STRUCTURE MAGNÉTIQUE

de l'axe  $c$  augmentant les corrélations entre Mn premiers voisins d'un même plan et diminuant celles entre Mn de plans adjacents. La géométrie de la maille tend donc à amplifier la caractère bidimensionnel de l'échantillon. On remarque en revanche que la  $T_N = 118 K$  est cohérente avec le rayon ionique des l'ion  $\text{In}^{3+}$ , la mise en ordre étant principalement contrôlée par les interactions d'échange planaires.

L'affinement de la structure magnétique fait apparaître une structure commensurable avec le réseau (fig. 6.3) avec un vecteur de propagation  $k = (0, 0, 0.50(3))$  pour  $T < 118 K$ . Ce vecteur de propagation correspond à un doublement de la maille magnétique dans la direction  $c$  [Gre95].

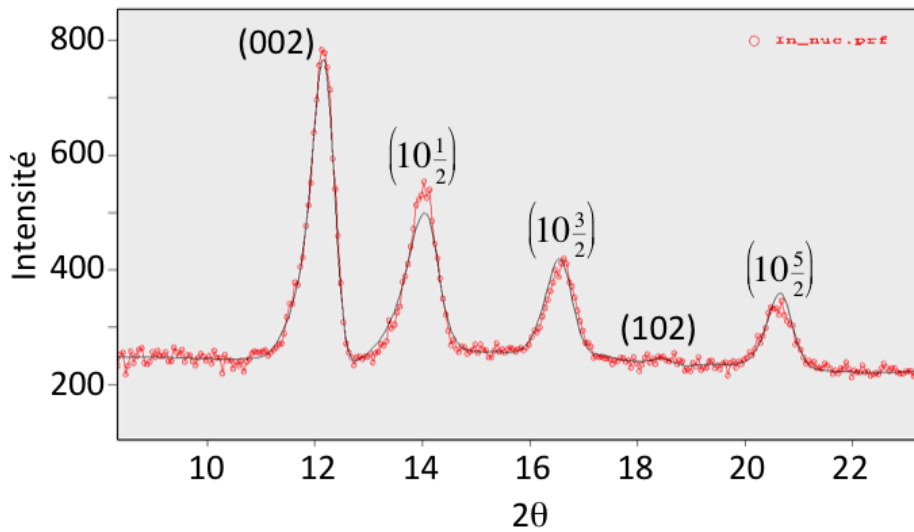


FIGURE 6.3 – Observation de réflexions satellites  $(10 \frac{1}{2})$  et  $(10 \frac{3}{2})$  dans le composé InMnO<sub>3</sub> en dessous de la transition de Néel ( $T_N = 118 K$ ). Diffractogramme obtenu sur 3T2 à  $T = 1.5 K$ .

Ce doublement de la maille magnétique peut s'expliquer de plusieurs façons d'un point de vue structural :

1. Par une modulation du moment ordonné le long de l'axe  $c$  similaire à une structure de type onde de densité de spin. Cette solution s'accomode de tous les vecteurs de propagation  $k = (0 0 q_l)$  et correspond dans notre cas particulier à l'annulation du moment ordonné pour la moitié des plans.
2. Par la mise en ordre des plans de Mn par interactions entre second voisins le long de l'axe  $c$ . Dans ce cas, les interactions d'échange entre plans premiers voisins sont nulles et la maille magnétique est effectivement doublée.

Ces configurations (fig. 6.4) ont des origines physiques différentes, les structures ondes de densité de spin étant habituellement observées dans les composés métalliques sous l'effet d'interactions modulées de type RKKY. La seconde structure implique l'existence d'interactions entre Mn second voisins le long de l'axe  $c$  accompagnées d'une interaction d'échange interplan effective nulle.

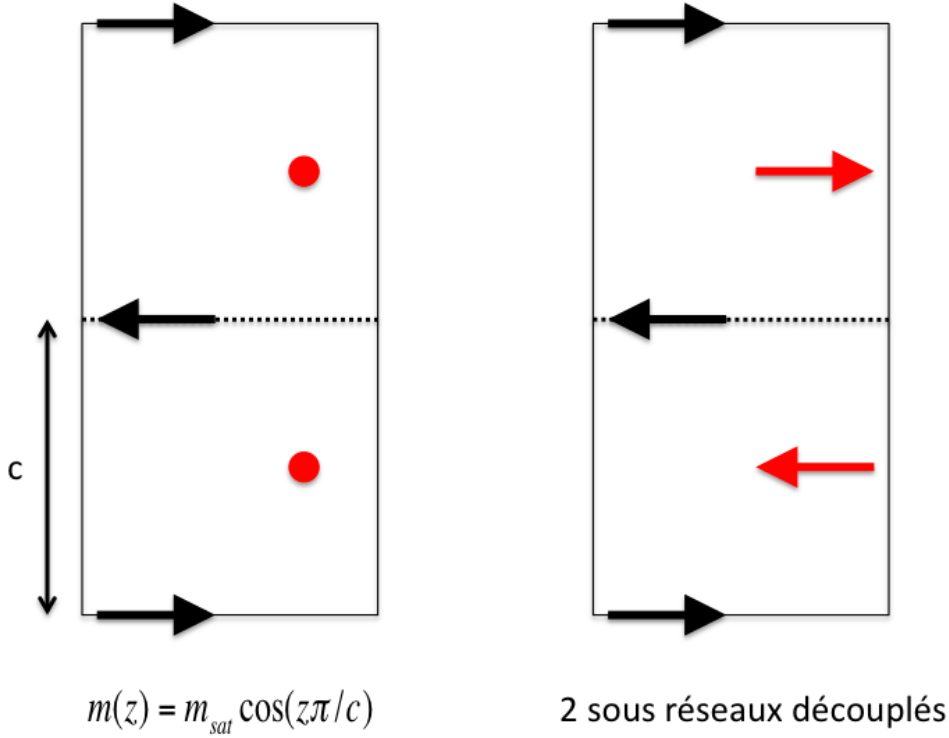


FIGURE 6.4 – Structures magnétiques en accord avec le vecteur de propagation  $k = (00\frac{1}{2})$  du composé InMnO<sub>3</sub>. Gauche : il existe des plans de Mn paramagnétiques. Droite : tous les plans sont ordonnés, l’orientation d’un sous réseau par rapport à l’autre est a priori arbitraire.

Ces deux configurations sont compatibles avec les représentations irréductibles du groupe d’espace  $P6_3cm$  pour un vecteur de propagation  $k = (0\ 0\ 1/2)$  6.5. La structure modulée est directement identifiable avec les représentations irréductibles, la structure non-modulée nécessite de combiner deux représentations complexe conjuguées l’une de l’autre afin de reproduire les données expérimentales :

$$\Gamma^{Mn} = \alpha\Gamma_i^{Mn} + \beta\Gamma_j^{Mn}$$

Les neutrons ne permettent pas de trancher entre ces deux possibilités. En effet, l’affinement de la structure magnétique pour ces deux configurations donne pour la structure modulée un moment magnétique ordonné sur les Mn de  $4.51\ \mu_B$ , là où la seconde configuration abouti à un moment ordonné sur les Mn de  $3.28\ \mu_B$  avec un facteur  $\sqrt{2}$  entre les deux solutions conformément à ce que l’on attend du fait de la dépendance en  $m^2$  de l’intensité magnétique diffractée. La qualité de l’affinement est la même dans les deux cas avec un facteur d’accord  $R_{mag} = 17.3\%$  ce qui est loin des standards et à mettre sur le compte de la forte absorption des ions In<sup>3+</sup> qui ne permettent pas d’obtenir une statistique suffisante dans un temps raisonnable. Le moment ordonné affiné n’est compatible avec le moment ordonné maximum du Mn

que pour le cas de la solution non-modulée.

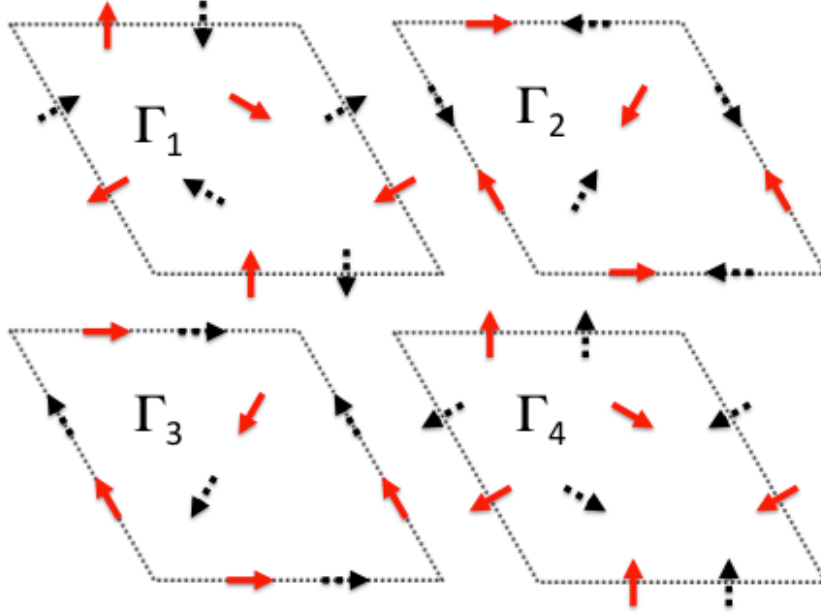
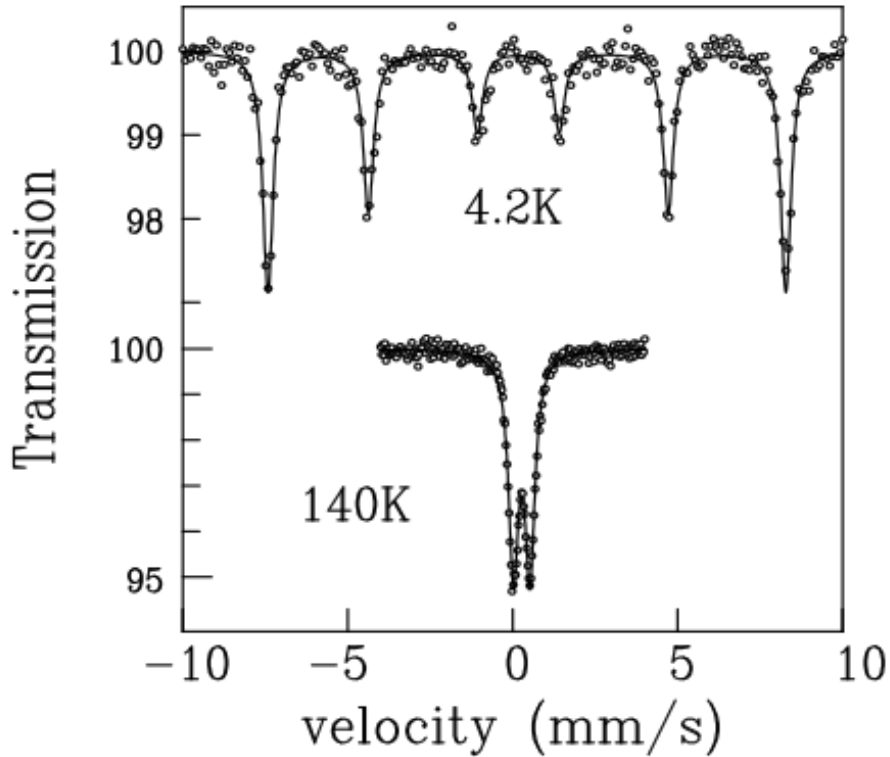


FIGURE 6.5 – Tableau des quatre représentations irréductibles de dimension 1 du groupe d'espace  $P6_3cm$  pour un vecteur de propagation  $k = (0 \ 0 \ 1/2)$ . Les flèches rouges représentent les composantes de Fourier de l'aimantation réelles, les flèches noires pointillées les composantes imaginaires. Les plans  $z$  entier ont un moment magnétique ordonné, les plans demi-entier restent paramagnétiques.

Les mesures Mössbauer permettent d'éliminer la structure modulée en amplitude. En effet, les mesures Mössbauer sont sensibles au champ hyperfin du  $^{57}\text{Fe}$ . Nous avons donc utilisé un échantillon de  $\text{InMn}_{99\%}\text{Fe}_{1\%}\text{O}_3$  dont la structure magnétique est identique à l'échantillon non-substitué (vérification par diffraction de neutrons). On peut supposer que cet ion est réparti de façon homogène sur les sites du Mn, et que toutes les positions équivalentes des Mn sont occupées par le  $^{57}\text{Fe}$ .

La structure modulée devrait être caractérisée sur le spectre Mössbauer par un sextuplet lié à l'existence d'un champ hyperfin sur la moitié des sites de Fe et par un doublet quadrupolaire lié aux ions Fe dans l'état paramagnétique. La seconde structure n'est quand à elle caractérisée que par un sextuplet dû aux champ hyperfin. On observe à  $T = 140 \text{ K}$  un spectre quadrupolaire avec un écart quadrupolaire de  $\pm 0.5(1) \text{ mm/s}$  caractéristique de l'état paramagnétique du  $^{57}\text{Fe}$  (fig. 6.6). Deux spectres ont été mesurés dans l'état de Néel à  $T = 80 \text{ K}$  et  $T = 4.2 \text{ K}$ . Ces deux spectres sont parfaitement identiques et seul le spectre obtenu à  $T = 4.2 \text{ K}$  apparaît sur la fig. 6.6. Ce spectre est composé de 6 raies fines caractéristiques d'une interaction hyperfine magnétique. L'absence du doublet quadrupolaire indique qu'un champ hyperfin existe sur chaque site évalué à  $48.6 \text{ T}$  à  $4.2 \text{ K}$  et  $43.2 \text{ T}$  à  $80 \text{ K}$ .

FIGURE 6.6 – Spectre Mössbauer du composé  $\text{InMnO}_3$ .

Le moment ordonné sur les sites de Mn est directement proportionnel à la valeur de ce champ et une mise à l'échelle confirme le lien direct entre la valeur du champ hyperfin et la valeur du moment ordonné sur les Mn (fig. 6.7).

La seule configuration magnétique en accord avec un champ hyperfin identique sur tous les sites de Mn est la seconde structure. Les neutrons ne permettent pas de distinguer la phase qui peut exister entre la structure stabilisée dans les plans  $z$  entier et  $z$  demi-entier. Les mesures Mössbauer permettent par l'étude du gradient de champ électrique dans la phase paramagnétique d'obtenir des informations sur les anisotropies existantes dans l'échantillon. Pour cela les symétries du site concerné sont importantes, et dans le cas des  $\text{RMnO}_3$  hexagonaux les Mn(6c) sont sur un site de symétrie miroir. Il est uniquement possible de distinguer le plan  $(a,b)$  de l'axe  $c$ ; les moments étant orientés dans le plan  $(a,b)$  il n'est pas possible d'en définir l'orientation à partir de cette mesure.

Enfin il est possible de comparer  $\text{InMnO}_3$  à un système frustré basé sur le modèle ANNNI [Sel88]. Ces systèmes sont des chaînes de spin pour lesquels les interactions entre premiers voisins sont frustrées, et qui s'ordonnent par le biais d'interactions entre second voisins. Il a été montré que ces composés s'ordonnaient par un phénomène d'ordre par le désordre, et que la configuration pour laquelle les spins sont colinéaires était favorisée énergétiquement.



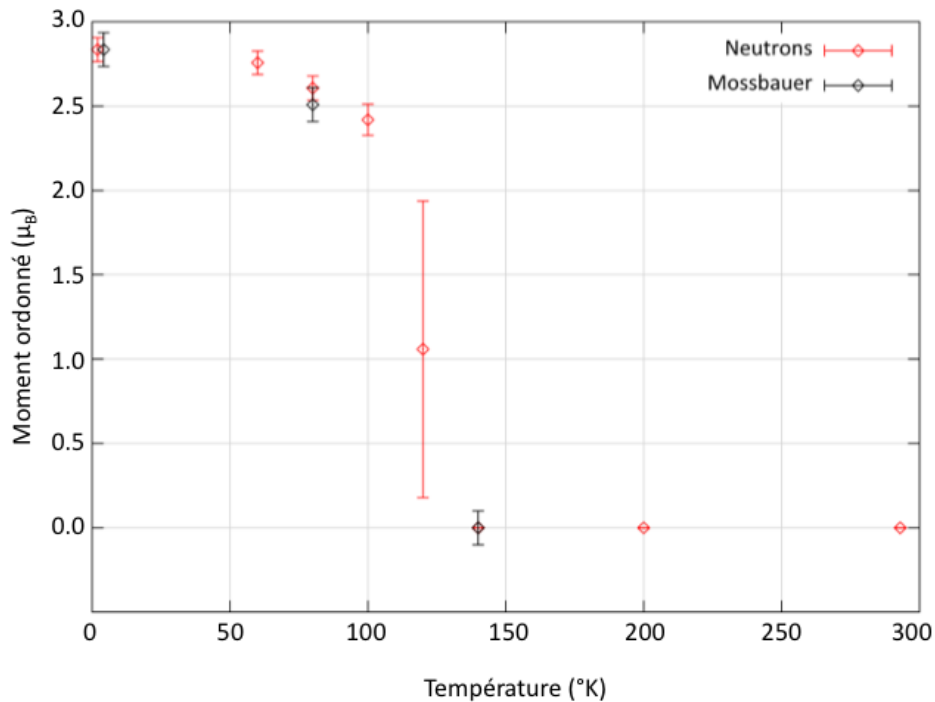


FIGURE 6.7 – Evolution du champ hyperfin et du moment ordonné en fonction de la température dans le composé InMnO<sub>3</sub>.

En considérant les différents plans de Mn comme des macrospins, il est possible de représenter l'empilement des plans par une chaîne unidimensionnelle de ces macrospins pour laquelle les interactions entre premiers voisins sont nulles. Dans ce cas la configuration pour laquelle les macrospins sont colinéaires est favorisée énergétiquement et la phase peut être de 0° ou 180°.

La dernière inconnue est alors l'orientation des moments par rapport aux axes cristallographiques. Pour le reste de la série, nous avons montré que la position du Mn et le facteur de structure magnétique suffisaient à conclure à ce sujet. Pour InMnO<sub>3</sub>, la position  $x = 1/3$  ne permet pas de conclure.

### 6.3 Diffusion diffuse

L'étude des spectres de diffraction dans la phase paramagnétique montre l'existence d'intensité diffusée sur les positions des réflexions de Bragg à des températures plusieurs dizaines de degrés au dessus de la  $T_N$  dans tous les composés [Gre95][Mun00].

La fig. 6.8 présente l'évolution de l'intensité de cette bosse diffuse dans InMnO<sub>3</sub> en fonction de la température sur deux diffractomètres, 3T2 (thermique :  $\lambda = 1.225 \text{ \AA}$ ) et G61 (froid :  $\lambda = 4.740 \text{ \AA}$ ). Les longueurs d'ondes très différentes impliquent une intégration en énergie du signal diffusé allant de 4 meV sur G61 à 50 meV sur 3T2.

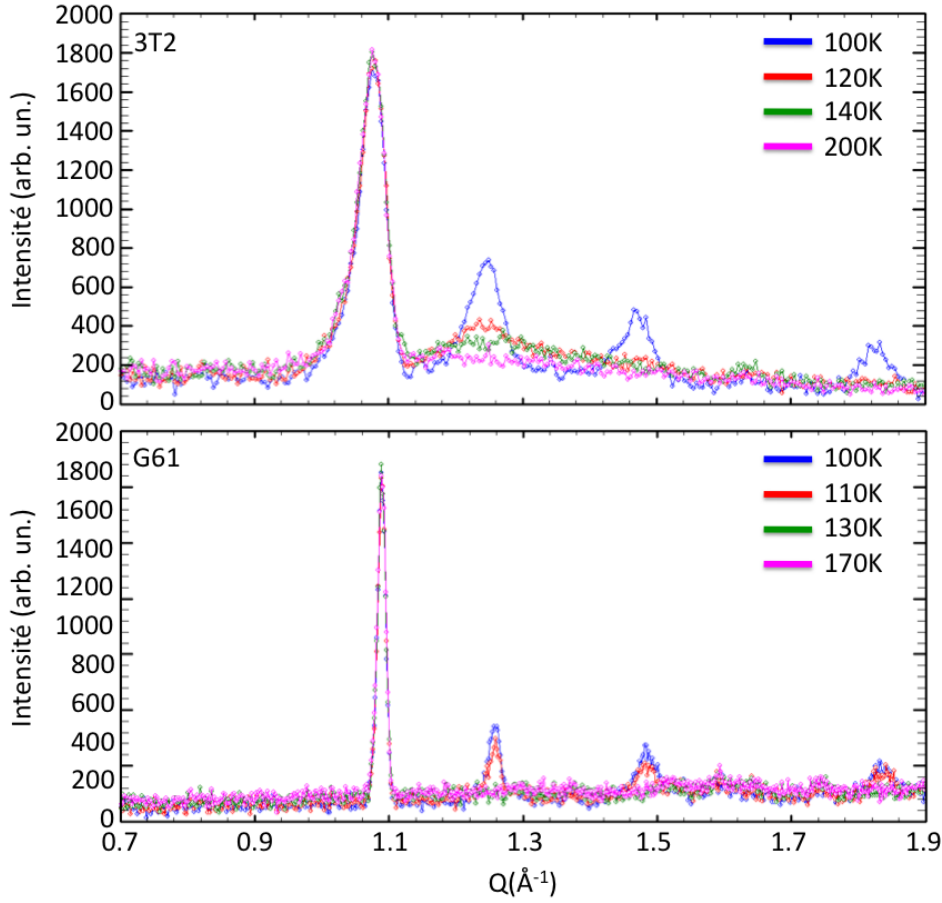


FIGURE 6.8 – Evolution du diffus en fonction de la température et du diffractomètre dans le composé InMnO<sub>3</sub>.

L'évolution de l'intensité au passage de la  $T_N$  sur les deux diffractomètres est différente. Les spectres accumulés sur 3T2 montrent une bosse diffuse nette et perdurant jusqu'à des températures élevées ( $T > 150 K$ ). A l'inverse, les spectres accumulés sur G61 ne présentent pas de bosse diffuse au passage de la  $T_N$ , les spectres passant d'un profil typique d'un système ordonné 3D pour  $T < T_N$  à un bruit de fond plat caractéristique de l'appareil pour  $T > T_N$ .

La forme de la bosse diffuse peut être ajustée par un profil de type Warren [War41] habituellement associé aux systèmes bi-dimensionnels. La moyenne de poudre effectuée par les diffractomètres 2-axes induit en effet une dissymétrisation des profils des réflexions de Bragg ajustable par la fonction :

$$P(2\theta) = Km \frac{F^2(1 + \cos^2(2\theta))}{2(\sin\theta)^{3/2}} \frac{\xi}{\pi\lambda} F(a)$$

avec  $a = (2\sqrt{\pi}\xi/\lambda(\sin\theta - \sin\theta_0))$  une constante,  $\xi$  la longueur de corrélation spin/spin,  $\lambda$  la longueur d'onde,  $m$  la multiplicité,  $F$  le facteur de structure et  $F(a)$  la fonction

définie par :

$$F(a) = \int_0^{\infty} e^{-(x^2-a)^2} dx$$

Trois paramètres sont ajustables afin de reproduire les données expérimentales :

1. La position  $\theta_0$  de la réflexion 2D.
2. La longueur de corrélation  $\xi$ .
3. La constante  $K$  qui est une mise à l'échelle.

L'ajustement en température de la longueur de corrélation est reporté sur la fig. 6.9.

On remarque que :

1. La position  $\theta_0$  de la réflexion 2D correspond à la position de la réflexion de Bragg (101/2) et préfigure la mise en ordre du système dans une structure 3D.
2. La longueur de corrélation  $\xi$  évolue rapidement en température passant de 10 Å à T=200K à 45 Å pour T=120K (fig. 6.9). Cette évolution a été ajustée par une fonction de type  $\xi(T)\alpha(T - T_N)^{-\nu}$ .
3. A l'inverse des mesures effectuées par Greedan et al [Gre95], nous n'avons pas observé de signal diffus en dessous de  $T_N$ . Le passage dans l'état de Néel se traduit immédiatement par une forme des réflexions de Bragg caractéristique d'un ordre tridimensionnel à longue portée.

L'ajustement de la longueur de corrélation en fonction de la température par une fonction de type :

$$\xi = \frac{A}{(T - T_N)^\nu}$$

avec  $\nu$  l'exposant critique caractéristique de la longueur de corrélation donne  $\nu = 0.65(8)$ , ce qui est compatible avec les classes d'universalité ( $d=3, n=1, \nu = 0.63$ ), ( $d=3, n=2, \nu = 0.67$ ) et ( $d=3, n=3, \nu = 0.71$ ) avec  $d$  la dimension et  $n$  le nombre de degrés de liberté du paramètre d'ordre. Pour un paramètre d'ordre magnétique, ces trois classes d'universalité correspondent à des systèmes de type Ising, XY ou Heisenberg. Les classes d'universalité de dimensionnalité autre que 3 ont un exposant critique  $\nu = 1$  pour  $d = 2$  et  $\nu = 0.5$  pour  $d = 4$  qui n'est pas compatible avec notre ajustement.

L'ajustement par une fonction de Warren permet de conclure à une mise en ordre progressive de la structure magnétique dans les plans MnO à des températures supérieures à  $T_N$ . Cependant, ce signal diffus n'est visible que sur 3T2 dont la longueur d'onde est courte comparativement à G6.1. Cette différence influe sur l'intégration en énergie qui est faite au niveau du détecteur. Sur le diffractomètre 3T2,  $\lambda = 1.225 \text{ \AA}^{-1}$  et l'intégration en énergie se fait entre  $0 < E < 50 \text{ meV}$  à basse température. A l'inverse sur G6.1, la longueur d'onde  $\lambda = 4.74 \text{ \AA}^{-1}$  ce qui limite l'intégration en énergie à la gamme  $0 < E < 4 \text{ meV}$  à basse température.

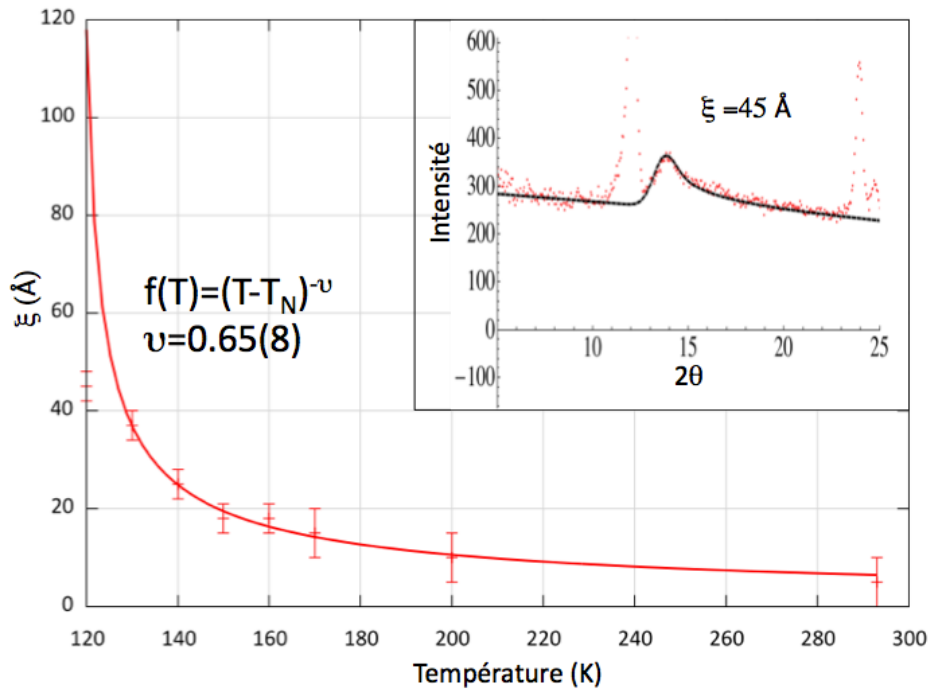


FIGURE 6.9 – Evolution de la longueur de corrélation en fonction de la température. La ligne rouge est le résultat d'un ajustement de l'exposant critique  $\nu = 0.65(8)$ . Insert : ajustement de l'intensité diffusée à  $T = 120 \text{ K}$  par une fonction de type Warren pour une longueur de corrélation  $\xi = 45 \text{ \AA}$ .

L'observation de ce signal sur 3T2 uniquement indique qu'il s'agit de diffus d'origine dynamique correspondant à des fluctuations d'énergie caractéristique élevée. Une mesure de diffusion inélastique sur spectromètre 3-axes thermique permettrait de quantifier précisément cette énergie caractéristique.

# Chapitre 7

## Excitations de spins

### Sommaire

---

<b>7.1</b>	<b>Généralités</b>	<b>129</b>
7.1.1	Terme d'échange	129
7.1.2	Terme d'anisotropie planaire	131
7.1.3	Terme de champ local	132
7.1.4	Intensité diffusée	133
<b>7.2</b>	<b>Résultats expérimentaux</b>	<b>133</b>
7.2.1	Protocole expérimental	134
7.2.2	YMnO <sub>3</sub>	136
7.2.3	YbMnO <sub>3</sub>	141
7.2.4	HoMnO <sub>3</sub>	147
<b>7.3</b>	<b>Synthèse</b>	<b>162</b>

---

Nous avons montré dans le Chapitre 5 que les données de diffraction haute résolution pouvaient en partie s'interpréter par la compétition entre interactions Mn/Mn interplan qui existe dans les composés RMnO<sub>3</sub>. Cette analyse est aussi basée sur l'hypothèse d'interactions antiferromagnétiques entre Mn premiers voisins, ce qui nécessite d'être vérifiée par l'étude des excitations de spin.

Ce chapitre est donc axé autour de l'étude dans les composés Y, Yb et HoMnO<sub>3</sub> de la dispersion des ondes de spin. Cette dispersion permet d'obtenir toutes les informations nécessaires à la caractérisation des interactions spin/spin et apporte une confirmation immédiate du modèle présenté dans le chapitre 5. Enfin l'évolution en température de cette dispersion permet de caractériser l'évolution des anisotropies dans ces systèmes et permet de les corrélérer avec l'évolution de la structure magnétique des Mn et des ions de terre rare.

## 7.1 Généralités

On cherche à interpréter la dispersion des excitations de spins dans les composés Y, Yb et HoMnO<sub>3</sub> en fonction de la température. Pour cela on utilise un code de calcul qui rend compte de la dispersion à proprement parler mais aussi du facteur de structure dynamique  $S(Q, \omega)$  dans les différentes zones de Brillouin (chapitre 2). Ce code se base sur un Hamiltonien de Heisenberg classique :

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} S_i J_{ij}^{iso} S_j + \sum_i D_i (S_i \cdot n)^2 - \sum_i h_i S_i$$

avec  $S_i$  et  $S_j$  les spins du Mn aux sites  $i$  et  $j$ ,  $J_{ij}^{iso}$  la matrice d'échange isotrope définie par :

$$J_{ij} = \begin{pmatrix} J_{ij}^x & 0 & 0 \\ 0 & J_{ij}^y & 0 \\ 0 & 0 & J_{ij}^z \end{pmatrix} = J_{ij}^{tot} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$D_i$  le terme d'anisotropie planaire pris positif,  $n$  le vecteur orthogonal au plan de facile aimantation (le plan (a,b) dans notre cas), et  $h_i$  le champ moyen local sur le site  $i$ .

Le traitement semi-classique de cet Hamiltonien nous a permis de déterminer l'effet de chacun de ces termes sur la dispersion. Le calcul montre également que pour 6 ions Mn dans la maille élémentaire, on s'attend à observer 6 branches d'ondes de spin potentiellement dégénérées. Ces 6 branches, associées à un facteur de structure complexe, nécessitent un traitement numérique afin d'être correctement résolues.

### 7.1.1 Terme d'échange

Les effets sur la dispersion des excitations de spin du terme d'échange sont étudiés dans cette partie. Nous avons pour cela introduit trois constantes d'échange

distinctes (fig. 7.1) :

- $J_{plan}$  : interaction d'échange moyenne entre Mn premiers voisins d'un même plan. Cette constante d'échange correspond à la moyenne pondérée des constantes d'échange  $\frac{J_1+2J_2}{3}$  introduites au chapitre 5.
- $Jz_1$  : interaction d'échange entre spins de Mn colinéaires premiers voisins de plans adjacents.
- $Jz_2$  : interaction d'échange entre spins de Mn non colinéaires premiers voisins de plans adjacents.
- $Jz_{eff} = Jz_1 - Jz_2$  : interaction d'échange effective entre spins de Mn colinéaires premiers voisins de plans adjacents.

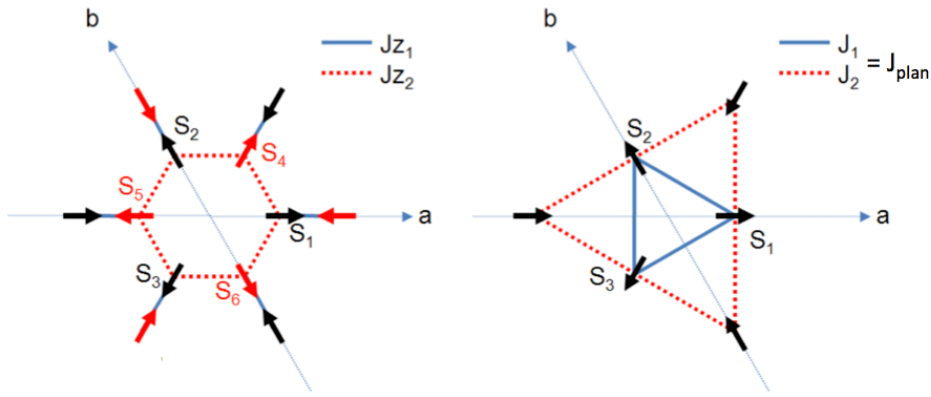


FIGURE 7.1 – Schéma des différents chemins d'échanges entre Mn dans les composés  $\text{RMnO}_3$  hexagonaux. Gauche : chemins d'échange interplans. Droite : chemins d'échange planaires.

L'annexe 1 décrit les détails du calcul analytique permettant de déterminer les valeurs propres de l'Hamiltonien d'Heisenberg. Cette méthode impose d'utiliser la transformée de Fourier de l'interaction d'échange  $J_{ij}$  :

$$J_{ij}(k) = \sum_{\Delta} J_{ij}(\Delta) e^{i k \cdot \Delta}$$

avec  $\Delta$  le vecteur du réseau réciproque qui joint les mailles auxquelles appartiennent les spins  $S_i$  et  $S_j$ . Dans le cas des  $\text{RMnO}_3$  hexagonaux deux types de mesures sont à effectuer :

1. dans la direction  $(q_h 0 0)$  équivalente à la direction  $(0 q_k 0)$  permettant de sonder les corrélations entre Mn d'un même plan et de déterminer la valeur numérique de la constante de couplage d'échange  $J_{plan}$ .
2. dans la direction  $(0 0 q_l)$ , permettant de sonder les corrélations entre Mn de plans adjacents et de déterminer la valeur numérique de la constante de couplage interplan effective  $Jz_{eff}$ .

$(q_h 00)$  : l'amplitude de la dispersion des ondes de spins dans la direction  $(q_h 00)$  est contrôlée par la valeur numérique de la constante d'échange planaire  $J_{plan}$ . La dispersion obtenue pour  $J_{plan} = 2.65 \text{ meV}$  est reportée figure 7.2.

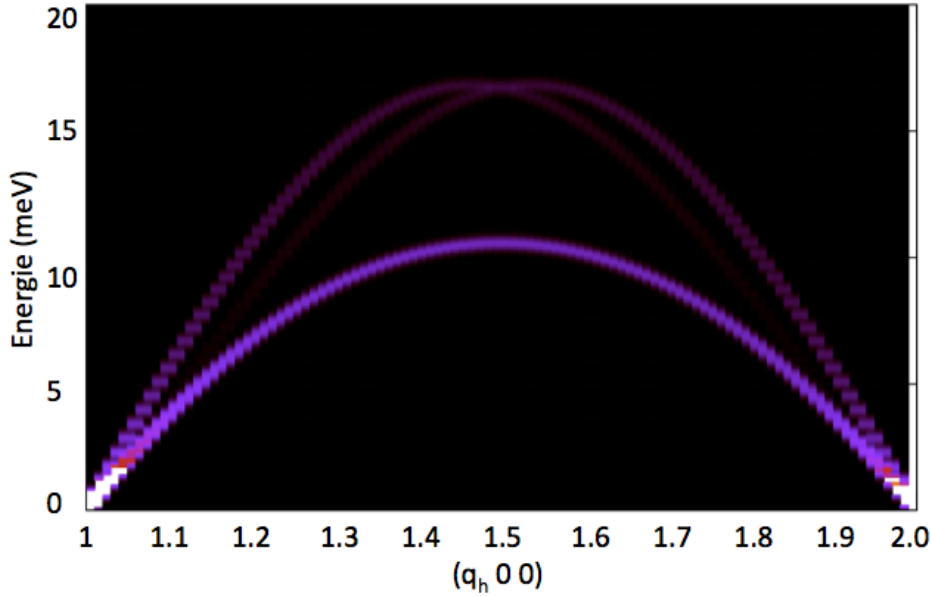


FIGURE 7.2 – Carte en fausses couleurs de la dispersion des ondes de spins dans la direction  $(q_h, 0, 0)$  pour les composés  $\text{RMnO}_3$ .

Les directions  $a^*$  et  $b^*$  de l'espace réciproque étant équivalentes, les 4 configurations  $\Gamma$  des Mn partagent la même courbe de dispersion dans la direction  $(q_h 00)$ .

$(00q_l)$  : l'amplitude de la dispersion est contrôlée par la valeur numérique de la constante d'échange interplan effective  $J_{z_{eff}}$ . Les dispersions associées aux constantes d'échange  $J_{z_{eff}} = 0.010 \text{ meV}$  et  $J_{z_{eff}} = -0.010 \text{ meV}$  sont reportées fig. 7.3.

Les ondes de spins associées aux 4 configurations  $\Gamma_{1,4}$  des Mn dispersent à l'identique. Seul le facteur de structure de certaines branches d'onde de spin permet de faire la distinction entre les paires  $\Gamma_{1,2}$  et  $\Gamma_{3,4}$ . Expérimentalement le changement de signe de  $J_{z_{eff}}$  s'observe par une "inversion" de la dispersion des ondes de spin dans la direction  $(00q_l)$  correspondant au transfert de poids spectral d'une branche à l'autre.

### 7.1.2 Terme d'anisotropie planaire

Ce terme minimise la valeur de  $(S_{i,n})^2$ , confinant les spins dans le plan (a,b). Les  $\text{RMnO}_3$  hexagonaux présentent un fort caractère bidimensionnel se traduisant par l'ouverture d'un gap pour certaines excitations de spin. La figure 7.4 présente les dispersions associées à la configuration  $\Gamma_1^{Mn}$  pour une constante d'anisotropie planaire  $D = 0.55 \text{ meV}$ .



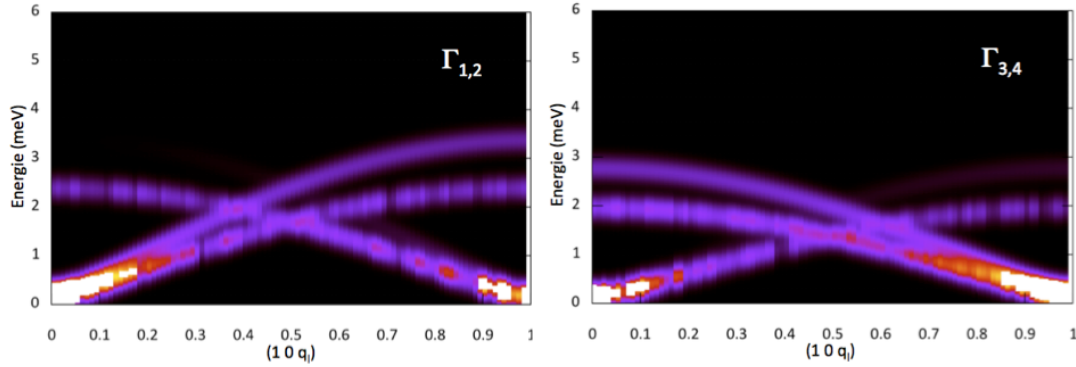


FIGURE 7.3 – Carte en fausses couleurs de la dispersion des ondes de spins dans la direction  $(q_h, 0, 0)$  pour les composés  $\text{RMnO}_3$ . Gauche :  $J_{z_{eff}}$  antiferromagnétique. Droite :  $J_{z_{eff}}$  ferromagnétique.

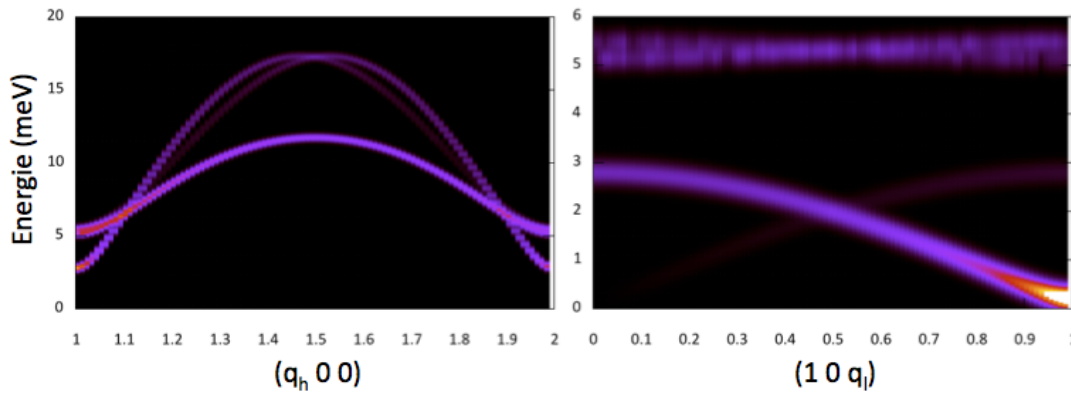


FIGURE 7.4 – Carte en fausses couleurs de la dispersion des ondes de spins dans la direction  $(q_h, 0, 0)$  (gauche) et  $(0, 0, q_l)$  (droite) pour la configuration  $\Gamma_1^{Mn}$ . Effet du terme d'anisotropie planaire.  $J_{plan} = 2.65 \text{ meV}$ ,  $J_{eff} = 0.010 \text{ meV}$  et  $D = 0.55 \text{ meV}$

On constate la présence de deux gaps dans la direction  $(1 \ 0 \ 0)$ . Le gap de plus basse énergie a pour origine la dispersion induite par le terme d'échange interplan effectif que l'on observe dans la direction  $(1 \ 0 \ q_l)$ . Le gap de plus haute énergie correspond au gap d'anisotropie planaire. Dans la direction  $(1 \ 0 \ q_l)$  la dispersion de ce mode est contrôlée par la valeur numérique des constantes d'échange interplan  $J_{z_1}$  et  $J_{z_2}$ . La non dispersion de ce mode dans notre simulation est due aux très faibles valeurs numériques utilisées dans le calcul.

### 7.1.3 Terme de champ local

Ce terme agit sur l'Hamiltonien comme un terme de champ moyen et traduit les effets de champ moléculaire et d'anisotropie cristalline. Il induit une direction pré-

férentielle pour les spins du Mn qui se traduit dans la dispersion des ondes de spins par l'ouverture d'un nouveau gap dans la direction  $(1\ 0\ q_l)$ . L'origine physique de ce terme de champ local est très différente de celle d'un gap d'anisotropie uniaxiale, cependant les effets de ces deux termes sur la dispersion des ondes de spins sont identiques. C'est pourquoi le parallèle sera fait entre les deux. La dispersion associée à la configuration  $\Gamma_1^{Mn}$  pour  $h = 0.02\ meV$  est reportée figure 7.5.

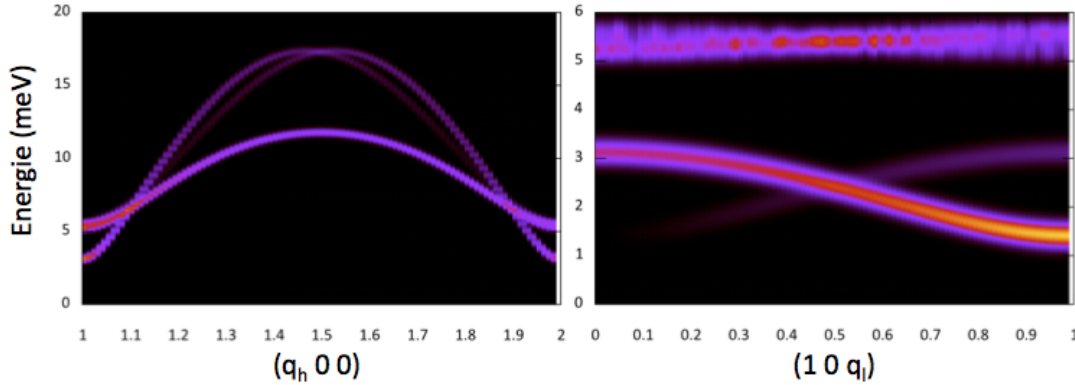


FIGURE 7.5 – Carte en fausses couleurs de la dispersion des ondes de spins dans la direction  $(q_h, 0, 0)$  (gauche) et  $(0, 0, q_l)$  (droite) pour la configuration  $\Gamma_1^{Mn}$ . Effet du terme d'anisotropie uniaxiale.  $J_{plan} = 2.65\ meV$ ,  $J_{eff} = 0.010\ meV$ ,  $D = 0.55\ meV$  et  $h = 0.02\ meV$

#### 7.1.4 Intensité diffusée

L'intensité diffusée est directement prise en compte par le calcul numérique et permet de reproduire fidèlement les spectres de diffusion inélastique associés à chaque configuration de spins. Sont pris en compte le facteur de structure et le facteur de forme de l'ion considéré. La figure 7.6 présente l'évolution de l'intensité diffusée par les ondes de spins en fonction du vecteur de diffusion  $Q$ .

Les simulations effectuées pour chaque configuration  $\Gamma$  des Mn ont permis de déterminer les zones de Brillouin dans lesquelles faire les mesures afin de maximiser le signal expérimental :

- $(q_h 0 0)$  :  $(1\ 0\ 0) \rightarrow (1.5\ 0\ 0)$  et  $(0\ 0\ 6) \rightarrow (0.5\ 0\ 6)$  afin de distinguer les branches d'ondes de spin proches en énergie (fig. 7.7).
- $(1 0 q_l)$  :  $(1\ 0\ 0) \rightarrow (1\ 0\ 1)$

## 7.2 Résultats expérimentaux

Nous présenterons les résultats expérimentaux de façon graduelle en commençant par le cas du composé  $YMnO_3$  dans lequel la dispersion des ondes de spin du Mn n'est pas

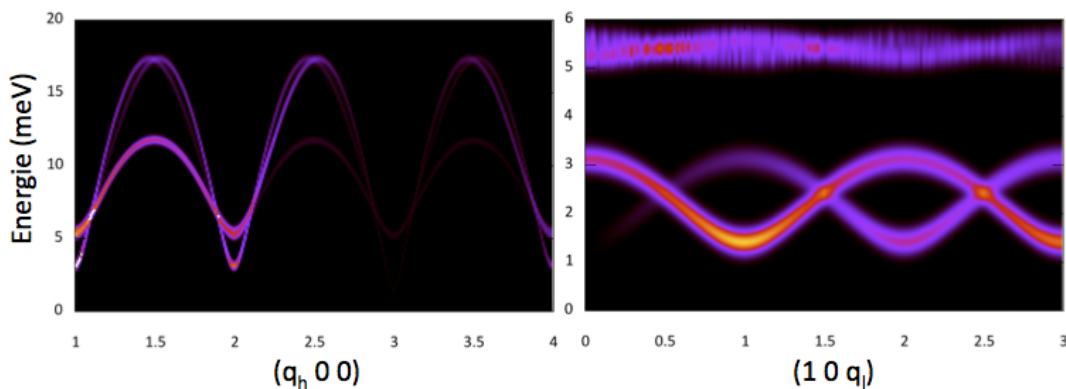


FIGURE 7.6 – Cartes en fausses couleurs de la dispersion des ondes de spins dans les directions  $(q_h 0 0)$  (gauche) et  $(0 0 q_l)$  (droite) pour les composés  $\text{RMnO}_3$  hexagonaux. Effet des facteurs de forme et de structure sur l'intensité diffusée.

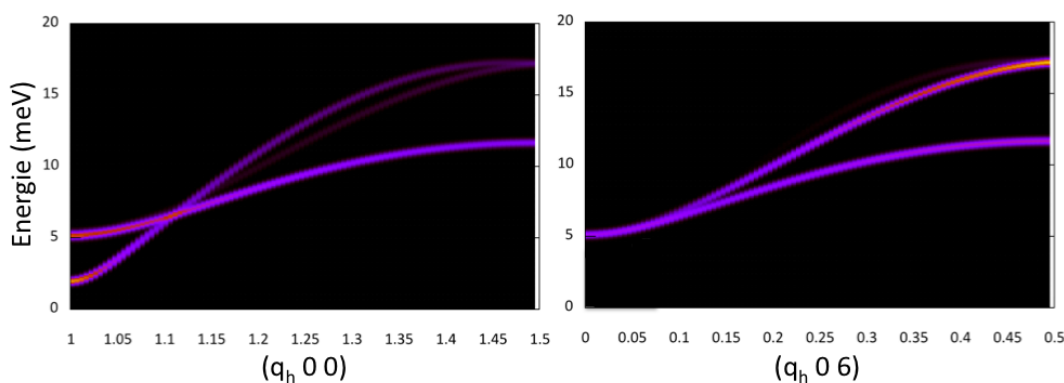


FIGURE 7.7 – Cartes en fausses couleurs du facteur de structure dynamique magnétique associée à la configuration  $\Gamma_1^{Mn}$  des Mn pour les vecteurs de diffusion  $Q = (q_h 0 0)$  (gauche) et  $Q = (q_h 0 6)$  (droite). Le changement de zone de Brillouin permet de distinguer différentes branches d'ondes de spin.

perturbée par la présence d'ions de terre rare magnétiques. Nous continuerons par le composé  $\text{YbMnO}_3$  dans lequel les ions  $\text{Yb}(4b)$  s'ordonnent, avant de conclure sur le cas complexe du composé  $\text{HoMnO}_3$  dans lequel les Mn se réorientent en température et pour lequel les transitions de champ cristallin perturbent la mesure.

### 7.2.1 Protocole expérimental

Les dispersions des excitations de spins dans les différents composés ont été obtenues par diffusion inélastique de neutrons sur monocristaux (spectromètre 3-axes). L'orientation des cristaux a été choisie de façon à faire correspondre le plan  $(a,c)$  de l'échantillon avec le plan de diffusion. Cette orientation spécifique permet d'avoir

accès à toutes les directions de l'espace réciproque, les directions  $a^*$  et  $b^*$  étant équivalentes.

Les mesures expérimentales ont été réalisées à  $Q$  constant, ce type de mesures permet d'obtenir un profil de l'intensité diffusée en fonction de l'énergie (fig. 7.8). Il n'est pas possible de distinguer les excitations de réseau (phonons) des excitations de spins (ODS, champ cristallin) par cette méthode. C'est pourquoi les mesures ont été effectuées à de petites valeurs de  $Q$  afin de maximiser l'intensité magnétique diffusée et de minimiser l'intensité diffusée par les excitations de réseau (chapitre 2).

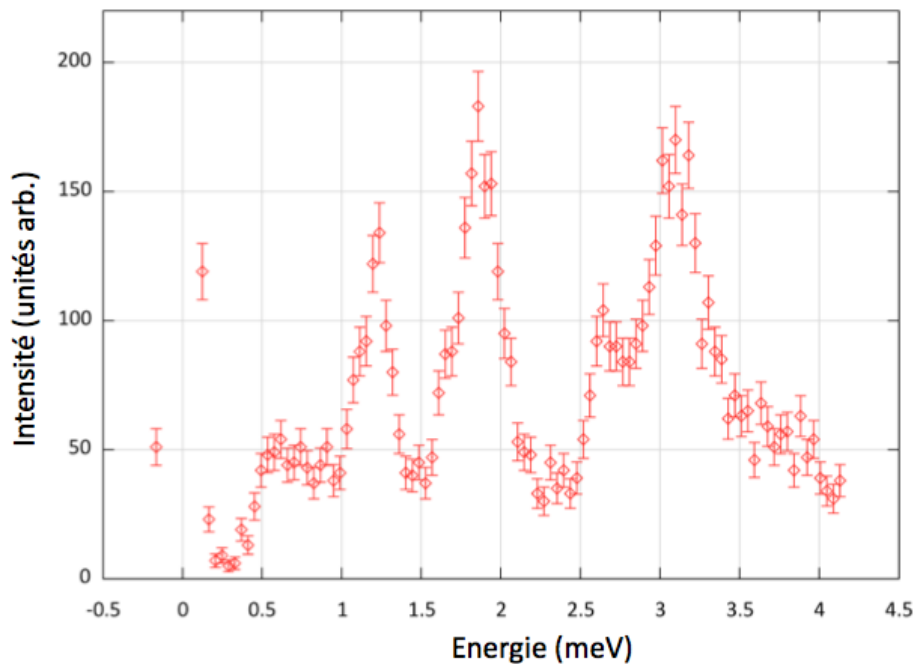


FIGURE 7.8 – Exemple de mesure à  $Q$  constant de l'intensité diffusée en fonction du transfert d'énergie dans le composé  $\text{HoMnO}_3$  pour  $Q = (1\ 0\ 0)$  et  $T = 1.5\ \text{K}$ .

Ces fichiers sont assemblés après acquisition afin de reconstruire en fausses couleurs la dispersion des ondes de spin dans toute la zone de Brillouin. Cette méthode très visuelle permet de comparer facilement les résultats expérimentaux et numériques (fig. 7.9).

Plusieurs types de spectromètres 3-axes ont été utilisés pour l'acquisition des données :

- Thermiques 2T/IN22/IN8 : dispersion des excitations dans la gamme en énergie  $0 < E < 20\ \text{meV}$ .
- Froids 4F1/4F2 : dispersion des excitations dans la gamme en énergie  $0 < E < 8\ \text{meV}$ .

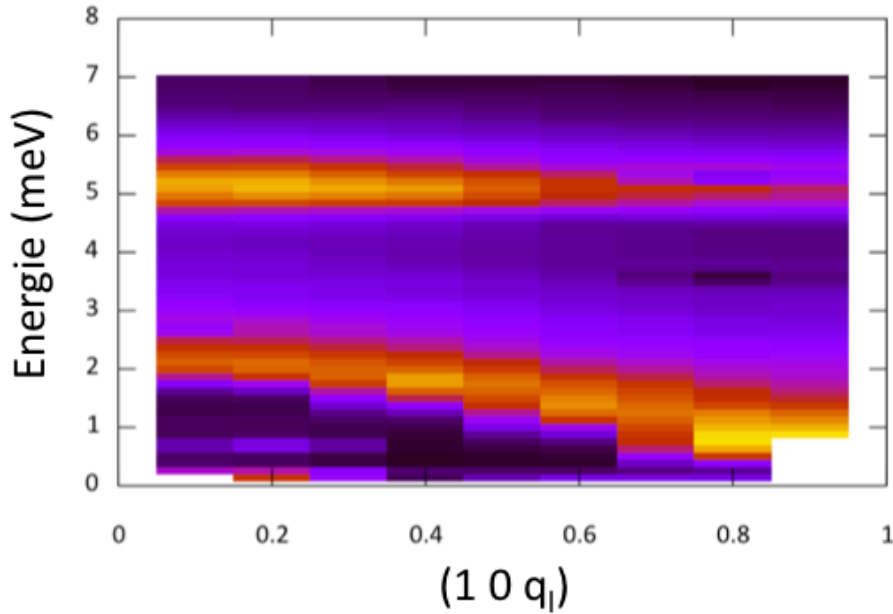


FIGURE 7.9 – Exemple de carte en fausses couleurs obtenues après concaténation de plusieurs spectres à  $Q$  constant.

### 7.2.2 $\text{YMnO}_3$

**Direction  $(q_h 0 0)$  :** l'étude des excitations dans la direction  $(q_h 0 0)$  donne accès à la valeur numérique des constantes de couplage planaire ainsi qu'à la valeur numérique du gap d'anisotropie planaire. La figure 7.10 présente les résultats expérimentaux obtenus à  $Q$  constant et  $T = 18 \text{ K}$  pour les directions  $(100)$  et  $(1.500)$  de l'espace réciproque.

En centre de zone, on observe 2 maxima d'intensité correspondant à deux branches d'ondes de spin pour  $E = 2.2 \text{ meV}$  et  $E = 5.3 \text{ meV}$ . En bord de zone les énergies associées à chacun des deux modes évoluent fortement et deux maxima sont observés pour  $E = 10.7 \text{ meV}$  et  $E = 15 \text{ meV}$ . La reconstruction de la dispersion dans toute la zone de Brillouin et le calcul associé sont présentés fig. 7.11. Le calcul reproduit parfaitement la dispersion observée expérimentalement pour  $J_{\text{plan}} = 2.55 \text{ meV}$  et  $D = 0.55 \text{ meV}$ , en accord avec les résultats publiés par Sato et al [Sat03].

La même mesure peut être effectuée pour  $Q = (q_h 0 6)$  afin de mettre en évidence la troisième branche d'onde de spin. On observe en centre de zone une seule excitation à  $E = 5.3 \text{ meV}$  conformément aux prédictions numériques. Dans le reste de la zone de Brillouin, deux excitations sont observées en accord avec le calcul numérique.

**Direction  $(1 0 q_l)$  :** l'étude des excitations dans la direction  $(1 0 q_l)$  permet d'obtenir la valeur numérique de la constante de couplage interplan effectif, de l'ani-

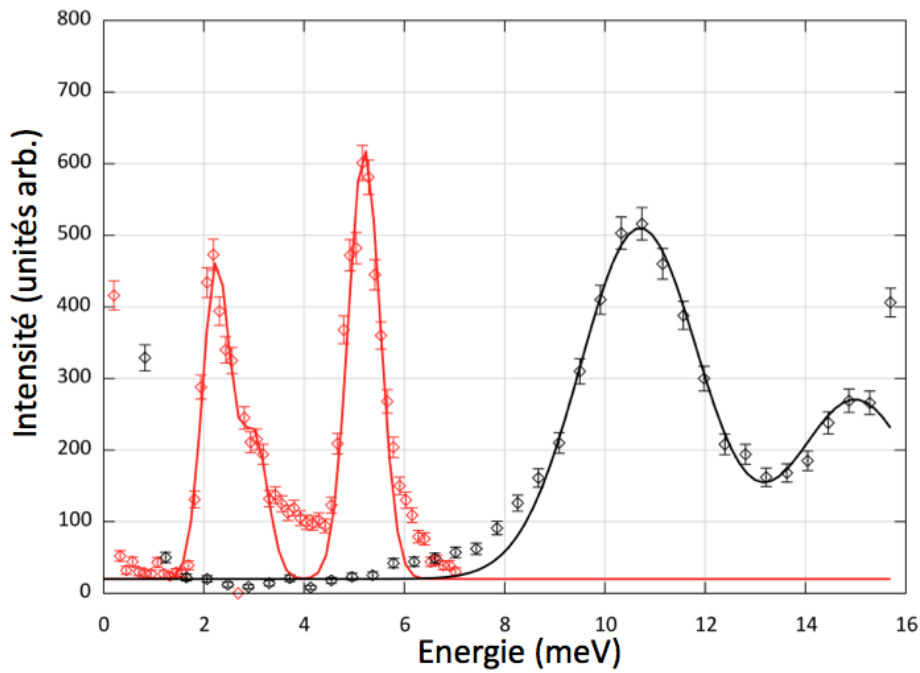


FIGURE 7.10 – Mesure de l'intensité diffusée par le composé  $\text{YMnO}_3$  pour les directions  $(1\ 0\ 0)$  (rouge) et  $(1.5\ 0\ 0)$  (noir) de l'espace réciproque en fonction de l'énergie. Les lignes sont le résultat d'un ajustement de l'intensité observée expérimentalement par une série de gaussiennes. La remontée d'intensité à énergie nulle correspond à la mesure de l'incohérent et des réflexions de Bragg et n'est pas prise en compte dans notre analyse.

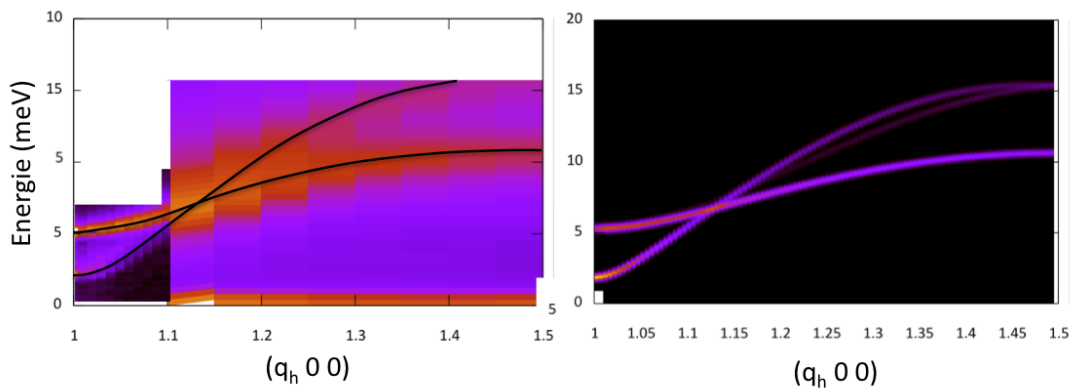


FIGURE 7.11 – Gauche : carte en fausses couleurs de l'intensité diffusée par le composé  $\text{YMnO}_3$  dans la directions  $Q = (q_h\ 0\ 0)$ ; les lignes noires sont des guides pour l'oeil. Droite : carte en fausses couleurs du facteur de structure dynamique calculé pour des valeurs de  $J_{plan} = 2.55\ \text{meV}$  et  $D = 0.55\ \text{meV}$ .

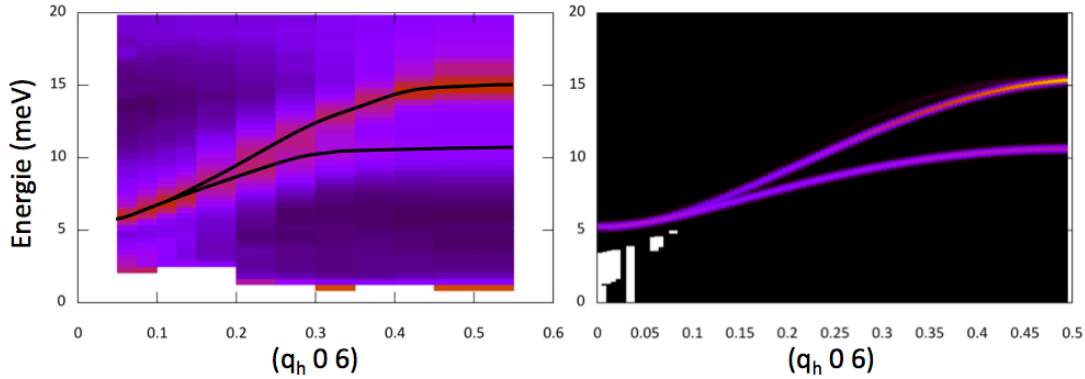


FIGURE 7.12 – Gauche : carte en fausses couleurs de l'intensité diffusée par le composé  $\text{YMnO}_3$  dans la directions  $Q = (q_h \ 0 \ 6)$ . Droite : carte en fausses couleurs du facteur de structure dynamique calculé pour des valeurs de  $J_{\text{plan}} = 2.55 \text{ meV}$  et  $D = 0.55 \text{ meV}$ .

sotropie planaire et de l'anisotropie uniaxiale. La figure 7.13 présente les résultats expérimentaux obtenus à  $Q$  constant et  $T = 18 \text{ K}$  pour les directions  $(100)$  et  $(101)$  de l'espace réciproque.

On note l'existence de deux modes d'excitations pour  $Q = (1 \ 0 \ 0)$  situés respectivement à  $2.2 \text{ meV}$  et  $5.3 \text{ meV}$ . Pour  $Q = (1 \ 0 \ 1)$  les deux modes précédents sont présents aux mêmes énergies mais avec une intensité divisée par deux. S'ajoute à ces deux modes un troisième mode en bord de zone responsable de l'élargissement du pic élastique observé. Ce mode est à très basse énergie ( $E < 0.5 \text{ meV}$ ) et ne peut pas être ajusté à partir de nos données expérimentales. La diminution d'intensité du mode non dispersif à  $5.3 \text{ meV}$  est due au facteur de structure, celle du mode à  $2.2 \text{ meV}$  est plus subtile. On observe en bord de zone le mode en opposition de phase du mode en centre de zone. Cette branche en opposition de phase possède un facteur de structure propre la rendant difficilement observable par rapport au mode en phase. La reconstruction de la courbe de dispersion dans toute la zone de Brillouin est présentée fig. 7.14.

Le calcul reproduit parfaitement la dispersion observée expérimentalement pour une valeur du couplage interplan effectif  $J_{\text{z}_{\text{eff}}} = 0.005(1) \text{ meV}$ , une valeur du gap planaire  $D = 0.55 \text{ meV}$  et une valeur de l'anisotropie uniaxiale faible  $h = 0.001(1) \text{ meV}$ .

**Discussion :** la position du Mn dans  $\text{YMnO}_3$  est pour toute la gamme en température au dessus de la valeur critique  $1/3$ . Nous lui avons associé la configurations  $\Gamma_1^{\text{Mn}}$  des Mn qui impose un couplage effectif interplan antiferromagnétique. Cette prédiction est en parfait accord avec les observations expérimentales rapportées ici confirmant en partie le modèle.

Ces conclusions sont en opposition avec l'interprétation faites par Chatterji et collaborateurs [Cha07] qui avaient conclu à l'absence de couplage d'échange entre Mn de plan adjacents. Cette conclusion faisait suite à la mesure de la dispersion des ondes

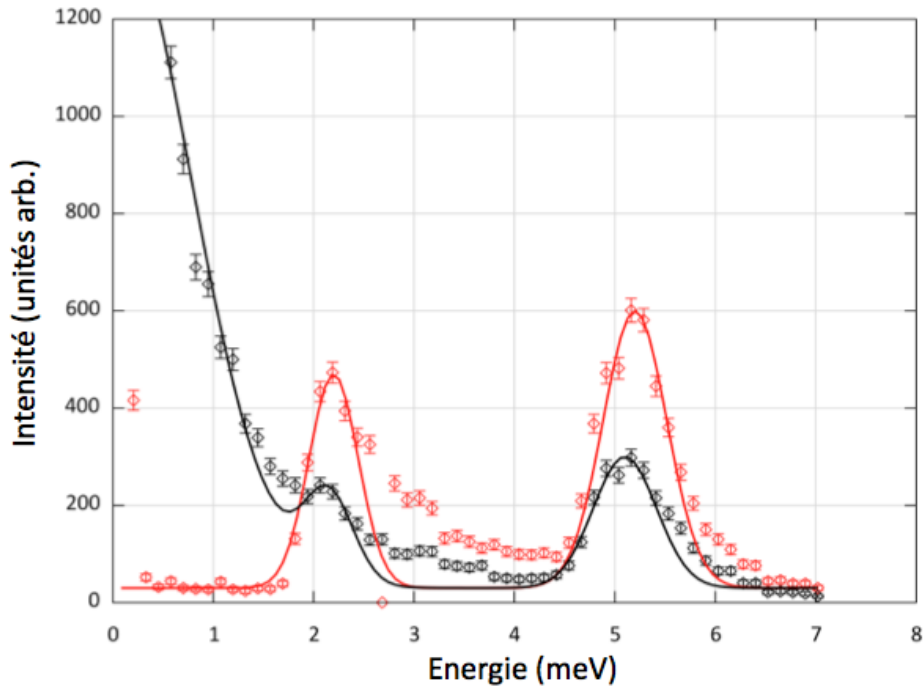


FIGURE 7.13 – Mesure de l'intensité diffusée par le composé  $\text{YMnO}_3$  dans les directions (100) (rouge) et (101) (noir) de l'espace réciproque en fonction de l'énergie. Les lignes sont le résultat d'un ajustement de l'intensité observée expérimentalement par une série de gaussiennes.

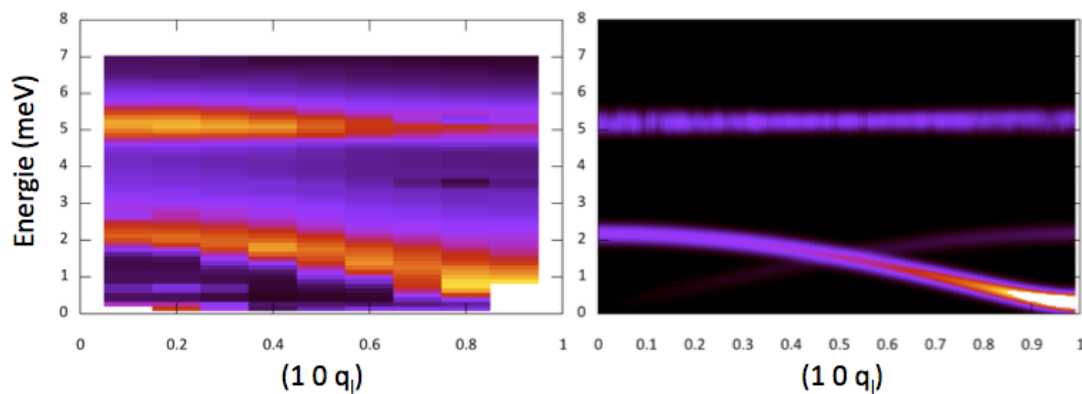


FIGURE 7.14 – Gauche : carte en fausses couleurs de l'intensité diffusée par le composé  $\text{YMnO}_3$  dans la direction  $(1\ 0\ q_l)$ . Droite : carte en fausses couleurs du facteur de structure dynamique calculé pour  $Jz_{eff} = 0.0050(5)\text{ meV}$ ,  $D = 0.55\text{ meV}$  et  $h = 0.001\text{ meV}$ .

de spins dans les direction  $(1\ 0\ q_l)$  pour  $0 < q_l < 0.5$ . La figure 7.15 qui se limite à cette zone en  $Q$  montre en effet un mode d'onde de spin presque non-dispersif



qu'il est facile d'attribuer à une absence de couplage entre Mn de plans adjacents en considérant le repliement des excitations dans la zone de Brillouin. Le calcul de l'intensité diffusée par chacun des modes montre que le repliement des excitations n'est pas observable facilement dans ces systèmes, la branche d'onde de spin en opposition de phase ayant un facteur de structure presque nul. Nos conclusions sont donc en parfait accord avec les observations expérimentales rapportées dans cet article.

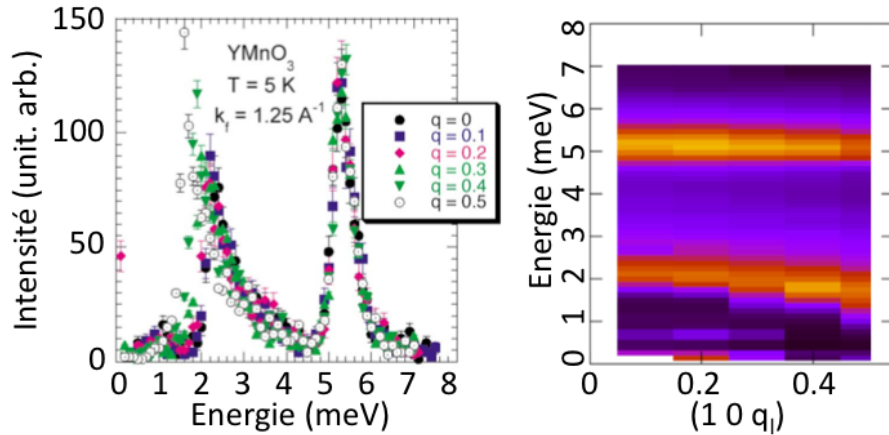


FIGURE 7.15 – Gauche : coupes à  $Q$  constant de l'intensité diffusée en fonction de l'énergie [Cha07]. Droite : carte en fausses couleurs de l'intensité diffusée pour les vecteurs de diffusion  $Q = (0 \ 0 \ q_{\parallel})$  correspondants. Cette mesure ne met pas en évidence de dispersion et il est nécessaire d'étendre la mesure à des vecteurs de diffusion plus élevés.

Le gap d'anisotropie planaire présente une évolution en température qu'il est possible de corrélérer au moment magnétique ordonné sur les spins des Mn (fig. 7.16). Cette corrélation est prédite par le calcul analytique, mais nécessite de prendre en compte les termes d'opérateurs de bosons d'ordres supérieurs que nous avons ignorés jusqu'ici. Ce calcul n'a pas été entrepris au cours de ce travail de thèse. Il est cependant possible de rendre compte de ce phénomène en choisissant pour  $S_i$  l'évolution du moment ordonné en fonction de la température. Cette modification est équivalente à une prise en compte partielle des termes  $n_b = bb^+$  et traduit à  $T_N$  la disparition des différents gaps et de la dispersion des ondes de spin.

Dans ce cas, l'évolution du gap d'anisotropie planaire doit suivre l'évolution de  $S_i$  en fonction de la température de sorte que  $E_{gap} = \alpha S \sqrt{D J_{plan}}$ . Cette interprétation est en bon accord avec nos données expérimentales pour  $\alpha = 2.22(1)$  (fig. 7.16).

Enfin le gap d'anisotropie uniaxiale  $h = 0.0005 \text{ meV}$  est très faible mais suffisant pour introduire une orientation préférentielle des moments perpendiculaire aux axes cristallographiques. L'origine de cette anisotropie est encore inconnue, mais de nombreux effets peuvent l'expliquer (impuretés, dislocation, couplage magnétoélastique, etc).

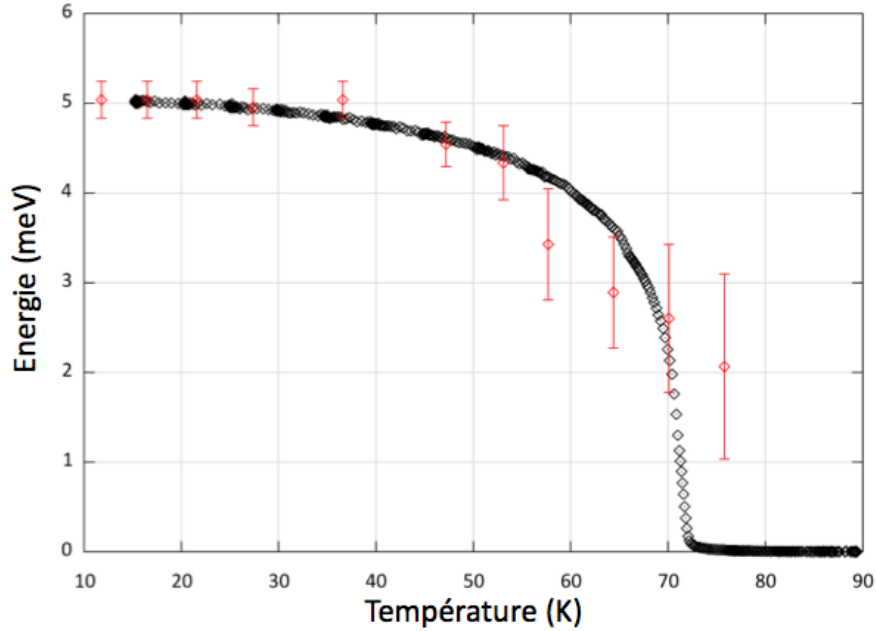


FIGURE 7.16 – Evolution du gap d'anisotropie planaire (rouge) et de  $S_i$  (noir) en fonction de la température dans le composé  $\text{YMnO}_3$ .

### 7.2.3 $\text{YbMnO}_3$

La même étude peut être effectuée pour le composé  $\text{YbMnO}_3$ . Les ions  $\text{Yb}(4b)$  s'ordonnent magnétiquement dans le champ moléculaire des  $\text{Mn}$  et présentent comme tous les ions de terre rare magnétique des transitions de champ cristallin. Ces transitions ont été étudiées par Divis et al [Div08] qui ont montré que la première transition de champ cristallin correspondait à un transfert d'énergie de  $42 \text{ meV}$  bien au delà des énergies accessibles aux excitations de spin. Dans la gamme en température qui nous intéresse ( $T < T_N$ ), les ions  $\text{Yb}$  peuvent donc être considérés comme bloqués dans leur état fondamental. Cet état fondamental est doublement dégénéré, les ions  $\text{Yb}^{3+}$  étant des ions de Kramers. En effet Kramers a montré que tout ions possédant un nombre impair d'électrons sur sa couche externe devait posséder un état fondamental doublement dégénéré en présence d'un champ électrique, et ce quel que soit la forme du champ cristallin [Kra36]. Cette dégénérescence est due à l'invariance par renversement du temps du champ électrique et elle ne peut être brisée que par l'application d'un champ magnétique (typiquement le champ moléculaire dans un cristal) brisant l'invariance par renversement du temps.

L'écart en énergie introduit par le champ moléculaire (splitting Zeeman) entre ces deux niveaux est faible et la transition peut être observée par nos différentes mesures. Ces excitations localisées ne correspondent pas à des modes collectifs et sont donc généralement non-dispersives, nos différents spectres doivent donc faire apparaître un mode non-dispersif de basse énergie.

**Direction ( $q, 0, 0$ ) :** la figure 7.17 présente les résultats expérimentaux obtenus à  $Q$  constant et  $T = 1.5 K$  pour les directions (100) et (1.500) de l'espace réciproque.

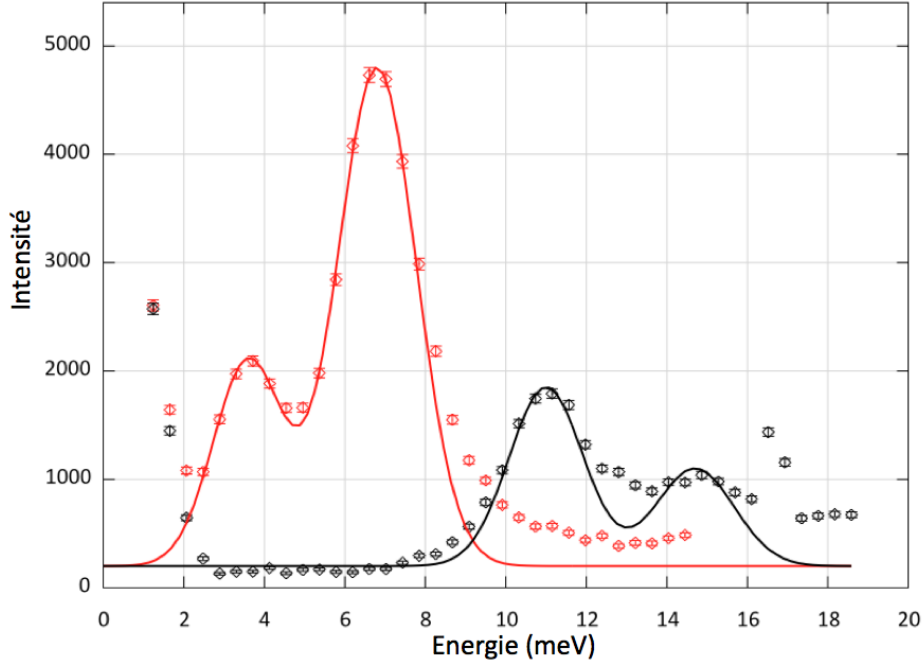


FIGURE 7.17 – Mesure de l'intensité diffusée par le composé  $\text{YbMnO}_3$  dans les directions (100) (rouge) et (1.500) (noir) de l'espace réciproque en fonction de l'énergie. Les lignes sont le résultat d'un ajustement de l'intensité observée expérimentalement par une série de gaussiennes. La remontée d'intensité à basse énergie correspond à un signal quasi-élastique élargissant le pied des réflexions de Bragg.

Les modes d'ondes de spin sont observés pour des énergies de  $3.8 \text{ meV}$  et  $6.7 \text{ meV}$  en centre de zone. En bord de zone les modes d'ondes de spins dispersent jusqu'à des énergies de  $11 \text{ meV}$  et  $14.8 \text{ meV}$ . Les excitations pour  $Q = (1 \ 0 \ 0)$  ne sont pas ajustables par une simple gaussienne, leurs profils étant fortement asymétriques. Cette anomalie a été attribuée à un problème de résolution à basse énergie sur les branches d'onde de spin peu dispersives dans cette direction de l'espace réciproque. On note également la présence d'un mode non dispersif à une énergie  $E \approx 1 \text{ meV}$  correspondant au splitting du doublet fondamental de champ cristallin des ions Yb par le champ moléculaire des Mn. La reconstruction de la dispersion dans toute la zone de Brillouin et le calcul associé sont présentés fig. 7.18. Le calcul reproduit parfaitement la dispersion observée expérimentalement pour  $J_{\text{plan}} = 2.65 \text{ meV}$  et  $D = 0.75 \text{ meV}$ .

**Direction ( $10q_l$ ) :** la figure 7.19 présente les résultats expérimentaux obtenus à  $Q$  constant pour les directions (100) et (101) de l'espace réciproque.

On note l'existence de deux modes d'excitations pour  $Q = (1 \ 0 \ 0)$  situés respecti-

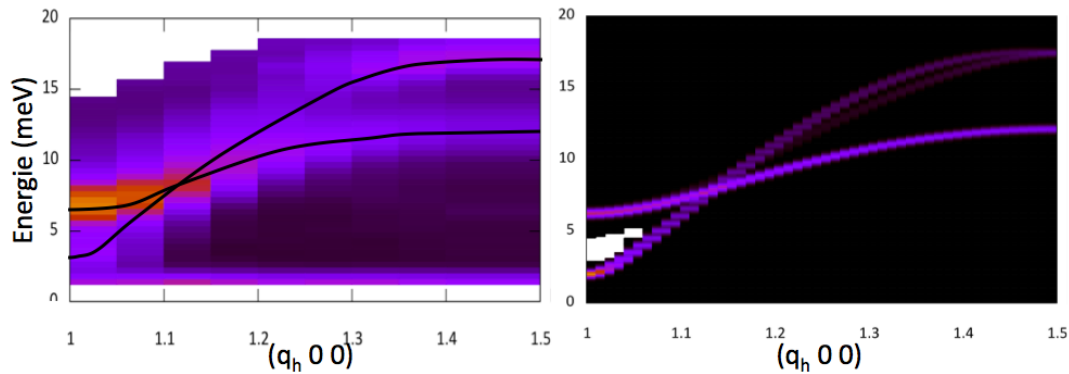


FIGURE 7.18 – Gauche : carte en fausses couleurs de l'intensité diffusée par le composé  $\text{YbMnO}_3$  dans la direction  $(1+q_h 0 0)$ . Droite : Droite : carte en fausses couleurs du facteur de structure dynamique calculé pour des valeurs de  $J_{plan} = 2.65 \text{ meV}$  et  $D = 0.75 \text{ meV}$ .

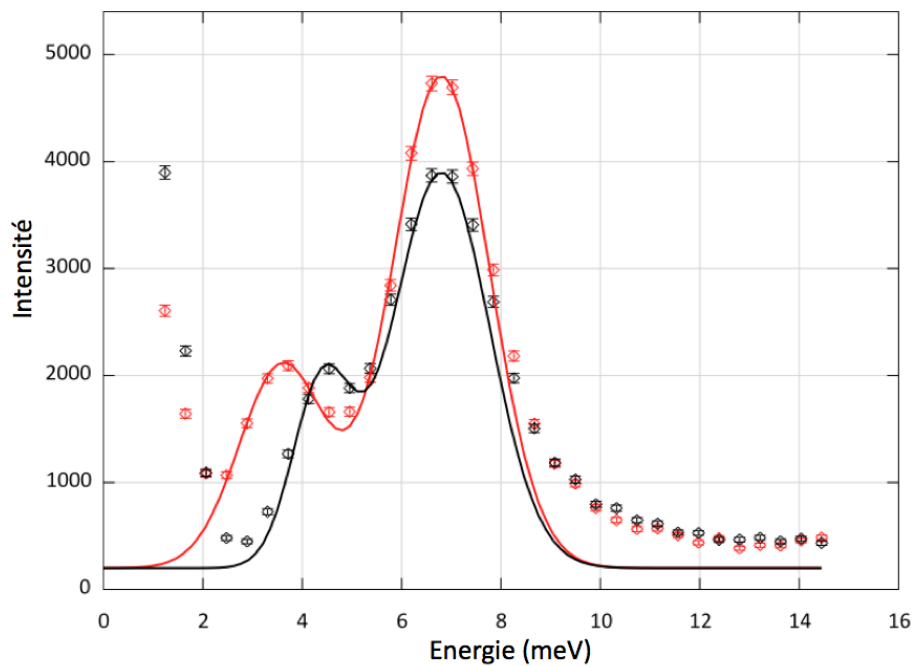


FIGURE 7.19 – Mesure de l'intensité diffusée par le composé  $\text{YbMnO}_3$  dans les directions  $(100)$  (rouge) et  $(101)$  (noir) de l'espace réciproque en fonction de l'énergie. Les lignes sont le résultat d'un ajustement de l'intensité observée expérimentalement par une série de gaussiennes.

vement à  $3.6 \text{ meV}$  et  $6.7 \text{ meV}$ . Pour  $Q = (1 0 1)$  l'évolution du spectre montre une stabilité du mode à  $6.7 \text{ meV}$  identique à ce qui est observé dans le composé  $\text{YMnO}_3$ . Le mode de plus basse énergie disperse jusqu'à  $4.2 \text{ meV}$  pour  $Q = (1 0 1)$  et l'assymé-

trie des pics associés aux excitations est une nouvelle fois présente. La reconstruction de la courbe de dispersion dans toute la zone de Brillouin est présentée fig. 7.20. Cette mesure particulière effectuée à  $k_f = 1.3 \text{ \AA}^{-1}$  permet de résoudre les basses énergies et fait apparaître une excitation non dispersive d'énergie  $E = 1.15 \text{ meV}$  qu'il est possible d'attribuer à la levée de dégénérescence du doublet fondamental de champ cristallin des ions Yb(4b).

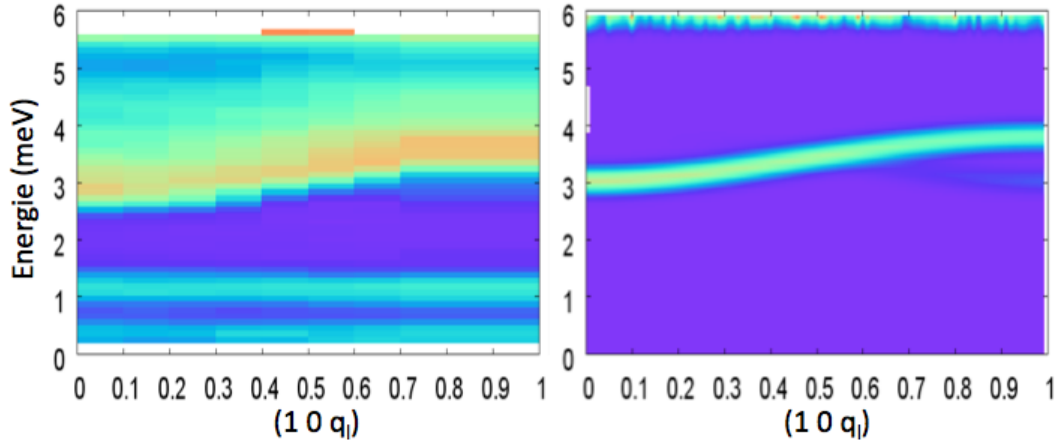


FIGURE 7.20 – Gauche : carte en fausses couleurs de l'intensité diffusée par le composé  $\text{YbMnO}_3$  dans la direction  $(1\ 0\ q_l)$ . Droite : Droite : carte en fausses couleurs du facteur de structure dynamique calculé pour des valeurs de  $J_{z_{eff}} = -0.012(2) \text{ meV}$ ,  $D = 0.75 \text{ meV}$  et  $h = 0.2 \text{ meV}$ .

Le calcul reproduit parfaitement la dispersion observée expérimentalement pour une valeur du couplage interplan effectif  $J_{z_{eff}} = -0.012 \text{ meV}$  et une valeur de l'anisotropie uniaxiale  $h = 0.2 \text{ meV}$  et on retrouve dans sur toute la gamme en  $Q$  l'assymétrie observée sur les coupes à  $Q$  constant.

**Etude en température :** l'étude de l'évolution du gap d'anisotropie uniaxiale en fonction de la température a été effectuée sur un monocristal de  $\text{Y}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{MnO}_3$  de meilleure qualité que notre monocristal de  $\text{YbMnO}_3$ . La structure magnétique stabilisée par cet échantillon est en tout point identique à celle stabilisée par le composé pur. La figure 7.21 permet la comparaison entre les dispersions obtenues dans la direction  $(00q_l)$  pour les deux composés. Les dispersions sont identiques à la valeur du gap d'anisotropie uniaxiale près.

Le gap d'anisotropie uniaxiale, très faible dans le composé  $\text{YMnO}_3$ , est ici bien plus marqué. Son évolution en température obtenue à partir de la dispersion des ondes de spin dans la direction  $Q = (1\ 0\ q_l)$  est reportée sur la figure 7.22).

**Discussion :** la valeur de la constante d'échange interplan effective est une nouvelle fois en parfait accord avec le modèle présenté précédemment. La position du

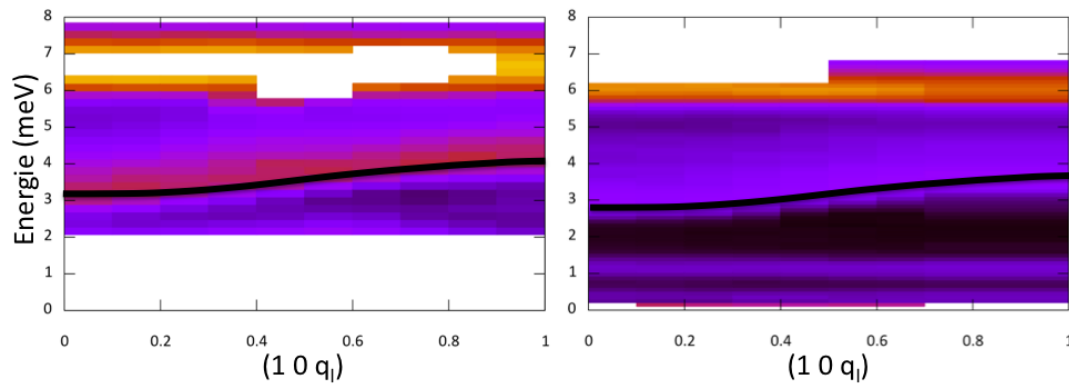


FIGURE 7.21 – Cartes en fausses couleurs de l’intensité diffusée par les échantillons  $\text{YbMnO}_3$  (gauche) et  $\text{Y}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{MnO}_3$  (droite) dans la direction  $(10q_l)$ .

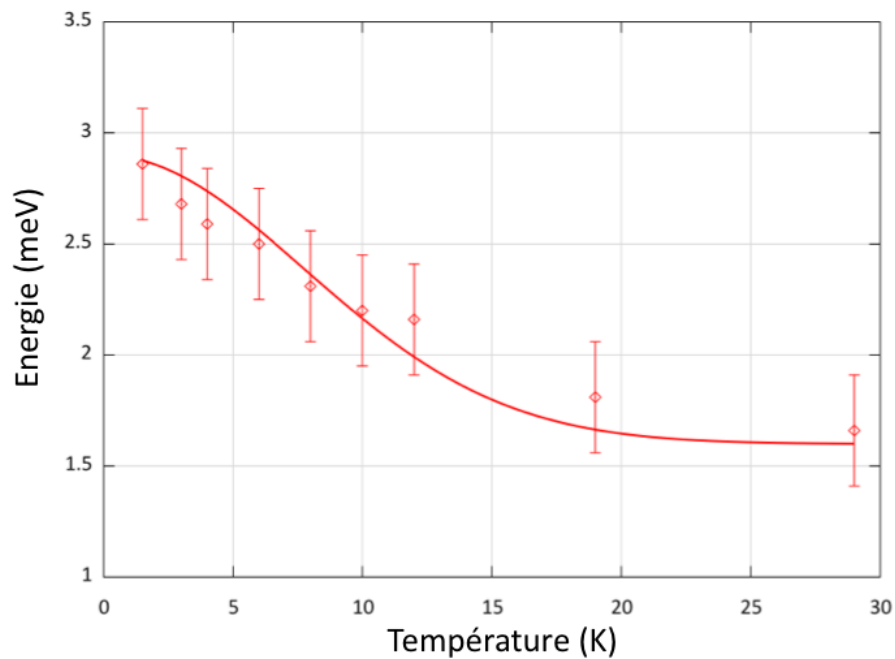


FIGURE 7.22 – Evolution du gap d’anisotropie uniaxiale dans le composé  $\text{YbMnO}_3$  en fonction de la température. La ligne est un guide pour l’œil.

Mn est inférieure à la position critique  $1/3$  pour toute la gamme en température et la compétition entre les différents chemins d’échange impose une interaction effective ferromagnétique ( $J_{eff} < 0$ ). Nos mesures expérimentales sont parfaitement compatibles avec cette interprétation.

L’évolution en température du gap d’anisotropie uniaxiale est très similaire à celle du moment ordonné sur les ions  $\text{Yb}(4b)$  (fig. 7.23), les deux paramètres pouvant être

superposés par une simple mise à l'échelle. Ce comportement s'explique simplement sachant que les ions R(4b) s'ordonnent dans le champ moléculaire des Mn, ce qui introduit un terme de couplage entre ions Mn et Yb(4b) dans l'Hamiltonien d'ondes de spin (Annexe C).

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} S_i J_{ij}^{ani} \mathcal{S}_j$$

avec  $J_{ij}^{ani}$  la matrice d'échange anisotrope,  $S_i$  le spin du Mn au site  $i$  et  $\mathcal{S}_j$  le spin de l'ion R(4b) au site  $j$ . Le spin de l'ion de terre rare n'est pas un bon nombre quantique et il est nécessaire d'utiliser  $\mathcal{J}$  :

$$\mathcal{S}_j = \mathcal{J}_j (g_J - 1)$$

de sorte que :

$$\mathcal{H} = (g_J - 1) \sum_{i,j} S_i J_{ij}^{ani} \mathcal{J}_j$$

On se place dans l'approximation des ions Yb bloqués dans leur état fondamental. L'ion Yb est un ion de Kramers, cet état fondamental est donc un doublet dégénéré qu'il est possible de décrire par un spin  $1/2 \sigma_j$ . Le passage de  $J_j$  à  $\sigma_j$  se fait par :

$$g_J \mathcal{J} = g' \sigma_j$$

avec  $g' \sigma_j$  le moment à saturation de l'ion Yb(4b) de sorte que  $g' = 3.5$  et  $g_J = 8/7$ . On a alors :

$$\mathcal{H} = g' \frac{(g_J - 1)}{g_J} \sum_{i,j} S_i J_{ij}^{ani} \sigma_j$$

Le traitement de champ moyen de ce terme fait apparaître deux contributions :

$$\mathcal{H} = g' \frac{(g_j - 1)}{g_J} \sum_{i,j} S_i J_{RMn} \langle \sigma \rangle + g' \frac{(g_j - 1)}{g_J} \sum_{i,j} \langle S \rangle J_{RMn} \sigma_j$$

la première agissant sur les excitations de spin des Mn et la seconde sur les excitations de spin de la terre rare. Le premier terme est directement comparable au terme de champ local  $h$  de l'Hamiltonien d'onde de spin. Il est alors possible de réécrire ce terme comme la somme d'un champ local  $h_p$  indépendant de la température traduisant les anisotropies intrinsèques à l'échantillon et d'un terme de champ moyen  $h_R$  dû à l'interaction entre terre rare et Mn et définit comme :

$$h_R = n g' \frac{(g_j - 1)}{g_J} \langle \sigma \rangle J_{RMn}$$

avec  $n$  le nombre d'ions de terre rare premiers voisins d'un Mn. Après diagonalisation de l'Hamiltonien il est possible d'exprimer la valeur du gap d'anisotropie uniaxial en fonction des divers paramètres :

$$\Delta_{gap} = S \sqrt{(h_p + h_R)(h_p + h_R + D + 9J_{plan})}$$

avec  $D$  le terme d'anisotropie planaire et  $J_{plan}$  l'échange entre Mn premier voisin d'un même plan. L'évolution en température de ce gap permet d'ajuster précisément  $h_p$  et  $h_R$  et donc  $J_{RMn}$ . La comparaison aux résultats expérimentaux donne  $n J_{RMn} = 0.275(2) meV$  pour  $n = 6$  et  $h_p = 0.015(3) meV$ . Les mesures ont été effectuées dans le composé mixte  $Y_{0.5}Yb_{0.5}MnO_3$  diminuant de moitié le nombre de premiers voisins magnétiques  $n = 3$ . Dans ce contexte, la constante d'échange  $J_{RMn}$  doit être corrigée, et  $n J_{RMn} = 0.550(2) meV$  (fig. 7.23).

Il est intéressant de comparer directement la valeur de la constante de couplage  $J_{RMn}$  avec la valeur de la constante de couplage R/Mn  $\lambda_1$  déterminée à partir des calculs de champ moléculaires. En effet, les deux traitements impliquent une approximation de champ moyen et doivent converger vers la même solution pour être cohérents. Dans notre cas,  $\lambda_1 = 3.1 T/\mu_B = 1.25 meV$  et  $J_{RMn} \approx \lambda_1/2$ . Le facteur 2 est dû à la mesure des excitations sur le composé mixte  $Y_{0.5}Yb_{0.5}MnO_3$ , et les deux approches sont en parfait accord.

Le second terme de l'Hamiltonien de couplage traité en champ moyen agit sur les excitations des Yb, les transitions de champ cristallin. Nous nous sommes mis dans l'approximation pour laquelle le schéma de champ cristallin des Yb se résume au doublet fondamental potentiellement splitté par le couplage avec les Mn. Le splitting entre les deux niveaux s'écrit :

$$\Delta_{Zeeman} = \frac{m}{n} g' \frac{(g_j - 1)}{g_J} J_{RMn} S \Delta\sigma$$

avec  $m$  le nombre de Mn premiers voisins d'un site de terre rare et  $\Delta\sigma = 1$ . En injectant les paramètres obtenus à partir de l'évolution du gap d'anisotropie uniaxiale en fonction de la température on trouve :

$$\Delta_{Zeeman} = 0.96(2) meV$$

proche de  $\Delta_{Zeeman}^{exp} = 1.15(5) meV$  observé expérimentalement.

#### 7.2.4 HoMnO<sub>3</sub>

L'étude des excitations de spins dans les composés Y et YbMnO<sub>3</sub> nous a permis de partiellement valider l'interprétation des couplages d'échange interplans entre Mn, ces deux composés présentant les deux cas extrêmes avec  $x > 1/3$  dans le cas YMnO<sub>3</sub> et  $x < 1/3$  dans le cas YbMnO<sub>3</sub>. De plus nous avons montré que la mise en ordre du site de terre rare R(4b) avait une influence sur la dispersion des ondes de spins.



s

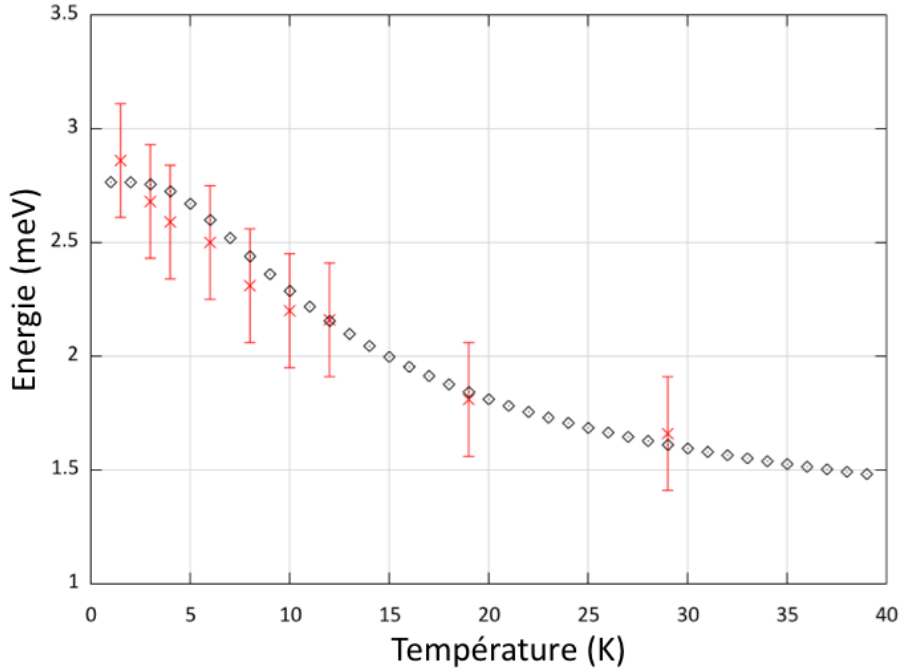


FIGURE 7.23 – Evolution du gap d’anisotropie uniaxiale (rouge) du composé  $\text{YbMnO}_3$  en fonction de la température. En noir, mise à l’échelle du moment ordonné sur le site  $\text{Yb}(4b)$  obtenu par un ajustement de champ moléculaire (chapitre 4).

En ce sens, l’étude du composé  $\text{HoMnO}_3$  permet de confirmer ces résultats. En effet, la position du Mn croise la valeur  $1/3$  à  $T_{SR} = 38\text{ K}$  ce qui doit correspondre à une inversion de la dispersion des ondes de spin dans le cadre de notre modèle. Le couplage entre terre rare et Mn peut également être étudié dans ce composé, en ajoutant à la complexité du problème de nombreuses transitions de champ cristallin à basse énergie.

### Présentation des résultats

**Direction  $(q, 0, 0)$  :** La figure 7.24 présente les résultats expérimentaux obtenus à  $T = 1.5\text{ K}$  pour les directions  $(100)$  et  $(1, 500)$  de l’espace réciproque. Ces mesures ont été effectuées sur le spectromètre thermique IN8 de l’ILL.

On note l’existence de deux excitations en centre de zone pour  $E = 6.1\text{ meV}$  et  $E = 6.7\text{ meV}$ . A basse énergie, l’intensité diffusée est importante et peut être attribuée à l’existence de multiples excitations qu’il n’est pas possible de résoudre sur 3-axes thermique. En bord de zone, on observe la présence de la double excitation autour de  $6\text{ meV}$  ainsi qu’une excitation supplémentaire à  $E = 11\text{ meV}$ . Une fois de plus les basses énergies sont mal résolues.

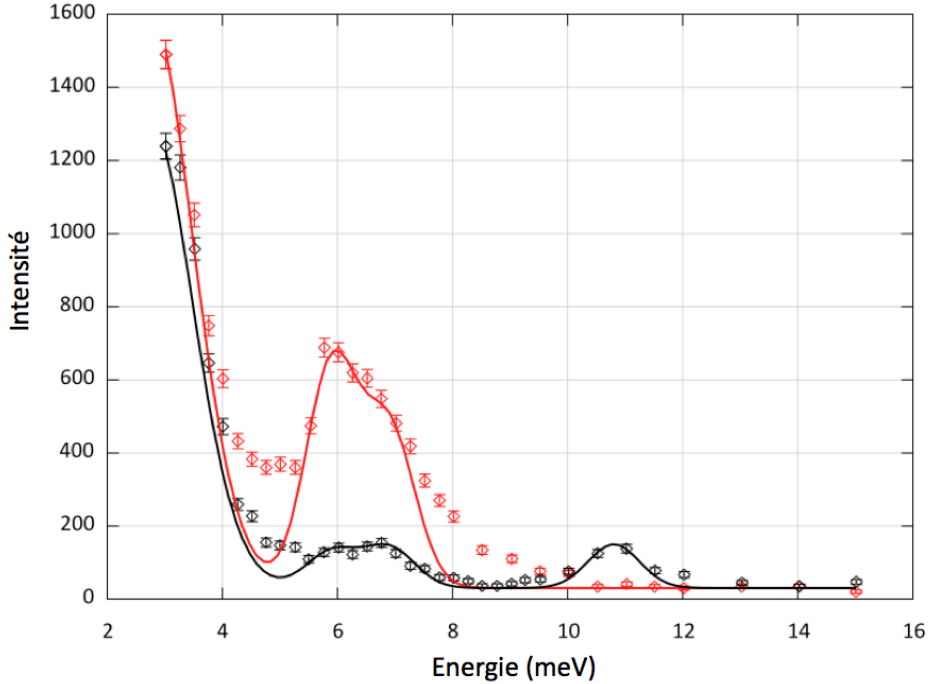


FIGURE 7.24 – Mesure de l’intensité diffusée par le composé  $\text{HoMnO}_3$  dans les directions (100) (rouge) et (1.500) (noir) de l’espace réciproque en fonction de l’énergie à basse température ( $T = 2\text{ K}$ ). Les lignes sont le résultat d’un ajustement de l’intensité observée expérimentalement par une série de gaussiennes.

Par analogie avec les composés Y et  $\text{YbMnO}_3$  il est possible d’attribuer l’intensité observée en bord de zone à  $E = 11\text{ meV}$  à une branche d’onde de spin. Le reste est difficilement identifiable à partir de ces deux coupes en énergie. La carte des excitations dans toute la zone de Brillouin est reportée figure 7.25.

Il est plus facile d’identifier les ondes de spin sur cette carte en fausses couleurs. Il apparaît clairement un mode à  $E = 6.1\text{ meV}$  en centre de zone dispersant vers les hautes énergie en bord de zone en se dédoublant en deux branches, l’une d’énergie  $E = 11\text{ meV}$  l’autre d’énergie supérieure à  $E \approx 16\text{ meV}$ . Le calcul numérique reproduit cette dispersion pour un  $J_{\text{plan}} = 2.60\text{ meV}$  et une anisotropie planaire  $D = 0.65\text{ meV}$ . Le mode à  $6.7\text{ meV}$  semble être non dispersif sur cette carte en couleur et il est possible de l’associer à une transition de champ cristallin. Les plus basses énergies sont impossibles à interpréter à partir de ces mesures.

**Direction  $(10q_l)$  :** l’étude des excitations dans la direction  $(10q_l)$  se fait à plus basse énergie sur un trois-axes froid permettant d’obtenir une bonne résolution en énergie. La figure 7.26 présente les résultats expérimentaux obtenus à  $Q$  constant pour les directions (100) et (101) de l’espace réciproque à  $T = 45\text{ K}$  et  $T = 27\text{ K}$ .

De nombreuses excitations sont observées sur ces 4 spectres. A  $T = 45\text{ K}$  les spectres en (100) et (101) sont tous les deux reproduits par 5 gaussiennes. Deux de ces

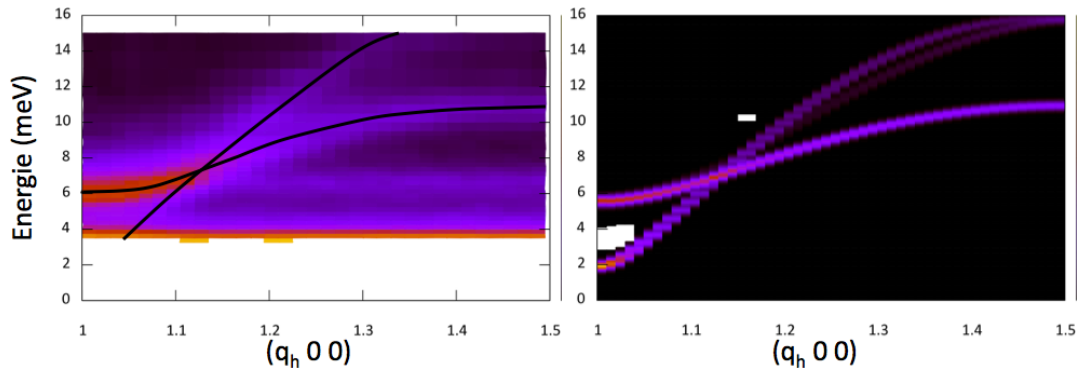


FIGURE 7.25 – Gauche : carte en fausses couleurs de l'intensité diffusée par le composé  $\text{HoMnO}_3$  dans la direction  $(1+q_l \ 0 \ 0)$ . Droite : carte en fausses couleurs du facteur de structure dynamique calculé pour des valeurs de  $J_{plan} = 2.60 \text{ meV}$  et  $D = 0.65 \text{ meV}$ .

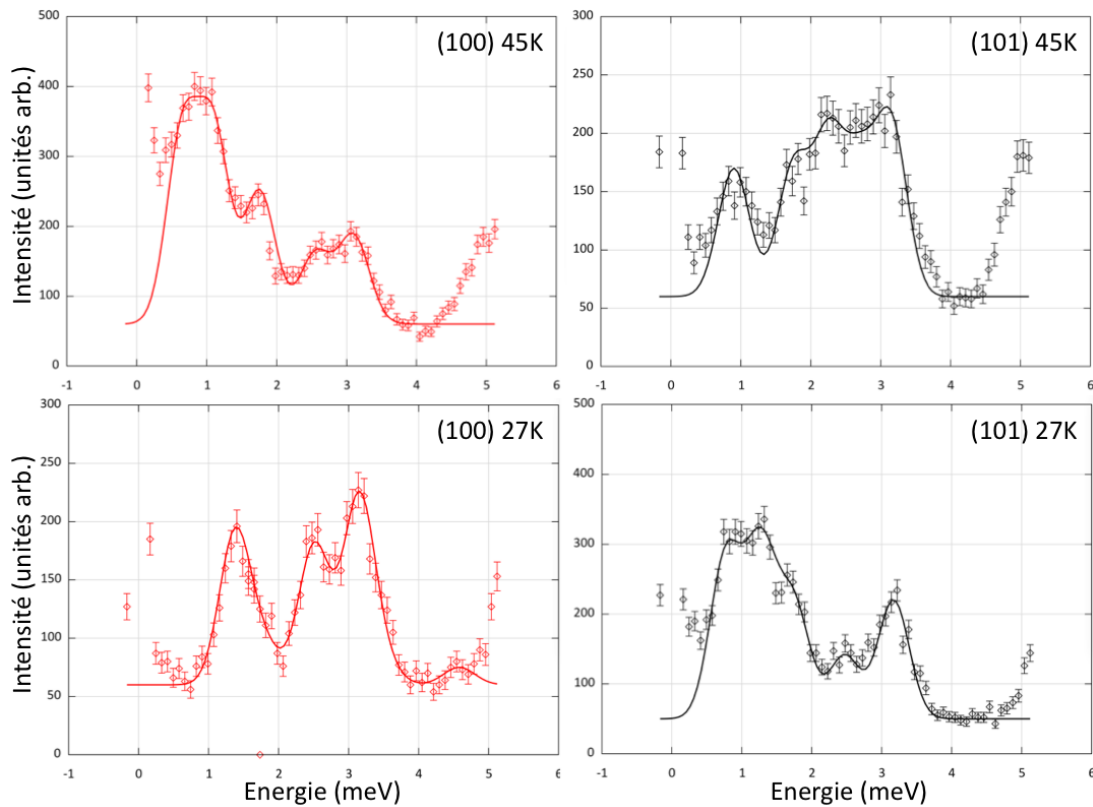


FIGURE 7.26 – Mesure de l'intensité diffusée par le composé  $\text{HoMnO}_3$  dans les directions  $(100)$  et  $(101)$  de l'espace réciproque en fonction de l'énergie pour des températures proches de la  $T_{SR} = 38 \text{ K}$ . Les lignes sont le résultat d'un ajustement de l'intensité observée expérimentalement par une série de gaussiennes.

gaussiennes sont non dispersives du centre au bord de zone à  $E = 1.75(2) \text{ meV}$  et  $E = 3.15(2) \text{ meV}$ . Deux autres gaussiennes sont très peu dispersives passant de  $E = 1.11(2) \text{ meV}$  et  $E = 2.47(2) \text{ meV}$  à respectivement  $E = 0.9(2) \text{ meV}$  et  $E = 2.70(2) \text{ meV}$ . Ces 4 excitations de par leur caractère très peu dispersif peuvent être associées à des transitions de champ cristallin. La dernière gaussienne disperse fortement passant de  $E = 0.65(5) \text{ meV}$  en centre de zone à  $E = 2.25(5) \text{ meV}$  en bord de zone. Cette excitation correspond un mode d'onde de spin dispersant à l'identique du mode de basse énergie observé dans  $\text{YbMnO}_3$ .

A  $T = 27 \text{ K}$  la situation semble s'inverser. Le spectre obtenu à  $Q = (100)$  ayant de nombreuses similitudes avec celui obtenu à  $Q = (101)$  à  $T = 45 \text{ K}$  et inversement. On retrouve une nouvelle fois les 4 modes très peu dispersifs à  $E = 1.38(2) \text{ meV}$ ,  $E = 1.80(2) \text{ meV}$ ,  $E = 2.51(2) \text{ meV}$  et  $E = 3.15(2) \text{ meV}$  en centre de zone dispersant respectivement vers  $E = 1.27(2) \text{ meV}$ ,  $E = 1.75(2) \text{ meV}$ ,  $E = 2.47(2) \text{ meV}$  et  $E = 3.15(2) \text{ meV}$  en bord de zone. Ces modes sont tous des modes de champ cristallin. Enfin une dernière excitation est présente en bord de zone à  $E = 0.77(5) \text{ meV}$  qui n'a pas de contrepartie évidente en centre de zone. Par analogie avec le cas  $T = 45 \text{ K}$ , il est possible d'associer cette excitation à un mode d'onde de spin, sans pour autant pouvoir clairement identifier sa dispersion.

Enfin les 4 spectres présentent une augmentation de l'intensité pour des énergies supérieures à  $E = 5 \text{ meV}$ . Cette augmentation est attribuée au mode d'onde de spin gappé par l'anisotropie planaire à  $E = 6.1 \text{ meV}$ .

L'évolution en température des modes d'ondes de spin est difficilement identifiable sur les spectres individuels et très nette sur les cartes en fausses couleurs (fig. 7.27). On retrouve à  $T = 45 \text{ K}$  les différents éléments identifiés sur les coupes à  $Q$  constant, la dispersion du mode de basse énergie étant à présent évidente. Cette dispersion est reproduite par le calcul pour des valeurs du couplage interplan effectif  $J_{z_{eff}} = -0.0038(5) \text{ meV}$  et une valeur de l'anisotropie uniaxiale  $h = 0.01 \text{ meV}$ .

A  $T = 27 \text{ K}$  la carte en fausses couleurs permet de conclure sur le mode d'onde de spin de basse énergie qui disperse de  $E = 0.77(2) \text{ meV}$  en bord de zone vers  $E = 1.25(5) \text{ meV}$  en centre de zone. Le haut de cette dispersion coïncide avec une transition de champ cristallin et n'est donc pas directement identifiable sur le spectre en  $Q = (100)$ . Cette dispersion est reproduite par le calcul pour des valeurs du couplage interplan effectif  $J_{z_{eff}} = 0.0018(5) \text{ meV}$  et une valeur de l'anisotropie uniaxiale  $h = 0.1 \text{ meV}$ .

Enfin des mesures à plus haute énergie dans la direction  $Q = (0 \ 0 \ 6)$  ont permis de mettre en évidence 4 autres transitions de champ cristallin pour  $E = 43.7 \text{ meV}$ ,  $E = 49 \text{ meV}$ ,  $E = 54.5 \text{ meV}$  et  $E = 61.5 \text{ meV}$ . Ces transitions se distinguent des phonons optiques par leur évolution en fonction de  $Q$ . En effet, les phonons voient leur intensité augmenter en  $Q^2$  alors que l'intensité des excitations magnétiques, soumise au facteur de forme magnétique, diminue rapidement avec  $Q$ . Deux mesures en  $Q = (0 \ 0 \ 6)$  et  $Q = (0 \ 0 \ 12)$  permettent donc de facilement distinguer les deux types de contributions (fig. 7.28).

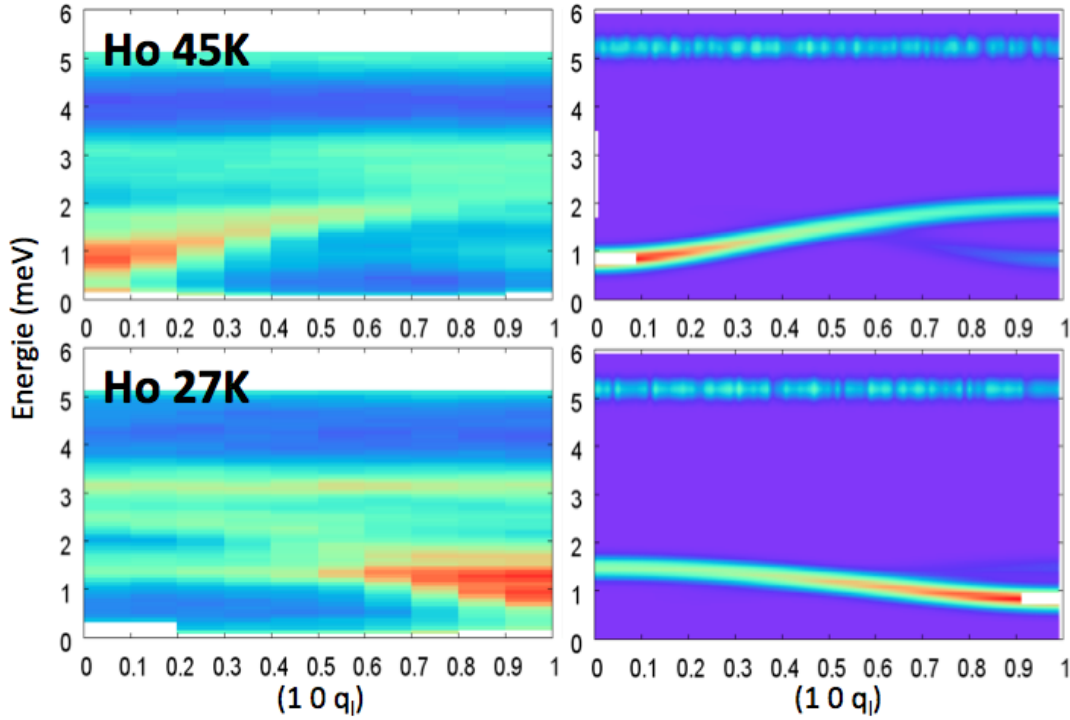


FIGURE 7.27 – Gauche : carte en fausses couleurs de l’intensité diffusée par le composé  $\text{HoMnO}_3$  dans la direction  $(1\ 0\ q_{\parallel})$ . Droite : carte en fausses couleurs du facteur de structure dynamique calculé pour des valeurs de  $J_{z_{eff}}(45K) = -0.0038(5)\text{ meV}$ ,  $D = 0.65\text{ meV}$  et  $h = 0.1\text{ meV}$  et  $J_{z_{eff}}(27K) = 0.0018(5)\text{ meV}$ ,  $D = 0.65\text{ meV}$  et  $h = 0.1\text{ meV}$ .

**Suivi en température :** la figure 7.29 présente l’évolution de l’intensité diffusée dans la direction  $(1\ 0\ q_{\parallel})$  pour 4 températures caractéristiques. En dessous de  $T_{SR} = 38\text{ K}$ , on observe un comportement inhabituel des ondes de spin dont la dispersion disparaît progressivement. En dessous de  $T = 10\text{ K}$  ce mode d’onde de spin est non-dispersif d’énergie  $E = 1.25\text{ meV}$ . Cette énergie correspond à l’énergie de la première transition de champ cristallin.

Le gap d’anisotropie planaire évolue pour sa part de la même façon que le gap d’anisotropie planaire dans le composé  $\text{YMnO}_3$  (fig. 7.30). Le gap augmente brusquement à  $T_N$  puis sature rapidement à une énergie proche de  $6\text{ meV}$ .

## Discussion

**Ondes de spin :** le premier résultat est la validation définitive de notre modèle basé sur la compétition entre interactions d’échange interplan. On assiste à  $T_{SR}$  au changement de signe de la constante d’échange interplan effective  $J_{z_{eff}}$  se traduisant par une inversion de la courbe de dispersion des ondes de spins (fig. 7.29 et 7.31). Ce changement de signe de  $J_{z_{eff}} < 0$  vers  $J_{z_{eff}} > 0$  est identique à celui prédit à partir

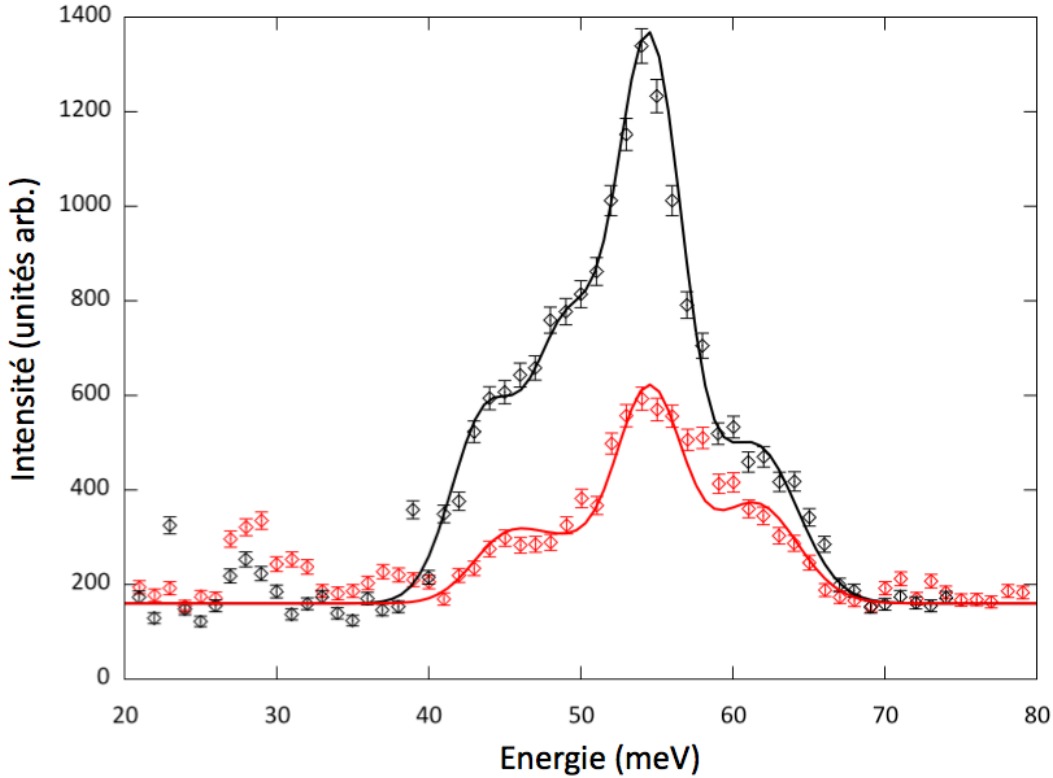


FIGURE 7.28 – Evolution de l'intensité diffusée à haute énergie pour  $Q=(0\ 0\ 6)$  (noir) et  $Q=(0\ 0\ 12)$  (rouge). La diminution d'intensité des excitations entre 40 et 65 meV est due au facteur de forme magnétique.

de la position du Mn et correspond au passage de la position critique  $x = 1/3$ .

Nous avons suivi l'évolution des spectres en  $(1\ 0\ 0)$  et  $(1\ 0\ 1)$  en fonction de la température afin de déterminer précisément la température à laquelle ce changement de signe intervient (fig. 7.32). La transition se produit à  $T_{SR} = 38\text{ K}$  exactement et est immédiate passant brutalement d'un régime  $J_{z_{eff}} < 0$  à  $J_{z_{eff}} > 0$ . Cette évolution laisse supposer qu'il n'est pas possible en contrôlant la température de stabiliser un état frustré  $x = 1/3$ . On note qu'à basse température, la disparition de la dispersion implique un échange interplan effectif nul. Ce point particulier sera discuté dans la suite de ce chapitre.

Concernant le gap d'anisotropie planaire, les mesures montrent une évolution du gap identique à celle observée dans le composé  $\text{YMnO}_3$ , et il est une nouvelle fois possible de directement comparer l'évolution du gap avec celle du moment ordonné sur les Mn (fig. 7.33). Les données sont en excellent accord pour une valeur  $\alpha = 2.35$  légèrement plus élevée que dans le cas  $\text{YMnO}_3$ .

**Champ cristallin :** contrairement au cas du composé  $\text{YbMnO}_3$ , le schéma de champ cristallin des ions  $\text{Ho}(4b)$  et  $\text{Ho}(2a)$  n'a pas été déterminé dans la littérature.

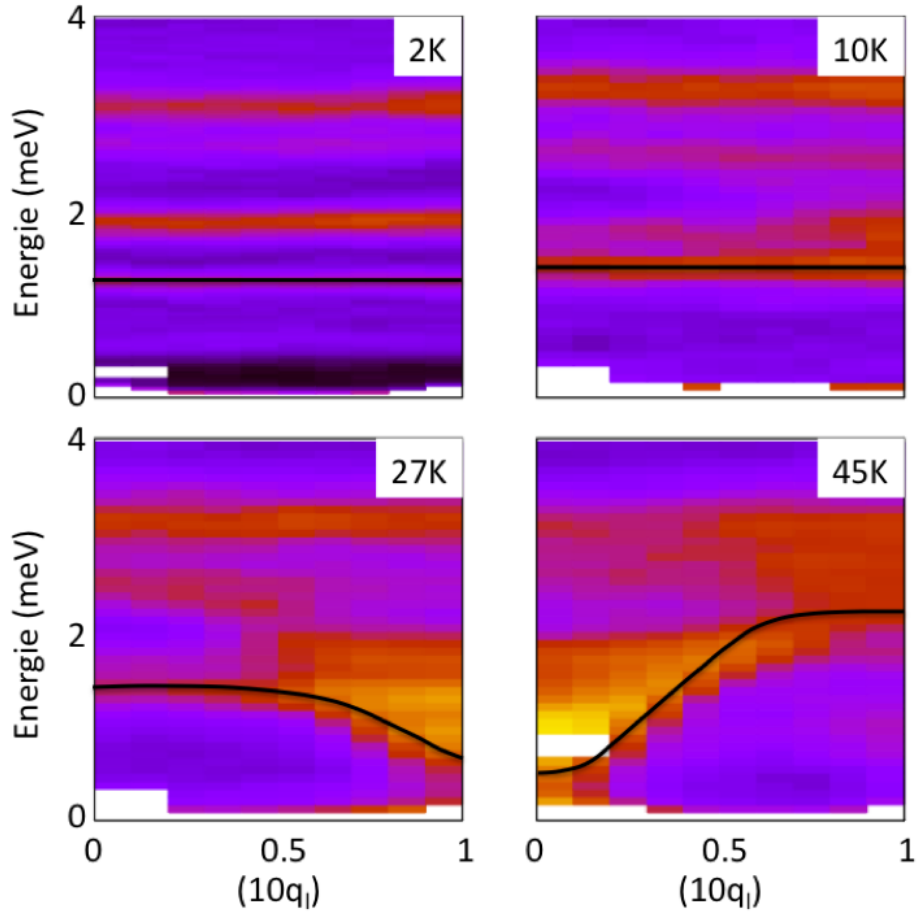


FIGURE 7.29 – Evolution des courbes de dispersion dans la direction  $(10q_l)$  en fonction de la température dans le composé  $\text{HoMnO}_3$ . On note la disparition de la dispersion pour des températures inférieures à  $T = 15 \text{ K}$ .

Certaines publications mentionnent l'existence de quelques transitions [Vaj05] mais la résolution en énergie de ces mesures n'est pas suffisante pour distinguer clairement toutes les transitions.

Nos mesures ont permis d'identifier 9 excitations non-dispersives d'origine magnétique dans une gamme d'énergie étendue. Nous avons attribué ces excitations à autant de transitions de champ cristallin. Les ions  $\text{Ho}^{3+}$  sont caractérisés par le nombre quantique  $\mathcal{J} = 8$  donnant naissance à  $2\mathcal{J} + 1 = 17$  états de champ cristallin potentiellement dégénérés.

Nous avons essayé de résoudre le schéma de champ cristallin des ions  $\text{Ho}^{3+}$  dans le cadre du formalisme de Stevens [Ste52]. Ce Hamiltonien s'exprime sous la forme d'une somme d'opérateurs de Stevens  $\mathcal{O}_n^m$  pondérés par un paramètre de champ cristallin  $B_n^m$  :

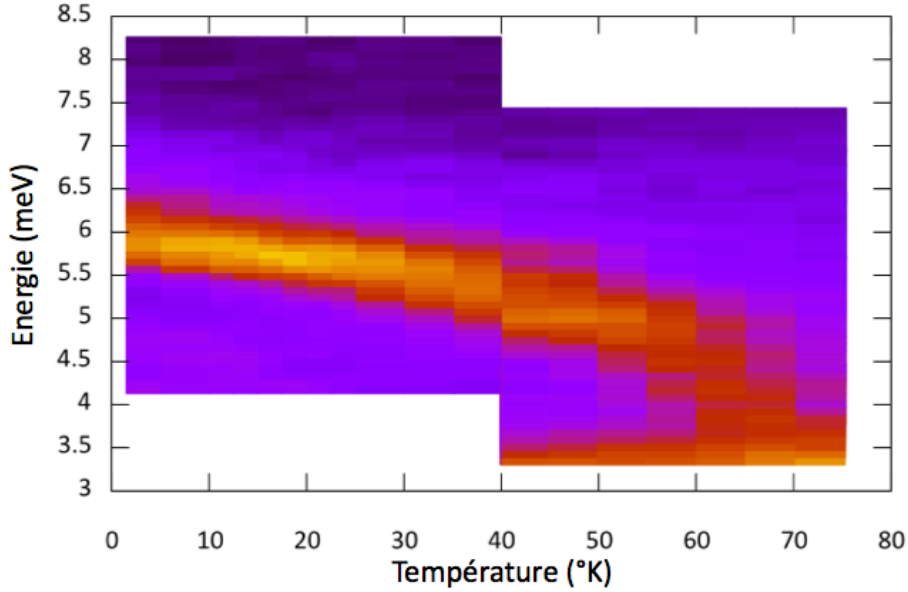


FIGURE 7.30 – Evolution du gap d’anisotropie planaire du composé  $\text{HoMnO}_3$  en fonction de la température. Une augmentation brutale est observé au passage de  $T_N = 72 \text{ K}$ .

$$\mathcal{H}_{CEF} = \sum_{n=1}^6 \sum_{m=0}^n B_n^m \mathcal{O}_n^m$$

avec  $n$  la puissance de  $\mathcal{J}$  dans l’opérateur et  $n - m$  la puissance de  $\mathcal{J}^z$  dans l’opérateur. L’expression exacte de ces opérateurs est tabulée [Ste52]. La somme se fait jusqu’à l’ordre  $2l$ , avec  $l$  le nombre quantique orbital, les termes d’ordres supérieurs s’annulant naturellement ; dans le cas des ions  $4f$   $l = 3$  et  $n_{max} = 6$ .

Les symétries du site de terre rare permettent de réduire le nombre d’opérateurs mis en jeu dans l’Hamiltonien. En effet l’expression de ces opérateurs s’annule pour certaines symétries. Les sites de terre rare des  $\text{RMnO}_3$  hexagonaux sont de symétrie  $C_{3v}$  ce qui permet de ne considérer que les termes pour lesquels  $m$  est un multiple de 3. Enfin, pour un  $l$  donné, seuls les termes pour lesquels  $2l + n$  est un nombre pair sont non nuls imposant de ne considérer que les termes  $n$  pair.

Dans ce cadre, l’Hamiltonien de champ cristallin se simplifie et s’écrit :

$$\mathcal{H}_{CEF} = B_2^0 \mathcal{O}_2^0 + B_4^0 \mathcal{O}_4^0 + B_4^3 \mathcal{O}_4^3 + B_6^0 \mathcal{O}_6^0 + B_6^3 \mathcal{O}_6^3 + B_6^6 \mathcal{O}_6^6$$

Le champ cristallin des sites (4b) et (2a) est donc caractérisé par 6 paramètres de champ cristallin auxquels s’ajoutent le champ moléculaire responsable du splitting Zeeman des différentes transitions. Il est donc nécessaire d’affiner 14 paramètres



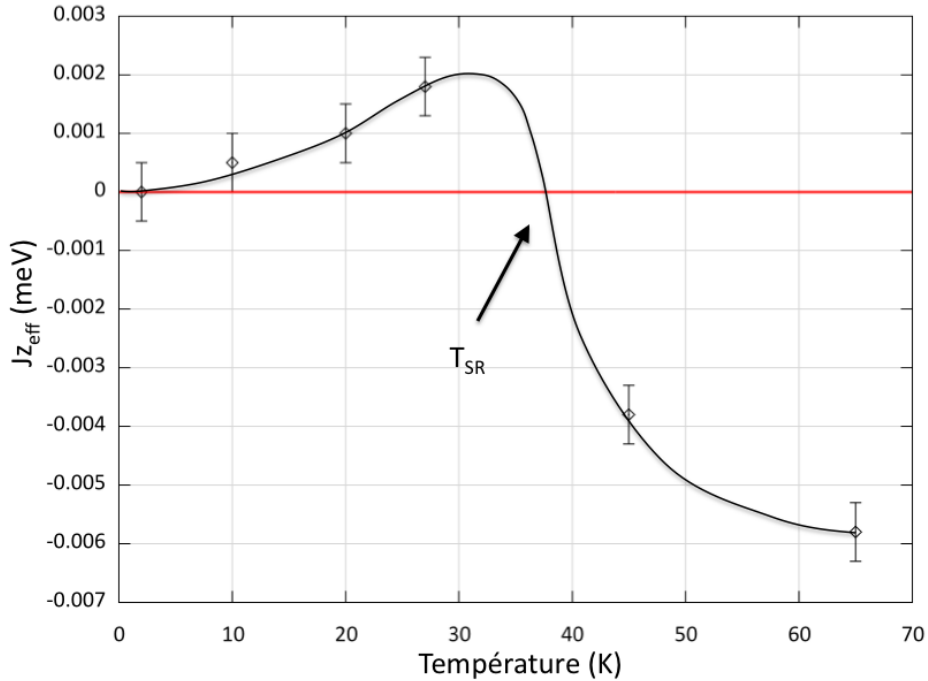


FIGURE 7.31 – Evolution de la constante de couplage interplan effective en fonction de la température dans le composé  $\text{HoMnO}_3$ . Le changement de signe coïncide avec la transition de réorientation à la  $T_{SR}$ . A basse température, le couplage entre plans adjacents disparaît. La ligne est un guide pour l’œil.

afin de reproduire le schéma de champ cristallin observé expérimentalement. Les 8 transitions mesurées ne permettent pas de résoudre ce schéma compliqué.

Afin de simplifier le problème nous avons supposé que les deux sites de terre rare partageaient le même schéma de champ cristallin. Cette hypothèse forte diminue le nombre de paramètres de moitié. Nous avons ensuite effectué un calcul de charge ponctuel [Hut64] afin de déterminer les paramètres de champ cristallin du site  $\text{Ho}(4b)$  à partir des positions des ions  $\text{O}^{2-}$  plus proches voisins. Ce calcul permet théoriquement de déterminer avec précision la valeur de ces paramètres ; en pratique seules des informations qualitatives peuvent en être tirées. Ce calcul nous a permis de contraindre le signe de chaque paramètre et d’obtenir la valeur des rapports  $B_n^m/B_n^{m'}$  limitant le nombre de paramètres ajustables à 4.

Dans ce cadre la résolution numérique de l’Hamiltonien ne nous a pas permis de déterminer le schéma de champ cristallin des ions  $\text{Ho}^{3+}$ . Le temps de calcul nécessaire à la convergence de notre simulation est bien trop important pour avoir pu être mené à terme. De plus l’approximation d’un seul et unique schéma de champ cristallin commun aux deux sites de terre rare est forte et ne reflète probablement pas la réalité (les champs moléculaires sont par exemple très différents suivant la gamme de température considérée). Ce problème est extrêmement complexe, et bien que le schéma de champ cristallin du composé  $\text{YbMnO}_3$  ait été résolu [Div08], celui de ce

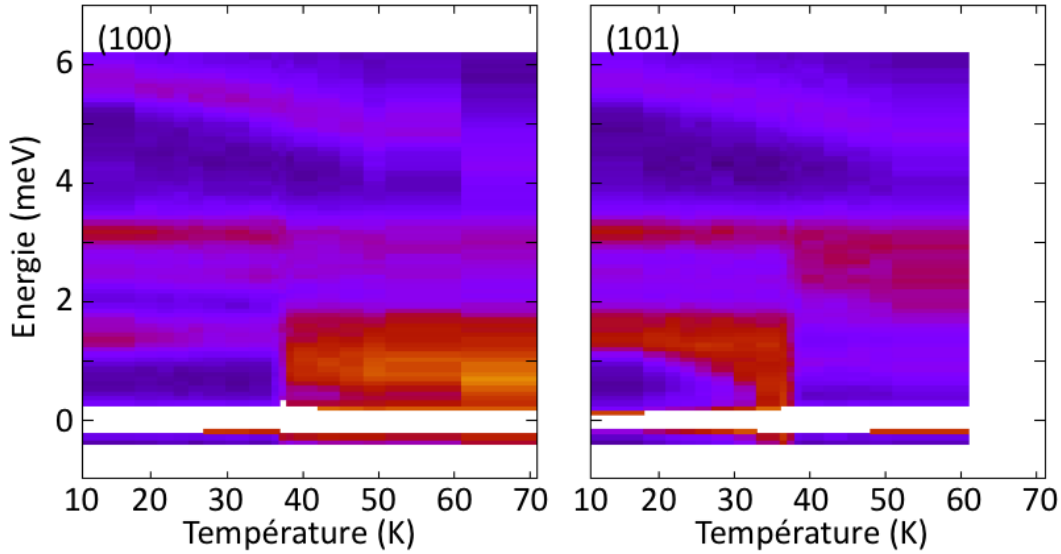


FIGURE 7.32 – Gauche : carte en fausses couleurs de l'intensité diffusée par le composé  $\text{HoMnO}_3$  dans la direction  $Q = (100)$  en fonction de la température. Droite : direction  $Q = (101)$ . La transition de réorientation à  $T_{SR} = 38 \text{ K}$  est marquée par la brusque évolution des intensités observées à basse énergie dans les deux directions.

composé est encore indéterminé.

### Interaction RMn :

**Gap uniaxial :** nous avons traité le gap uniaxial de ce composé dans le cadre du modèle d'interaction entre terre rare et Mn développé précédemment pour le composé  $\text{YbMnO}_3$  (fig. 7.34). Ce modèle fonctionne parfaitement pour des températures comprises entre  $20 \text{ K} < T < T_N$ , le gap résiduel pour  $T_{SR} < T < T_N$  étant induit par les anisotropies intrinsèques de l'échantillon  $h_p$ . En revanche, pour  $T < 10 \text{ K}$ , le gap uniaxial n'est plus directement corrélé au moment ordonné sur les ions  $\text{Ho}(4b)$  et sature à une énergie  $E \approx 1.25 \text{ meV}$  correspondant à l'énergie de la première transition de champ cristallin.

L'interaction d'échange anisotrope entre terre rare et Mn ne suffit donc pas à expliquer le comportement du gap d'anisotropie uniaxiale, et l'interaction entre le champ cristallin et les ondes de spin semble jouer un rôle primordial.

**Hybridation ODS/CEF :** les effets du couplage entre ondes de spin et champ cristallin dans un composé n'ont que très peu été étudiés [Cas82][Pao96]. Nous avons développé un schéma de résolution numérique adapté à tous les types de structure et de schéma de champ cristallin, basé sur l'Hamiltonien :

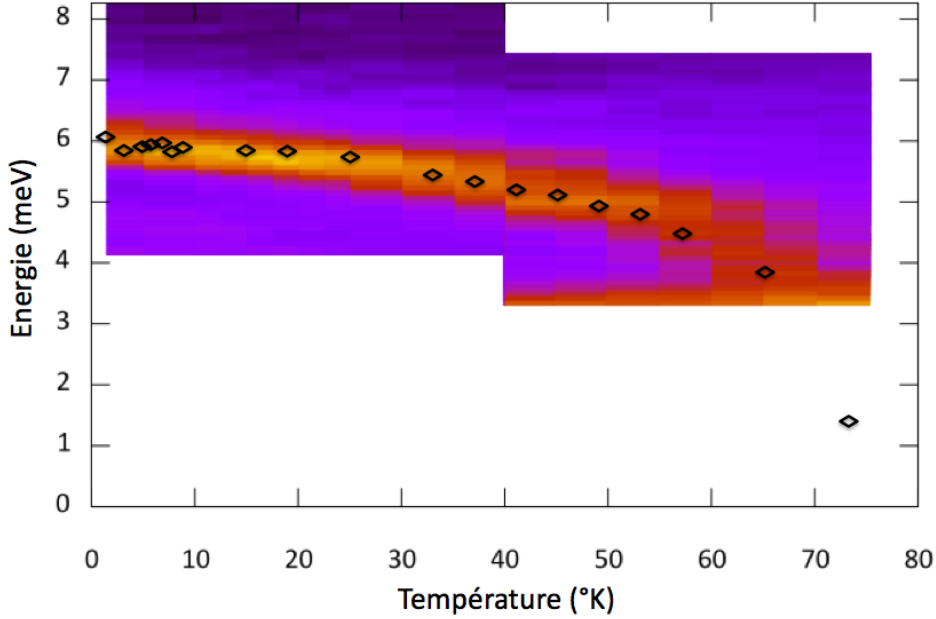


FIGURE 7.33 – Mise à l'échelle de l'évolution du moment ordonné des Mn déterminé à partir des données de diffraction (points noirs). Corrélation entre l'évolution du moment ordonné sur le Mn et le gap d'anisotropie planaire dans le composé  $\text{HoMnO}_3$  en fonction de la température.

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} \mathcal{H}_{ODS} + \mathcal{H}_{CEF} + \sum_{i,j} S_i J_{ij}^{ani} \sigma_j$$

composé de l'Hamiltonien d'ondes de spin utilisé jusqu'à présent, de l'Hamiltonien de champ cristallin présenté ci-dessus et du terme de couplage des ions de terre rare aux Mn. Le traitement du terme d'interaction par une méthode de champ moyen renormalise les Hamiltoniens d'ondes de spin et de champ cristallin. Cette renormalisation a été discutée en détail dans le cas du composé  $\text{YbMnO}_3$  et mène à l'apparition d'un gap d'anisotropie uniaxial dans la dispersion des ondes de spin couplée à un splitting Zeeman des transitions de champ cristallin. Ce traitement est insuffisant dans le cas  $\text{HoMnO}_3$ , le traitement de champ moyen ne prenant pas en compte le couplage entre excitations.

Il est nécessaire d'aller au delà du champ moyen et de considérer le terme de couplage perturbatif  $V$  couplant cette fois ci les excitations entre elles (Annexe D). L'introduction de ce terme ne permet plus la diagonalisation directe de l'Hamiltonien, et la résolution du couplage passe par le calcul numérique d'un déterminant pour tous les points  $(Q, \omega)$  de l'espace réciproque. Les zéros de ce déterminant donnent les nouvelles énergies des états excités.

A ce stade il est possible de montrer que l'interaction entre champ cristallin et ondes de spin introduit :

---

## 7.2. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

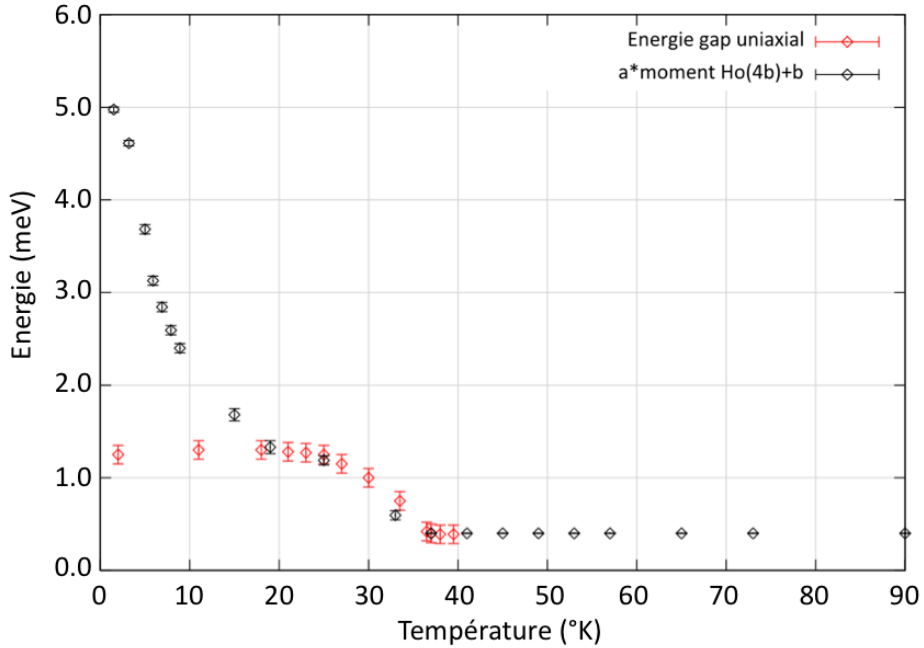


FIGURE 7.34 – Evolution du gap d’anisotropie uniaxiale (rouge) en fonction de la température dans le composé  $\text{HoMnO}_3$ . Il n’est pas possible de mettre à l’échelle la valeur du gap d’anisotropie et le moment ordonné sur le site  $\text{Ho}(4b)$  (noir) contrairement au cas  $\text{YbMnO}_3$ .

1. Un gap d’anisotropie uniaxial dans les ondes de spin linéairement dépendant de  $\langle \sigma \rangle$ . Ce terme est identique à celui introduit pour  $\text{YbMnO}_3$ .
2. Un splitting Zeeman des transitions de champ cristallin linéairement dépendant de  $\langle S \rangle$ .
3. Une interaction résonante entre les ondes de spin et le champ cristallin.

Les détails du calcul sont présentés en Annexe D.

**Application au cas d’une chaîne unidimensionnelle :** on considère une chaîne unidimensionnelle de spins  $S$  couplés antiferromagnétiquement. On associe à chaque spin  $S$  un ion de terre rare de spin  $\sigma$  couplé antiferromagnétiquement par le biais d’une interaction d’échange. Le schéma de champ cristallin de cet ion de terre rare est volontairement pris simple, avec un nombre quantique  $\mathcal{J} = 1$  auquel sont associés trois niveaux de champ cristallin. L’Hamiltonien de champ cristallin est uniquement composé de l’opérateur de Stevens  $O_2^0$  et le schéma de champ cristallin se résume à un doublet fondamental dégénéré accompagné d’un état excité singulet.

La résolution de ce système sans tenir compte du couplage entre terre rare et Mn fait apparaître la dispersion habituelle des ondes de spin d’une chaîne antiferromagnétique (fig. 7.35). Ce premier test permet de vérifier la validité du calcul sans interaction.

Dans un second temps, nous pouvons coupler les ions de terre rare aux Mn en ne

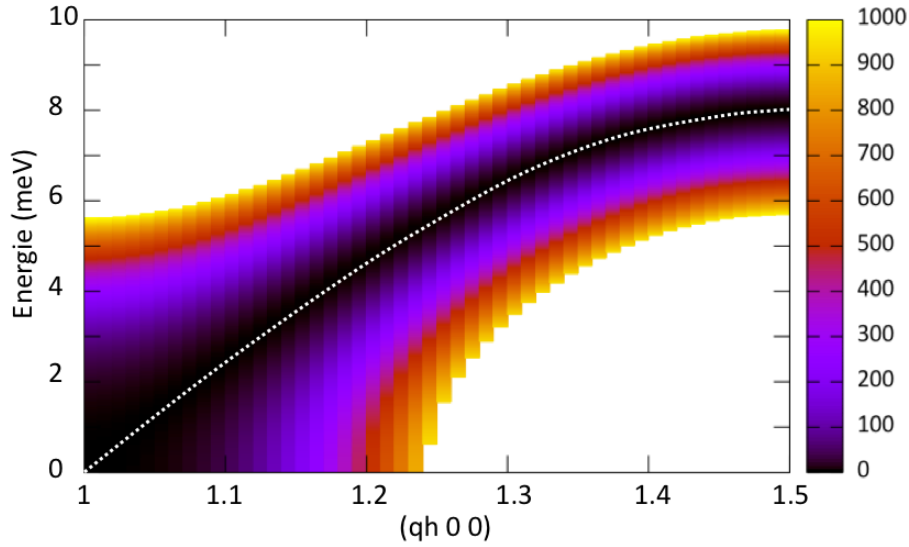


FIGURE 7.35 – Carte en fausses couleurs du déterminant de l'Hamiltonien d'ondes de spin d'une chaîne de spin couplés antiferromagnétiquement. Les zéros de ce déterminant correspondent aux énergies associées aux excitations. La ligne blanche pointillée est un guide pour l'oeil.

tenant compte que des termes de champ moyen. Ces termes font apparaître un gap dans la dispersion des ondes de spin proportionnel au moment ordonné sur le site de terre rare, et lève la dégénérescence du doublet fondamental de champ cristallin (fig. 7.36).

Enfin, le couplage complet est pris en compte, et on observe l'ouverture d'un gap dans la dispersion des ondes de spin. Ce gap s'ouvre au point de croisement avec le champ cristallin à  $E = 4 \text{ meV}$ , et correspond à l'hybridation entre les deux types d'excitations (fig. 7.37). Ce modèle simple montre que l'interaction entre terre rare et Mn peut être à l'origine d'une hybridation entre les excitations de spins.

**Application au cas des  $\text{RMnO}_3$  hexagonaux :** l'application à un cas réel est plus difficile puisqu'il est nécessaire de connaître le schéma de champ cristallin afin de pouvoir résoudre l'Hamiltonien. Ce schéma n'est pas connu dans le cas du composé  $\text{HoMnO}_3$ , et le composé  $\text{YbMnO}_3$  ne possède pas de transition de champ cristallin permettant une interaction résonante avec les ondes de spin. Nous avons donc appliqué ce calcul au cas fictif d'un composé  $\text{RMnO}_3$  possédant un ion de terre rare de nombre quantique  $J = 1/2$  pour lequel la seule transition de champ cristallin possible correspond au passage de l'état fondamental  $J = -1/2$  vers l'état excité  $J = 1/2$ . L'intensité du couplage entre les ions de terre rare et les Mn a été ajustée artificiellement à  $E = 1.5 \text{ meV}$  (fig. 7.38).

Il ne nous a pas été possible à partir de ces paramètres de reproduire le caractère non-dispersif des ondes de spin. On observe cependant l'existence d'un zéro du déterminant non dispersif pour des énergies légèrement inférieures à celle de la

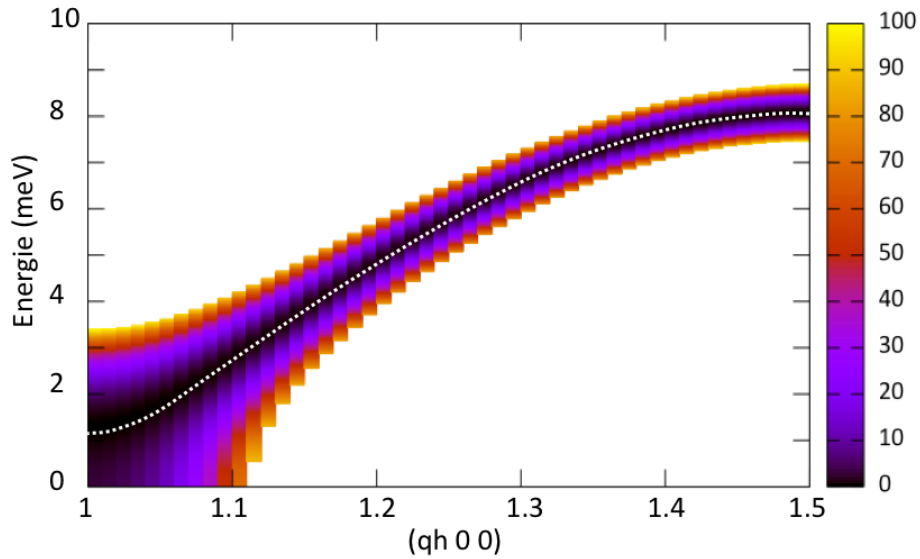


FIGURE 7.36 – Carte en fausses couleurs du déterminant de l'Hamiltonien d'ondes de spin et de champ cristallin d'une chaîne de spin couplés antiferromagnétiquement. Les zéros du déterminant correspondent aux énergies des ondes de spin du Mn. L'interaction avec les ions de terre rare induit un gap dans la dispersion des ondes de spins. La ligne blanche pointillée est un guide pour l'œil.

transition de champ cristallin. Il nous manque le calcul de l'intensité diffusée pour pouvoir conclure à ce sujet, mais la dispersion ne semble pas affectée outre mesure par le couplage au champ cristallin. Un effort numérique et théorique reste à fournir afin de comprendre dans le détail l'évolution du gap d'anisotropie uniaxial et de la dispersion des ondes de spin dans le composé  $\text{HoMnO}_3$ .

**Stabilisation de la structure :** l'affinement de la constante d'échange interplan effective en fonction de la température montre une annulation de  $J_{z_{eff}}$  à basse température (fig. 7.31). Cette annulation est responsable de la disparition de la dispersion observée en dessous de  $T_{SR}$  et est contrôlée par la position du Mn dans la maille élémentaire. Nos données de diffraction ne permettent pas de conclure sans ambiguïté sur cette position, les barres d'erreurs de l'affinement Fullprof étant relativement grandes. Il est ainsi possible de considérer que la position du Mn est très proche de  $1/3$  ce qui mène à la disparition des couplages d'échange interplans.

A priori cette disparition devrait mener à un système ordonné dans les plans, sans corrélation entre spins du Mn de plans adjacents. Un comportement de type  $\text{InMnO}_3$  ou de type purement 2D est donc attendu sur les diffractogrammes. Or aucune modification n'est reportée, ce qui traduit la stabilité de l'ordre 3D malgré la disparition des couplages interplans.

Pour expliquer ce phénomène, il faut prendre en compte l'interaction entre terre

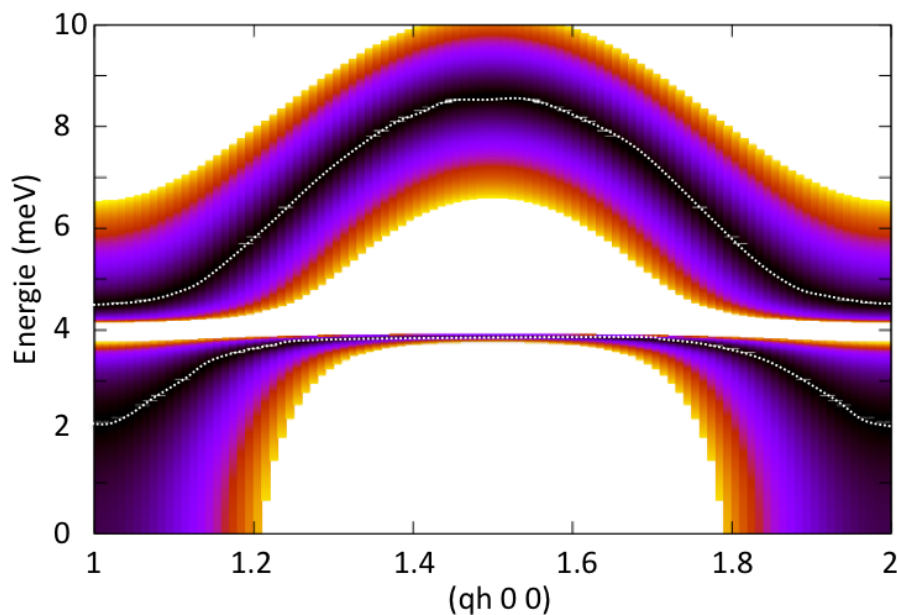


FIGURE 7.37 – Carte en fausses couleurs du déterminant de l'Hamiltonien d'ondes de spin et de champ cristallin d'une chaîne de spin couplés antiferromagnétiquement. Les zéros du déterminant correspondent aux énergies des ondes de spins. Le couplage microscopique entre les ions de terre rare et les spins  $S$  ouvre un gap dans la dispersion des ondes de spin au point de croisement avec la transition de champ cristallin. Le maximum (trait horizontal blanc) correspond à la valeur propre associée à la transition de champ cristallin.

rare et Mn. Les ions de terre rare s'ordonnent dans le champ moléculaire des Mn (cf. chapitre 4) et ont tendance à stabiliser la structure des Mn en retour. C'est cette stabilisation de la structure des Mn par les ions de terre rare qui est à l'origine du caractère 3D à basse température. Ce couplage se traduit dans les ondes de spins par le gap d'anisotropie uniaxiale et n'induit pas de dispersion du mode de basse énergie.

Cette stabilisation de la structure par les Ho(4b) explique par ailleurs le comportement de ce composé sous champ magnétique. On observe une transition de réorientation des Mn sous champ [Vaj05], coïncidant avec la transition spin-flip des ions de terre rare induite par le champ. Dans le cadre de notre analyse, cette transition des Mn est induite par le changement de configuration des Ho(4b) qui par couplage avec les Mn imposent une réorientation.

### 7.3 Synthèse

Cette étude de la dispersion des ondes de spin dans les trois composés Y, Yb et  $\text{HoMnO}_3$  nous a permis de déterminer précisément la valeur des constantes d'échange

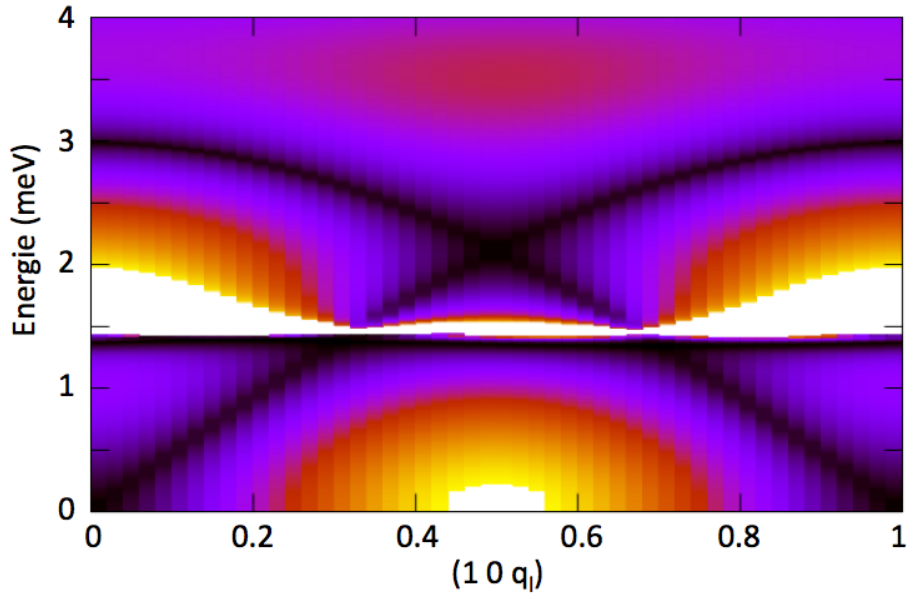


FIGURE 7.38 – Carte en fausses couleurs du déterminant de l'Hamiltonien d'ondes de spin en interaction avec le champ cristallin dans les composés  $\text{RMnO}_3$  hexagonaux. Les zéros du déterminant correspondent aux énergies des ondes de spins. Le maximum (trait horizontal blanc) correspond à la valeur propre associée à la transition de champ cristallin.

planaires et interplans, ainsi que la valeur des différents gaps d'anisotropie. Ces résultats sont synthétisés dans le tableau 7.1.

Composé	T	$J_{plan}(\text{meV})$	$J_{z_{eff}}(\text{meV})$	$D(\text{meV})$	$h(\text{meV})$
Y	2 K	2.55(5)	0.005(1)	0.55	0.001
Yb	2 K	2.65(5)	-0.012(2)	0.75	0.2
Ho	45 K	2.60(5)	-0.004(1)	0.65	0.1
Ho	27 K	2.60(5)	0.002(1)	0.65	0.1
Ho	2 K	2.60(5)	0	0.65	0.15

TABLE 7.1 – Valeurs des constantes d'échange et d'anisotropie de l'Hamiltonien d'ondes de spin des composé Y, Yb et  $\text{HoMnO}_3$ .

Ces données sont en parfait accord avec les prédictions faites à partir du modèle de compétition entre interactions développé dans le chapitre 5. Le signe des interactions d'échange interplans effectives est conforme à ce que nous attendions, et la réorientation dans le composé  $\text{HoMnO}_3$  coïncide avec le changement de signe de  $J_{z_{eff}}$ .

Nous avons également mis en évidence les effets du couplage entre terre rare et Mn à travers l'évolution du gap d'anisotropie uniaxial en fonction de la température



dans le composé  $\text{YbMnO}_3$ . Les données de diffusion inélastique sur ce composé sont parfaitement compatibles avec l'existence d'une interaction d'échange entre R(4b) et Mn. Cette interprétation est partiellement valide dans le composé  $\text{HoMnO}_3$ , mais les nombreuses transitions de champ cristallin de basse énergie viennent compliquer l'analyse. Nous avons développé un modèle d'interaction complexe entre ondes de spin des Mn et transition de champ cristallin des Ho(4b) sans pour autant pouvoir conclure. Les indices expérimentaux vont toutefois dans le sens d'une interaction forte entre les deux types d'excitations. La résolution de ce problème complexe nécessite l'étude poussée du champ cristallin.

Enfin l'interaction entre terre rare et Mn permet d'expliquer la mise en ordre tridimensionnelle du composé  $\text{HoMnO}_3$  à basse température. Le couplage d'échange interplans entre Mn disparaît pour  $T < 10 \text{ K}$ , et seule l'interaction entre Ho(4b) et Mn permet de conserver une structure magnétique ordonnée à longue portée.

# Chapitre 8

## Excitation hybride

### Sommaire

---

<b>8.1</b>	<b>Généralités</b>	<b>166</b>
<b>8.2</b>	<b>YMnO<sub>3</sub></b>	<b>167</b>
<b>8.3</b>	<b>Interprétation</b>	<b>171</b>
8.3.1	Hamiltonien de couplage	171
8.3.2	Application	176
<b>8.4</b>	<b>Phonons</b>	<b>177</b>
<b>8.5</b>	<b>HoMnO<sub>3</sub></b>	<b>180</b>
8.5.1	Résultats expérimentaux	180
8.5.2	Interprétation	183

---

## 8.1 Généralités

Les composés  $\text{RMnO}_3$  orthorhombiques sont caractérisés par l'existence d'une excitation hybride à la fois de réseau et de spin, l'électromagnon [Pim06]. Il a été montré par Katsura et al que cet électromagnon pouvait s'expliquer théoriquement par un couplage entre degrés de liberté de spin et de réseau via l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya [Kat07].

Dans les  $\text{RMnO}_3$  hexagonaux, Petit et al [Pet07] ont mis en évidence l'ouverture d'un gap dans la dispersion d'un phonon acoustique au passage de la température de Néel (fig. 8.1) pour  $q = (0.185 \ 0 \ 0)$  dans le composé  $\text{YMnO}_3$ . Ils ont interprété ce comportement dans le cadre de la magnétostriction qui couple les excitations de réseau et les spins [Yel74] :

$$\mathcal{H} = \sum_{i,\alpha,\beta} \epsilon_i^{\alpha,\beta} S_i^\alpha \cdot S_i^\beta$$

avec  $S_i^\alpha$  la composante dans la direction  $\alpha$  du  $i^{\text{eme}}$  spin et  $\epsilon_i^{\alpha,\beta}$  le tenseurs des contraintes défini comme la dérivé des modes de phonons  $u_i$  :

$$\epsilon_i^{\alpha,\beta} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial}{\partial R^\beta} u_{i,\alpha} + \frac{\partial}{\partial R^\alpha} u_{i,\beta} \right)$$

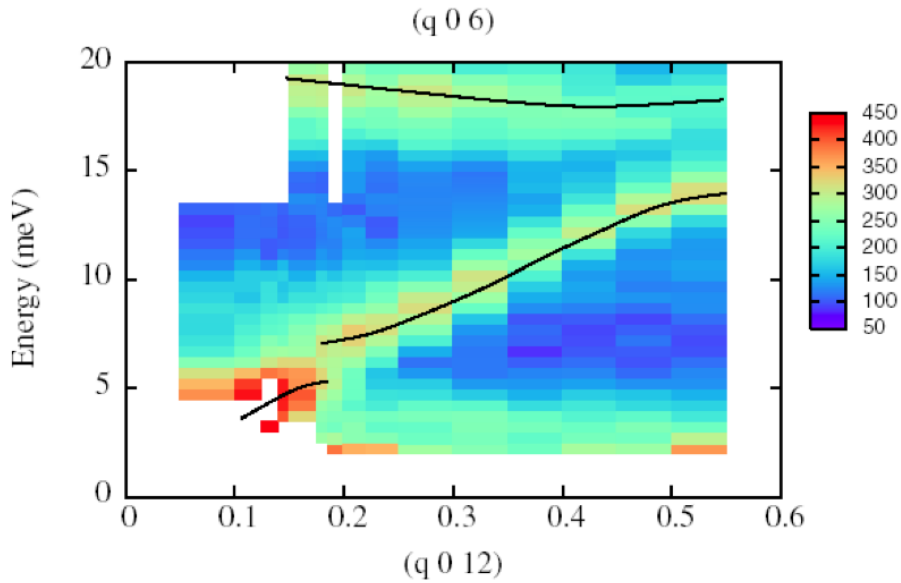


FIGURE 8.1 – Dispersion du phonon acoustique dans la zone de Brillouin  $(0 \ 0 \ 12) \rightarrow (0.5 \ 0 \ 12)$  à  $T = 1.5 \text{ K}$ . L'ouverture d'un gap dans la dispersion du phonon acoustique en  $q = (0.185 \ 0 \ 0)$  au passage de la  $T_N$  atteste de l'interaction entre excitations de réseau et de spin.

Le calcul de la section efficace de diffusion associée au couplage entre un mode d'onde de spin et le phonon acoustique fait apparaître une composante nucléaire sur la branche d'onde de spin, et une composante magnétique sur le phonon acoustique simultanément à l'ouverture d'un gap dans la dispersion du phonon (fig. 8.2).

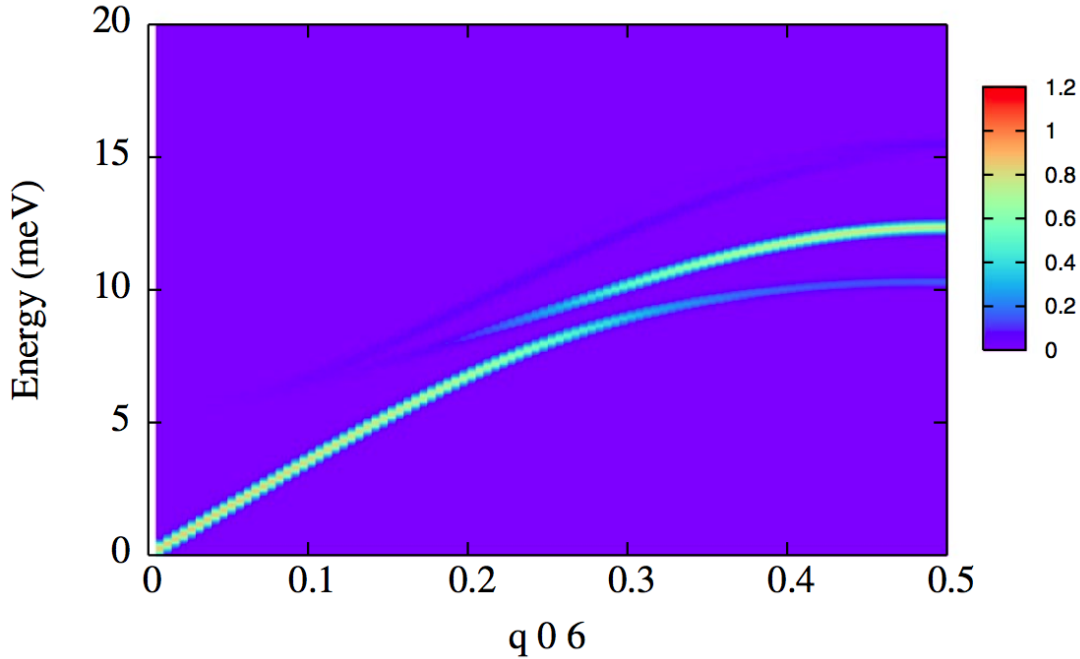


FIGURE 8.2 – Simulation de l'hybridation d'un phonon acoustique avec un mode d'onde de spin par le biais d'un couplage de type magnétostriction. On note l'ouverture d'un gap dans le spectre des phonons autour du point  $q=(0.3\ 0\ 0)$ .

Dans ce calcul, l'hybridation entre les différentes excitations se fait au point de croisement ( $q_{cross}=(0.3\ 0\ 0)$ ) entre les deux dans la zone de Brillouin et mène à un mode mixte à la fois onde de spin et phonon autour de ce point de croisement. Le caractère mixte de ce mode hybride s'amenuise à mesure que l'on s'éloigne de  $q_{cross}$  et les deux excitations sont totalement découplées en centre et en bord de zone. Ce couplage mène naturellement à l'ouverture d'un gap à  $q_{cross}$  qui n'est pas compatible avec les observations expérimentales pour lesquelles le gap s'ouvre en  $q=(0.185\ 0\ 0)$ .

Afin d'aller plus loin, nous avons étudié la dispersion des excitations de spin par diffusion inélastique de neutrons polarisés, ce qui permet de distinguer les contributions nucléaires et magnétiques des différentes excitations.

## 8.2 YMnO<sub>3</sub>

Toutes les mesures sur YMnO<sub>3</sub> présentées ici ont été obtenues sur le spectromètre IN22 de l'ILL. La direction de polarisation  $Q_x$  limite la contribution inélastique

dans le canal NSF aux excitations de réseau polarisées dans la direction  $Q$  et la contribution inélastique dans le canal SF aux excitations magnétiques dans le plan perpendiculaire à  $Q$ . Un terme chiral est également mesuré dans le canal SF, mais une mesure des processus  $\downarrow\uparrow$  et  $\uparrow\downarrow$  a permis d'éliminer ce terme comme origine de l'intensité diffusée observée (chapitre 2). Les mesures ont été effectuées avec un rapport de flipping  $R = 17$  à  $k_f = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$  pour une résolution en énergie inférieure à  $1 \text{ meV}$ .

La fig. 8.3 présente une mesure typique d'onde de spin par diffusion de neutrons polarisés obtenue à  $T = 1.5 \text{ K}$  dans le composé  $\text{YMnO}_3$  en  $Q = (1, 0, 0)$ . Le canal SF présente deux excitations à 2.2 et 5.1 meV correspondant aux modes d'ondes de spin caractérisés dans le chapitre précédent. Deux maxima d'intensité sont observés dans le canal NSF aux mêmes énergies. L'intensité de ces maxima correspond à l'intensité obtenue dans le canal SF divisée par le rapport de flipping  $R = 17$  et traduit la fuite de polarisation du faisceau de neutrons.

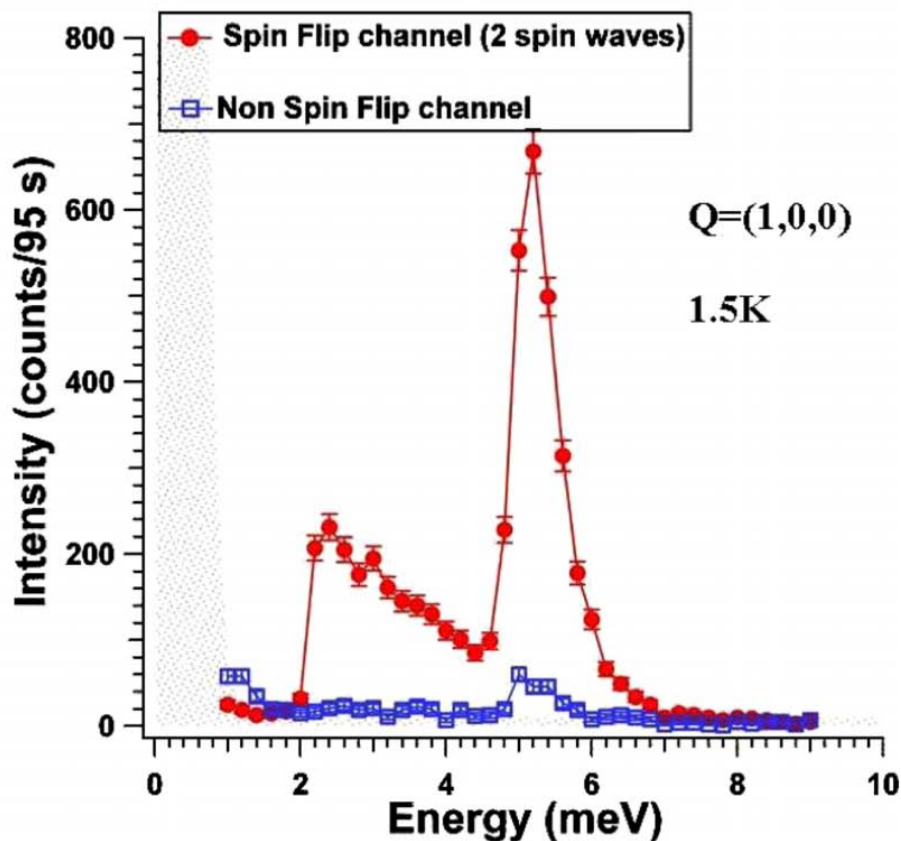


FIGURE 8.3 – Mesure d'ondes de spin à  $Q = (1, 0, 0)$  dans le composé  $\text{YMnO}_3$ . L'intensité n'est observée que dans le canal SF, le canal NSF ne mesure que la fuite de polarisation [Pai09].

La même mesure effectuée en  $Q = (0, 0, 6)$  (fig. 8.4) présente un profil différent. L'intensité diffusée dans le canal SF possède un maximum à  $E = 5.1 \text{ meV}$  correspondant

aux modes d'ondes de spin gappés par l'anisotropie planaire. De l'intensité est observée à la même énergie dans le canal NSF avec un rapport  $I_{SF}/I_{NSF} \approx 4$  bien inférieur au rapport de flipping.

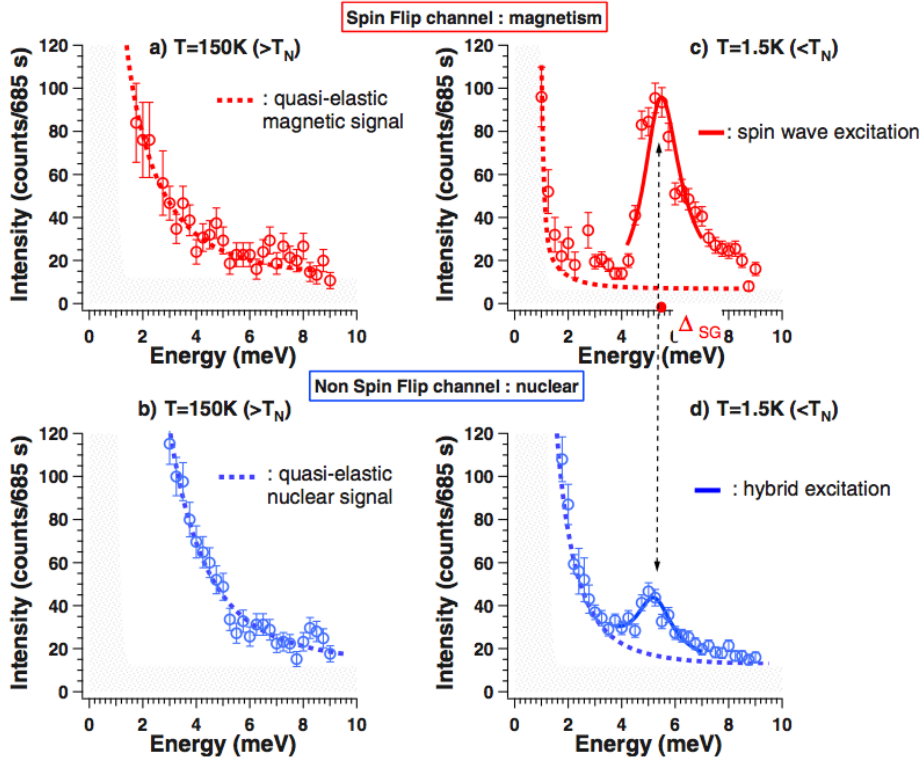


FIGURE 8.4 – Evolution du spectre des excitations de part et d'autre de  $T_N = 72 K$  dans le composé  $YMnO_3$  en  $Q=(0,0,6)$ . a-b) SF-NSF  $T=150K$ , c-d) SF-NSF  $T=1.5K$  [Pai09].

Afin d'éliminer tout processus harmonique de type  $2k_i/3k_f$  (aussi appelé spurion) cette mesure a été reproduite à  $k_f = 1.97 \text{ \AA}^{-1}$  (fig. 8.5). Le changement de  $k_f$  doit induire un déplacement en énergie des spurions qui n'est pas observé sur les données expérimentales.

L'intensité dans le canal NSF traduit l'existence d'une excitation de réseau à  $E = 5.1 \text{ meV}$ . Nous nous sommes intéressés au comportement en fonction de la température de cette excitation (fig. 8.6). Le signal diffusé est observé pour des températures  $1.5 K < T < T_N$ . Pour  $T > T_N$  il n'est plus possible de mettre en évidence cette excitation confirmant le lien étroit qu'elle entretient avec les ondes de spins.

Pour aller plus loin dans la caractérisation de ce mode, nous avons étudié la dispersion de cette excitation de réseau dans la direction  $(q_h \ 0 \ 6)$  à  $T = 1.5 K$ . Les résultats sont reportés figure 8.7.

Le canal SF rend compte de la dispersion des ondes de spin dans la direction  $(q_h \ 0 \ 6)$  mise en évidence dans le chapitre précédent. Le canal NSF est caractérisé par

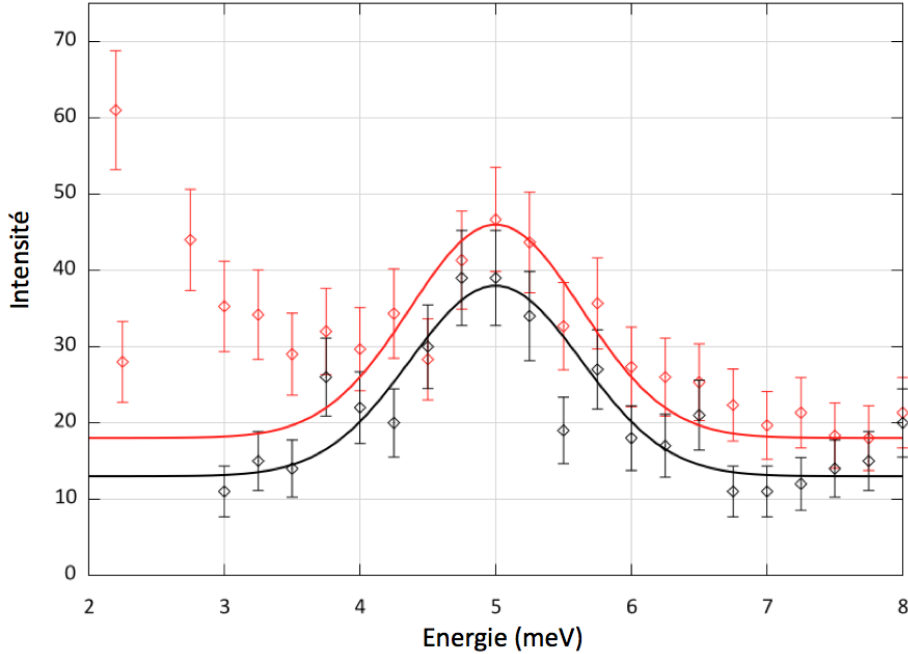


FIGURE 8.5 – Mesure de l'intensité diffusée dans le canal NSF en  $Q = (0\ 0\ 6)$  pour  $k_f = 2.662\ \text{\AA}^{-1}$  (rouge) et  $k_f = 1.97\ \text{\AA}^{-1}$  (noir). Le changement de longueur d'onde n'affecte pas la position en énergie de l'excitation observée éliminant une origine due à des processus harmoniques.

la présence d'intensité diffusée à la même énergie que les modes d'onde de spin. Le rapport de l'intensité diffusée dans le canal SF sur l'intensité diffusée dans le canal NSF diminue rapidement avec le vecteur  $q_h$  et il n'est plus possible de distinguer de signal dans le canal NSF pour  $q_h > 0.3$ . Une dernière excitation non gappée disperse dans le canal NSF, elle correspond au mode de phonon acoustique transverse polarisé selon  $c^*$  qui croise la dispersion des ondes de spin en  $q = (0.3\ 0\ 0)$ .

En conclusion :

- Nous avons mis en évidence l'existence d'une excitation de réseau à basse énergie dans le composé  $\text{YMnO}_3$ .
- Cette excitation n'est observée que pour des températures inférieures à  $T_N$ .
- Sa dispersion dans la direction  $(q_h\ 0\ 6)$  est identique à celle d'un mode d'onde de spin du Mn.
- L'intensité diffusée décroît rapidement avec  $q_h$ .
- L'expression de la section efficace impose que cette excitation de réseau soit polarisée le long de  $Q = (0\ 0\ 6)$  et corresponde à une excitation transverse se propageant dans la direction  $a^*$ .

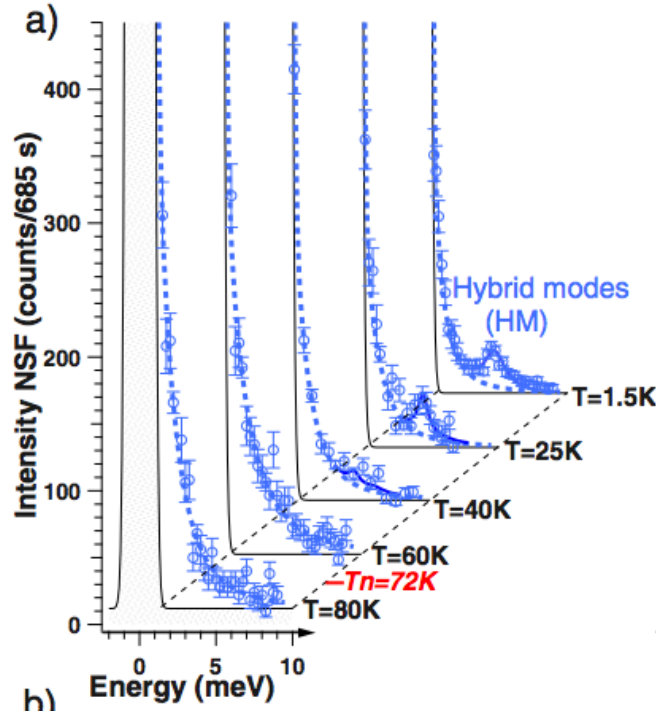


FIGURE 8.6 – Mesure de l’intensité diffusée dans le canal NSF en fonction de la température [Pai09].

## 8.3 Interprétation

Le comportement de cette excitation est à rapprocher de celui de l’électromagnon observé dans les composés  $\text{RMnO}_3$  orthorhombiques [Pim06]. Cet électromagnon correspond à l’excitation d’un mode d’onde de spin par un mode de réseau et est interprétée dans le cadre de l’interaction de Dzyaloshinskii-Moriya [Kat07]. Peu de publications font état des effets sur les ondes de spin de l’interaction de DM [Cep02], et aucun travail théorique traitant de l’éventuel couplage entre spin et phonon induit par cette interaction n’a été publié. Nous avons modélisé ce couplage de la façon suivante.

### 8.3.1 Hamiltonien de couplage

L’interaction de DM s’exprime formellement comme :

$$\mathcal{H}_{DM} = -g \sum_{\langle i,j \rangle} D_{i,j} \cdot (S_i \times S_j)$$

avec  $g$  une constante de couplage et  $D_{i,j}$  le vecteur de DM défini à partir des règles édictées par Moriya [Mor60]. Ce vecteur est donc orthogonal au plan (a,b) du fait de



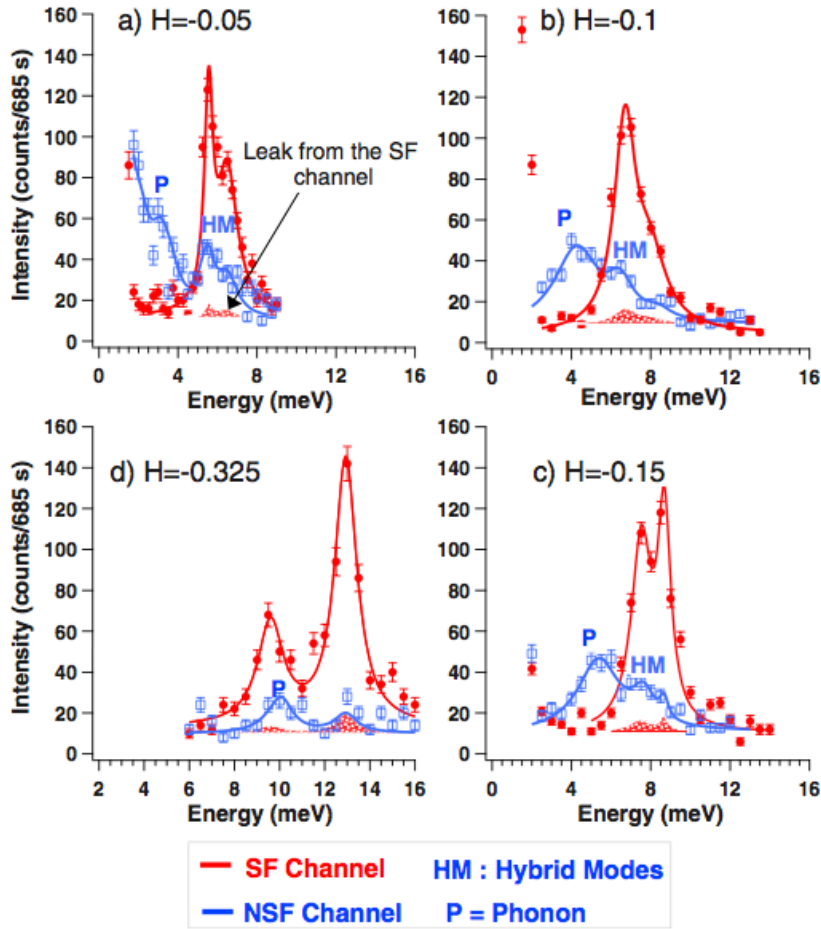


FIGURE 8.7 – Mesure de l'intensité diffusée dans les canaux SF et NSF en différents points de la zone de Brillouin (H 0 6) [Pai09]. L'intensité diffusée dans le canal SF est reportée en rouge et celle diffusée dans le canal NSF en bleu.

la symétrie  $m$  de la liaison Mn-Mn, et son intensité est calculée à partir de positions effectives des ions  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{O}^{2-}$  de sorte que :

$$D_{i,j} = R_O \times (R_i - R_j) - R_j \times R_i$$

avec  $R_O$  le vecteur définissant la position de l'ion O appartenant au chemin de super-échange entre les spins  $S_i$  et  $S_j$  positionnés respectivement en  $R_i$  et  $R_j$  (fig. 8.8). Ce vecteur est orthogonal au plan (a,b) et les différents couples  $(R_i, R_j)$  permettent de déterminer l'orientation des vecteurs  $D_{ij}$ . Il est possible de définir :

$$\begin{aligned}
D_{12} &= (0, 0, 1) \\
D_{13} &= (0, 0, -1) \\
D_{23} &= (0, 0, 1)
\end{aligned}
\tag{8.1}$$

Les symétries de l'Hamiltonien et du système permettent d'écrire les égalités suivantes :

$$\begin{aligned}
D_{45} &= D_{12} \\
D_{46} &= D_{13} \\
D_{56} &= D_{23} \\
D_{ji} &= -D_{ij}
\end{aligned}
\tag{8.2}$$

De même pour les produits vectoriels  $S_{ij} = S_i \times S_j$  on peut écrire :

$$\begin{aligned}
S_{12} &= \left(0, 0, \frac{S\sqrt{3}}{2}\right) \\
S_{13} &= \left(0, 0, -\frac{S\sqrt{3}}{2}\right) \\
S_{23} &= \left(0, 0, \frac{S\sqrt{3}}{2}\right)
\end{aligned}
\tag{8.3}$$

et :

$$\begin{aligned}
S_{45} &= S_{12} \\
S_{46} &= S_{13} \\
S_{56} &= S_{23} \\
S_{ji} &= -S_{ij}
\end{aligned}
\tag{8.4}$$

L'orientation des vecteurs  $S_{ij}$  et  $D_{ij}$  est donc identique, et cette interaction tend à confiner les spins dans un plan, toute composante hors plan étant défavorable d'un point de vue énergétique.

Concernant les ondes de spin, l'effet de l'interaction de DM est donc similaire à celui du terme d'anisotropie planaire introduit dans l'Hamiltonien d'Heisenberg. Il

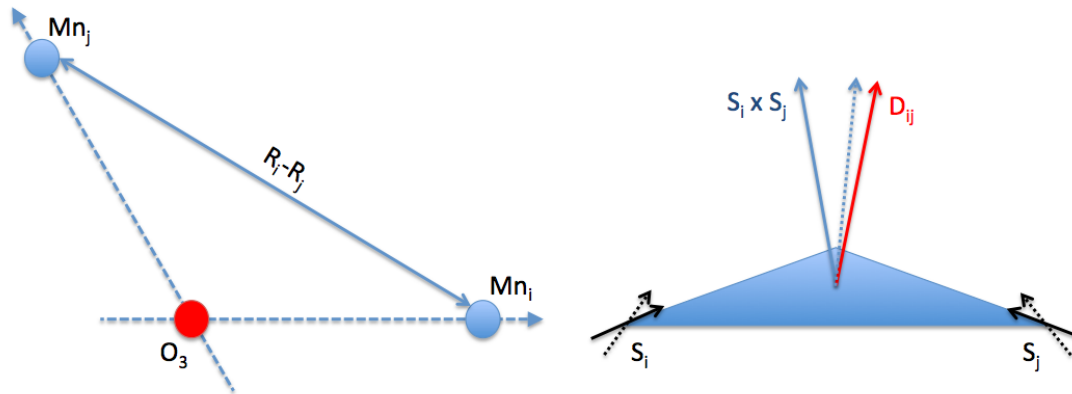


FIGURE 8.8 – Schéma des vecteurs mis en jeu dans l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya. La minimisation de l'énergie intervient pour  $D_{ij}/(S_i \times S_j)$ .

est possible de montrer que l'effet des deux termes est presque identique, à tel point qu'il est impossible de différencier sur une courbe de dispersion le cas DM du cas anisotropie planaire (fig. 8.9). En revanche, il n'est pas possible d'utiliser les deux termes simultanément dans l'Hamiltonien. L'utilisation des deux termes lève la dégénérescence des deux modes gappés par l'anisotropie planaire, ce qui n'a pas été observé expérimentalement.

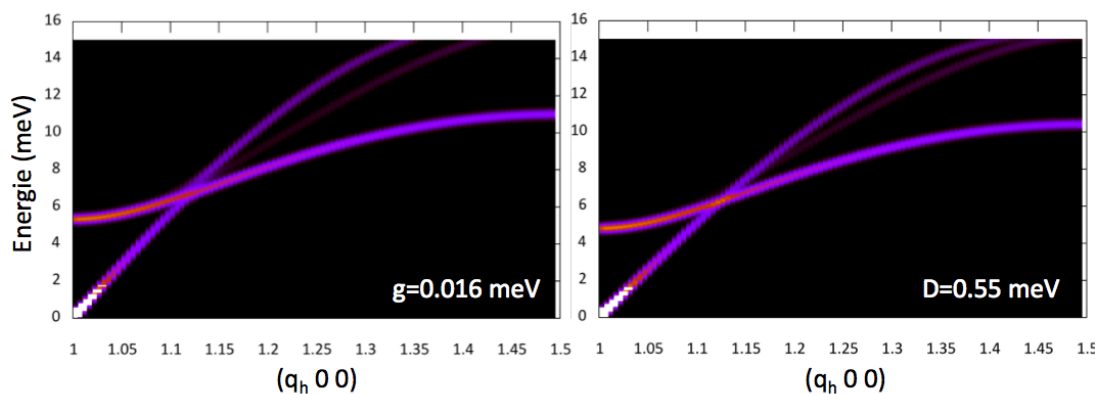


FIGURE 8.9 – Comparaison des courbes de dispersion obtenues dans le cas du couplage Dzyaloshinskii-Moriya (gauche) et dans le cas du gap planaire (droite). Les deux dispersions sont très proches, et seul l'écart en énergie entre les deux branches de plus haute énergie permet de distinguer les deux cas. Cet écart est faible dans le cas réel et difficilement observable expérimentalement.

Le premier résultat de ce traitement est donc la réinterprétation possible du gap d'anisotropie planaire dans le cadre de l'interaction de DM. L'application au cas  $\text{YMnO}_3$  nous a permis d'évaluer la constante de couplage  $g = 0.016 \text{ meV}$  avec  $D = 0 \text{ meV}$ , tous les autres paramètres étant identiques à ceux déterminés dans le chapitre

### 8.3. INTERPRÉTATION

précédent (fig. 8.10).

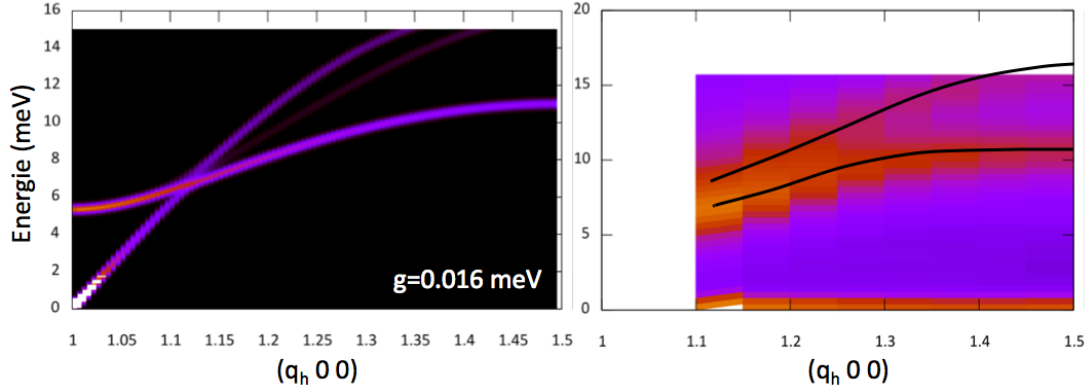


FIGURE 8.10 – Dispersion des ondes de spin dans la direction  $(q_h 0 0)$  de l'espace réciproque pour le composé  $\text{YMnO}_3$ . Le gap d'anisotropie planaire est parfaitement reproduit par l'interaction de DM pour une valeur du couplage  $g = 0.016 \text{ meV}$ .

Il n'est cependant pas possible de justifier l'existence d'une excitation de réseau couplée aux ondes de spin en ne tenant compte que des positions moyenne des ions dans la maille élémentaire. Ce couplage entre excitations de spin et de réseau n'est rendu possible que par la prise en compte de la composante dynamique des vecteurs  $D_{ij}$ . Cette composante est induite par les différents modes de phonon  $u_i$  associés aux ions Mn et O, et le couplage avec les ondes de spin se justifie par le raisonnement suivant :

1. Les ondes de spins modifient de façon dynamique le produit vectoriel  $S_i \times S_j$ .
2. La minimisation de l'énergie associée à l'interaction DM impose l'existence d'une composante dynamique sur les vecteurs  $D_{ij}$ . Cette composante est identique à la fluctuation du vecteur  $(S_i \times S_j)$  induite par les fluctuations de spin.
3. Le vecteur  $D_{ij}$  est défini par les positions des ions O et Mn, sa composante dynamique se traduit donc par l'existence d'une excitation de réseau de même énergie que les ondes de spin.
4. Cette excitation affecte les phonons associés aux Mn et aux O, et le passage dans l'état magnétique ordonné se traduit par une renormalisation des énergies et de la dispersion de ces modes de phonons.

Les positions atomiques des ions O et Mn peuvent s'écrire comme la somme d'une position moyenne et d'un terme fluctuant correspondant aux phonons :

$$R_i = R_i^0 + u_i$$

avec  $u_i$  définit comme :

$$u_i = \frac{e_{k,i}}{\sqrt{\omega_k}} (a_k + a_{-k}^+) e^{ikR_m}$$

### 8.3. INTERPRÉTATION

où  $e_{k,i}$  est la polarisation et  $\omega_k$  est l'énergie du mode de phonon. Dans ce cas, la liaison Mn-Mn n'est plus de symétrie miroir, et il est nécessaire de prendre en compte une composante dynamique du vecteur de DM dans le plan (a,b). Après transformation de Holstein-Primakoff et de Fourier ce couplage s'écrit au deuxième ordre en fonction des opérateurs de création et d'annihilation de magnon ( $b, b^+$ ) et de phonon ( $a$  et  $a^+$ ) :

$$\begin{aligned} V &= -2 g \sum_{i,j} (u_i \times (R_j^0 - R_O)) \cdot (S_i \times S_j) \\ &= -2 g \sum_{i,j} \left( \frac{1}{\sqrt{\omega_k}} (a_k + a_{-k}^+) e_{k,i} \times (R_j^0 - R_O) e^{ikR_m} \right) \\ &\quad \left( (z_i b_i^+ + \bar{z}_i b_i) \times \eta_j + \eta_i \times (z_j b_j^+ + \bar{z}_j b_j) \right) \end{aligned}$$

avec  $z$  et  $\eta$  les vecteurs introduits par la transformation de Holstein-Primakoff (Annexe B). Il est possible d'écrire cette perturbation comme la somme d'un terme  $V_1$  couplant les  $u_i$  aux  $(b_i, b_i^+)$  et qui ne dépend pas de  $k$  et d'un terme  $V_2$  couplant les  $u_i$  aux  $(b_i, b_i^+)$  dépendant de  $k$ . Les symétrie du groupe d'espace  $P6_3cm$  imposent que le terme  $V_1$  soit nul et que le terme  $V_2$  soit nul pour  $k = 0$  dans le cas d'un phonon acoustique. Ce premier résultat ne permet pas d'expliquer l'hybridation en centre de zone observée expérimentalement mais permet néanmoins de montrer qu'un hybridation entre ondes de spin et réseau est possible dans ces composés par le biais de l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya.

### 8.3.2 Application

Nous avons appliqué ce calcul au cas du composé YMnO<sub>3</sub> en couplant un mode de réseau polarisé dans la direction  $c^*$  aux ondes de spin associées à la configuration  $\Gamma_1^{Mn}$  des Mn. De plus nous avons utilisé les positions des ions Mn et O déterminées par Lee et al [Lee08] afin de reproduire au mieux un système réel.

La figure 8.11 présente le résultat de ce calcul dans la direction  $(0\ 0\ 6+q_l)$  dans le cas d'un couplage avec un phonon acoustique (sans déphasage entre les polarisations  $e_{k,i}$ ). En accord avec le modèle présenté ci-dessus, l'hybridation est nulle en centre de zone. Cependant on observe en bord de zone une hybridation des différents modes d'ondes de spin avec le réseau. Ce calcul a été effectué pour une valeur du couplage de DM  $g = 0.016$  en accord avec la valeur nécessaire pour reproduire le gap d'anisotropie uniaxiale.

L'absence d'hybridation en centre de zone est due à la compensation exacte des effets de l'interaction par la symétrie associée au réseau triangulaire. Cette compensation exacte se produit car nous avons utilisé une polarisation identique pour toutes les vibrations associés aux différents Mn. Dans les faits, un mode de phonon optique impose une propagation de la polarisation de site en site, et il est nécessaire d'introduire un déphasage entre chaque site.

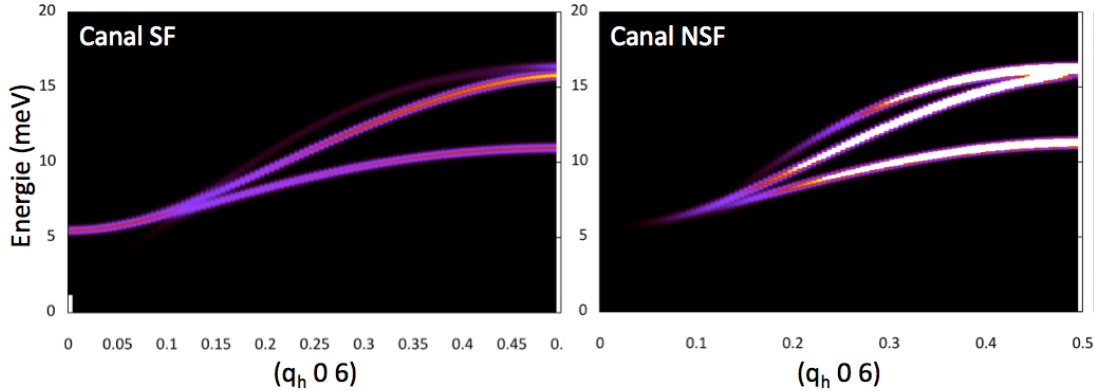


FIGURE 8.11 – Carte en fausses couleurs de l’intensité diffusée calculée dans le canal SF (gauche) et dans le canal NSF (droite) pour les  $\text{RMnO}_3$  hexagonaux. L’existence d’intensité diffusée dans le canal NSF en bord de zone traduit l’existence d’une excitation de réseau de même énergie que les ondes de spin observées dans le canal SF. L’hybridation se produit donc en bord de zone à l’inverse de nos observations expérimentales.

Nous n’avons pas d’expression analytique de ce déphasage, et la simulation numérique ne permet d’introduire qu’un déphasage de  $180^\circ$  ou une modulation d’amplitude d’un site à l’autre. Nous avons utilisé un déphasage artificiel de  $180^\circ$  entre les sites 1 et 3 et entre les sites 4 et 6. Les sites 1 et 2 et les sites 4 et 5 ont été pris en phase. Dans ce cas précis, si le terme  $V_1$  est toujours nul, le terme  $V_2$  est non nul en centre de zone, et une hybridation entre ondes de spin et réseau est possible.

La figure 8.12 présente l’intensité du mode de réseau hybridé aux ondes de spin pour ces valeurs caractéristiques du déphasage entre les modes de phonons. On constate qu’un couplage existe en centre de zone avec un rapport entre les intensités calculées  $R = \frac{I_{ODS}}{I_{reseau}} \approx 10$ . Contrairement aux observations expérimentales, ce couplage ne diminue pas avec  $k$ , et l’intensité diffusée par le mode de réseau est plus grande en bord de zone qu’en centre de zone. Le calcul effectué hybride les modes d’ondes de spin gappés par l’anisotropie planaire au réseau en parfait accord avec les observations expérimentales. Les modes de plus basse énergie ne sont pas affectés par le couplage au réseau aussi bien expérimentalement que par le calcul.

Si les intensités calculées ne sont pas en bon accord avec l’expérience, ce calcul est une première approche de ce problème complexe. Une étude couplée avec un calcul de dynamique de réseau permettrait dans un premier temps de correctement caractériser les polarisations et d’améliorer l’accord entre expérience et calcul.

## 8.4 Phonons

Le couplage dynamique phonons/magnons doit aussi se manifester dans le spectre des excitations de réseau. L’interaction avec les ondes de spin induit une renorma-

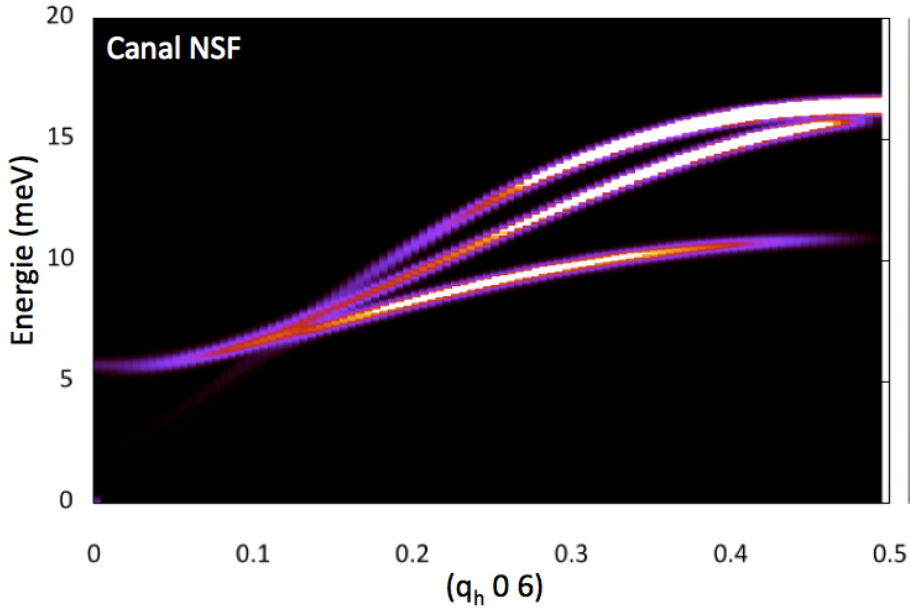


FIGURE 8.12 – Carte en fausses couleurs de l'intensité diffusée calculée dans le canal NSF dans le cas d'une hybridation entre ondes de spin et mode de réseau. Un déphasage arbitraire entre les polarisation des différents ions Mn a été introduit afin de partiellement reproduire le comportement d'un phonon optique. L'hybridation se produit également en centre de zone conformément à nos observations expérimentales.

lisation de l'énergie du ou des phonons à l'origine de l'hybridation observée. Nos données expérimentales de diffusion de neutrons polarisés nous ont permis de restreindre le champ des recherches aux phonons transverses polarisés dans la direction  $c^*$ .

La figure 8.13 présente l'évolution du spectre des phonons du composé  $\text{YMnO}_3$  en fonction de la température dans la direction  $Q = (0\ 0\ 12)$ . Ces mesures ont été effectuées sur le spectromètre IN8 de l'ILL à  $k_f = 4.1\text{\AA}^{-1}$ . Plusieurs modes de phonons optiques ont été répertoriés en bon accord avec la littérature [Ili97].

L'énergie caractéristique d'un mode de phonon optique évolue en température par le biais de processus anharmoniques [Bal83] de sorte que :

$$\omega_N(T) = \omega_0 + b \left( 1 + \frac{2}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_bT}\right) - 1} \right)$$

avec  $\omega_0$  l'énergie caractéristique du mode de phonon et  $b$  une constante permettant de moduler l'intensité de la renormalisation. La majorité des phonons observés dans la direction  $Q = (0\ 0\ 12)$  s'inscrit dans le cadre de cette description (fig. 8.14 : gauche). Cependant, le phonon optique d'énergie  $\omega_0 = 58\text{ meV}$  présente un compor-

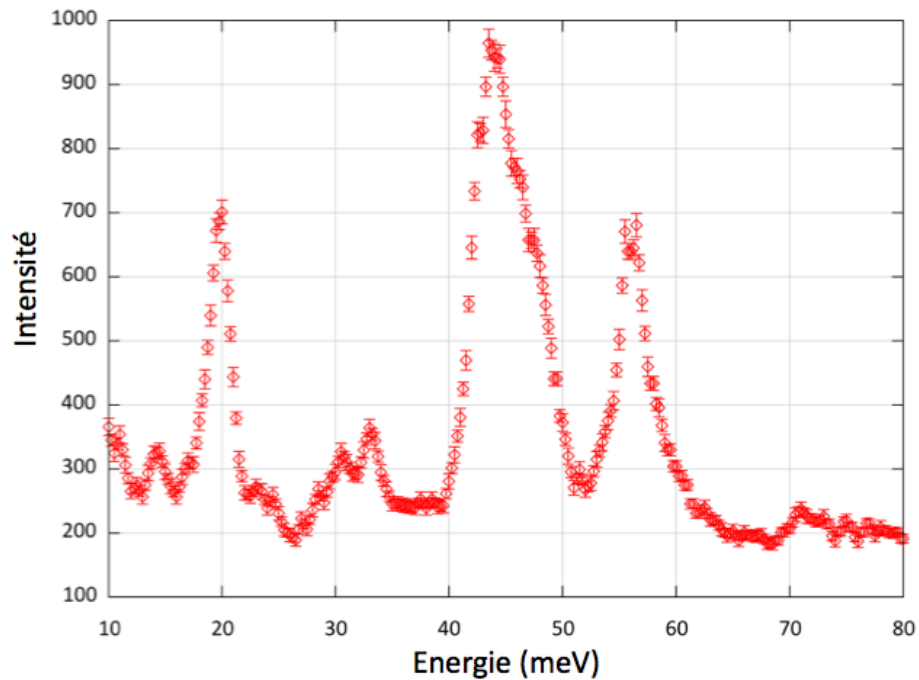


FIGURE 8.13 – Evolution de l'intensité diffusée en fonction de l'énergie dans la direction  $(0\ 0\ 12)$  pour le composé  $\text{YMnO}_3$ . On observe la présence de nombreuses excitations qu'il est possible d'associer à des modes de phonons optiques.

tement différent en température (fig. 8.14 : droite). On observe un saut de l'énergie caractéristique de ce phonon au passage de  $T_N$ , et son évolution est identique à celle du moment ordonné sur les Mn.

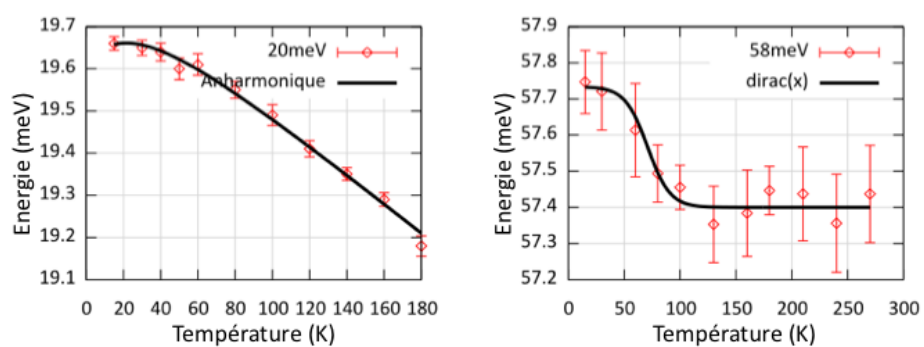


FIGURE 8.14 – Evolution en énergie de deux phonons optiques dans  $\text{YMnO}_3$ . Gauche : le phonon suit une loi anharmonique en fonction de la température. Droite : une anomalie est observée à  $T_N$  qui ne peut pas être expliquée par de simples effets anharmoniques.

Ce comportement est habituellement expliqué par l'interaction spin-phonon qui



couple les constantes d'échange entre spins aux constantes de force des phonons [Ver08] :

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} (J_{ij}^0 + \frac{1}{2} \sum_k (u_k \nabla_k)^2 J_{ij}) S_i \cdot S_j$$

La renormalisation de l'interaction d'échange s'accompagne d'une renormalisation des constantes de force et donc de l'énergie des modes de phonons. L'hybridation des ondes de spin avec le réseau à partir de ce terme n'a cependant jamais été mise en évidence. Le gradient de  $J$  à l'origine de la renormalisation des constantes d'échange nécessite de résoudre un Hamiltonien liénaire en opérateur de phonon  $a$  et  $a^+$  imposant de prendre en compte les déplacements atomiques induit par ce couplage. Un calcul de dynamique de réseau est une fois de plus nécessaire afin d'aboutir à un résultat utilisable.

L'interaction de DM permet pour sa part de prendre en compte cette renormalisation des énergies propres des modes de phonon, qui est également proportionnelle au moment ordonné sur les Mn, mais permet également d'expliquer l'apparition d'une excitation de réseau de même énergie que les ondes de spins. De plus, ce mode de phonon à  $58 \text{ meV}$  est reporté dans la littérature [Ili97] comme un mode de phonon associé aux ions O ou Mn de type  $x(Mn)$ ,  $x(O_3, O_4)$  ou  $z(Mn)$ ,  $z(O_3, O_4)$  ce qui est compatible avec l'hypothèse faite dans notre calcul d'un couplage des ondes de spin avec un mode de phonon associé aux ions Mn.

## 8.5 HoMnO<sub>3</sub>

Notre interprétation basée sur l'interaction DM a montré qu'il était possible d'expliquer l'existence du gap d'anisotropie planaire à partir de cette interaction. Ce gap planaire est observé dans tous les composés de la série, et si cette interprétation est correcte, l'interaction de DM doit se traduire par un couplage des ondes de spin au réseau dans chacun des composés. Nous avons effectué les mêmes mesures dans le composé HoMnO<sub>3</sub> afin de tester l'interprétation proposée dans un cas plus complexe.

Les mesures ont été effectuées sur le spectromètre trois-axes 4F1 du LLB en configuration neutrons polarisés avec analyse de polarisation longitudinale. Les contraintes expérimentales imposent de travailler à  $k_i = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$  constant. L'échantillon est orienté de façon à faire coïncider le plan (a,c) avec le plan de diffusion de l'expérience pour avoir accès aux vecteurs de diffusion  $Q = (q_h \ 0 \ q_l)$ . La polarisation incidente est excellente avec un rapport de flipping  $R > 25$ .

### 8.5.1 Résultats expérimentaux

La figure 8.15 est une coupe à énergie constante de l'intensité diffusée dans la direction  $Q = (0 \ 0 \ 3 + q_l)$ . Nous avons déterminé dans le chapitre précédent qu'un mode d'onde de spin se trouvait à  $E = 6.1 \text{ meV}$ , nous avons donc effectué cette coupe à

une énergie proche  $E = 5.8 \text{ meV}$ . On observe dans le canal SF (rouge) l'existence d'une excitation pour  $Q = (0 \ 0 \ 3.1(1))$ . En revanche, il n'y a pas de trace de cette excitation dans le canal NSF (noir).

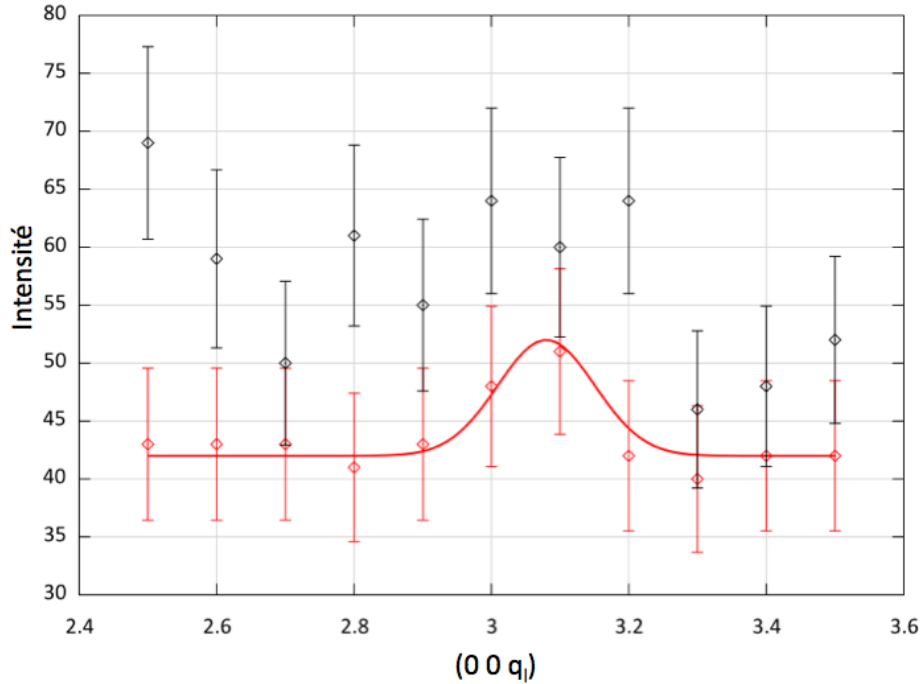


FIGURE 8.15 – Mesure de l'intensité diffusée dans les canaux SF (rouge) et NSF (noir) pour  $E = 5.8 \text{ meV}$  en configuration  $Q_x$  pour le composé  $\text{HoMnO}_3$ . Une excitation est observée en centre de zone dans le canal SF, et n'a pas de contrepartie dans le canal NSF.

La direction  $(0 \ 0 \ 3)$  est équivalente à la direction  $(0 \ 0 \ 6)$ , et l'absence d'intensité diffusée dans le canal NSF ne permet pas de généraliser les observations faites dans le composé  $\text{YMnO}_3$ . Nous avons aussi effectué une mesure à  $Q = (1 \ 0 \ 0)$  constant en configuration  $Q_x$  (fig. 8.16). Dans le canal SF (rouge), les basses énergies sont dominées par un continuum d'excitations qu'il est possible d'attribuer aux différentes transitions de champ cristallin mises en évidence dans le chapitre précédent. On retrouve à  $E = 5.9 \text{ meV}$  le mode d'onde de spin gappé par l'anisotropie planaire. Dans le canal NSF (noir), on constate la présence d'une excitation à  $E = 5.8(1) \text{ meV}$  bien au dessus de l'intensité diffusée par la fuite de polarisation (bleu) traduisant l'existence d'une excitation de réseau.

Afin de valider cette première observation, nous avons mesuré la courbe de dispersion de cette excitation dans la direction  $q = (q_h \ 0 \ 0)$  (fig. 8.17). Les courbes de dispersion des excitations dans les canaux SF et NSF se superposent parfaitement et correspondent exactement à la dispersion observée par diffusion inélastique de neutrons non-polarisés dans le chapitre précédent. Cette constatation permet d'éliminer un quelconque spurion comme origine de l'excitation dans le canal NSF.

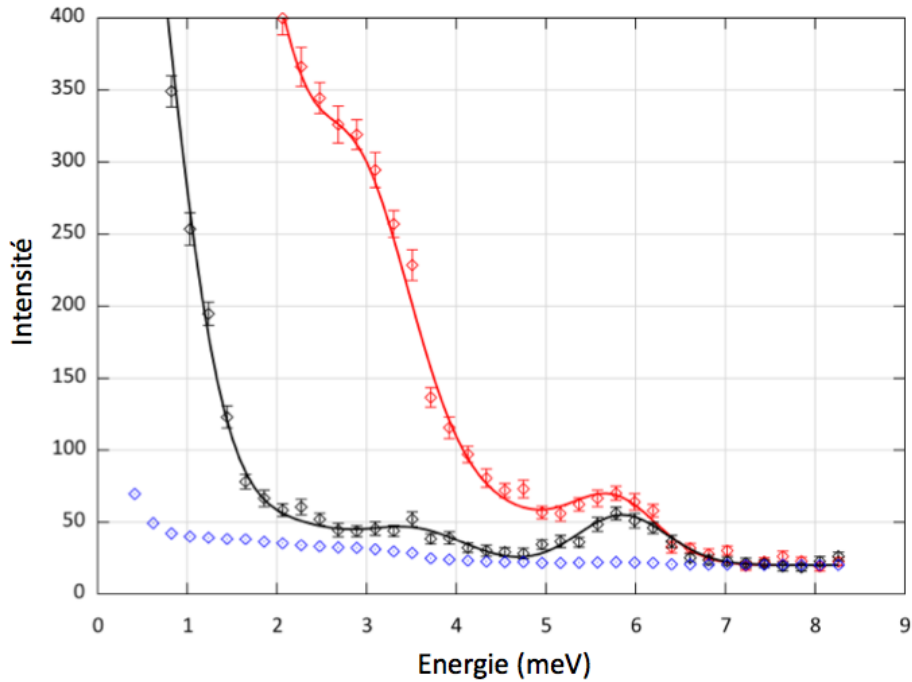


FIGURE 8.16 – Mesure de l'intensité diffusée dans les canaux SF (rouge) et NSF (noir) pour  $Q=(1\ 0\ 0)$  pour le composé  $\text{HoMnO}_3$  à  $T = 1.5\text{ K}$ . Les basses énergies sont dominées par les contributions dues au champ cristallin. On observe la présence de l'onde de spin pour  $E = 5.8(1)\text{ meV}$  dans le canal SF et la présence d'intensité à la même énergie au dessus de la fuite de polarisation (bleu) dans le canal NSF.

Enfin, le suivi de l'intensité de cette excitation dans le canal NSF en fonction de la température (fig. 8.18) permet de constater la disparition du signal pour des températures proches de la  $T_N$ . Cette excitation de réseau est donc induite par le passage dans l'état de Néel et correspond à l'excitation de réseau mise en évidence dans le composé  $\text{YMnO}_3$ . De plus, on constate que pour des températures supérieures à  $T = 10\text{ K}$ , une excitation de réseau est présente pour des énergies proches de  $E = 1.25\text{ meV}$ . Cette énergie correspond au mode d'onde de spin gappé par l'anisotropie uniaxiale, et il est possible de conclure à une hybridation de ce mode avec le réseau à partir de nos mesures.

Cette hybridation n'est pas observée pour des températures inférieures à  $T = 10\text{ K}$  car l'intensité diffusée dans le canal NSF à basse énergie augmente brutalement (fig. 8.18). Des maxima d'intensité sont observés pour des énergies proches des transitions de champ cristallin, et une hybridation entre champ cristallin et réseau est également à prendre en considération. Cette hybridation potentielle n'existe pas pour des températures plus élevées, et l'intensité diffusée correspond alors à la fuite de polarisation du canal SF vers le canal NSF.

En conclusion :

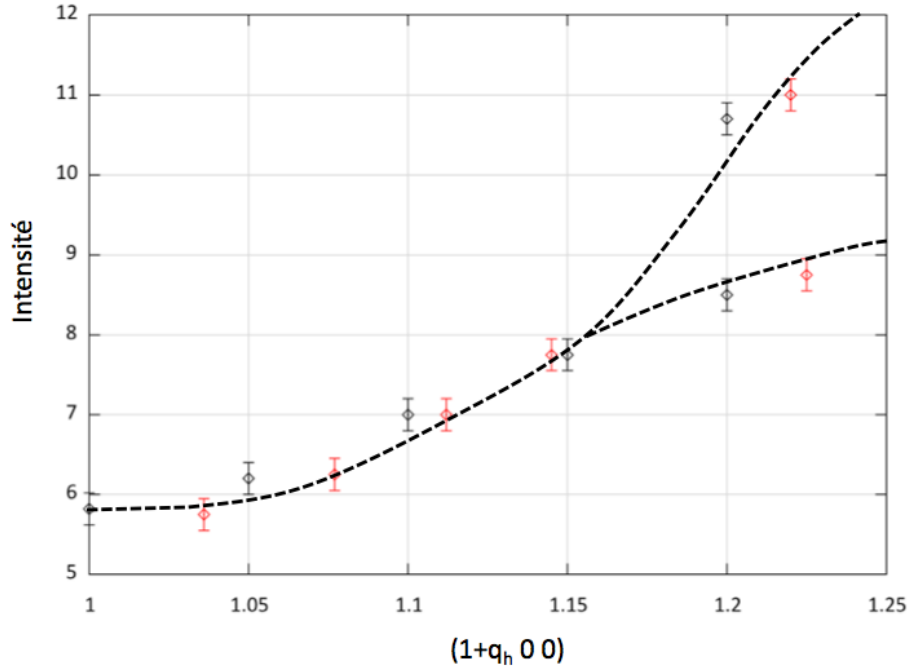


FIGURE 8.17 – Dispersion des excitations dans les canaux SF (rouge) et NSF (noir) dans la direction  $q = (1+q_h \ 0 \ 0)$  pour le composé  $\text{HoMnO}_3$  à  $T = 1.5 \text{ K}$ . Les excitations des deux canaux dispersent à l'identique.

- Nous avons mis en évidence l'existence d'une excitation de réseau à basse énergie dans le composé  $\text{HoMnO}_3$ .
- Cette excitation n'est observée que pour des températures inférieures à  $T_N$ .
- Sa dispersion est identique dans la direction  $(1+q_h \ 0 \ 0)$  à celle d'un mode d'onde de spin du Mn.
- L'expression de la section efficace impose que cette excitation de réseau soit polarisée le long de  $Q = (1 \ 0 \ 0)$  et correspond à une excitation longitudinale se propageant dans la direction  $a^*$ .

### 8.5.2 Interprétation

**Mode hybride :** l'existence du mode hybride dans le composé  $\text{HoMnO}_3$  est confirmée par la mesure en  $Q = (1 \ 0 \ 0)$  pour la direction de polarisation  $Q_x$ . Les règles de sélection inhérentes à toute mesure de diffusion de neutrons impliquent une hybridation du mode d'onde de spin gappé par l'anisotropie planaire avec un mode de réseau longitudinal et se propageant dans la direction  $Q = (1 \ 0 \ 0)$ .

L'absence d'intensité diffusée dans le canal NSF pour le vecteur de diffusion  $Q = (0 \ 0 \ 3)$  élimine une éventuelle hybridation avec un phonon polarisé le long de la direction  $c^*$ . Cette spécificité le distingue du mode hybride observé dans le composé  $\text{YMnO}_3$ .

Notre calcul effectué en couplant les ondes de spin à un mode de réseau dans le

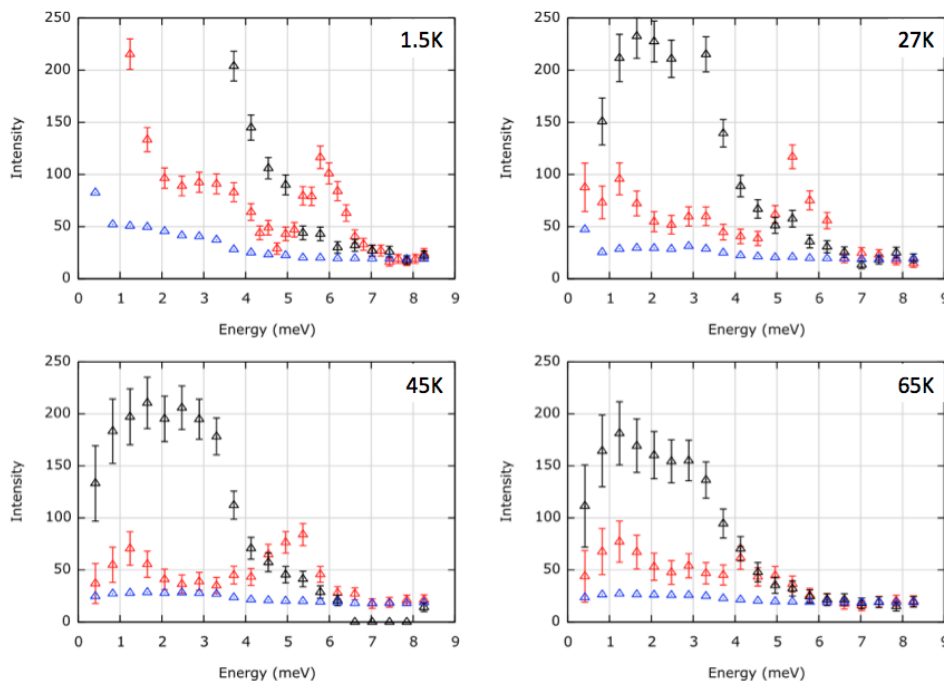


FIGURE 8.18 – Evolution en énergie de l’onde de spin (noir) et du mode de réseau (rouge) en fonction de la température. Le passage de la  $T_N$  se traduit par la disparition de l’onde de spin et de sa contrepartie nucléaire.

plan (a,b) n’a pas permis de reproduire l’hybridation observée en centre de zone. L’introduction d’un déphasage arbitraire entre les polarisations des Mn n’induit pas d’hybridation (fig. 8.19).

Le meilleur accord entre calcul et expérience est obtenu pour des polarisations dans la direction  $a^*$  avec un déphasage de  $180^\circ$  entre les sites 1 et 3 et entre les sites 4 et 6. Les sites 1 et 2 et les sites 4 et 5 ont été considérés en phase. Une fois de plus un véritable calcul de dynamique de réseau associé à la prise en compte dans notre calcul numérique d’un déphasage quelconque entre les différents sites du Mn nous permettrait d’aller plus loin dans cette interprétation.

**Champ cristallin :** nous avons montré que l’intensité diffusée dans le canal SF était majoritairement dominée par les transitions de champ cristallin. Dans le canal NSF, il n’y a pas trace de ces transitions pour des températures supérieures à  $T = 10 K$  conformément au calcul de la section efficace qui montre que seuls les processus nucléaire sont observés dans le canal NSF en configuration  $Q_x$ .

Pour des températures inférieures, on voit apparaître une forte intensité à basse énergie dans le canal NSF pour des énergies identiques aux énergies de transition de champ cristallin. La gamme de température dans laquelle se produit cette augmentation de l’intensité, permet de l’associer à la mise en ordre du site Ho(2a) qui se produit à  $T \approx 7 K$ .

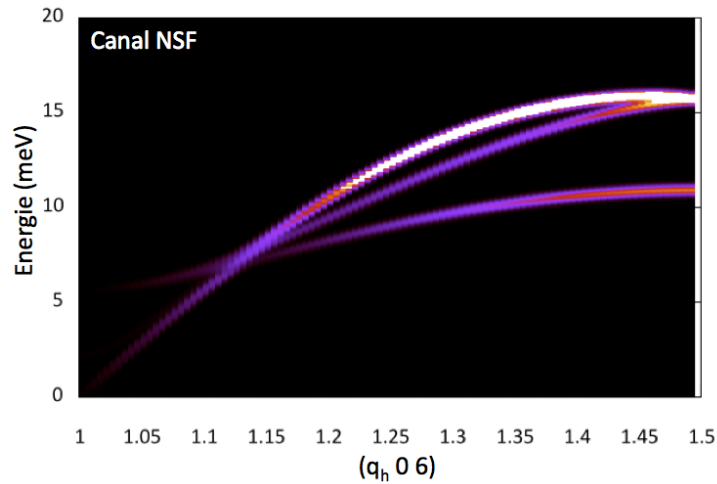


FIGURE 8.19 – Carte en fausse couleur de l’intensité diffusée dans le canal NSF dans la direction  $Q = (q_h \ 0 \ 0)$  de l’espace réciproque. Il ne nous a pas été possible de reproduire une hybridation en centre de zone.

De même que les ondes de spins peuvent s’hybrider avec les excitations de réseau par le biais de l’interaction de DM, les transitions de champ cristallin sont directement contrôlées par les positions atomiques des ions O premiers voisins, et par les positions des ions Mn à plus longue distance. L’apparition d’un champ moléculaire sur le site Ho(2a) a pour effet de splitter certaines transitions de champ cristallin par effet Zeeman. Cette modification des énergies de transition pourrait se traduire dans le cadre de la magnétostriction par un déplacement des ions de terre rare permettant d’expliquer le couplage qui semble exister entre champ cristallin et réseau dans ces composés.

Ces calculs n’ont pas pu être entrepris pendant ce travail de thèse puisque le schéma de champ cristallin n’a pas pu être déterminé avec précision. Il reste encore beaucoup à faire à ce sujet d’un point de vue calculatoire et expérimental afin d’avoir une image précise des multiples couplages existant dans ces composés.

# Conclusions et perspectives

Au cours de ce travail de thèse, nous avons pu mettre en évidence de nombreux résultats originaux. Premièrement, la transition iso-structurale observée par Lee et al. dans Y et  $\text{LuMnO}_3$  a été généralisée à toute la série des  $\text{RMnO}_3$  hexagonaux. Cette transition, qui correspond au déplacement de tous les atomes à la température de Néel sans changement de groupe d'espace, est la manifestation d'un fort couplage entre degrés de liberté de spins et de réseau, caractéristique des systèmes multiferroïques.

Nous avons proposé une interprétation des effets de cette transition sur la structure magnétique dans le cadre de la compétition entre interactions interplans. Cette compétition est directement contrôlée par la position du Mn et elle est affectée par la transition iso-structurale. Les couplages magnétiques entre Mn premiers voisins de plans adjacents sont, dans cette optique, dépendants de la position des Mn.

Cette approche nous a permis de conclure sur la structure magnétique stabilisée par les Mn. En couplant les informations obtenues à partir du facteur de structure magnétique, et de la position des Mn, il est possible de déterminer la configuration magnétique stabilisée par les Mn. L'interaction entre frustration et couplage spin/réseau est si forte, qu'elle induit une transition de phase magnétique dans le composé  $\text{HoMnO}_3$ . Cette transition est parfaitement comprise dans le cadre de notre interprétation.

Afin de valider ce modèle, nous avons obtenu la valeur des constantes d'échange planaire et interplan entre Mn premiers voisins par diffusion inélastique de neutrons. Nous avons montré que le signe de la constante d'échange interplan était en parfait accord avec les prédictions faites à partir de notre modèle. La transition de réorientation du composé  $\text{HoMnO}_3$  coïncide avec le changement de signe de la constante de couplage interplans, conformément à ce que nous pouvions prédire à partir des positions atomiques.

Enfin le composé  $\text{InMnO}_3$  représente le cas frustré, avec une interaction d'échange entre Mn premiers voisins de plans adjacents nulle. Notre modèle prévoit pour ce cas précis un système purement bi-dimensionnel, alors que la diffraction de neutrons montre clairement une mise en ordre 3D du réseau des Mn. Nous avons interprété ce comportement exotique en montrant que les Mn s'ordonnaient par interactions entre Mn second voisins le long de l'axe  $c$ .

Concernant les ions de terre rare, l'ordre magnétique des deux sites R(4b) et R(2a) a été déterminé pour les composés Ho et  $\text{YbMnO}_3$ . Nous avons montré à partir de

calculs de champ moléculaire que le site R(4b) s'ordonnait dans le champ moléculaire des Mn, alors que le site R(2a) s'ordonne par interactions entre terres rares. Ce comportement est reproduit dans l'Hamiltonien du système par l'ajout d'un terme de couplage entre Mn et terre rare. Microscopiquement, il ne nous a pas été possible de déterminer l'interaction à l'origine de ce couplage, mais nous avons proposé un modèle d'échange anisotrope permettant de rendre compte de cette mise en ordre.

Dans ce contexte, nos résultats montrent qu'il est possible à partir de la structure magnétique des ions de terre rare de déterminer avec exactitude la structure magnétique des Mn. Dans le cas des composés Ho et YbMnO<sub>3</sub> les structures magnétiques stabilisées par les Mn sont identiques à celles déterminées par les positions atomiques et la dispersion des ondes de spins.

De plus, ce terme de couplage entre Mn et terre rare se traduit dans la dynamique par l'apparition d'un gap d'anisotropie planaire dans la dispersion des ondes de spin pour le composé YbMnO<sub>3</sub>. Ce gap évolue en température comme le moment ordonné sur le site Yb(4b), et l'ajustement de l'évolution de ce gap permet de remonter à la valeur de la constante d'échange anisotrope. Ce terme de champ moyen agissant sur les Mn possède sa contrepartie agissant sur les ions de terre rare et levant la dégénérescence de certaines transitions de champ cristallin. Ce comportement est observé à basse énergie dans YbMnO<sub>3</sub>, la mise en ordre des Mn levant la dégénérescence du doublet fondamental des ions Yb(4b).

Il ne nous a pas été possible de généraliser cette interprétation au composé HoMnO<sub>3</sub>, l'évolution du gap d'anisotropie uniaxiale à basse température n'étant pas reproduite par notre modèle d'échange anisotrope. Simultanément, l'évolution des ondes de spin du Mn dans HoMnO<sub>3</sub> montre une disparition de la dispersion dans la direction  $(1\ 0\ q_l)$ . Nous proposons une interprétation de ce comportement compatible avec l'idée d'un couplage entre les ions de terre rare et les Mn. Ce comportement nous a en outre fait développer un schéma de résolution numérique du couplage entre les ondes de spin et transitions de champ cristallin applicable à tous les systèmes.

Enfin, nous avons mis en évidence une hybridation entre les ondes de spins des Mn et un mode de réseau dans les composés Ho et YbMnO<sub>3</sub>. Ce mode hybride est à rapprocher de l'électromagnon observé dans les manganites de terre rare orthorhombiques pour lequel l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya a été proposée comme origine microscopique. Nous proposons donc une interprétation de cette hybridation dans le cadre de l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya et de la magnétostriction sans avoir pu conclure définitivement à ce sujet.

De nombreuses études sont encore à effectuer sur ces famille de composés. D'un point de vue expérimental, des mesures approfondies de diffusion inélastique de neutrons polarisés sont encore nécessaires pour bien caractériser le mode hybride. Sa généralisation à l'ensemble de la série serait un élément fort en faveur du modèle proposé.

Des mesures de diffusion élastique sont également envisageables dans des composés mixte R<sub>x</sub>R'<sub>1-x</sub>MnO<sub>3</sub> afin d'étudier en détails l'effet de la substitution sur la structure magnétique stabilisée. En particulier les composés du type Y<sub>x</sub>Yb<sub>1-x</sub>MnO<sub>3</sub> pour lesquels la position du Mn dans les composés parents est de part et d'autres de la



valeur critique  $1/3$ .

Enfin la substitution du  $Y^{3+}$  par des ions  $Ca^{2+}$  permettrait de doper le système en électrons. Des mesures préliminaires ont été effectuées à ce sujet dans le composé  $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$  et montrent une évolution intéressante de la courbe de dispersion des ondes de spin.

D'un point de vue plus calculatoire, il reste à déterminer précisément l'origine du couplage spin/réseau dans ces systèmes. La prédiction par un modèle numérique de la transition iso-structurale serait une avancée majeure dans la compréhension de ces composés. L'interaction microscopique à l'origine du couplage entre terre rare et Mn est également à déterminer. Notre interprétation n'en donne que les grandes lignes, reste à en préciser les détails. Cette même étude est à mener afin de comprendre plus en profondeur le comportement du mode hybride des composés Ho et  $YMnO_3$ .

Pour terminer, le champ cristallin est une grande inconnue dans le composé  $HoMnO_3$ . Nos mesures ont permis de mettre en évidence de nombreuses transitions sans pour autant pouvoir déterminer par le calcul le schéma de champ cristallin complet des ions Ho(2a) et Ho(4b). Ce schéma de champ cristallin permettrait de mener à leurs termes les calculs d'interaction entre champ cristallin et ondes de spin. De gros efforts numériques et théoriques sont encore à fournir en ce sens.

# Annexe A

## Représentations irréductibles

Cette première annexe a pour objectif de proposer une méthode simple pour décomposer un groupe d'espace en ses représentations irréductibles. Ce n'est pas un cours de théorie des groupes (j'en serai bien incapable), de nombreux ouvrages spécialisés traitant de ce sujet avec énormément de rigueur [Cor97]. Il s'agit d'un didacticiel, d'un pas à pas, permettant à partir des éléments d'un groupe d'espace de remonter aux représentations irréductibles et aux structures magnétiques qui peuvent y être associées. Cet exemple est limité et ne traitera que du cas d'un vecteur de propagation  $k = \vec{0}$ . L'exemple du groupe d'espace  $P6_3cm$  et plus particulièrement du site (6c) des Mn pour un vecteur de propagation  $k = (0\ 0\ 0)$  sera évidemment traité en exemple.

Le groupe d'espace  $P6_3cm$  contient 12 opérateurs de symétrie distincts. Ces 12 opérateurs limitent le nombre de configuration magnétiques accessibles au système et nous avons utilisé au cours de ce travail de thèse la notion de représentation irréductibles afin de simplifier l'analyse des résultats issu de la diffraction de neutrons. Cette annexe présente la décomposition du groupe  $P6_3cm$  en ses représentations irréductibles :

$$\Gamma = \sum_i \alpha_i \Gamma_i$$

puis le calcul des configurations magnétiques associées à chaque représentation irréductible par la méthode des stabilisateurs introduites par Izyumov et Gurin [Izy83].

### A.1 Décomposition en représentation irréductibles

Les démonstrations mathématiques associées à la théorie des groupes permettent de définir un ensemble de règles simplifiant la décomposition d'un groupe en ses représentations irréductibles. Une partie de ces règles est présentée ci-dessous.

### A.1.1 Classes de conjugaison

**1. Le nombre de représentations irréductibles d'un groupe d'espace est égal au nombre de classes de conjugaisons associées à ce groupe.**

Une classe de conjugaison contient les éléments  $a$  et  $b$  d'un groupe pour lesquels il existe une matrice  $g$  telle que :

$$b = g a g^{-1}$$

Cette matrice  $g$  doit correspondre à l'un des éléments du groupe et appartenir à son centre. C'est à dire que cet élément doit commuter avec tous les autres éléments du groupe. Dans le cas d'un groupe abélien, tous les éléments du groupe commutent entre eux.

L'identité est à elle seule la première classe de conjugaison, tout produit  $g id g^{-1}$  étant égal à l'identité par définition de  $g^{-1}$ . Prenons maintenant l'exemple des miroirs  $m_1$ ,  $m_2$  et  $m_3$  du groupe d'espace  $P6_3cm$ . L'expression matricielle de ces opérateurs est la suivante :

$$m_1 = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad m_2 = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad m_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Il est facile de montrer que  $m_2 m_1 m_2^{-1} = m_3$  et que  $m_3 m_1 m_3^{-1} = m_2$ . Ces trois éléments appartiennent donc à la même classe de conjugaison. 6 classes de conjugaison peuvent être distinguées pour le groupe d'espace  $P6_3cm$  :  $(id)$ ,  $(2)$ ,  $(3^+, 3^-)$ ,  $(6^+, 6^-)$ ,  $(m_1, m_2, m_3)$  et  $(c_1, c_2, c_3)$ . Le groupe  $P6_3cm$  se décompose comme une somme de 6 représentations irréductibles numérotées de  $\Gamma_1$  à  $\Gamma_6$ .

### A.1.2 Dimension des représentations

**2. La dimension d'une représentation doit être un diviseur de l'ordre du groupe, et la somme des dimensions  $d$  au carré des représentations doit être égale à l'ordre du groupe.**

Dans notre cas, l'ordre du groupe est :  $n = 12$ , c'est à dire qu'il possède 12 éléments distincts. Les représentations peuvent être de dimension 1, 2, 3, 4 ou 6. Il y a donc 4 représentations de dimension 1 et deux représentations de dimensions 2.

### A.1.3 Table de caractères

**3. Il doit exister une table des caractères  $\chi_i(g)$  qui associe à chaque couple élément (g)/représentation (i) la trace d'une matrice de dimension  $d$  et de norme unitaire.**

Pour construire cette table il est nécessaire de poser certaines conditions :

1. Une des représentations de dimension  $d = 1$  associe à chaque élément le caractère 1.
2. La somme des carrés des caractères d'une représentation est égale à l'ordre du groupe.
3. Le lemme de Schur impose que ces représentations soient orthogonales. C'est à dire que la somme des produits des caractères de deux représentations distinctes doit être nulle.
4. Les caractères associés aux éléments d'une même classe de conjugaison sont identiques pour une représentation donnée.
5. Le caractère associé à l'identité est toujours égal à la dimension de la représentation.

Il est donc possible de remplir petit à petit le tableau des caractères associés au groupe d'espace  $P6_3cm$ . En utilisant les règles 3.1 et 3.5 le tableau se construit comme suit :

Irrep	id	2	3 <sup>+</sup>	6 <sup>-</sup>	3 <sup>-</sup>	6 <sup>+</sup>	c <sub>1</sub>	m <sub>1</sub>	c <sub>2</sub>	m <sub>2</sub>	c <sub>3</sub>	m <sub>3</sub>
$\Gamma_1$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2$	1											
$\Gamma_3$	1											
$\Gamma_4$	1											
$\Gamma_5$	2											
$\Gamma_6$	2											

TABLE A.1 – Table des caractères partielle du groupe d'espace  $P6_3cm$ .

En utilisant les règles 3.2 et 3.4, il apparait que les caractères associés aux représentations de dimension 1 sont tous unitaires. Afin de respecter l'orthogonalité des solutions (règle 3.3) il est nécessaire que la moitié des caractères des représentations de dimension 1 autre que la représentation triviale doivent être négatifs. Le tableau se remplit alors :

Irrep	id	2	3 <sup>+</sup>	6 <sup>-</sup>	3 <sup>-</sup>	6 <sup>+</sup>	c <sub>1</sub>	m <sub>1</sub>	c <sub>2</sub>	m <sub>2</sub>	c <sub>3</sub>	m <sub>3</sub>
$\Gamma_1$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2$	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
$\Gamma_3$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$\Gamma_4$	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1
$\Gamma_5$	2											
$\Gamma_6$	2											

TABLE A.2 – Table des caractères partielle du groupe d'espace  $P6_3cm$ .

Enfin l'orthogonalité de toutes les solutions entre elles permet de conclure quand aux caractères des représentations de dimension 2 :

Irrep	id	2	3 <sup>+</sup>	6 <sup>-</sup>	3 <sup>-</sup>	6 <sup>+</sup>	c <sub>1</sub>	m <sub>1</sub>	c <sub>2</sub>	m <sub>2</sub>	c <sub>3</sub>	m <sub>3</sub>
$\Gamma_1$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2$	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
$\Gamma_3$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$\Gamma_4$	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1
$\Gamma_5$	2	2	-1	-1	-1	-1	0	0	0	0	0	0
$\Gamma_6$	2	-2	-1	1	-1	1	0	0	0	0	0	0

TABLE A.3 – Table des caractères du groupe d'espace  $P6_3cm$ .

Il reste alors à déterminer les coefficients  $\alpha_i$ , nous utiliserons pour cela la méthode des stabilisateurs [Izy83].

#### A.1.4 Calcul des coefficients $\alpha_i$

##### Tableau des permutations

Le tableau des permutations rend compte des permutations de positions induites par les opérateurs de symétrie. Pour le groupe d'espace  $P6_3cm$  le tableau est :

Element	Mn <sub>1</sub>	Mn <sub>2</sub>	Mn <sub>3</sub>	Mn <sub>4</sub>	Mn <sub>5</sub>	Mn <sub>6</sub>
id	1	2	3	4	5	6
2	4	5	6	1	2	3
3 <sup>+</sup>	2	3	1	5	6	4
6 <sup>-</sup>	5	6	4	2	3	1
3 <sup>-</sup>	3	1	2	6	4	5
6 <sup>+</sup>	6	4	5	3	1	2
c <sub>1</sub>	5	4	6	2	1	3
m <sub>1</sub>	2	1	3	5	4	6
c <sub>2</sub>	4	6	5	1	3	1
m <sub>2</sub>	1	3	2	4	6	5
c <sub>3</sub>	6	5	4	3	2	1
m <sub>3</sub>	3	2	1	6	5	4

TABLE A.4 – Tableau des permutations du groupe d'espace  $P6_3cm$ .

Il apparaît que l'élément m<sub>2</sub> correspondant au miroir plan m(x, 0, z) est un stabilisateur du Mn en position 1=(x, 0, 0). C'est à dire que l'application de cet élément laisse invariante la position de ce Mn. Il en va de même pour tous les éléments miroir qui laissent invariants la position de l'un des Mn. nous utiliserons dans la suite de ce tutoriel l'élément m<sub>2</sub>, mais le même raisonnement peut être effectué avec tout autre miroir avec le même résultat.

### Valeur des $\alpha_i$

Izyumov et Gurin ont montré que dans ce cas il était possible de ne raisonner qu'avec le caractère associé à cet élément stabilisateur, et "d'oublier" le reste de la table des caractères. Les calculs en sont grandement simplifiés, et la prévalence  $\alpha$  d'une représentation irréductible dans la décomposition d'un groupe d'espace se calcule comme :

$$\alpha_i = \frac{\chi_i(id) Tr(id)}{2} + \frac{\chi_i(stab) Tr(stab)}{2}$$

avec  $id$  l'élément identité et  $stab$  l'élément stabilisateur. L'expression matricielle de l'élément  $m(x, 0, z)$  est :

$$m_2 = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

dont la trace est l'unité. On en déduit alors la décomposition du groupe d'espace en représentations irréductibles :

$$\Gamma = \Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 2\Gamma_3 + \Gamma_4 + 3\Gamma_5 + 3\Gamma_6$$

avec  $\Gamma$  la représentation générale du groupe d'espace qu'il est possible de décomposer sur les représentations irréductibles  $\Gamma_i$ .

## A.2 Configurations magnétiques associées aux différentes représentations

Il est maintenant possible de déterminer les vecteurs (A B C) en accord avec les symétries du groupe d'espace pour chacun des sites du Mn. La méthode des stabilisateurs est une fois de plus utilisée. Elle nous permet de déterminer l'expression des vecteurs de base de chaque représentation irréductible, et donc les orientations magnétiques possibles pour chaque site. Pour cela il nous faut calculer :

$$(A \ B \ C) = \chi_i(id) (U \ V \ W) + \chi_i(stab) M_{stab}(U \ V \ W)$$

avec  $M_{stab}$  l'expression matricielle de l'élément stabilisateur, ce qui dans notre cas particulier revient à calculer :

$$(A \ B \ C) = \chi_i(id) (U \ V \ W) + \chi_i(m_2) m_2(U \ V \ W)$$

et donc  $(A \ B \ C) = (U, 2U, 0)$  pour le Mn en position 1 de la représentation  $\Gamma_1$ . Il reste ensuite à appliquer à ce vecteur les différents éléments du groupe afin de

contraindre l'orientation des vecteurs (A B C) pour les différents sites de Mn. Dans le cas de la représentation  $\Gamma_1$  on a :

1. ( U 2U 0)
2. (-2U - U 0)
3. ( U - U 0)
4. (- U -2U 0)
5. ( 2U U 0)
6. (- U U 0)

Dans le cas de représentations de dimension supérieures à 1, le calcul est plus complexe puisqu'il faut utiliser l'expression matricielle du caractère. Ainsi, même un caractère dont la trace est nulle peut affecter le résultat. Prenons l'exemple de la représentation  $\Gamma_5$ , pour laquelle le caractère associé à l'élément  $m_2$  s'écrit :

$$\chi_5(m_2) = \begin{pmatrix} 0 & -1/2 - i\sqrt{3}/2 \\ -1/2 + i\sqrt{3}/2 & 0 \end{pmatrix}$$

Le vecteur (A B C) se calcule cette fois ci comme :

$$(A B C) = \sum_{j,k} \chi_i^{jk}(id) (U V W) + \chi_i^{jk}(stab) M_{stab}(U V W)$$

avec  $jk$  l'indice de la matrice du caractère  $\chi_i(g)$ . On a alors :

$$(A B C) = (U V W) - \left(\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2}\right)(V-U V -W)$$

### A.3 Application au cas du groupe d'espace $C_{cc2}$

Nous allons appliquer ces quelques règles au cas du groupe d'espace  $C_{cc2}$  qui n'a aucun lien avec le groupe d'espace  $P6_3cm$  mais qui reste suffisamment simple pour que les calculs soient faisables à la main.

Ce groupe d'espace est d'ordre 4, caractérisé par 4 opérations de symétrie :

1. L'identité : id
2. Un axe d'ordre 2 : 2 (0 0 z)
3. Un miroir : m ( x, 0, z)
4. Un miroir : m ( 0, y, z)

Plusieurs sites cristallographiques existent, mais nous nous concentrerons sur le site (4b) qui possède 2 positions équivalentes :

1.  $(0, 1/2, z)$
2.  $(0, 1/2, z+1/2)$

La première étape est de déterminer le nombre de classes de conjugaison. Le groupe étant simple, il est facile de montrer que chaque élément du groupe appartient à sa propre classe de conjugaison. Il y'a donc 4 représentations irréductibles, chacune de dimension 1 afin que la somme des dimensions soit égale à l'ordre du groupe.

Le représentation  $\Gamma_1$  est la représentation triviale dont tous les caractères sont l'unité. Les autres représentations sont déterminées de façon à être orthogonales les unes avec les autres.

IR	id	2 (0 0 z)	m (x 0 z)	m (0 y z)
$\Gamma_1$	1	1	1	1
$\Gamma_1$	1	1	-1	-1
$\Gamma_1$	1	-1	1	-1
$\Gamma_1$	1	-1	-1	1

TABLE A.5 – Table des caractères du groupe d'espace  $Ccc2$ .

Le tableau des permutations est le suivant :

Element	1	2
id	1	2
2	1	2
3+	2	1
6-	2	1

TABLE A.6 – Tableau des permutations du groupe d'espace  $Ccc2$ .

et la rotation d'ordre 2 est un stabilisateur. Il est alors possible d'obtenir la décomposition complète du groupe d'espace en représentations irréductibles par le calcul des coefficients  $\alpha_i$  :

$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 + 2\Gamma_3 + 2\Gamma_4$$

Enfin le calcul des configurations magnétiques associées à ces différentes représentations, avec pour la configuration  $\Gamma_1$  :

$$\begin{aligned} (ABC) &= (UVW) + (-U - VW) \\ &= (00W) \end{aligned}$$

L'application des éléments du groupe sur ce vecteur permet de retrouver pour le second site  $(0 0 -W)$ . Il est aisé de généraliser ce calcul pour les 4 représentations irréductibles.



## A.4 Basireps

Le logiciel Basireps fait partie de la suite Fullprof, et permet d'automatiser le calcul des représentations irréductibles pour tous les groupes d'espace existant. L'utilisation de ce logiciel est relativement simple, mais la lecture du fichier de sortie qu'il génère peut être ardue. Nous traiterons en détail dans cette section l'utilisation de ce logiciel dans le cas du groupe d'espace  $P6_3cm$ .

### A.4.1 Paramètres d'entrée

Le logiciel pour fonctionner a besoin de quelques informations, à commencer par le groupe d'espace du système à étudier (cf Fig. A.1). Il faut également indiquer le vecteur de propagation considéré (dans notre cas  $(0, 0, 0)$ ), le nombre de site cristallographique (pour les Mn il faut entrer 1, le programme générera seul les positions équivalentes) et la position de ce site. Enfin il ne faut pas oublier de préciser que le calcul doit être effectué dans le cas de vecteurs axiaux, afin que les résultats aient un sens.

Dans notre cas, les renseignements entrés sont synthétisés sur la figure A.2.

### A.4.2 Fichiers de sortie

En cliquant sur *run* dans la barre des menus, le logiciel lance le calcul pour la configuration donnée, et 3 fichiers sont générés dans le dossier *working directory*. Le premier *Exemple.bsr* contient toutes les informations entrées par l'utilisateur. Ce fichier peut être utilisé afin de relancer le calcul ultérieurement. Le second, *Exemple.smb* contient toutes les étapes du calcul des représentations irréductibles, c'est un fichier important pour qui veut étudier de plus près les résultats générés par Basireps. Enfin le dernier fichier, *Exemple.fp* contient les blocs à insérer dans un fichier .pcr lisible par Fullprof afin de directement tester les configurations magnétiques associées à chaque représentation irréductible.

Ce fichier .fp contient les informations suivantes pour chaque représentation :

```
----- Block-of-lines for PCR start just below this line
P -1                                <--Space group symbol for hkl generation
! Nsym   Cen   Laue Ireps N_Bas
      6     1     1   -1     1
! Real(0)-Imaginary(1) indicator for Ci
  0
SYMM x,y,z
BASR  1  2  0
BASI  0  0  0
SYMM -x+1,-y,z+1/2
BASR -1 -2  0
```

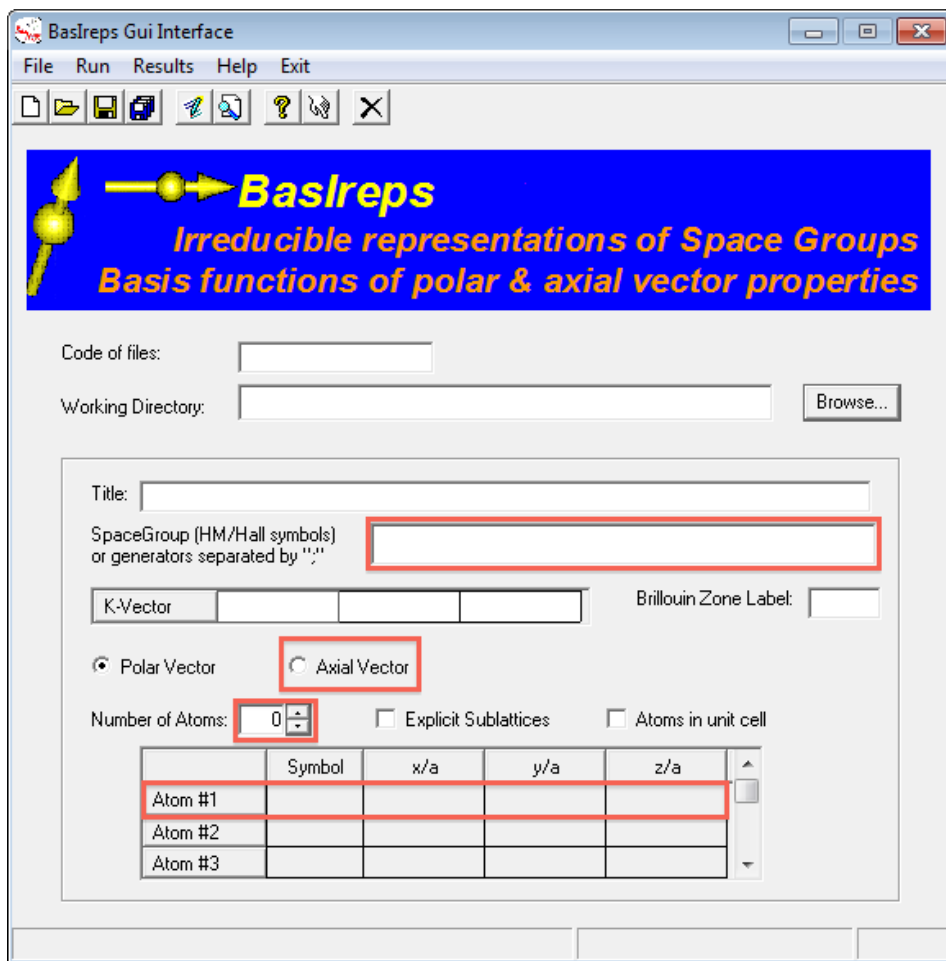


FIGURE A.1 – Interface du logiciel Basireps et informations importantes. Les cases qui ne sont pas cerclées de rouge peuvent être remplies à l’envie, ce ne sont que des codes facilitant la lecture des résultats.

```

BASI  0  0  0
SYMM -y,x-y,z
BASR  -2 -1  0
BASI  0  0  0
SYMM  y,-x+y+1,z+1/2
BASR   2  1  0
BASI  0  0  0
SYMM -x+y+1,-x+1,z
BASR   1 -1  0
BASI  0  0  0
SYMM  x-y,x,z+1/2
BASR  -1  1  0
BASI  0  0  0
----- End-of-block of lines for PCR

```

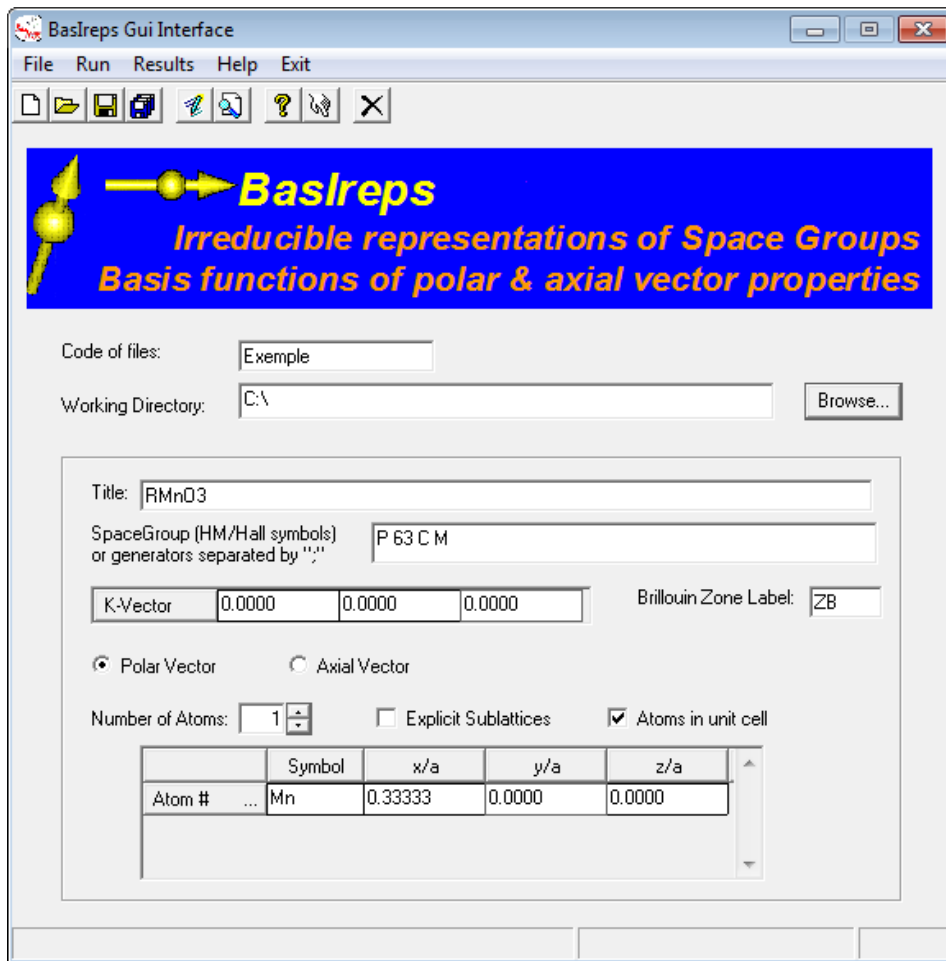


FIGURE A.2 – Exemple d’utilisation du programme Basireps dans le cas du groupe d’espace  $P6_3cm$ .

On note que les résultats sont exprimés dans le groupe d’espace P-1, qu’il y’a 6 positions équivalentes et 1 vecteur de base réel. La suite de ce fichier contient pour chaque position du Mn, l’expression de ce vecteur de base sous la forme  $(x \ y \ z)$ . dans notre cas, ce vecteur est réel, et la configuration magnétique associée à cette représentation (ici  $\Gamma_1$ ) est directement lue.

Dans le cas de représentations plus complexes (par exemple la représentation  $\Gamma_2$ ), plusieurs vecteurs de base peuvent exister, et un coefficient est associé à chaque vecteur. Il est ainsi possible de générer une multitude de configurations différentes à partir de ce fichier, et il est nécessaire de tester chacune des configurations avec les données expérimentales afin de contraindre les valeurs de ces coefficients.

Les tests se font généralement pour une représentation irréductible donnée. En effet, pour les transitions du second ordre, il est possible de montrer en utilisant le formalisme de Landau que le système va avoir tendance à condenser dans une et une seule

représentation [Tol09]. Des combinaisons de représentations sont toutefois possibles dans le cas de transitions du premier ordre, ou pour des systèmes comportant plusieurs sites magnétiques distincts. A ce stade, seul l'utilisateur peut faire des choix afin de contraindre la solution. Dans notre cas, les représentations de dimension 2 ont été écartées car donnant naissance à des structures magnétiques très complexes (plans ferromagnétiques, moments ordonnés variables d'une position à l'autre) difficilement conciliables avec ce que nous savons des interactions magnétiques dans ces composés, et en désaccord, après affinement Fullprof, avec nos données expérimentales.

Il reste donc, au-delà de l'aspect mathématique de la chose, une part d'humain et d'intuition. Malgré la puissance de cet outil, il faut garder la liberté de s'en affranchir le moment venu.

### A.4.3 Fichiers FP pour le groupe d'espace $P6_3cm$ et $k = \vec{0}$

```
-----
Output of BasIREPS for FullProf
-----
The group of lines starting with the symbol of space groups and
finishing with the last keyword BASI, may be pasted into the PCR file

      X      Y      Z      for site: 1
-> g_1   : 0.3333 0.0000 0.0000 : (x,y,z)
-> g_2   : 0.6667 0.0000 0.5000 : (-x,-y,z+1/2) + ( 1 , 0 , 0 )
-> g_3   : 0.0000 0.3333 0.0000 : (-y,x-y,z) + ( 0 , 0 , 0 )
-> g_4   : 0.0000 0.6667 0.5000 : (y,-x+y,z+1/2) + ( 0 , 1 , 0 )
-> g_5   : 0.6667 0.6667 0.0000 : (-x+y,-x,z) + ( 1 , 1 , 0 )
-> g_6   : 0.3333 0.3333 0.5000 : (x-y,x,z+1/2) + ( 0 , 0 , 0 )

=> Basis functions of Representation IRrep( 1) of dimension 1 contained 1 times in GAMMA
Representation number : 1 for Site: 1
Number of basis functions: 1

----- Block-of-lines for PCR start just below this line
P -1 <--Space group symbol for hkl generation
! Nsym Cen Laue Ireps N_Bas
  6 1 1 -1 1
! Real(0)-Imaginary(1) indicator for Ci
0
SYMM x,y,z
BASR 1 2 0
BASI 0 0 0
SYMM -x+1,-y,z+1/2
BASR -1 -2 0
BASI 0 0 0
SYMM -y,x-y,z
BASR -2 -1 0
BASI 0 0 0
SYMM y,-x+y+1,z+1/2
BASR 2 1 0
BASI 0 0 0
SYMM -x+y+1,-x+1,z
BASR 1 -1 0
BASI 0 0 0
SYMM x-y,x,z+1/2
BASR -1 1 0
BASI 0 0 0
----- End-of-block of lines for PCR

=> Basis functions of Representation IRrep( 2) of dimension 1 contained 2 times in GAMMA
Representation number : 2 for Site: 1
Number of basis functions: 2

----- Block-of-lines for PCR start just below this line
P -1 <--Space group symbol for hkl generation
! Nsym Cen Laue Ireps N_Bas
  6 1 1 -1 2
! Real(0)-Imaginary(1) indicator for Ci
0 0
SYMM x,y,z
BASR 1 0 0 0 0 1
BASI 0 0 0 0 0 0
SYMM -x+1,-y,z+1/2
BASR -1 0 0 0 0 1
BASI 0 0 0 0 0 0
SYMM -y,x-y,z
BASR 0 1 0 0 0 1
```

```

BASI 0 0 0 0 0 0
SYMM y,-x+y+1,z+1/2
BASR 0 -1 0 0 0 1
BASI 0 0 0 0 0 0
SYMM -x+y+1,-x+1,z
BASR -1 -1 0 0 0 1
BASI 0 0 0 0 0 0
SYMM x-y,x,z+1/2
BASR 1 1 0 0 0 1
BASI 0 0 0 0 0 0
----- End-of-block of lines for PCR

=> Basis functions of Representation IRrep( 3) of dimension 2 contained 3 times in GAMMA
Representation number : 3 for Site: 1
Number of basis functions: 6

----- Block-of-lines for PCR start just below this line
P -1 <--Space group symbol for hkl generation
! Nsym Cen Laue Ireps N_Bas
6 1 1 -1 6
! Real(0)-Imaginary(1) indicator for Ci
0 0 0 0 0 0
SYMM x,y,z
BASR 1 0 0 0 1 0 0 0 1 0.5000 0.0000 0.0000 -0.5000 -0.5000 0.0000 0.0000 0.0000 0.5000
BASI 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0.8660 0.0000 0.0000 -0.8660 -0.8660 0.0000 0.0000 0.0000 0.8660
SYMM -x+1,-y,z+1/2
BASR -1 0 0 0 -1 0 0 0 1 -0.5000 0.0000 0.0000 0.5000 0.5000 0.0000 0.0000 0.0000 0.5000
BASI 0 0 0 0 0 0 0 0 0 -0.8660 0.0000 0.0000 0.8660 0.8660 0.0000 0.0000 0.0000 0.8660
SYMM -y,x-y,z
BASR 0.0000 -0.5000 0.0000 0.5000 0.5000 0.0000 0.0000 0.0000 -0.5000 0 -1 0 -1 0 0 0 0 -1
BASI 0.0000 -0.8660 -0.8660 0.0000 0.8660 0.8660 0.0000 0.0000 0.0000 -0.8660 0 0 0 0 0 0 0 0
SYMM y,-x+y+1,z+1/2
BASR 0.0000 0.5000 0.0000 -0.5000 -0.5000 0.0000 0.0000 0.0000 -0.5000 0 1 0 1 0 0 0 0 -1
BASI 0.0000 0.8660 0.0000 -0.8660 -0.8660 0.0000 0.0000 0.0000 -0.8660 0 0 0 0 0 0 0 0
SYMM -x+y+1,-x+1,z
BASR 0.5000 0.5000 0.0000 -0.5000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 -0.5000 -0.5000 -0.5000 0.0000 0.0000 0.5000 0.0000 0.0000 0.5000
BASI -0.8660 -0.8660 0.0000 0.8660 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.8660 0.8660 0.8660 0.0000 0.0000 -0.8660 0.0000 0.0000 -0.8660
SYMM x-y,x,z+1/2
BASR -0.5000 -0.5000 0.0000 0.5000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 -0.5000 0.5000 0.5000 0.0000 0.0000 -0.5000 0.0000 0.0000 0.5000
BASI 0.8660 0.8660 0.0000 -0.8660 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.8660 -0.8660 -0.8660 0.0000 0.0000 0.8660 0.0000 0.0000 -0.8660
----- End-of-block of lines for PCR

=> Basis functions of Representation IRrep( 4) of dimension 1 contained 2 times in GAMMA
Representation number : 4 for Site: 1
Number of basis functions: 2

----- Block-of-lines for PCR start just below this line
P -1 <--Space group symbol for hkl generation
! Nsym Cen Laue Ireps N_Bas
6 1 1 -1 2
! Real(0)-Imaginary(1) indicator for Ci
0 0
SYMM x,y,z
BASR 1 0 0 0 0 1
BASI 0 0 0 0 0 0
SYMM -x+1,-y,z+1/2
BASR 1 0 0 0 0 -1
BASI 0 0 0 0 0 0
SYMM -y,x-y,z
BASR 0 1 0 0 0 1
BASI 0 0 0 0 0 0
SYMM y,-x+y+1,z+1/2
BASR 0 1 0 0 0 -1
BASI 0 0 0 0 0 0
SYMM -x+y+1,-x+1,z
BASR -1 -1 0 0 0 1
BASI 0 0 0 0 0 0
SYMM x-y,x,z+1/2
BASR -1 -1 0 0 0 -1
BASI 0 0 0 0 0 0
----- End-of-block of lines for PCR

=> Basis functions of Representation IRrep( 5) of dimension 1 contained 1 times in GAMMA
Representation number : 5 for Site: 1
Number of basis functions: 1

----- Block-of-lines for PCR start just below this line
P -1 <--Space group symbol for hkl generation
! Nsym Cen Laue Ireps N_Bas
6 1 1 -1 1
! Real(0)-Imaginary(1) indicator for Ci
0
SYMM x,y,z
BASR 1 2 0
BASI 0 0 0
SYMM -x+1,-y,z+1/2
BASR 1 2 0
BASI 0 0 0
SYMM -y,x-y,z
BASR -2 -1 0
BASI 0 0 0
SYMM y,-x+y+1,z+1/2
BASR -2 -1 0
BASI 0 0 0
SYMM -x+y+1,-x+1,z

```

```

BASR  1 -1  0
BASI  0  0  0
SYMM x-y,x,z+1/2
BASR  1 -1  0
BASI  0  0  0
----- End-of-block of lines for PCR

-> Basis functions of Representation IRep( 6) of dimension  2 contained 3 times in GAMMA
Representation number : 6 for Site: 1
Number of basis functions: 6

----- Block-of-lines for PCR start just below this line
P -1 <--Space group symbol for hkl generation
! Nsym Cen Laue Ireps N_Bas
   6   1   1   -1   6
! Real(0)-Imaginary(1) indicator for Ci
  0  0  0  0  0  0
SYMM x,y,z
BASR  1  0  0  0  1  0  0  0  1 -0.5000  0.0000  0.0000  0.5000  0.5000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000 -0.5000
BASI  0  0  0  0  0  0  0  0  0 -0.8660  0.0000  0.0000  0.8660  0.8660  0.0000  0.0000  0.0000 -0.8660
SYMM -x+1,-y,z+1/2
BASR  1  0  0  0  1  0  0  0 -1 -0.5000  0.0000  0.0000  0.5000  0.5000  0.0000  0.0000  0.0000  0.5000
BASI  0  0  0  0  0  0  0  0  0 -0.8660  0.0000  0.0000  0.8660  0.8660  0.0000  0.0000  0.0000  0.8660
SYMM -y,x-y,z
BASR  0.0000 -0.5000  0.0000  0.5000  0.5000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000 -0.5000  0  1  0  1  0  0  0  0  1
BASI  0.0000 -0.8660  0.0000  0.8660  0.8660  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000 -0.8660  0  0  0  0  0  0  0  0  0
SYMM y,-x+y+1,z+1/2
BASR  0.0000 -0.5000  0.0000  0.5000  0.5000  0.0000  0.0000  0.0000  0.5000  0  1  0  1  0  0  0  0 -1
BASI  0.0000 -0.8660  0.0000  0.8660  0.8660  0.0000  0.0000  0.0000  0.8660  0  0  0  0  0  0  0  0  0
SYMM -x+y+1,-x+1,z
BASR  0.5000  0.5000  0.0000 -0.5000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000 -0.5000  0.5000  0.5000  0.0000  0.0000 -0.5000  0.0000  0.0000  0.0000 -0.5000
BASI -0.8660 -0.8660  0.0000  0.8660  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.8660 -0.8660 -0.8660  0.0000  0.0000  0.8660  0.0000  0.0000  0.0000  0.8660
SYMM x-y,x,z+1/2
BASR  0.5000  0.5000  0.0000 -0.5000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.5000  0.5000  0.5000  0.0000  0.0000 -0.5000  0.0000  0.0000  0.0000  0.5000
BASI -0.8660 -0.8660  0.0000  0.8660  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000 -0.8660 -0.8660  0.0000  0.0000  0.0000  0.8660  0.0000  0.0000  0.0000 -0.8660
----- End-of-block of lines for PCR

```

On retrouve les quatre configurations  $\Gamma$  de dimension une et les deux configurations de dimension deux. Il apparaît rapidement que les dimensions de dimension deux sont plus compliquées à analyser rapidement que les représentations de dimension une. en effet, les représentations de dimension une ne présentent qu'un ou deux vecteurs de base réels et il est possible d'associer directement ces vecteurs de base à une orientation particulière des moments magnétiques dans la maille élémentaire. il suffit pour cela de combiner les différents vecteurs entre eux, et il est facile de contraindre dans le cas des configurations  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_4$  les moments dans les plans (a,b). Dans le cas des configurations  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_3$  une composante hors de ce plan (a,b) est autorisée et se traduit par l'existence d'un deuxième vecteur de base.

A l'inverse, les représentations  $\Gamma_5$  et  $\Gamma_6$  de dimension deux sont nettement plus compliquées à interpréter. Pour commencer, les vecteurs de base peuvent être complexe rendant difficile une identification directe entre moments magnétiques et vecteurs de base. De plus, six vecteurs de base sont utilisés pouvant être combinés à l'envie. Cette multiplication du nombre de variable à affiner rend difficile l'interprétation mais permet de considérer des configurations magnétiques exotiques dans le cas où les données expérimentales et l'affinement Fullprof ne seraient pas compatibles pour les représentations de dimension une.

#### A.4.4 Exemple de fichier PCR pour la configuration $\Gamma_1$

```

COMM YbMnO3 1.5K 3T2
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 4.059
! Files => DAT-file: InMnO3, PCR-file: In_nuc_G14
! Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  1  7  2  0  2  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  1
!
! Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0  0  1  1  1  0  4  0  0 -3 10 -1  0  0  0  0  0  0
!

```

```

! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz ->Patt# 1
1.225762 1.225762 1.0000 40.000 6.0000 0.0000 0.6000 125.00 0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
10 0.50 0.50 0.50 0.50 0.50 4.4900 0.050021 120.9900 0.000 0.000
!
! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1
0.00 8.00
120.00 180.00
!
!
2 !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
-0.09198 0.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0
! Background coefficients/codes for Pattern# 1
201.94 -7.6807 2.4355 -67.620 65.676 -17.518
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 6.80
!-----
Nucleaire magph2
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
7 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 100.000 0 7 0
!
P 63 C M <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Basis Occ In Fin N_t Spc /Codes
Yba YB 0.00000 0.00000 0.27658 0.51580 0.16667 0 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Ybb YB 0.33333 0.66667 0.24166 0.51580 0.33333 0 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Mn MN 0.33103 0.00000 0.00000 0.26995 0.50000 0 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Oa O 0.30969 0.00000 0.16745 0.42463 0.50000 0 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Ob O 0.64480 0.00000 0.33695 0.42463 0.50000 0 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Oc O 0.00000 0.00000 0.47967 0.51834 0.16667 0 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Od O 0.33333 0.66666 0.01726 0.42381 0.33333 0 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.51028 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
0.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.310000 -0.429000 0.201000 0.000000 0.020188 0.000000 0.000000 0
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
6.072915 6.072915 11.378033 90.000000 90.000000 120.000000
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4 S_L D_L
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.03100 0.05600
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----
! Data for PHASE number: 2 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 26.72
!-----
Magnetique
!
!Nat Dis Mom Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
1 0 0 0.0 0.0 1.0 1 -1 -2 0 0 100.000 -1 7 0
!
P -1 <--Space group symbol for hkl generation
! Nsym Cen Laue Ireps N_Bas
6 1 1 -1 1
! Real(0)-Imaginary(1) indicator for Ci
0
SYMM x,y,z
BASR 1 2 0
BASI 0 0 0
SYMM -x+1,-y,z+1/2
BASR -1 -2 0
BASI 0 0 0
SYMM -y,x-y,z
BASR -2 -1 0
BASI 0 0 0
SYMM y,-x+y+1,z+1/2
BASR 2 1 0
BASI 0 0 0
SYMM -x+y+1,-x+1,z
BASR 1 -1 0
BASI 0 0 0
SYMM x-y,x,z+1/2
BASR -1 1 0
BASI 0 0 0
!
!Atom Typ Mag Vek X Y Z Basis Occ C1 C2 C3
! C4 C5 C6 C7 C8 C9 MagPh
Mn MMN3 1 0 0.33103 0.00000 0.00000 0.26995 1.00000 1.000 0.000 0.000
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model

```

```

0.51028      0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0
0.00000      0.000   0.000   0.000   0.000   0.000
! U          V          W          X          Y          GauSiz  LorSiz Size-Model
0.310000    -0.429000   0.201000   0.000000   0.020188   0.000000   0.000000  0
0.000        0.000        0.000        0.000        0.000        0.000        0.000
! a          b          c          alpha       beta         gamma       #Cell Info
5.867805    5.867805    11.478033  90.000000  90.000000  120.000000
0.00000     0.00000     0.00000     0.00000     0.00000     0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4 S_L D_L
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.03100 0.05600
0.00     0.00     0.00     0.00     0.00     0.00     0.00     0.00
! Propagation vectors:
0.0000000  0.0000000  0.0000000      Propagation Vector 1
0.0000000  0.0000000  0.0000000
! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern # 1
8.000      112.640      1

```

Ce fichier Fullprof sert à l'affinement des données expérimentales du composé  $\text{YbMnO}_3$  à basse température sur le diffractomètre haute résolution 3T2 du LLB. Tous les paramètres sont bloqués dans cet exemple ; dans le cadre d'une utilisation réelles les paramètres suivant peuvent être libérés (dans l'ordre d'apparition) :

- Le zéro du détecteur
- Les coefficients du polynôme d'ordre 6 servant à reproduire le bruit de fond du diffractomètre
- Les paramètres atomiques de la phase cristalline : positions, paramètres de température isotrope et taux d'occupation
- Les paramètres de réseau et d'appareils
- La représentation irréductible qu'il faut copier depuis le fichier .fp au début de la déclaration de la phase magnétique
- Les paramètres relatifs à l'ion Mn ainsi que le coefficient devant le vecteur de base (C1)
- Les paramètres de réseau de la maille magnétique (identique à la maille cristalline dans notre cas)

Il est alors simple de tester de multiples configurations magnétiques en modifiant par copier/coller la représentation irréductible considérée. En libérant les coefficients associés aux différents vecteurs de base il est alors possible de faire converger l'affinement rapidement. Cette méthode à l'avantage d'être facilement généralisable aux cas pour lesquels le vecteur de propagation est non nul, le bloc basireps injecté dans le fichier Fullprof étant déterminé à partir de ce vecteur  $k$ .



# Annexe B

## Calcul de la dispersion des ondes de spins

Cet annexe a pour objectif de présenter les étapes du calcul menant à la détermination des états propres de l'Hamiltonien d'ondes de spin. Cette étude sera faite dans le cas simple d'un système de spins interagissant via l'interaction d'échange sans tenir compte des différentes anisotropies :

$$\mathcal{H} = \sum J_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

Les spins sont ensuite projeté dans une base locale  $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$  qui leur est propre dans laquelle  $e_3$  correspond à l'axe de quantification :

$$S_i^\alpha = \sum_{\mu=1,2,3} R_i^{\alpha,\mu} S_i^\mu$$

avec  $\alpha$  une direction de l'espace cartésien  $(x, y, z)$ ,  $\mu$  une direction de la base locale  $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$  et  $R_i^{\alpha,\mu}$  l'élément de la matrice de passage  $R$  de l'espace cartésien vers l'espace local. En définissant les vecteurs  $z$  et  $\eta$  par leurs composantes :

$$\begin{aligned} z_i^\alpha &= R_i^{\alpha,1} + iR_i^{\alpha,2} \\ \eta_i^\alpha &= R_i^{\alpha,3} \end{aligned}$$

Et en réexprimant les spins en fonction d'opérateurs de bosons par la transformation d'Holstein-Primakoff :

$$\begin{aligned} S^+ &= S^1 + iS^2 \\ &= \sqrt{2S - n_b} b \\ S^- &= S^1 - iS^2 \\ &= b^+ \sqrt{2S - n_b} \\ S^3 &= S - n_b \end{aligned}$$

où  $b$  et  $b^+$  sont les opérateurs d'annihilation et de création de bosons et  $n_b$  le nombre d'occupations des états excités. La principale hypothèse de cette transformation est que  $n_b$  doit être inférieur ou égal à  $2S$ , ce qui limite cette méthode aux basses températures et/ou aux spins grands.

Le nouvel hamiltonien (on ne considère ici que la contribution Heisenberg) s'écrit au premier ordre ( $n_b \ll S$ ) en fonction des opérateurs de bosons  $b$  et  $b^+$  et des vecteurs  $z$  et  $\eta$  :

$$\mathcal{H} = \sum_{m,n,i,j,\alpha,\beta} \left\{ \frac{\sqrt{2S_i}}{2} \bar{z}_i^\alpha b_{m,i} + \frac{\sqrt{2S_i}}{2} z_i^\alpha b_{m,i}^+ + \eta_i^\alpha (S_i - b_{m,i}^+ b_{m,i}) \right\} J_{m,i,n,j}^{\alpha\beta} \left\{ \frac{\sqrt{2S_j}}{2} \bar{z}_j^\beta b_{n,j} + \frac{\sqrt{2S_j}}{2} z_j^\beta b_{n,j}^+ + \eta_j^\beta (S_j - b_{n,j}^+ b_{n,j}) \right\}$$

et se réécrit :

$$\mathcal{H} = \sum_{m,n} X_m^+ h_{m,n} X_n$$

avec  $X_m$  défini comme :

$$X_m = \begin{pmatrix} b_{m,1} \\ \dots \\ b_{m,i} \\ \dots \\ b_{m,L} \\ b_{m,1}^+ \\ \dots \\ b_{m,i}^+ \\ \dots \\ b_{m,L}^+ \end{pmatrix}$$

et  $h_{m,n}$  comme :

$$h_{m,n} = \begin{pmatrix} -\Omega_{m,n,i,j} + \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} z_i J_{m,i,n,j} \bar{z}_j & + \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} z_i J_{m,i,n,j} z_j \\ + \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} \bar{z}_i J_{m,i,n,j} \bar{z}_j & -\Omega_{m,n,i,j} + \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} \bar{z}_i J_{m,i,n,j} z_j \end{pmatrix}$$

Cet hamiltonien est périodique dans l'espace réel et peut être partiellement diagonalisé par transformation de Fourier. Il fait alors intervenir la transformée de Fourier des interactions d'échanges et des opérateurs de bosons :

$$\mathcal{H} = \sum_k X_k^+ h_k X_k$$

avec  $X_k$  défini comme :

$$X_k = \begin{pmatrix} b_{k,1} \\ \dots \\ b_{k,i} \\ \dots \\ b_{k,L} \\ b_{-k,1}^+ \\ \dots \\ b_{-k,i}^+ \\ \dots \\ b_{-k,L}^+ \end{pmatrix}$$

et  $h_k$  comme :

$$h_k = \begin{pmatrix} -\Omega_{k,i,j} + \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} z_i J_{k,i,j} \bar{z}_j & + \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} z_i J_{k,i,j} z_j \\ + \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} \bar{z}_i J_{k,i,j} \bar{z}_j & -\Omega_{k,i,j} + \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} \bar{z}_i J_{k,i,j} z_j \end{pmatrix}.$$

Il reste ensuite à réordonner le système afin de le rendre diagonal. Cette opération s'effectue par un changement de base  $X_k = P_k Y_k$  où  $P_k$  est la matrice de changement de base et  $Y_k$  l'expression des opérateurs de bosons dans cette nouvelle base. Cette matrice de changement de base est construite suivant la méthode décrite par Bogolubov et nécessite le calcul des commutateurs :

$$\begin{aligned} [X_s, X_{s'}^+] &= X_s X_{s'}^+ - X_{s'}^+ X_s = g_{s,s'} \\ [Y_s, Y_{s'}^+] &= g'_{s,s'} \end{aligned}$$

avec  $g = P_k g' P_k^+$  et compte tenu de  $P_k^+ h_k P_k = E_k$  on montre que la matrice de changement de base  $P_k$  est la matrice des vecteurs propres du système  $gh_k$  de valeurs propres  $g'E_k$ . Le calcul de la matrice  $g$  appliqué au cas des bosons donne :

$$g = g' = \begin{pmatrix} I & \\ & -I \end{pmatrix}$$

Le calcul donne donc accès à la dispersion des ondes de spins pour tout vecteur  $k$  à partir du calcul des valeurs propres. Les vecteurs propres permettent le calcul de la fonction de diffusion  $S(\mathbf{Q}, \omega)$ . Le calcul de la fonction de diffusion permet la comparaison directe entre le calcul et l'expérience et donc l'ajustement des paramètres de l'Hamiltonien. Il permet également de prédire en amont des mesures expérimentales les zones de Brillouin dans lesquelles l'intensité diffusée sera maximum.

# Annexe C

## Couplage ondes de spin / champ cristallin

### C.1 Introduction

On cherche à décrire le couplage entre le spin de la Terre Rare et le spin du Manganèse, suite aux expériences menées sur  $RMnO_3$ . Le Hamiltonien de départ est :

$$H = H_{Mn} + H_{RE} + V$$

avec  $H_{Mn}$  le Hamiltonien d'échange entre spins du Mn,  $H_{RE}$  le Hamiltonien de champ cristallin de la terre rare et  $V$  le terme d'interaction.

### C.2 Le Hamiltonien $H_{Mn}$

$H_{Mn}$  est un Hamiltonien de Heisenberg classique, défini par un terme d'échange :

$$H_{Mn} = \sum_{n,i,n,j} S_{m,i} J_{m,n,i,j} S_{n,j}$$

où  $m$  est un indice de maille et  $i$  le numéro de l'ion magnétique dans cette maille (on suppose que  $i$  varie de 1 à  $L$ ). La structure magnétique sous-jacente permet de définir pour chaque spin une base locale privilégiée  $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$  avec  $\vec{e}_3 = \vec{e}_1 \times \vec{e}_2$  et dans laquelle :

$$\vec{S}_{m,i} = (S_{m,i}^1, S_{m,i}^2, S_{m,i}^3)$$

On appelle  $R_i$  la matrice de passage qui connecte cette base locale et la base cartésienne  $(x, y, z)$ . En notant  $R_i^{\alpha,\mu}$  les éléments de ces matrices de passage, on a donc :

$$S_i^\alpha = \sum_{\mu=1,2,3} R_i^{\alpha,\mu} S_i^\mu$$

et pour le Hamiltonien :

$$H_{Mn} = \sum_{m,n,i,j,\alpha,\beta,\mu,\nu} R_i^{\alpha,\mu} S_{m,i}^\mu J_{m,n,i,j}^{\alpha\beta} R_j^{\beta,\nu} S_{n,j}^\nu$$

### C.2.1 La méthode de Holstein-Primakoff

Suivant la méthode de Holstein-Primakoff, on introduit des opérateurs de bosons  $b_{m,i}$ , définis par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} S_{m,i}^+ &= S_{m,i}^1 + iS_{m,i}^2 = \sqrt{2S_i - n_b} b_{m,i} \\ S_{m,i}^- &= S_{m,i}^1 - iS_{m,i}^2 = b_{m,i}^+ \sqrt{2S_i - n_b} \\ S_{m,i}^3 &= S_i - n_b \end{aligned}$$

de sorte que le spin s'écrit (au premier ordre) :

$$S_{m,i} = \frac{\sqrt{2S_i}}{2} (\bar{z}_i b_{m,i} + z_i b_{m,i}^+) + \eta_i (S_i - n_b)$$

avec  $z_i$  et  $\eta_i$ ,  $L$  vecteurs de dimension 3 définis par leurs composantes :

$$\begin{aligned} z_i^\alpha &= R_i^{\alpha,1} + iR_i^{\alpha,2} \\ \eta_i^\alpha &= R_i^{\alpha,3} \end{aligned}$$

A l'aide de ces relations, le Hamiltonien devient quadratique dans ces variables de boson :

$$H_{Mn} = \sum_{m,n,i,j,\alpha,\beta} \left\{ \frac{\sqrt{2S_i}}{2} \bar{z}_i^\alpha b_{m,i} + \frac{\sqrt{2S_i}}{2} z_i^\alpha b_{m,i}^+ + \eta_i^\alpha (S_i - b_{m,i}^+ b_{m,i}) \right\} J_{m,i,n,j}^{\alpha\beta} \left\{ \frac{\sqrt{2S_j}}{2} \bar{z}_j^\beta b_{n,j} + \frac{\sqrt{2S_j}}{2} z_j^\beta b_{n,j}^+ + \eta_j^\beta (S_j - b_{n,j}^+ b_{n,j}) \right\}$$

On peut donc écrire le Hamiltonien sous la forme :

$$H_{Mn} = \sum_{m,i} \Omega_i (b_{m,i}^+ b_{m,i} + b_{m,i} b_{m,i}^+) + \sum_{m,i,n,j} \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} (z_i J_{m,i,n,j} \bar{z}_j b_{m,i}^+ b_{n,j} + \bar{z}_i J_{m,i,n,j} z_j b_{m,i} b_{n,j}^+ + z_i J_{m,i,n,j} z_j b_{m,i}^+ b_{n,j}^+ + \bar{z}_i J_{m,i,n,j} \bar{z}_j b_{m,i} b_{n,j})$$

avec

$$\Omega_i = - \sum_{\ell,n} \eta_i J_{m,i,n,\ell} S_\ell \eta_\ell$$

### C.2.2 Transformation de Fourier

On peut poursuivre la résolution formelle de notre problème en exploitant le fait que  $J_{m,i,n,j}$  ne dépend que de la distance  $R_{n,j} - R_{m,i}$ . On démontre ainsi la propriété :

$$J_{m,i,n,j} = J_{m,i,m+\Delta,j} = J_{\Delta,i,j} = J_{-\Delta,j,i}$$

A l'aide des définitions :

$$\begin{aligned}
J_{k,i,j} &= \sum_{\Delta} J_{\Delta,i,j} e^{ik\Delta} \\
b_{m,i} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k b_{k,i} e^{-ikR_m} \\
b_{m,i}^+ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k b_{k,i}^+ e^{ikR_m} \\
b_{k,i} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m b_{m,i} e^{ikR_m} \\
b_{k,i}^+ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m b_{m,i}^+ e^{-ikR_m}
\end{aligned}$$

on obtient le nouvel Hamiltonien :

$$\begin{aligned}
H_{Mn} &= \sum_{q,i} \Omega_i (b_{q,i}^+ b_{q,i} + b_{-q,i} b_{-q,i}^+) + \sum_{q,i,j} \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} \\
&\quad (z_i J_{-q,i,j} \bar{z}_j b_{q,i}^+ b_{q,j} + \bar{z}_i J_{-q,i,j} z_j b_{-q,i} b_{-q,j}^+ + z_i J_{-q,i,j} z_j b_{q,i}^+ b_{-q,j}^+ + \bar{z}_i J_{-q,i,j} \bar{z}_j b_{-q,i} b_{q,j}) \\
\Omega_i &= - \sum_{\Delta,\ell} \eta_i J_{\Delta,i,\ell} S_\ell \eta_\ell
\end{aligned}$$

soit encore :

$$H_{Mn} = \sum_{q,i,j} \begin{pmatrix} b_{q,i}^+ & b_{-q,i} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Omega_i \delta_{i,j} + \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} z_i J_{-q,i,j} \bar{z}_j & \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} z_i J_{-q,i,j} z_j \\ \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} \bar{z}_i J_{-q,i,j} \bar{z}_j & \Omega_i \delta_{i,j} + \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} \bar{z}_i J_{-q,i,j} z_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_{q,j} \\ b_{-q,j}^+ \end{pmatrix}$$

### C.2.3 Fonctions de Green

Pour terminer la résolution formelle de ce problème, on cherche maintenant à calculer les fonctions de Green :  $G_{k,i,j} = R_{b_{k,i}, b_{k,\ell}^+}$  et  $H_{k,i,j} = R_{b_{-k,i}^+, b_{k,\ell}^+}$ . A l'aide des résultats présentés en annexe, on obtient :

$$\begin{aligned}
(\omega + i\epsilon) G_{k,i,\ell} &= \delta_{i,\ell} - R_{[b_{k,i}, H], b_{k,\ell}^+} \\
(\omega + i\epsilon) H_{k,i,\ell} &= - R_{[b_{-k,i}^+, H], b_{k,\ell}^+}
\end{aligned}$$

on obtient :

$$\begin{aligned}
[b_{k,i}, H] &= 2 \Omega_i b_{k,i} + \\
&\quad \sum_j \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} (z_i J_{-k,i,j} \bar{z}_j + \bar{z}_j J_{k,j,i} z_i) b_{k,j} + (z_i J_{-k,i,j} z_j + z_j J_{k,j,i} z_i) b_{-k,j}^+ \\
[b_{-k,i}^+, H] &= -2 \Omega_i b_{-k,i}^+ - \\
&\quad \sum_j \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} (z_i J_{k,i,j} \bar{z}_j + \bar{z}_j J_{-k,j,i} z_i) b_{-k,j}^+ + (\bar{z}_i J_{-k,i,j} \bar{z}_j + \bar{z}_j J_{k,j,i} \bar{z}_i) b_{k,j}
\end{aligned}$$

Il reste donc à inverser le système :

$$(\omega + i\epsilon) \begin{pmatrix} G_{k,i,\ell} \\ H_{k,i,\ell} \end{pmatrix} + \sum_j A_{i,j} \begin{pmatrix} G_{k,j,\ell} \\ H_{k,j,\ell} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta_{i,\ell} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

avec

$$A_{i,j} = \begin{pmatrix} 2\Omega_i \delta_{i,j} & \\ & -2\Omega_i \delta_{i,j} \end{pmatrix} + \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} \begin{pmatrix} z_i J_{-k,i,j} \bar{z}_j + \bar{z}_j J_{k,j,i} z_i & z_i J_{-k,i,j} z_j + z_j J_{k,j,i} z_i \\ -\bar{z}_i J_{-k,i,j} \bar{z}_j - \bar{z}_j J_{k,j,i} \bar{z}_i & -z_i J_{k,i,j} \bar{z}_j - \bar{z}_j J_{-k,j,i} z_i \end{pmatrix}$$

On constate ainsi que les énergies des ondes de spin sont données par les valeurs de  $\omega$  qui annulent le déterminant de cette matrice (soit ses valeurs propres).

### C.2.4 Fonctions de corrélation spin-spin

Pour terminer cette partie, on établit le lien entre les fonctions de Green et la fonction de corrélation spin-spin :

$$S(k, t) = \sum_{m,n,i,j} e^{ik(R_{m,i} - R_{n,j})} \langle S_{m,i}(t) S_{n,i} \rangle$$

Dans l'approximation de Holstein-Primakov, on constate que le terme en  $S^3$  donne une contribution purement statique, donc des pics de Bragg et dont l'intensité s'écrit :

$$\begin{aligned} S(k, \omega = 0) &= \sum_{i,j} e^{ik(u_i - u_j)} \eta_i \eta_j S_i S_j \\ &= \left| \sum_i e^{iku_i} \eta_i S_i \right|^2 \end{aligned}$$

La contribution dynamique s'écrit :

$$\begin{aligned} S(k, t) &= \sum_{m,n,i,j} e^{ik(R_{m,i} - R_{n,j})} \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} \langle (\bar{z}_i b_{m,i} + z_i b_{m,i}^+) (\bar{z}_j b_{n,j} + z_j b_{n,j}^+) \rangle \\ &= \sum_{i,j} e^{ik(u_i - u_j)} \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} \langle (\bar{z}_i b_{k,i} + z_i b_{-k,i}^+) (\bar{z}_j b_{-k,j} + z_j b_{k,j}^+) \rangle \\ &= \sum_{i,j} e^{ik(u_i - u_j)} \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} \langle (\bar{z}_i \bar{z}_j b_{k,i} b_{-k,j} + \bar{z}_i z_j b_{k,i} b_{k,j}^+ + z_i \bar{z}_j b_{-k,i}^+ b_{-k,j} + z_i z_j b_{-k,i}^+ b_{k,j}^+) \rangle \end{aligned}$$

... to be continued

### C.3 Le Hamiltonien de la terre rare

$H_{RE}$  correspond au Hamiltonien de champ cristallin de la terre rare. On suppose que la maille élémentaire magnétique comporte  $L'$  sites. Il s'agit d'un Hamiltonien local, que l'on choisit d'écrire en fonction des opérateurs de projection  $X_\ell^{ab} = |a, \ell\rangle\langle b, \ell|$  sur les états propres de champ cristallin  $|a, \ell\rangle$  :

$$H_{RE} = \sum_{p,\ell,a} \epsilon_{a,\ell} X_{p,\ell}^{aa}$$

où  $\epsilon_{a,\ell}$  désignent les valeurs propres associées. On rappelle les propriétés des opérateurs de projection :

$$\begin{aligned} X^{ab} X^{cd} &= X^{ad} \delta_{b,c} \\ [X^{ab}, X^{cd}] &= X^{ad} \delta_{b,c} - X^{cb} \delta_{d,a} \end{aligned}$$

Le spin de la Terre Rare s'écrit encore :

$$\sigma_{p,\ell}^\beta = \sum_{a,b} \lambda_{a,b,\ell}^\beta X_{p,\ell}^{ab}$$

avec

$$(\lambda_{a,b,\ell}^\beta)^* = \lambda_{ba,\ell}^\beta$$

car le spin est un opérateur hermitien.

### C.4 Terme d'interaction

On envisage pour le terme d'interaction un couplage standard entre le spin du Mn  $\vec{S}_{m,i}$  et celui de la terre rare  $\vec{\sigma}_{p,\ell}$  du type :

$$V = \sum_{m,i,p,\ell} \vec{S}_{m,i} g_{m,i,p,\ell} \vec{\sigma}_{p,\ell}$$

où  $g$  est une matrice. On a donc :

$$V = \sum_{m,i,p,\ell,a,b} \left[ \frac{\sqrt{2S_i}}{2} (\bar{z}_i b_{m,i} + z_i b_{m,i}^+) + \eta_i (S - b_{m,i}^+ b_{m,i}) \right] g_{m,i,p,\ell} \lambda_{a,b,\ell} X_{p,\ell}^{ab}$$



## C.5 Approximation de champ moyen

On effectue une approximation de champ moyen sur le dernier terme de  $V$ , ce qui donne :

$$V \approx V' + [(S_i - \langle b_{m,i}^+ b_{m,i} \rangle) X_{p,\ell}^{ab} - b_{m,i}^+ b_{m,i} \langle X_{p,\ell}^{ab} \rangle] \eta_i g_{m,i,p,\ell} \lambda_{a,b,\ell} + \text{Cte}$$

$$V' = \sum_{m,i,p,\ell,a,b} \frac{\sqrt{2S_i}}{2} (\bar{z}_i b_{m,i} + z_i b_{m,i}^+) g_{m,i,p,\ell} \lambda_{a,b,\ell} X_{p,\ell}^{ab}$$

### C.5.1 Nouvel Hamiltonien de champ cristallin

Avec cette approximation, on redéfinit le Hamiltonien  $H_{RE}$  qui devient maintenant :

$$H'_{RE} = \sum_{p,\ell,a,b} \left( \epsilon_a \delta_{a,b} + \sum_{m,i} (S_i - \langle b_{m,i}^+ b_{m,i} \rangle) \eta_i g_{m,i,p,\ell} \lambda_{a,b,\ell} \right) X_{p,\ell}^{ab}$$

Comme  $g_{m,i,p,\ell}$  ne dépend que de la différence  $R_{m,i} - R_{p,\ell}$ , on a :

$$g_{m,i,p,\ell} = g_{m,i,m+\Delta,\ell} = g_{\Delta,i,\ell}$$

et donc :

$$H'_{RE} = \sum_{p,\ell,a,b} \left( \epsilon_a \delta_{a,b} + \sum_{\Delta,i} (S_i - \langle b_{m,i}^+ b_{m,i} \rangle) \eta_i g_{\Delta,i,\ell} \lambda_{a,b,\ell} \right) X_{p,\ell}^{ab}$$

On constate donc que  $H'_{Mn}$  ne dépend pas de l'indice de la maille élémentaire  $p$ . Il n'y a pas de nouvelle périodicité induite par le couplage. En diagonalisant pour chaque  $\ell$  la matrice d'éléments :

$$E_{a,b,\ell} = \epsilon_a \delta_{a,b} + \sum_{\Delta,i} (S_i - \langle b_{m,i}^+ b_{m,i} \rangle) \eta_i g_{\Delta,i,\ell} \lambda_{a,b,\ell}$$

par la transformation

$$E = P^T D P$$

on détermine de nouveaux états propres  $|\alpha, \ell\rangle$ , donc de nouveaux opérateurs de projection et de nouvelles énergies  $D_{\alpha,\ell}$  de champ cristallin :

$$|a, \ell\rangle = \sum_{\alpha} P_{a,\alpha,\ell} |\alpha, \ell\rangle$$

$$Y_{\ell}^{\alpha\beta} = |\alpha, \ell\rangle \langle \beta, \ell|$$

et donc :

$$H'_{RE} = \sum_{p,\ell,\alpha} D_{\alpha,\ell} Y_{p,\ell}^{\alpha\alpha}$$

A l'aide de ces nouveaux opérateurs, le spin de la Terre Rare se met sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}\sigma_{p,\ell}^\beta &= \sum_{\mu,\nu,a,b} \lambda_{a,b,\ell}^\beta P_{a,\mu,\ell} P_{b,\nu,\ell}^* Y_{p,\ell}^{\mu\nu} \\ &= \sum_{\mu,\nu} \Lambda_{\mu,\nu,\ell}^\beta Y_{p,\ell}^{\mu\nu}\end{aligned}$$

avec

$$\Lambda_{\mu,\nu,\ell}^\beta = \sum_{a,b} \lambda_{a,b,\ell}^\beta P_{a,\mu,\ell} P_{b,\nu,\ell}^*$$

Calculons enfin la valeur moyenne du spin :

$$\langle \sigma_{p,\ell} \rangle = \sum_{\mu} \Lambda_{\mu,\mu,\ell} \langle Y_{p,\ell}^{\mu\mu} \rangle = \sum_{\mu} \Lambda_{\mu,\mu,\ell} \frac{e^{-D_{\mu,\ell}/T}}{\sum_{\nu} e^{-D_{\nu,\ell}/T}}$$

### C.5.2 Nouvel Hamiltonien des ondes de spin

Le second terme de l'expression de  $V$  agit comme un terme de champ local dans  $H'_{Mn}$ , et vient donc renormaliser les  $\Omega_i$  en ajoutant la contribution :

$$- \frac{1}{2} \sum_{\Delta,\ell} \eta_i g_{\Delta,i,\ell} \langle \sigma_{p,\ell} \rangle$$

Ce terme va donc induire un gap dans le spectre des ondes de spin. Ce dernier aura une dépendance en température proportionnelle au moment ordonné sur le site des terres rares. Le facteur 1/2 vient du fait que le produit  $b_{m,i}^+ b_{m,i}$  intervient 2 fois dans  $H_{Mn}$ .

## C.6 Traitement du terme d'interaction $V'$

Compte tenu de ces approximations, on considère maintenant le Hamiltonien de champ moyen :

$$\begin{aligned} H &= H'_{Mn} + H'_{RE} + V' \\ H'_{RE} &= \sum_{p,\ell,\alpha} D_{\alpha,\ell} Y_{p,\ell}^{\alpha\alpha} \\ V' &= \sum_{m,i,p,\ell,\mu,\nu} \frac{\sqrt{2S_i}}{2} (\bar{z}_i b_{m,i} + z_i b_{m,i}^+) g_{m,i,p,\ell} \Lambda_{\mu,\nu,\ell} Y_{p,\ell}^{\mu\nu} \end{aligned}$$

En fonction des opérateurs transformés de Fourier, le nouveau terme de couplage  $V'$  s'écrit encore :

$$V' = \sum_{q,m,i,p,\ell,\mu,\nu} \frac{\sqrt{2S_i}}{2} (\bar{z}_i b_{q,i} + z_i b_{-q,i}^+) g_{m,i,p,\ell} \Lambda_{\mu,\nu,\ell} Y_{p,\ell}^{\mu\nu} e^{-iqR_m}$$

On revient alors au calcul des fonctions de Green en tenant compte de ce terme d'interaction :

$$\begin{aligned} (\omega + i\epsilon)G_{k,i,\ell} &= \delta_{i,\ell} - R_{[b_{k,i}, H'_{Mn}], b_{k,\ell}^+} - R_{[b_{k,i}, V'], b_{k,\ell}^+} \\ (\omega + i\epsilon)H_{k,i,\ell} &= -R_{[b_{-k,i}^+, H'_{Mn}], b_{k,\ell}^+} - R_{[b_{-k,i}^+, V'], b_{k,\ell}^+} \end{aligned}$$

Le calcul des commutateurs impliquant  $H'_{M,n}$  est connu à la renormalisation de  $\Omega_i$  près. Nous devons encore effectuer le calcul des commutateurs  $[b_{k,i}, V']$  et  $[b_{-k,i}^+, V']$ , détaillé ci-dessous :

### C.6.1 Calcul des commutateurs $[b_{k,i}, V']$ et de $[b_{-k,i}^+, V']$

On obtient directement :

$$\begin{aligned} [b_{k,i}, V'] &= \sum_{m,p,\ell,\mu,\nu} \frac{\sqrt{2S_i}}{2} z_i g_{m,i,p,\ell} \Lambda_{\mu,\nu,\ell} Y_{p,\ell}^{\mu\nu} e^{+ikR_m} \\ [b_{-k,i}^+, V'] &= - \sum_{m,p,\ell,\mu,\nu} \frac{\sqrt{2S_i}}{2} \bar{z}_i g_{m,i,p,\ell} \Lambda_{\mu,\nu,\ell} Y_{p,\ell}^{\mu\nu} e^{+ikR_m} \end{aligned}$$

Ces calculs montrent qu'il faut introduire une troisième fonction de Green, notée  $I_{k,\ell}^{\mu\nu}$  faisant intervenir l'opérateur  $Y_{p,\ell}^{\mu\nu}$ . On aura donc :

$$\begin{aligned} R_{[b_{k,i}, V'], b_{k,\ell}^+} &= \sum_{m,p,\ell,\mu,\nu} \frac{\sqrt{2S_i}}{2} z_i g_{m,i,p,\ell} \Lambda_{\mu,\nu,\ell} I_{p,\ell}^{\mu\nu} e^{+ikR_m} \\ R_{[b_{-k,i}^+, V'], b_{k,\ell}^+} &= - \sum_{m,p,\ell,\mu,\nu} \frac{\sqrt{2S_i}}{2} \bar{z}_i g_{m,i,p,\ell} \Lambda_{\mu,\nu,\ell} I_{p,\ell}^{\mu\nu} e^{+ikR_m} \end{aligned}$$

## C.6.2 Fermeture des équations

Le calcul de  $I_{p,\ell}^{\mu\nu}$  nécessite encore le calcul de nouveaux commutateurs. En effet :

$$(\omega + i\epsilon)I_{p,\ell}^{\mu\nu} = -R_{[Y_{p,\ell}^{\mu\nu}, H], b_{k,\ell}^+}$$

Ce calcul s'effectue en deux étapes :

$$\begin{aligned} [Y_{p,\ell}^{\mu\nu}, H'_{RE}] &= \sum_{\mu'} D_{\mu',\ell} \left( Y_{p,\ell}^{\mu\nu} Y_{p,\ell}^{\mu'\mu'} - Y_{p,\ell}^{\mu'\mu'} Y_{p,\ell}^{\mu\nu} \right) \\ &= D_{\mu',\ell} \left( Y_{p,\ell}^{\mu\mu'} \delta_{\nu,\mu'} - Y_{p,\ell}^{\mu'\nu} \delta_{\mu',\mu} \right) \\ &= (D_{\nu,\ell} - D_{\mu,\ell}) Y_{p,\ell}^{\mu\nu} \end{aligned}$$

puis :

$$\begin{aligned} [Y_{p,\ell}^{\mu\nu}, V'] &= \sum_{q,m,i,\mu',\nu'} \frac{\sqrt{2S_i}}{2} (\bar{z}_i b_{q,i} + z_i b_{-q,i}^+) g_{m,i,p,\ell} \Lambda_{\mu'\nu'} e^{-iqR_m} [Y_{p,\ell}^{\mu\nu}, Y_{p,\ell}^{\mu'\nu'}] \\ &= \sum_{q,m,i,\mu',\nu'} \frac{\sqrt{2S_i}}{2} (\bar{z}_i b_{q,i} + z_i b_{-q,i}^+) g_{m,i,p,\ell} \Lambda_{\mu'\nu'} e^{-iqR_m} \left( Y_{p,\ell}^{\mu\nu'} \delta_{\nu,\mu'} - Y_{p,\ell}^{\mu'\nu} \delta_{\nu',\mu} \right) \end{aligned}$$

A ce stade on remplace ce dernier opérateur par sa valeur moyenne de manière à "fermer" le calcul des fonctions de Green :

$$\begin{aligned} \left( Y_{p,\ell}^{\mu\nu'} \delta_{\nu,\mu'} - Y_{p,\ell}^{\mu'\nu} \delta_{\nu',\mu} \right) &\approx \left\langle \left( Y_{p,\ell}^{\mu\nu'} \delta_{\nu,\mu'} - Y_{p,\ell}^{\mu'\nu} \delta_{\nu',\mu} \right) \right\rangle \\ &\approx \left\langle \left( Y_{p,\ell}^{\mu\mu} \delta_{\mu,\nu'} \delta_{\nu,\mu'} - Y_{p,\ell}^{\nu\nu} \delta_{\mu',\nu} \delta_{\nu',\mu} \right) \right\rangle \\ &\approx \left\langle Y_{p,\ell}^{\mu\mu} - Y_{p,\ell}^{\nu\nu} \right\rangle \delta_{\mu',\nu} \delta_{\nu',\mu} \end{aligned}$$

d'où l'on déduit :

$$[Y_{p,\ell}^{\mu\nu}, H] = (D_{\nu,\ell} - D_{\mu,\ell}) Y_{p,\ell}^{\mu\nu} + \sum_{q,m,i} \frac{\sqrt{2S_i}}{2} (\bar{z}_i b_{q,i} + z_i b_{-q,i}^+) g_{m,i,p,\ell} \Lambda_{\nu,\mu,\ell} e^{-iqR_m} \langle Y_{p,\ell}^{\mu\mu} - Y_{p,\ell}^{\nu\nu} \rangle$$

et donc :

$$(\omega + i\epsilon)I_{p,\ell}^{\mu\nu} = - \left( (D_{\nu,\ell} - D_{\mu,\ell}) I_{p,\ell}^{\mu\nu} + \sum_{q,m,i} \frac{\sqrt{2S_i}}{2} (\bar{z}_i G_{q,i} + z_i H_{q,i}) g_{m,i,p,\ell} \Lambda_{\nu,\mu,\ell} e^{-iqR_m} \langle Y_{p,\ell}^{\mu\mu} - Y_{p,\ell}^{\nu\nu} \rangle \right)$$

soit encore :

$$I_{p,\ell}^{\mu\nu} = - \frac{\sum_{q,n,j} \frac{\sqrt{2S_j}}{2} (\bar{z}_j G_{q,j} + z_j H_{q,j}) g_{n,j,p,\ell} \Lambda_{\nu,\mu,\ell} e^{-iqR_n} \langle Y_{p,\ell}^{\mu\mu} - Y_{p,\ell}^{\nu\nu} \rangle}{\omega + i\epsilon + (D_{\nu,\ell} - D_{\mu,\ell})}$$

On en déduit maintenant :

$$\begin{aligned} R_{[b_{k,i}, V'], b_{k,\ell}^+} &= - \sum_{q,m,n,j,p,\ell,\mu,\nu} \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} \frac{(z_i g_{m,i,p,\ell} \Lambda_{\mu,\nu,\ell}) (\bar{z}_j G_{q,j} + z_j H_{q,j}) e^{-iqR_n + ikR_m} g_{n,j,p,\ell} \Lambda_{\nu,\mu,\ell}}{\omega + i\epsilon + (D_{\nu,\ell} - D_{\mu,\ell})} \langle Y_{p,\ell}^{\mu\mu} - Y_{p,\ell}^{\nu\nu} \rangle \\ R_{[b_{-k,i}^+, V'], b_{k,\ell}^+} &= + \sum_{q,m,n,j,p,\ell,\mu,\nu} \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} \frac{(\bar{z}_i g_{m,i,p,\ell} \Lambda_{\mu,\nu,\ell}) (\bar{z}_j G_{q,j} + z_j H_{q,j}) e^{-iqR_n + ikR_m} g_{n,j,p,\ell} \Lambda_{\nu,\mu,\ell}}{\omega + i\epsilon + (D_{\nu,\ell} - D_{\mu,\ell})} \langle Y_{p,\ell}^{\mu\mu} - Y_{p,\ell}^{\nu\nu} \rangle \end{aligned}$$

En écrivant  $m = p - \Delta$  et  $n = p - \Delta'$ , et en remarquant que  $\langle Y_{p,\ell}^{\mu\mu} - Y_{p,\ell}^{\nu\nu} \rangle$  ne dépend pas de l'indice  $p$ , on a :

$$\begin{aligned} \sum_{m,n,p} g_{m,i,p,\ell} g_{n,j,\ell} e^{-iqR_n + ikR_m} &= \sum_{\Delta,\Delta',p} g_{\Delta,i,\ell} g_{\Delta',j,\ell} e^{i(-q+k)R_p + i(q\Delta' - k\Delta)} \\ &= g_{-k,i,\ell} g_{k,j,\ell} \end{aligned}$$

On obtient donc :

$$\begin{aligned} R_{[b_{k,i}, V'], b_{k,\ell}^+} &= - \sum_{j,\ell,\mu,\nu} \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} \frac{(z_i g_{-k,i,\ell} \Lambda_{\mu,\nu,\ell}) (\bar{z}_j g_{k,j,\ell} \Lambda_{\nu,\mu,\ell}) \langle Y_\ell^{\mu\mu} - Y_\ell^{\nu\nu} \rangle}{\omega + i\epsilon + (D_{\nu,\ell} - D_{\mu,\ell})} G_{k,j} \\ &\quad - \sum_{j,\ell,\mu,\nu} \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} \frac{(z_i g_{-k,i,\ell} \Lambda_{\mu,\nu,\ell}) (z_j g_{k,j,\ell} \Lambda_{\nu,\mu,\ell}) \langle Y_\ell^{\mu\mu} - Y_\ell^{\nu\nu} \rangle}{\omega + i\epsilon + (D_{\nu,\ell} - D_{\mu,\ell})} H_{k,j} \\ R_{[b_{-k,i}^+, V'], b_{k,\ell}^+} &= + \sum_{j,\ell,\mu,\nu} \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} \frac{(\bar{z}_i g_{-k,i,\ell} \Lambda_{\mu,\nu,\ell}) (\bar{z}_j g_{k,j,\ell} \Lambda_{\nu,\mu,\ell}) \langle Y_\ell^{\mu\mu} - Y_\ell^{\nu\nu} \rangle}{\omega + i\epsilon + (D_{\nu,\ell} - D_{\mu,\ell})} G_{k,j} \\ &\quad + \sum_{j,\ell,\mu,\nu} \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} \frac{(\bar{z}_i g_{-k,i,\ell} \Lambda_{\mu,\nu,\ell}) (z_j g_{k,j,\ell} \Lambda_{\nu,\mu,\ell}) \langle Y_\ell^{\mu\mu} - Y_\ell^{\nu\nu} \rangle}{\omega + i\epsilon + (D_{\nu,\ell} - D_{\mu,\ell})} H_{k,j} \end{aligned}$$

### C.6.3 Récapitulatif

Pour terminer, il nous reste à résoudre numériquement ces équations. Le programme est le suivant :

1. Pour chaque ion Mn de la maille, déterminer les vecteurs  $z_i, \eta_i$  et les constantes de couplage  $J_{k,i,j}$  (attention, il peut s'agir de nombres complexes).
2. Définir les constantes de couplage  $g_{\Delta,i,\ell}$  et leur transformée de Fourier  $g_{k,i,\ell}$ .
3. Diagonaliser le Hamiltonien de la terre rare, d'éléments de matrice :

$$E_{a,b,\ell} = \epsilon_a \delta_{a,b} + \sum_{\Delta,i} (S_i - \langle b_{m,i}^+ b_{m,i} \rangle) \eta_i g_{\Delta,i,\ell} \lambda_{a,b,\ell}$$

En déduire les valeurs propres  $D_\mu$  et la matrice des vecteurs propres  $P$  (la transformation est du type  $E = P^T D P$ ).

4. Calculer les composantes de spin de la Terre Rare

$$\sigma_{p,\ell}^\beta = \sum_{\mu,\nu,a,b} \lambda_{a,b,\ell}^\beta P_{a,\mu,\ell} P_{b,\nu,\ell}^* Y_{p,\ell}^{\mu\nu} = \sum_{\mu,\nu} \Lambda_{\mu,\nu,\ell}^\beta Y_{p,\ell}^{\mu\nu}$$

avec

$$\Lambda_{\mu,\nu,\ell}^\beta = \sum_{a,b} \lambda_{a,b,\ell}^\beta P_{a,\mu,\ell} P_{b,\nu,\ell}^*$$

5. Calculer la valeur moyenne du spin :

$$\langle \sigma_{p,\ell} \rangle = \sum_{\mu} \Lambda_{\mu,\mu,\ell} \langle Y_{p,\ell}^{\mu\mu} \rangle = \sum_{\mu} \Lambda_{\mu,\mu,\ell} \frac{e^{-D_{\mu,\ell}/T}}{\sum_{\nu} e^{-D_{\nu,\ell}/T}}$$

6. Déterminer les coefficients de la matrice  $A_{i,j}$

$$A_{i,j} = \begin{pmatrix} 2\Omega_i \delta_{i,j} & \\ & -2\Omega_i \delta_{i,j} \end{pmatrix} + \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} \begin{pmatrix} z_i J_{-k,i,j} \bar{z}_j + \bar{z}_j J_{k,j,i} z_i & z_i J_{-k,i,j} z_j + z_j J_{k,j,i} z_i \\ -\bar{z}_i J_{-k,i,j} \bar{z}_j - \bar{z}_j J_{k,j,i} \bar{z}_i & -z_i J_{k,i,j} \bar{z}_j - \bar{z}_j J_{-k,j,i} z_i \end{pmatrix}$$

avec

$$\Omega_i = - \sum_{\Delta,\ell} \eta_i J_{\Delta,i,\ell} S_\ell \eta_\ell - \frac{1}{2} \sum_{\Delta,\ell} \eta_i g_{\Delta,i,\ell} \langle \sigma_{p,\ell} \rangle$$

7. Pour trouver les nouvelles énergies propres, il reste à trouver les énergies  $\omega$  qui annulent le déterminant du système :

$$\sum_j \left( (\omega + i\epsilon)\delta_{i,j} + A_{i,j} + \begin{pmatrix} T_{k,i,j} & U_{k,i,j} \\ V_{k,i,j} & W_{k,i,j} \end{pmatrix} \right) \begin{pmatrix} G_{k,j,\ell} \\ H_{k,j,\ell} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta_{i,\ell} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

avec

$$T_{k,i,j} = - \sum_{\ell,\mu,\nu} \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} \frac{(z_i g_{-k,i,\ell} \Lambda_{\mu,\nu,\ell}) (\bar{z}_j g_{k,j,\ell} \Lambda_{\nu,\mu,\ell}) \langle Y_\ell^{\mu\mu} - Y_\ell^{\nu\nu} \rangle}{\omega + i\epsilon + (D_{\nu,\ell} - D_{\mu,\ell})}$$

$$U_{k,i,j} = - \sum_{\ell,\mu,\nu} \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} \frac{(z_i g_{-k,i,\ell} \Lambda_{\mu,\nu,\ell}) (z_j g_{k,j,\ell} \Lambda_{\nu,\mu,\ell}) \langle Y_\ell^{\mu\mu} - Y_\ell^{\nu\nu} \rangle}{\omega + i\epsilon + (D_{\nu,\ell} - D_{\mu,\ell})}$$

$$V_{k,i,j} = + \sum_{\ell,\mu,\nu} \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} \frac{(\bar{z}_i g_{-k,i,\ell} \Lambda_{\mu,\nu,\ell}) (\bar{z}_j g_{k,j,\ell} \Lambda_{\nu,\mu,\ell}) \langle Y_\ell^{\mu\mu} - Y_\ell^{\nu\nu} \rangle}{\omega + i\epsilon + (D_{\nu,\ell} - D_{\mu,\ell})}$$

$$W_{k,i,j} = + \sum_{\ell,\mu,\nu} \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} \frac{(\bar{z}_i g_{-k,i,\ell} \Lambda_{\mu,\nu,\ell}) (z_j g_{k,j,\ell} \Lambda_{\nu,\mu,\ell}) \langle Y_\ell^{\mu\mu} - Y_\ell^{\nu\nu} \rangle}{\omega + i\epsilon + (D_{\nu,\ell} - D_{\mu,\ell})}$$

En changeant les indices muets  $\mu$  et  $\nu$ , on remarque :

$$T_{k,i,j}(\omega) = W_{-k,j,i}(-\omega)$$

8. Théoriquement, il faudrait encore calculer les valeurs moyennes  $\langle b_{m,i}^+ b_{m,i} \rangle$  avant de boucler sur le point numéro 3, jusqu'à convergence.

## C.7 Solution dans le cas d'une chaîne antiferromagnétique

On se place dans le cas d'une chaîne 1D antiferromagnétique ( $J \geq 0$ ) avec donc deux spins par maille élémentaire magnétique. On suppose que les spins s'alignent selon l'axe  $z$ . Enfin, on associe un ion R à chaque Mn. Il y a donc deux ions de terre rare par maille élémentaire, de moment magnétique que l'on suppose égal à 1.

Avec ces hypothèses, on a :

$$\begin{aligned}\eta_1 &= (0, 0, 1), & z_1 &= (1, i, 0) \\ \eta_2 &= (0, 0, -1), & z_2 &= (-1, i, 0)\end{aligned}$$

et donc

$$\begin{aligned}z_1 z_1 &= 0 \\ z_1 \bar{z}_1 &= 2 \\ z_2 z_2 &= 0 \\ z_2 \bar{z}_2 &= 2 \\ z_1 z_2 &= -1 + i^2 = -2 \\ z_1 \bar{z}_2 &= -1 - i^2 = 0\end{aligned}$$

La transformée de Fourier de l'intégrale d'échange entre spins du Mn s'écrit :

$$\begin{aligned}J_{k,1,2} &= J(1 + e^{ika}) \\ J_{k,2,1} &= J(1 + e^{-ika})\end{aligned}$$

Le couplage avec la terre rare est local :

$$\begin{aligned}g_{\Delta=0,1,1} &= g \\ g_{\Delta=0,2,2} &= g\end{aligned}$$

### C.7.1 Champ cristallin

On écrit le Hamiltonien de champ cristallin sous la forme

$$H_{RE} = -bO_2^0 = -b(\sigma_z^2 - \sigma(\sigma + 1))$$

où  $b$  est un coefficient arbitraire  $b \geq 0$ . Les états propres sont les vecteurs  $|\uparrow\rangle$ ,  $|0\rangle$  et  $|\downarrow\rangle$ , également états propres de  $\sigma_z$ . Dans cette base, on a donc

$$H_{RE} = -b(-|\uparrow\rangle\langle\uparrow| - 2|0\rangle\langle 0| - |\downarrow\rangle\langle\downarrow|)$$



soit sous forme matricielle :

$$H_{RE} = \begin{pmatrix} b & & \\ & 2b & \\ & & b \end{pmatrix}$$

Si on tient compte du champ des Mn, on obtient maintenant, pour le site 1 :

$$H'_{1,RE} = H_{RE} + gS\sigma_z = \begin{pmatrix} b + gS & & \\ & 2b & \\ & & b - gS \end{pmatrix}$$

et pour le site 2 :

$$H'_{2,RE} = H_{RE} - gS\sigma_z = \begin{pmatrix} b - gS & & \\ & 2b & \\ & & b + gS \end{pmatrix}$$

On remarque que les vecteurs propres restent inchangés. Dans cette base, les composantes du spin s'écrivent pour les deux sites :

$$\begin{aligned} \sigma_z &= |\uparrow\rangle\langle\uparrow| - |\downarrow\rangle\langle\downarrow| \\ \sigma_+ &= \sqrt{2} (|\uparrow\rangle\langle 0| + |0\rangle\langle\downarrow|) \\ \sigma_- &= \sqrt{2} (|0\rangle\langle\uparrow| + |\downarrow\rangle\langle 0|) \end{aligned}$$

et :

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \frac{1}{2}(\sigma_+ + \sigma_-) = \frac{\sqrt{2}}{2} (|\uparrow\rangle\langle 0| + |0\rangle\langle\uparrow| + |0\rangle\langle\downarrow| + |\downarrow\rangle\langle 0|) \\ \sigma_y &= \frac{1}{2i}(\sigma_+ - \sigma_-) = \frac{\sqrt{2}}{2i} (|\uparrow\rangle\langle 0| - |0\rangle\langle\uparrow| + |0\rangle\langle\downarrow| - |\downarrow\rangle\langle 0|) \end{aligned}$$

Les vecteurs  $\Lambda_{i,ab}$  sont donc :

$$\begin{aligned}\Lambda_{i,\uparrow\uparrow} &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ \Lambda_{i,\downarrow\downarrow} &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \\ \Lambda_{i,\uparrow 0} &= \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix} \\ \Lambda_{i,0\uparrow} &= \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ i \\ 0 \end{pmatrix} \\ \Lambda_{i,\downarrow 0} &= \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ i \\ 0 \end{pmatrix} \\ \Lambda_{i,0\downarrow} &= \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix}\end{aligned}$$

### C.7.2 Ondes de spin

Avec ces hypothèses, on obtient

$$\begin{aligned}\Omega_1 &= +2JS - \frac{g}{2} \langle \sigma_1^z \rangle \\ \Omega_2 &= +2JS + \frac{g}{2} \langle \sigma_2^z \rangle \\ z_1 J_{-k,1,2} z_2 + z_2 J_{k,2,1} z_1 &= -2(1 + e^{-ika} + 1 + e^{-ika}) \\ &= -4(1 + e^{-ika})\end{aligned}$$

et donc

$$A_{i,j} = \begin{pmatrix} 2JS - \frac{g}{2} \langle \sigma_1^z \rangle & & & & \\ & 2JS + \frac{g}{2} \langle \sigma_2^z \rangle & & & \\ & & -2JS + \frac{g}{2} \langle \sigma_1^z \rangle & & \\ & & & -2JS - \frac{g}{2} \langle \sigma_2^z \rangle & \\ +\frac{S}{2} \begin{pmatrix} & & & -4J(1 + e^{-ika}) & \\ & & -4J(1 + e^{ika}) & & \\ 4J(1 + e^{ika}) & 4J(1 + e^{-ika}) & & & \end{pmatrix} & & & & \end{pmatrix}$$

dont les valeurs propres sont solutions de :

$$(4JS + g \langle \sigma_2^z \rangle + \omega_k)(-4JS + g \langle \sigma_1^z \rangle + \omega_k) + \left(\frac{4JS}{2}\right)^2(2 + 2 \cos ka) = 0$$

Comme par symétrie  $g\langle\sigma_2^z\rangle = -g\langle\sigma_1^z\rangle$ , on a finalement :

$$\omega_k = \Omega_k = \sqrt{(4JS + g\langle\sigma_2^z\rangle)^2 - \left(\frac{4JS}{2}\right)^2(2 + 2\cos ka)}$$

### C.7.3 Influence de la perturbation

Il reste à calculer l'influence de la perturbation sur le système des fonctions de Green. Pour cela, compte tenu des expressions obtenues pour  $z$  et  $\Lambda$ , on remarque que

$$\begin{aligned} z_1\Lambda_{1,\uparrow 0} &= 1 - i^2 = 2 \\ z_1\Lambda_{1,0,\uparrow} &= 1 + i^2 = 0 \\ z_1\Lambda_{1,\downarrow 0} &= 1 + i^2 = 0 \\ z_1\Lambda_{1,0,\downarrow} &= 1 - i^2 = 2 \\ z_2\Lambda_{2,\uparrow 0} &= 1 - i^2 = 0 \\ z_2\Lambda_{2,0,\uparrow} &= 1 + i^2 = -2 \\ z_2\Lambda_{2,\downarrow 0} &= 1 + i^2 = -2 \\ z_2\Lambda_{2,0,\downarrow} &= 1 - i^2 = 0 \end{aligned}$$

Les seuls termes non nul sont donc :

$$\begin{aligned} T_{k,1,1} &= -g^2 S \left( \frac{\langle Y_1^{\uparrow\uparrow} - Y_1^{00} \rangle}{\omega + i\epsilon + (b - gS)} + \frac{\langle Y_1^{00} - Y_1^{\downarrow\downarrow} \rangle}{\omega + i\epsilon - (b + gS)} \right) \\ T_{k,2,2} &= g^2 S \left( \frac{\langle Y_2^{00} - Y_2^{\uparrow\uparrow} \rangle}{\omega + i\epsilon - (b + gS)} + \frac{\langle Y_2^{\downarrow\downarrow} - Y_2^{00} \rangle}{\omega + i\epsilon + (b - gS)} \right) \\ W_{k,1,1} &= T_{-k,1,1}(-\omega) \\ W_{k,2,2} &= T_{-k,2,2}(-\omega) \end{aligned}$$

Par symétrie :

$$\begin{aligned} g\langle\sigma_2^z\rangle &= -g\langle\sigma_1^z\rangle \\ \langle Y_1^{\uparrow\uparrow} \rangle &= \langle Y_2^{\downarrow\downarrow} \rangle \\ \langle Y_1^{00} \rangle &= \langle Y_2^{00} \rangle \\ \langle Y_1^{\downarrow\downarrow} \rangle &= \langle Y_2^{\uparrow\uparrow} \rangle \end{aligned}$$

et donc :

$$T_{k,1,1} = -T_{k,2,2}$$

Les énergies propres sont solutions de la nouvelle équation :

$$(4JS + g\langle\sigma_2^z\rangle + T_{k,2,2}(\omega_k) + \omega_k)(-4JS - g\langle\sigma_2^z\rangle - T_{k,2,2}(-\omega_k) + \omega_k) + \left(\frac{4JS}{2}\right)^2(2 + 2\cos ka) = 0$$

que l'on doit résoudre numériquement.

## C.8 Calcul des fonctions de Green

On définit les fonctions de Green  $R_{AB}$  (ou fonction réponse) par les relations :

$$R_{AB} = \langle\langle A, B \rangle\rangle = i\theta(t)\langle[A(t), B]\rangle$$

En dérivant par rapport au temps, on obtient la relation fondamentale :

$$\begin{aligned} \frac{dR_{AB}}{dt} &= i\delta(t)\langle[A, B]\rangle + i\theta(t)\langle[\frac{dA(t)}{dt}, B]\rangle \\ &= i\delta(t)\langle[A, B]\rangle + i\theta(t)\langle[-i[A, H], B]\rangle \end{aligned}$$

et donc après transformation de Fourier temporelle :

$$(\omega + i\epsilon)R_{AB} = \langle[A, B]\rangle - R_{[A, H], B}$$

## C.9 Calcul de commutateurs

On rappelle quelques résultats importants :

$$\begin{aligned} [b_a, b_x^+ b_y] &= \delta_{a,x} b_y \\ [b_a, b_x b_y^+] &= \delta_{a,y} b_x \\ [b_a, b_x^+ b_y^+] &= \delta_{a,x} b_y^+ + \delta_{a,y} b_x^+ \\ [b_a^+, b_x^+ b_y] &= -\delta_{a,y} b_x^+ \\ [b_a^+, b_x b_y^+] &= -\delta_{a,x} b_y^+ \\ [b_a^+, b_x b_y] &= -\delta_{a,x} b_y - \delta_{a,y} b_x \end{aligned}$$

# Annexe D

## Hamiltonien de spin dans l'approximation de Holstein-Primakoff : influence d'une perturbation, magnéto-striction ou DM

### D.1 Introduction

On considère un modèle de Heisenberg traité dans l'approximation de Holstein-Primakoff, auquel on ajoute une perturbation  $V$  :

$$H = \sum_{m,i,n,j} J_{m,i,n,j} S_{m,i} S_{n,j} + V$$

où  $J_{m,i,n,j}$  est une matrice symétrique avec  $J_{m,i,n,j} = J_{n,j,m,i}$ . La perturbation  $V$  est de la forme générale :

$$V = \sum_{m,i,n,j,\alpha,\beta} G_{m,i,n,j}^{\alpha\beta} S_{m,i}^{\alpha} S_{n,j}^{\beta}$$

L'opérateur  $G$  doit vérifier :

$$G_{m,i,n,j}^{\alpha\beta} = G_{n,j,m,i}^{\beta\alpha}$$

L'interaction de type Dzyaloshinskii-Moryia est un exemple de perturbation. Dans ce cas :

$$V = \sum_{m,i,n,j} D_{m,i,n,j} S_{m,i} \times S_{n,j}$$

## D.2 Expression des termes du 1er ordre

Au premier ordre, on trouve :

$$V^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{m,i,n,j} \left( \sqrt{S_i} G_{m,i,n,j}^{\alpha\beta} z_i^\alpha \eta_j^\beta S_j b_{m,i}^+ + S_i G_{m,i,n,j}^{\alpha\beta} \eta_i^\alpha z_j^\beta \sqrt{S_j} b_{n,j}^+ + \sqrt{S_i} G_{m,i,n,j}^{\alpha\beta} \bar{z}_i^\alpha \eta_j^\beta S_j b_{m,i} + G_{m,i,n,j}^{\alpha\beta} S_i \eta_i^\alpha \bar{z}_j^\beta \sqrt{S_j} b_{n,j} \right)$$

soit encore, en permuttant les indices muets et en utilisant le fait que  $G_{m,i,n,j}^{\alpha\beta} = G_{n,j,m,i}^{\beta\alpha}$  :

$$V^{(1)} = \sum_{m,i,n,j} 2\sqrt{\frac{S_i}{2}} S_j \left( G_{m,i,n,j}^{\alpha\beta} z_i^\alpha \eta_j^\beta b_{m,i}^+ + G_{m,i,n,j}^{\alpha\beta} \bar{z}_i^\alpha \eta_j^\beta b_{m,i} \right)$$

## D.3 Expression des termes du second ordre

Au second ordre, on trouve :

$$V^{(2)} = - \sum_{m,i,n,j} G_{m,i,n,j}^{\alpha\beta} \left( \eta_i^\alpha \eta_j^\beta S_j b_{m,i}^+ b_{m,i} + S_i \eta_i^\alpha \eta_j^\beta b_{n,j}^+ b_{n,j} \right) + \sum_{m,i,n,j} \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} G_{m,i,n,j}^{\alpha\beta} (b_{m,i}^+ b_{m,i}) \begin{pmatrix} z_i^\alpha & \bar{z}_j^\beta & z_i^\alpha & z_j^\beta \\ \bar{z}_i^\alpha & \bar{z}_j^\beta & \bar{z}_i^\alpha & z_j^\beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_{n,j} \\ b_{n,j}^+ \end{pmatrix}$$

On utilise alors une transformation de Fourier :

$$b_{m,i} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k b_{k,i} e^{ikR_m}$$

$$b_{m,i}^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k b_{k,i}^+ e^{-ikR_m}$$

pour obtenir finalement une expression similaire à celle obtenue dans le cas Heisenberg :

$$H = \sum_k \begin{pmatrix} B_k^+ & B_{-k} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\Omega + h_k^{11} & h_k^{12} \\ h_k^{21} & -\Omega + h_k^{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B_k \\ B_{-k}^+ \end{pmatrix}$$

avec :

$$\begin{aligned}
\Omega &= \delta_{i,j} \sum_{\Delta} G_{m,i,m+\Delta,j}^{\alpha\beta} \eta_i^\alpha \eta_j^\beta S_j \\
h_k^{11} &= \sum_{\Delta} \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} G_{m,i,m+\Delta,j}^{\alpha\beta} z_i^\alpha \bar{z}_j^\beta e^{ik\Delta} \\
h_k^{12} &= \sum_{\Delta} \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} G_{m,i,m+\Delta,j}^{\alpha\beta} z_i^\alpha z_j^\beta e^{ik\Delta} \\
h_k^{21} &= \sum_{\Delta} \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} G_{m,i,m+\Delta,j}^{\alpha\beta} \bar{z}_i^\alpha \bar{z}_j^\beta e^{ik\Delta} \\
h_k^{22} &= \sum_{\Delta} \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} G_{m,i,m+\Delta,j}^{\alpha\beta} \bar{z}_i^\alpha z_j^\beta e^{ik\Delta}
\end{aligned}$$

## D.4 Couplage magnon-phonon

On cherche maintenant à étudier le couplage entre modes de phonon et modes de magnon. On suppose donc que le tenseur  $G$  est modulé par les modes de vibration de phonon. Différents modèles peuvent être envisagés :

### D.4.1 Couplage de type magnéto-striction

Du point de vue microscopique, la magnéto-striction introduit un opérateur  $V$  de la forme :

$$V = g \sum_{\alpha,\beta,i,m} \epsilon_{m,i}^{\alpha,\beta} S_{m,i}^\alpha S_{m,i}^\beta$$

avec  $\epsilon_{m,i}^{\alpha,\beta}$  le tenseur des contraintes que l'on écrit :

$$\epsilon_{m,i}^{\alpha,\beta} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial}{\partial R^\beta} u_{m,i,\alpha} + \frac{\partial}{\partial R^\alpha} u_{m,i,\beta} \right)$$

et donc en fonction des opérateurs de création et d'annihilation de phonons :

$$\epsilon_{m,i}^{\alpha,\beta} = \frac{i}{2} \sum_{k,s} \sqrt{\frac{1}{\omega_{k,s}}} \left( k_\alpha e_{k,i,\beta}^{(s)} + k_\beta e_{k,i,\alpha}^{(s)} \right) (a_{k,s} + a_{-k,s}^+) e^{ikR_m}$$

$V$  est donc un opérateur qui agit localement et couple les composantes de spin en un même site  $m, i$ . En ne conservant, pour simplifier, qu'un seul mode de phonon, on obtient :

$$V^{(1)} = i g \sum_{k,\alpha,\beta} \sqrt{\frac{1}{\omega_k}} (a_{k,s} + a_{-k,s}^+) \sqrt{\frac{S_i}{2}} S_i (k_\alpha e_{k,i,\beta} + k_\beta e_{k,i,\alpha}) \left( z_i^\alpha \eta_i^\beta b_{k,i}^+ + \bar{z}_i^\alpha \eta_i^\beta b_{-k,i} \right)$$

## D.4.2 Couplage de type DM

Du point de vue microscopique, l'interaction DM est modélisée par un terme de la forme :

$$V = \sum_{m,i,n,j} D_{m,i,n,j} S_{m,i} \times S_{n,j}$$

avec

$$D_{m,i,n,j} = -D_{n,j,m,i}$$

En pratique, on écrit le vecteur  $D$  sous la forme :

$$D_{m,i,n,j} = O_{m,i,n,j} M \times (R_{n,j} - R_{m,i})$$

$O_{m,i,n,j}$  désigne la position de l'atome pontant impliqué dans la liaison entre les atomes magnétiques  $(m, i)$  et  $(n, j)$ , et  $M$  sa projection sur la liaison  $R_{n,j} - R_{m,i}$ . On constate ainsi que le vecteur  $D_{m,i,n,j}$  comporte des termes du premier ordre dans les variables de phonon, ainsi que des termes du second ordre. Dans le cadre de ce travail, on ne conserve que les premiers, que l'on couple aux termes du premier ordre dans les variables d'onde de spin (et issus du produit  $S_i \times S_j$ ) :

$$\begin{aligned} D_{m,i,n,j} &= O_{m,i,n,j} M \times (R_{n,j} - R_{m,i}) \\ &= R_{m,i} \times R_{n,j} - O_{m,i,n,j} \times (R_{n,j} - R_{m,i}) \\ &\approx u_{m,i} \times (R_{n,j}^o - O_{m,i,n,j}) + (R_{m,i}^o - O_{m,i,n,j}) \times u_{n,j} \end{aligned}$$

avec  $R_{m,i}^o$  et  $R_{n,j}^o$  les positions d'équilibre des ions  $(m, i)$  et  $(n, j)$ . Dans la suite, pour chaque paire d'ions couplés par l'interaction DM, on pose :

$$\begin{aligned} A_{m,i,n,j} &= R_{n,j}^o - O_{m,i,n,j} \\ B_{m,i,n,j} &= R_{m,i}^o - O_{m,i,n,j} = A_{n,j,m,i} \end{aligned}$$

de sorte que :

$$D_{m,i,n,j} = u_{m,i} \times A_{m,i,n,j} + A_{n,j,m,i} \times u_{n,j}$$

On a donc :

$$\begin{aligned} V &= \sum_{m,i,n,j} (u_{m,i} \times A_{m,i,n,j} + A_{n,j,m,i} \times u_{n,j}) S_{m,i} \times S_{n,j} \\ &= \sum_{m,i,n,j} u_{m,i} \times A_{m,i,n,j} S_{m,i} \times S_{n,j} + A_{n,j,m,i} \times u_{n,j} S_{m,i} \times S_{n,j} \\ &= \sum_{m,i,n,j} u_{m,i} \times A_{m,i,n,j} S_{m,i} \times S_{n,j} + A_{m,i,n,j} \times u_{m,i} S_{n,j} \times S_{m,i} \\ &= 2 \sum_{m,i,n,j} u_{m,i} \times A_{m,i,n,j} S_{m,i} \times S_{n,j} \end{aligned}$$

Par ailleurs, le vecteur déplacement  $u_{m,i}$  s'écrit en fonction des variables de phonon (pour simplifier, on ne garde qu'une seule branche) :

$$u_{m,i} = \sum_k \frac{e_{k,i}}{\sqrt{\omega_k}} (a_k + a_{-k}^+) e^{ikR_m}$$



avec  $e_{k,i}$  le vecteur polarisation et  $\omega_k$  l'énergie du mode. De la même manière, le produit  $S_i \times S_j$  peut s'écrire au premier ordre :

$$S_{m,i} \times S_{n,j} \approx (z_i b_{m,i}^+ + \bar{z}_i b_{m,i}) \times \eta_j + \eta_i \times (z_j b_{n,j}^+ + \bar{z}_j b_{n,j})$$

Le premier terme de  $V$ , noté  $V_1$  couple alors  $u_{m,i}$  à  $b_{m,i}$  :

$$\begin{aligned} V_1 &= \sum_{m,i,n,j,k} \frac{1}{\sqrt{\omega_k}} (e_{k,i} \times A_{m,i,n,j}) (z_i \times \eta_j b_{m,i}^+ + \bar{z}_i \times \eta_j b_{m,i}) (a_k + a_{-k}^+) e^{ikR_m} \\ &= \sum_{i,j,k,\Delta} \frac{1}{\sqrt{\omega_k}} (e_{k,i} \times A_{m=0,i,\Delta,j}) (z_i \times \eta_j b_{k,i}^+ + \bar{z}_i \times \eta_j b_{-k,i}) (a_k + a_{-k}^+) \\ &= \sum_{i,j,k} \frac{1}{\sqrt{\omega_k}} (e_{k,i} \times \sum_{\Delta} A_{m=0,i,\Delta,j}) (z_i \times \eta_j b_{k,i}^+ + \bar{z}_i \times \eta_j b_{-k,i}) (a_k + a_{-k}^+) \end{aligned}$$

Dans le cas du réseau triangulaire de  $RMnO_3$ , du fait de la symétrie,  $\sum_{\Delta} A_{m=0,i,\Delta,j} = 0$ , ce premier terme est toujours nul. On procède de la même manière pour le deuxième terme qui couple  $u_{m,i}$  à  $b_{n,j}$  :

$$\begin{aligned} V_2 &= \sum_{m,i,n,j,k} \frac{1}{\sqrt{\omega_k}} (e_{k,i} \times A_{m,i,n,j}) (\eta_i \times z_j b_{n,j}^+ + \eta_i \times \bar{z}_j b_{n,j}) (a_k + a_{-k}^+) e^{ikR_m} \\ &= \sum_{m,i,n,j,k} \frac{1}{\sqrt{\omega_k}} (e_{k,i} \times A_{m,i,n,j}) (\eta_i \times z_j b_{q,j}^+ e^{-iqR_n} + \eta_i \times \bar{z}_j b_{q,j} e^{iqR_n}) (a_k + a_{-k}^+) e^{ikR_m} \end{aligned}$$

En posant  $R_n = R_m + \Delta$ , puis en échangeant les indices  $i$  et  $j$  :

$$\begin{aligned} V_2 &= \sum_{i,j,k,\Delta} \frac{1}{\sqrt{\omega_k}} (e_{k,i} \times A_{m=0,i,\Delta,j} e^{-ik\Delta}) (\eta_i \times z_j b_{k,j}^+ + \eta_i \times \bar{z}_j b_{-k,j}) (a_k + a_{-k}^+) \\ &= \sum_{i,j,k,\Delta} \frac{1}{\sqrt{\omega_k}} (e_{k,j} \times A_{m=0,j,\Delta,i} e^{-ik\Delta}) (\eta_j \times z_i b_{k,i}^+ + \eta_j \times \bar{z}_i b_{-k,i}) (a_k + a_{-k}^+) \\ &= - \sum_{i,j,k,\Delta} \frac{1}{\sqrt{\omega_k}} (e_{k,j} \times A_{m=0,j,\Delta,i} e^{-ik\Delta}) (z_i \times \eta_j b_{k,i}^+ + \bar{z}_i \times \eta_j b_{-k,i}) (a_k + a_{-k}^+) \end{aligned}$$

Là encore, mais en centre de zone uniquement, du fait de la symétrie du réseau triangulaire de  $RMnO_3$ ,  $\sum_{\Delta} A_{m=0,j,\Delta,i} = 0$ , et donc  $V_2 = 0$ . Au total, on trouve donc par exemple pour le terme en  $b_{k,i}^+ (a_k + a_{-k}^+)$  :

$$\frac{2}{\sqrt{\omega_k}} \sum_{j,\Delta} ((e_{k,i} \times A_{m=0,i,\Delta,j}) - (e_{k,j} \times A_{m=0,j,\Delta,i}) e^{-ik\Delta}) z_i \times \eta_j$$

### D.4.3 Cas général

Le terme de couplage magnon-phonon peut maintenant se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned}
V &= 2 \sum_{k,i} (a_{k,s} + a_{-k,s}^+) \left( \sum_j g_{k,i,j}^{\alpha,\beta} \sqrt{\frac{S_i}{2}} S_j \sqrt{\frac{1}{\omega_k}} \left( z_i^\alpha \eta_j^\beta b_{k,i}^+ + \bar{z}_i^\alpha \eta_j^\beta b_{-k,i} \right) \right) \\
&= \sum_{k,i} (a_{k,s} + a_{-k,s}^+) \sqrt{\frac{1}{\omega_k}} \left( \sum_j g_{k,i,j}^{\alpha,\beta} \sqrt{\frac{S_i}{2}} S_j \left( z_i^\alpha \eta_j^\beta b_{k,i}^+ + \bar{z}_i^\alpha \eta_j^\beta b_{-k,i} \right) \right) + \\
&\quad (a_{-k,s} + a_{k,s}^+) \sqrt{\frac{1}{\omega_k}} \left( \sum_j g_{-k,i,j}^{\alpha,\beta} \sqrt{\frac{S_i}{2}} S_j \left( z_i^\alpha \eta_j^\beta b_{-k,i}^+ + \bar{z}_i^\alpha \eta_j^\beta b_{k,i} \right) \right)
\end{aligned}$$

de sorte que le Hamiltonien du système devient :

$$H = \sum_k (B_k^+ \ a_k^+ \ B_{-k} \ a_{-k}) \begin{pmatrix} h_k^{11} & V_{i,k} & h_k^{12} & V_{i,k} \\ U_{i,-k} & \omega_k & V_{i,-k} & \\ h_k^{21} & U_{i,k} & h_k^{22} & U_{i,k} \\ U_{i,-k} & & V_{i,-k} & \omega_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B_k \\ a_k \\ B_{-k}^+ \\ a_{-k}^+ \end{pmatrix}$$

avec :

$$\begin{aligned}
V_{i,k} &= \sqrt{\frac{1}{\omega_k}} \sum_j g_{k,i,j}^{\alpha,\beta} \sqrt{\frac{S_i}{2}} S_j z_i^\alpha \eta_j^\beta \\
U_{i,k} &= \sqrt{\frac{1}{\omega_k}} \sum_{n,j} g_{k,i,j}^{\alpha,\beta} \sqrt{\frac{S_i}{2}} S_j \bar{z}_i^\alpha \eta_j^\beta
\end{aligned}$$

et dont la solution formelle est identique à celle du cas sans interactions.

# Bibliographie

- [Abr01] Abrahams S.C. 'Ferroelectricity and structure in the YMnO<sub>3</sub> family'. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, **57** :485 (2001).
- [Agu07] Aguilar R.V., Sushkov A.B., Zhang C.L., Choi Y.J., Cheong S.W. et Drew H.D. 'Colossal magnon-phonon coupling in multiferroic Eu<sub>0.75</sub>Y<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub>'. *Physical Review B*, **76** (2007).
- [Alo00] Alonso J.A., Martinez-Lope M.J., Casais M.T. et Fernandez-Diaz M.T. 'Evolution of the Jahn-Teller distortion of MnO<sub>6</sub> octahedra in RMnO<sub>3</sub> perovskites (R = Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y) : A neutron diffraction study'. *Inorganic Chemistry*, **39(5)** :917 (2000).
- [Asc64] Ascher E., Schmid H. et Tar D. 'Dielectric Properties Of Boracites And Evidence For Ferroelectricity'. *Solid State Communications*, **2(2)** :45 (1964).
- [Asc66] Ascher E., Rieder H., Schmid H. et Stossel H. 'Some Properties of Ferromagnetolectric Nickel-Iodine Boracite Ni<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>13</sub>I'. *Journal of Applied Physics*, **37(3)** :1404 (1966).
- [Ast60] Astrov D.N. 'The Magnetolectric Effect In Antiferromagnetics'. *Soviet Physics JETP-USSR*, **11(3)** :708 (1960).
- [Bal83] Balkanski M., Wallis R. et Haro E. 'Anharmonic Effects in Light-Scattering Due to optical Phonons in Silicon'. *Physical Review B*, **28** :1928 (1983).
- [Bal03] Ballou R., Canals B., Elhajal M., Lacroix C. et Wills A.S. 'Models for ordering in the jarosites Kagomé systems'. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **262** :465 (2003).
- [Bel09] Belik A.A., Kamba S., Savinov M., Nuzhnyy D., Tachibana M., Takayama-Muromachi E. et Goian V. 'Magnetic and dielectric properties of hexagonal InMnO<sub>3</sub>'. *Physical Review B*, **79(5)** (2009).
- [Ber63] Bertaut E.F. et Mercier M. 'Structure Magnetique De MnYO<sub>3</sub>'. *Physics Letters*, **5(1)** :27 (1963).
- [Ber64] Bertaut E.F., Mercier M. et Pauthenet R. 'Ordre Magnetique Et Proprietes Magnetiques De MnYO<sub>3</sub>'. *Journal De Physique*, **25(5)** :550 (1964).
- [Ber67] Bertaut E.F. et Lissalde F. 'Trace de Cycles d'Hysteresis Dans les Ferroelectriques par Mesures d'Intensites aux Rayons-X et Champ Coercitif Vrai

- dans MnYO<sub>3</sub> et MnTO<sub>3</sub> (T = Terre Rare)'. *Solid State Communications*, **5(3)** :173 (1967).
- [Bla05] Blake G.R., Chapon L.C., Radaelli P.G., Park S., Hur N., Cheong S.W. et Rodriguez-Carvajal J. 'Spin structure and magnetic frustration in multiferroic RMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (R=Tb, Ho, Dy)'. *Physical Review B*, **71(21)** (2005).
- [Bon84] Bonville P., Imbert P., Jehanno G., Gonzalez-Jimenez F. et Hartmann-Boutron F. 'Emission Mossbauer spectroscopy and relaxation measurements in hyperfine levels out of thermal equilibrium : Very-low-temperature experiments on the Kondo alloy Au<sup>170</sup>Yb'. *Physical Review B*, **30** :3672 (1984).
- [Bre06] Bredow T., Jug K. et Evarestov R.A. 'Electronic and magnetic structure of ScMnO<sub>3</sub>'. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, **243(2)** :R10 (2006).
- [Bro06] Brown P.J. et Chatterji T. 'Neutron diffraction and polarimetric study of the magnetic and crystal structures of HoMnO<sub>3</sub> and YMnO<sub>3</sub>'. *Journal of Physics-Condensed Matter*, **18(44)** :10085 (2006).
- [Cas82] Castets A., Gignoux D. et Hennion B. 'New Aspects of the Magnetic Excitations in HoCo<sub>2</sub>'. *Physical Review B*, **25** :337 (1982).
- [Cep02] Cepas O., Sakai T. et Zimman T. 'Dynamics, Selection Rules and Dzyaloshinsky-Moriya Interactions in Strongly Frustrated Magnets'. *Prog. Theor. Phys.*, **145** :43 (2002).
- [Cha04] Chapon L.C., Blake G.R., Gutmann M.J., Park S., Hur N., Radaelli P.G. et Cheong S.W. 'Structural anomalies and multiferroic behavior in magnetically frustrated TbMn/sub 2/O/sub 5'. *Physical Review Letters*, **93(17)** :177402/1 (2004).
- [Cha07] Chatterji T., Ghosh S., Singh A., Regnault L.P. et Rheinstadter M. 'Spin dynamics of YMnO<sub>3</sub> studied via inelastic neutron scattering and the anisotropic Hubbard model'. *Physical Review B*, **76(14)** (2007).
- [Che07] Cheong S.W. et Mostovoy M. 'Multiferroics : a magnetic twist for ferroelectricity'. *Nature Materials*, **6** :13 (2007).
- [Chr72] Chretien A. et Samouel M. 'Magnetic Properties of Compounds BaMF<sub>4</sub> and Pb<sub>2</sub>MF<sub>6</sub> (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)'. *Monatshefte Fur Chemie*, **103(1)** :17 (1972).
- [Coh92] Cohen R.E. 'Origin Of Ferroelectricity In Perovskite Oxides'. *Nature*, **358(6382)** :136 (1992).
- [Cor97] Cornwell J.F. *Group theory in Physics : an introduction*. Academic Press Limited, 24-28 Oval Road, London NW1 7DX, UK (1997).
- [Cox79] Cox D.E., Shapiro S.M., Cowley R.A., Eibschutz M. et Guggenheim H.J. 'Magnetic And Structural Phase-Transitions In BaMnF<sub>4</sub>'. *Physical Review B*, **19(11)** :5754 (1979).
- [Cur94] Curie P. 'Sur la symetrie dans les phenomenes physiques, symetrie d'un champ electrique et d'un champ magnetiques'. *J. Physique*, **3** :393 (1894).

- [dC05] dela Cruz C., Yen F., Lorenz B., Wang Y.Q., Sun Y.Y., Gospodinov M.M. et Chu C.W. ‘Strong spin-lattice coupling in multiferroic  $\text{HoMnO}_3$  : Thermal expansion anomalies and pressure effect’. *Physical Review B*, **71(6)** (2005).
- [Div08] Divis M., Holsa J., Lastusaari M., Litvinchuk A.P. et Nekvasil V. ‘Crystal field effect in  $\text{YbMnO}_3$ ’. *Journal of Alloys and Compounds*, **451(1-2)** :662 (2008).
- [Dzy60] Dzyaloshinskii I.E. ‘On The Magneto-Electrical Effect In Antiferromagnets’. *Soviet Physics JETP-USSR*, **10(3)** :628 (1960).
- [Eer06] Eerenstein W., Mathur N.D. et Scott J.F. ‘Multiferroic and magnetoelectric materials’. *Nature*, **442** :759 (2006).
- [Ehr99] Ehrenberg H., Weitzel H., Fuess H. et Hennion B. ‘Magnon dispersion in  $\text{MnWO}_4$ ’. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **11(12)** :2649 (1999).
- [Fab08] Fabreges X., Mirebeau I., Bonville P., Petit S., Lebras-Jasmin G., Forget A., Andre G. et Pailhes S. ‘Magnetic order in  $\text{YbMnO}_3$  studied by neutron diffraction and Mossbauer spectroscopy’. *Physical Review B*, **78(21)** (2008).
- [Fab09] Fabreges X., Petit S., Mirebeau I., Pailhes S., Pinsard L., Forget A., Fernandez-Diaz M.T. et Porcher F. ‘Spin-Lattice Coupling, Frustration, and Magnetic Order in Multiferroic  $\text{RMnO}_3$ ’. *Physical Review Letters*, **103(6)** (2009).
- [Fer09] Ferreira W.S., Moreira J.A., Almeida A., Chaves M.R., Araujo J.P., Oliveira J.B., Da Silva J.M.M., Sa M.A., Mendonca T.M., Carvalho P.S., Kreisel J., Ribeiro J.L., Vieira L.G., Tavares P.B. et Mendonca S. ‘Spin-phonon coupling and magnetoelectric properties :  $\text{EuMnO}_3$  versus  $\text{GdMnO}_3$ ’. *Physical Review B*, **79(5)** (2009).
- [Fie02a] Fiebig M., Degenhardt C. et Pisarev R.V. ‘Interaction of frustrated magnetic sublattices in  $\text{ErMnO}_3$ ’. *Physical Review Letters*, **88(2)** (2002).
- [Fie02b] Fiebig M., Frohlich D., Lottermoser T. et Pisarev R.V. ‘Photoinduced instability of the magnetic structure of hexagonal  $\text{ScMnO}_3$ ’. *Physical Review B*, **65(22)** (2002).
- [Fon08] Fontcuberta J., Gospodinov M. et Skumryev V. ‘Magnetic response of  $\text{YbMnO}_3$  single crystal’. *Journal of Applied Physics*, **103(7)** (2008).
- [Fou69] Fousek J. et Janovec V. ‘Orientation of Domain Walls in Twinned Ferroelectric Crystals’. *Journal of Applied Physics*, **40(1)** :135 (1969).
- [Geh94] Gehring G.A. ‘On the microscopic theory of the magnetoelectric effect’. *Ferroelectrics* | *Ferroelectrics*, **161(1-4)** :275 (1994).
- [Gol58] Goldschmidt V. *Geochemistry*. Oxford University Press (1958).
- [Goo55] Goodenough J.B. ‘Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites [ $\text{La}, M(II)\text{MnO}_3$ ].’ *Phys. Rev.*, **100(2)** :564 (1955).
- [Got04] Goto T., Kimura T., Lawes G., Ramirez A.P. et Tokura Y. ‘Ferroelectricity and giant magnetocapacitance in perovskite rare-earth manganites’. *Physical Review Letters*, **92** (2004).

- [Gra03] Graboy I.E., Bosak A.A., Gorbenko O.Y., Kaul A.R., Dubourdieu C., Senateur J.P., Svetchnikov V.L. et Zandbergen H.W. ‘HREM study of epitaxially stabilized hexagonal rare earth manganites’. *Chemistry of Materials*, **15(13)** :2632 (2003).
- [Gre95] Greedan J.E., Bieringer M., Britten J.F., Giaquinta D.M. et Zurloye H.C. ‘Synthesis, Crystal-Structure, And Unusual Magnetic-Properties Of  $\text{InMnO}_3$ ’. *Journal of Solid State Chemistry*, **116(1)** :118 (1995).
- [Hil02] Hill N.A. et Filippetti A. ‘Why are there any magnetic ferroelectrics?’ *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **242** :976 (2002).
- [Hut64] Hutchings M.T. ‘Point-charge Calculations Of Energy Levels Of Magnetic Ions In Crystalline Electric Fields’. *Solid State Physics-Advances in Research and Applications*, **16** :227 (1964).
- [Ili97] Iliiev M.N., Lee H.G., Popov V.N., Abrashev M.V., Hamed A., Meng R.L. et Chu C.W. ‘Raman- and infrared-active phonons in hexagonal  $\text{YMnO}_3$  : Experiment and lattice-dynamical calculations’. *Physical Review B*, **56(5)** :2488 (1997).
- [Iso91] Isobe M., Kimizuka N., Nakamura M. et Mohri T. ‘Structure Of  $\text{YbMnO}_3$ ’. *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications*, **47** :423 (1991).
- [Iva06] Ivanov V.Y., Mukhin A.A., Prokhorov A.S., Balbashov A.M. et Iskhakova L.D. ‘Magnetic properties and phase transitions in hexagonal  $\text{DyMnO}_3$  single crystals’. *Physics of the Solid State*, **48(9)** :1726 (2006).
- [Iwa98] Iwata N. et Kohn K. ‘Dielectric anomalies at magnetic transitions of hexagonal rare earth manganese oxides  $\text{RMnO}_3$ ’. *Journal of the Physical Society of Japan*, **67(9)** :3318 (1998).
- [Izy83] Izyumov Y.A. et Gurin O.V. ‘Symmetry analysis of magnetic structures and spin-waves on the basis of a stabilizer concept’. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **36** :226 (1983).
- [Jah37] Jahn H.A. et Teller E. ‘Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy.’ *Proc. of the Roy. Soc. of London A, Math. and Phys. Sc.*, **161** :220 (1937).
- [Jeo07] Jeong I.K., Hur N. et Proffen T. ‘High-temperature structural evolution of hexagonal multiferroic  $\text{YMnO}_3$  and  $\text{YbMnO}_3$ ’. *Journal of Applied Crystallography*, **40** :730 (2007).
- [Kad05] Kadomtseva A.M., Popov Y.F., Vorob’ev G.P., Ivanov V.Y., Mukhin A.A. et Balbashov A.M. ‘Specific features of the magnetic field-induced orientational transition in  $\text{EuMnO}_3$ ’. *Jetp Letters*, **81(11)** :590 (2005).
- [Kaj04] Kajimoto R., Yoshizawa H., Shintani H., Kimura T. et Tokura Y. ‘Magnetic structure of  $\text{TbMnO}_3$  by neutron diffraction’. *Physical Review B*, **70** (2004).
- [Kan59] Kanamori J. ‘Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals’. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **10** :87 (1959).

- [Kat01] Katsufuji T., Mori S., Masaki M., Moritomo Y., Yamamoto N. et Takagi H. ‘Dielectric and magnetic anomalies and spin frustration in hexagonal  $\text{RMnO}_3$  (R = Y, Yb, and Lu)’. *Physical Review B*, **64(10)** (2001).
- [Kat05] Katsura H., Nagaosa N. et Balatsky A.V. ‘Spin current and magnetoelectric effect in noncollinear magnets’. *Physical Review Letters*, **95(5)** (2005).
- [Kat07] Katsura H., Balatsky A.V. et Nagaosa N. ‘Dynamical magnetoelectric coupling in helical magnets’. *Physical Review Letters*, **98** (2007).
- [Kaw63] Kawasaki K. ‘On the Behavior of Thermal Conductivity near the Magnetic Transition Point’. *Prog. Theor. Phys.*, **29** :801 (1963).
- [Ken05] Kenzelmann M., Harris A.B., Jonas S., Broholm C., Schefer J., Kim S.B., Zhang C.L., Cheong S.W., Vajk O.P. et Lynn J.W. ‘Magnetic inversion symmetry breaking and ferroelectricity in  $\text{TbMnO}_3$ ’. *Physical Review Letters*, **95(8)** (2005).
- [Kim03] Kimura T., Goto T., Shintani H., Ishizaka K., Arima T. et Tokura Y. ‘Magnetic control of ferroelectric polarization’. *Nature*, **426(6962)** :55 (2003).
- [Kim05] Kimura T., Lawes G., Goto T., Tokura Y. et Ramirez A.P. ‘Magnetoelectric phase diagrams of orthorhombic  $\text{RMnO}_3$  (R=Gd, Tb, and Dy)’. *Physical Review B*, **71** (2005).
- [Kim06] Kimura H., Kamada Y., Noda Y., Kaneko K., Metokii N. et Kohn K. ‘Ferroelectricity induced by incommensurate-commensurate magnetic phase transition in multiferroic  $\text{HoMn}_2\text{O}_5$ ’. *Journal of the Physical Society of Japan*, **75** (2006).
- [Koz08] Kozlenko D., Mirebeau I., Park J.G., Goncharenko I.N., Lee S., Park J. et Savenko B.N. ‘High-pressure-induced spin-liquid phase of multiferroic  $\text{YMnO}_3$ ’. *Physical Review B*, **78** :054401 (2008).
- [Kra36] Kramers H. *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, **33** :959 (1936).
- [Kri89] Krichevstov B.B., Pavlov V.V. et Pisarev R.V. ‘Giant Linear Magnetoelectric Effect In Garnet Ferrite Films’. *Jetp Letters*, **49(8)** :535 (1989).
- [Lee05] Lee S., Pirogov A., Han J.H., Park J.G., Hoshikawa A. et Kamiyama T. ‘Direct observation of a coupling between spin, lattice and electric dipole moment in multiferroic  $\text{YMnO}_3$ ’. *Physical Review B*, **71(18)** (2005).
- [Lee07] Lee J.H., Murugavel P., Lee D., Noh T.W., Jo Y., Jung M.H., Jang K.H. et Park J.G. ‘Multiferroic properties of epitaxially stabilized hexagonal  $\text{DyMnO}_3$  thin films’. *Applied Physics Letters*, **90(1)** (2007).
- [Lee08] Lee S., Pirogov A., Kang M.S., Jang K.H., Yonemura M., Kamiyama T., Cheong S.W., Gozzo F., Shin N., Kimura H., Noda Y. et Park J.G. ‘Giant magneto-elastic coupling in multiferroic hexagonal manganites’. *Nature*, **451(7180)** :805 (2008).
- [Lis68] Lissalde F. et Bertaut E.F. ‘Determination of Hysteresis Cycles by X-Ray Intensity Measurements and Direct Observation of Ferroelectric Domains in  $\text{MnTO}_3$  Where T is Y Ho Er Tm Yb and Lu’. *Bulletin De La Societe Francaise Mineralogie Et De Cristallographie*, **91(6)** :672 (1968).

- [Lor04] Lorenz B., Wang Y.Q., Sun Y.Y. et Chu C.W. ‘Large magnetodielectric effects in orthorhombic  $\text{HoMnO}_3$  and  $\text{YMnO}_3$ ’. *Physical Review B*, **70** (2004).
- [Lor05] Lorenz B., Yen F., Gospodinov M.M. et Chu C.W. ‘Field-induced phases in  $\text{HoMnO}_3$  at low temperatures’. *Physical Review B*, **71**(1) (2005).
- [Lor07] Lorenz B., Wang Y.Q. et Chu C.W. ‘Ferroelectricity in perovskite  $\text{HoMnO}_3$  and  $\text{YMnO}_3$ ’. *Physical Review B*, **76**(10) (2007).
- [Lot04] Lottermoser T., Lonkai T., Amann U., Hohlwein D., Ihringer J. et Fiebig M. ‘Magnetic phase control by an electric field’. *Nature*, **430**(6999) :541 (2004).
- [Lov86a] Lovesey. ‘Theory of Neutron Scattering From Condensed Matter’. *Oxford Science Publications*, **1** (1986).
- [Lov86b] Lovesey. ‘Theory of Neutron Scattering From Condensed Matter’. *Oxford Science Publications*, **2** (1986).
- [Mit58] Mitsui T. ‘Theory Of The Ferroelectric Effect In Rochelle Salt’. *Physical Review*, **111**(5) :1259 (1958).
- [Mor60] Moriya T. ‘Anisotropic Superexchange Interaction And Weak Ferromagnetism’. *Physical Review*, **120**(1) :91 (1960).
- [Muk04] Mukhin A., Ivanov V., Travkin V., Prokhorov A., Balbashov A., Hemberger J. et Loidl A. ‘Effect of rare-earth ions on magnetic properties and spin excitations in manganites’. *Journal Of Magnetism And Magnetic Materials*, **272** :96 (2004).
- [Mun00] Munoz A., Alonso J.A., Martinez-Lope M.J., Casais M.T., Martinez J.L. et Fernandez-Diaz M.T. ‘Magnetic structure of hexagonal  $\text{RMnO}_3$  (R = Y, Sc) : Thermal evolution from neutron powder diffraction data’. *Physical Review B*, **62**(14) :9498 (2000).
- [Mun01] Munoz A., Alonso J.A., Martinez-Lope M.J., Casais M.T., Martinez J.L. et Fernandez-Diaz M.T. ‘Evolution of the magnetic structure of hexagonal  $\text{HoMnO}_3$  from neutron powder diffraction data’. *Chemistry of Materials*, **13**(5) :1497 (2001).
- [Mun02] Munoz A., Alonso J.A., Casais M.T., Martinez-Lope M.J., Martinez J.L. et Fernandez-Diaz M.T. ‘The magnetic structure of  $\text{YMnO}_3$  perovskite revisited’. *Journal of Physics-Condensed Matter*, **14**(12) :3285 (2002).
- [Nan08a] Nandi S., Kreyssig A., Tan L., Kim J.W., Yan J.Q., Lang J.C., Haskel D., McQueeney R.J. et Goldman A.I. ‘Nature of Ho magnetism in multiferroic  $\text{HoMnO}_3$ ’. *Physical Review Letters*, **100**(21) (2008).
- [Nan08b] Nandi S., Kreyssig A., Yan J.Q., Vannette M.D., Lang J.C., Tan L., Kim J.W., Prozorov R., Lograsso T.A., McQueeney R.J. et Goldman A.I. ‘Magnetic structure of  $\text{Dy}^{3+}$  in hexagonal multiferroic  $\text{DyMnO}_3$ ’. *Physical Review B*, **78**(7) (2008).
- [Ode63] Odell T.H. ‘Field Invariants in a Magneto-Electric Medium’. *Philosophical Magazine*, **8**(87) :411 (1963).



- [Pai09] Pailhes S., Fabreges X., Regnault L.P., Pinsard-Godart L., Mirebeau I., Moussa F., Hennion M. et Petit S. ‘Hybrid Goldstone modes in multiferroic  $\text{YMnO}_3$  studied by polarized inelastic neutron scattering’. *Physical Review B*, **79(13)** (2009).
- [Pao96] Paolasini L. ‘Etudes par diffusion de neutrons des correlations et des excitations magnetiques dans les composes intermetalliques  $\text{UFe}_2$  et  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$ ’ (1996).
- [Par02] Park J., Kong U., Choi S.I., Park J.G., Lee C. et Jo W. ‘Magnetic structure studies of  $\text{ErMnO}_3$ ’. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, **74** :S802 (2002).
- [Par03] Park J., Park J.G., Jeon G.S., Choi H.Y., Lee C., Jo W., Bewley R., McEwen K.A. et Perring T.G. ‘Magnetic ordering and spin-liquid state of  $\text{YMnO}_3$ ’. *Physical Review B*, **68(10)** (2003).
- [Pet07] Petit S., Moussa F., Hennion M., Pailhes S., Pinsard-Gaudart L. et Ivanov A. ‘Spin phonon coupling in hexagonal multiferroic  $\text{YMnO}_3$ ’. *Physical Review Letters*, **99(26)** (2007).
- [Pim06] Pimenov A., Mukhin A.A., Ivanov V.Y., Travkin V.D., Balbashov A.M. et Loidl A. ‘Possible evidence for electromagnons in multiferroic manganites’. *Nature Physics*, **2(2)** :97 (2006).
- [Pim08] Pimenov A., Shuvaev A.M., Mukhin A.A. et Loidl A. ‘Electromagnons in multiferroic manganites’. *Journal of Physics-Condensed Matter*, **20(43)** (2008).
- [R88] Röntgen W. ‘Über die durch Bewegung eines im homogenen elektrischen Felde befindlichen Dielectricums hervorgerufene electrodynamische Kraft’. *Ann. Phys.*, **35** :264 (1888).
- [Rab07] Rabe K.M. ‘Solid-state physics : Response with a twist’. *Nature*, **449** :674 (2007).
- [Rad61] Rado G.T. et Folen V.J. ‘Observation Of Magnetically Induced Magnetolectric Effect And Evidence For Antiferromagnetic Domains’. *Physical Review Letters*, **7(8)** :310 (1961).
- [Rad64] Rado G.T. ‘Observation + Possible Mechanisms Of Magnetolectric Effects In Ferromagnet’. *Physical Review Letters*, **13(10)** :335 (1964).
- [Rad84] Rado G.T., Ferrari J.M. et Maisch W.G. ‘Magnetolectric Susceptibility And Magnetic Symmetry Of Magnetolectrically Annealed  $\text{TbPO}_4$ ’. *Physical Review B*, **29(7)** :4041 (1984).
- [Ram94] Ramirez A.P. ‘Strongly Geometrically Frustrated Magnets’. *Annual Review of Materials Science*, **24** :453 (1994).
- [RC93] Rodriguez-Carvajal J. ‘Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction’. *Physica B*, **192** :55 (1993).
- [Reg05] Regnault L.P. ‘Polarimétrie neutronique longitudinale et spherique en diffusion inelastique’. *Journéeq de la Neutronique 13*, **7** :147 (2005).

- [Res10] Ressouche E., Loire M., Simonet V., Ballou R., Stunault A. et Wildes A.R.D. 'Magnetoelectric MnPS<sub>3</sub> as a candidate for ferrotoroidicity'. *Physical Review B*, **82** :100408 (2010).
- [Sal08] Salama H.A., Stewart G.A., Ryan D.H., Elouneq-Jamroz M. et Edge A.V.J. 'A Mossbauer spectroscopy investigation of h-YbMnO<sub>3</sub>'. *Journal of Physics-Condensed Matter*, **20(25)** (2008).
- [Sam77] Samara G.A. et Scott J.F. 'Dielectric Anomalies In BaMnF<sub>4</sub> At Low-Temperatures'. *Solid State Communications*, **21(2)** :167 (1977).
- [San66] Santoro R.P., Segal D.J. et Newnham R.E. 'Magnetic Properties Of LiCoPO<sub>4</sub> And LiNiPO<sub>4</sub>'. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **27(6-7)** :1192 (1966).
- [Sat03] Sato T.J., Lee S.H., Katsufuji T., Masaki M., Park S., Copley J.R.D. et Takagi H. 'Unconventional spin fluctuations in the hexagonal antiferromagnet YMnO<sub>3</sub>'. *Physical Review B*, **68(1)** (2003).
- [Sch70] Schmid H. 'Trigonal Boracites - A New Type Of Ferroelectric And Ferromagnetoelectric That Allows No 180 Degrees Electric Polarization Reversal'. *Physica Status Solidi*, **37(1)** :209 (1970).
- [Sch74] Schmid H. 'On a magnetoelectric classification of materials'. *International Journal of Magnetism|International Journal of Magnetism*, **4(4)** :337 (1974).
- [Sch78] Schmid H. et Tippmann H. 'Spontaneous Birefringence In Boracites - Measurements And Applications'. *Ferroelectrics*, **20(1-2)** :21 (1978).
- [Sch94] Schmid H. 'Multi-ferroic magnetoelectrics'. *Ferroelectrics|Ferroelectrics*, **162(1-4)** :317 (1994).
- [Sco77] Scott J.F. 'Mechanisms Of Dielectric Anomalies In BaMnF<sub>4</sub>'. *Physical Review B*, **16(5)** :2329 (1977).
- [Sco08] Scott J.F. 'Ferroelectrics go bananas'. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **20** (2008).
- [Sel88] Selke W. 'The ANNNI Model'. *Physics Report*, **170** :213 (1988).
- [Sen07] Senff D., Link P., Hradil K., Hiess A., Regnault L.P., Sidis Y., Aliouane N., Argyriou D.N. et Braden M. 'Magnetic excitations in multiferroic TbMnO<sub>3</sub> : Evidence for a hybridized soft mode'. *Physical Review Letters*, **98** (2007).
- [Ser06a] Sergienko I.A. et Dagotto E. 'Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites'. *Physical Review B*, **73** (2006).
- [Ser06b] Serrao C.R., Krupanidhi S.B., Bhattacharjee J., Waghmare U.V., Kundu A.K. et Rao C.N.R. 'InMnO<sub>3</sub> : A biferroic'. *Journal of Applied Physics*, **100(7)** (2006).
- [Shu95] Shull C.G. 'Early development of neutron scattering'. *Reviews of Modern Physics*, **67(4)** :753 (1995).
- [Ste52] Stevens K.W.H. 'Matrix Elements And Operator Equivalents Connected With The Magnetic Properties Of Rare Earth Ions'. *Proceedings of the Physical Society of London Section A*, **65(387)** :209 (1952).

- [Sug02] Sugie H., Iwata N. et Kohn K. ‘Magnetic ordering of rare earth ions and magnetic-electric interaction of hexagonal  $\text{RMnO}_3$  (R=Ho, Er, Yb or Lu)’. *Journal of the Physical Society of Japan*, **71(6)** :1558 (2002).
- [Sus07] Sushkov A.B., Aguilar R.V., Cheong S.W. et Drew H.D. ‘Electromagnons in multiferroic  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  and  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$ ’. *Physical Review Letters*, **98(2)** (2007).
- [Tol09] Tolédano P. ‘Extensions and recent applications of the Landau theory of phase transitions’. Dans *Ecole des symétries, presque'ile de Ghien*s (2009).
- [VA01a] Van Aken B.B., Meetsma A. et Palstra T.T.M. ‘Hexagonal  $\text{ErMnO}_3$ ’. *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online*, **57** :I38 (2001).
- [VA01b] Van Aken B.B., Meetsma A. et Palstra T.T.M. ‘Hexagonal  $\text{LuMnO}_3$  revisited’. *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online*, **57** :I101 (2001).
- [VA01c] Van Aken B.B., Meetsma A. et Palstra T.T.M. ‘Hexagonal  $\text{YbMnO}_3$  revisited’. *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online*, **57** :i87 (2001).
- [VA01d] Van Aken B.B., Meetsma A. et Palstra T.T.M. ‘Hexagonal  $\text{YMnO}_3$ ’. *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications*, **57** :230 (2001).
- [VA04] Van Aken B.B., Palstra T.T.M., Filippetti A. et Spaldin N.A. ‘The origin of ferroelectricity in magnetoelectric  $\text{YMnO}_3$ ’. *Nature Materials*, **3(3)** :164 (2004).
- [VA07] Van Aken B.B., Rivera J.P., Schmid H. et Fiebig M. ‘Observation of ferrotoroidic domains’. *Nature*, **449** :702 (2007).
- [Vaj05] Vajk O.P., Kenzelmann M., Lynn J.W., Kim S.B. et Cheong S.W. ‘Magnetic order and spin dynamics in ferroelectric  $\text{HoMnO}_3$ ’. *Physical Review Letters*, **94(8)** (2005).
- [Ver08] Vermette J., Jandl S. et Gospodinov M.M. ‘Raman study of spin-phonon coupling in  $\text{ErMnO}_3$ ’. *Journal of Physics-Condensed Matter*, **20(42)** (2008).
- [Wan03] Wang J., Neaton J.B., Zheng H., Nagarajan V., Ogale S.B., Liu B., Viehland D., Vaithyanathan V., Schlom D.G., Waghmare U.V., Spaldin N.A., Rabe K.M., Wuttig M. et Ramesh R. ‘Epitaxial  $\text{BiFeO}_3$  multiferroic thin film heterostructures’. *Science*, **299(5613)** :1719 (2003).
- [War41] Warren B.E. ‘X-Ray Diffraction in Random Layer Lattices’. *Physical Review*, **59** :693 (1941).
- [Wik] Wikipedia. ‘Magnétorésistance Géante’.
- [Wil05] Wilson H.A. ‘On the Electric Effect of Rotating a Dielectric in a Magnetic Field’. *Phil. Trans. R. Soc.*, **204** :129 (1905).
- [Wu00] Wu S.Y., Kuo C.M., Wang H.Y., Li W.H., Lee K.C., Lynn J.W. et Liu R.S. ‘Magnetic structure and spin reorientation of the Mn ions in  $\text{NdMnO}_3$ ’. *Journal of Applied Physics*, **87(9)** :5822 (2000).

- [Yam97] Yamada Y., Nohdo S. et Ikeda N. 'Incommensurate charge ordering in charge-frustrated LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> system'. *Journal of the Physical Society of Japan*, **66(12)** :3733 (1997).
- [Yel74] Yelon W., Scherm R. et Vettier C. 'Acoustic Phonon Spectra of FeCl<sub>2</sub>'. *Solid State Communications*, **15** :391 (1974).
- [Yen07] Yen F., dela Cruz C., Lorenz B., Galstyan E., Sun Y.Y., Gospodinov M. et Chu C.W. 'Magnetic phase diagrams of multiferroic hexagonal RMnO<sub>3</sub> (R = Er, Yb, Tm, and Ho)'. *Journal of Materials Research*, **22** :2163 (2007).

**Magnetic order in YbMnO<sub>3</sub> studied by neutron diffraction and Mössbauer spectroscopy**X. Fabrèges,<sup>1</sup> I. Mirebeau,<sup>1</sup> P. Bonville,<sup>2</sup> S. Petit,<sup>1</sup> G. Lebras-Jasmin,<sup>2</sup> A. Forget,<sup>2</sup> G. André,<sup>1</sup> and S. Pailhès<sup>1</sup><sup>1</sup>Laboratoire Léon Brillouin, CE-Saclay, CEA-CNRS, 91191 Gif-Sur-Yvette, France<sup>2</sup>DSM/Service de Physique de l'Etat Condensé, CE-Saclay, CEA-CNRS, 91191 Gif-Sur-Yvette, France

(Received 22 July 2008; revised manuscript received 30 September 2008; published 16 December 2008)

The magnetic ordering of the hexagonal multiferroic compound YbMnO<sub>3</sub> has been studied between 100 and 1.5 K by combining neutron powder diffraction, <sup>170</sup>Yb Mössbauer spectroscopy, and magnetization measurements. The Yb moments of the two crystallographic sites order at two different temperatures: the 4*b* site together with the Mn moments (at  $T_N \approx 85$  K) and the 2*a* site well below (at 3.5 K). The temperature dependences of the Mn and Yb moments are explained within a molecular-field model, showing that the 4*b* and 2*a* sites order via Yb-Mn and Yb-Yb interactions, respectively. A simple picture taking into account the local Mn environment of the rare-earth *R* (4*b*) ion is proposed to couple *R* and Mn orders in hexagonal RMnO<sub>3</sub> manganites. The nature and symmetry of the *R*-Mn interactions yielding the *R* order are discussed.

DOI: 10.1103/PhysRevB.78.214422

PACS number(s): 75.25.+z, 76.80.+y, 75.80.+q, 75.30.Kz

**I. INTRODUCTION**

RMnO<sub>3</sub> manganites, where the  $R^{3+}$  ions are either Y or a rare earth, belong to the multiferroic family, showing a coupling between magnetic and electric order parameters. This magnetoelectric (ME) coupling opens the possibility of tuning the magnetization by an electric field or vice versa, with potential application for building new kinds of electronic devices.<sup>1,2</sup> Numerous experiments in the RMnO<sub>3</sub> series probe the key role of their noncollinear magnetic structures, induced by frustrated magnetic interactions, in driving such ME coupling.<sup>3</sup> The ME coupling is also connected with a spin-lattice coupling recently observed in both structural<sup>4</sup> and dynamical<sup>5-7</sup> properties. Understanding the microscopic characteristics of the magnetic order and the origin of the magnetic interactions is a key issue for tuning their properties.

The RMnO<sub>3</sub> compounds are divided in two classes according to the ionic radius of the rare earth. Orthorhombic structures are stabilized for large ionic radius of the  $R^{3+}$  ion ( $R=La$  to  $Dy$ ), whereas hexagonal structures are stable at small ionic radius ( $R=Y$  and  $Ho$  to  $Lu$ ). In orthorhombic compounds where magnetic frustration arises from competing exchange interactions, ferroelectric and magnetic orders appear at the same temperature ( $\sim 60$  K), which suggests a strong ME coupling.<sup>8</sup> In hexagonal compounds, magnetic frustration arises from the lattice geometry since the triangular Mn lattice is frustrated for antiferromagnetic (AF) first-neighbor interactions. Here, the ferroelectric order occurs around 900 K, well above the magnetic ordering temperature ( $\sim 80$  K). The ME coupling is evidenced for instance by anomalies in the dielectric constant<sup>9</sup> or specific heat<sup>10</sup> at the magnetic transitions.

In spite of numerous experiments, the complex magnetic structures of the RMnO<sub>3</sub> are still not fully understood. This is especially true for the hexagonal compounds, where homometric configurations of the Mn moments in the triangular Mn lattice are extremely difficult to distinguish, and where the *R* magnetic order is intricate, owing to the presence of two different crystallographic rare-earth sites.<sup>11</sup>

Here we present a detailed study of the magnetic order in YbMnO<sub>3</sub> using neutron diffraction, Mössbauer spectroscopy

on the isotope <sup>170</sup>Yb, and magnetization measurements. The magnetic structure of this compound has not been studied up to now, although precise predictions could be made from optical spectroscopy data.<sup>12</sup> By combining microscopic and macroscopic probes in a large temperature range ( $1.5 < T < 100$  K), we provide a complete determination of the magnetic structure.

The *T* dependence of the Mn and Yb moments derived from our experiments can be explained quantitatively within the molecular-field model. This allows us to clarify the respective roles of Mn-Mn, *R*-Mn, and *R*-*R* interactions in this compound. Using these results, we discuss the symmetry and the possible origins of the magnetic *R*-Mn interactions, and we propose a simple picture, which may hold for the whole hexagonal family.

**II. EXPERIMENTAL DETAILS**

A polycrystalline sample of YbMnO<sub>3</sub> was prepared as described in Ref. 13 and characterized using x-ray diffraction at room temperature, showing that the sample is single phased. Magnetic measurements were performed with a superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer between 1.5 and 300 K.

Mössbauer spectroscopy on <sup>170</sup>Yb realizes  $\gamma$ -ray resonant absorption between the ground nuclear state, with spin  $I_g = 0$ , and the first-excited state, with spin  $I_e = 2$ , at an energy of 84.3 keV. We used a neutron-activated Tm<sup>\*</sup>B<sub>12</sub>  $\gamma$ -ray source mounted on a triangular velocity electromagnetic drive. <sup>170</sup>Yb Mössbauer absorption spectra were recorded in the temperature range of 1.35–50 K.

The crystal structure was determined by measuring a neutron powder-diffraction (NPD) pattern at 300 K on the high-resolution powder diffractometer 3T2 of the Laboratoire Léon Brillouin (LLB) at Orphée reactor, with an incident neutron wavelength  $\lambda = 1.2253$  Å. The magnetic structure was studied by collecting NPD patterns at several temperatures, between 100 K (above the magnetic transition) and 1.5 K, on the neutron diffractometer G4-1 of the LLB, with an incident neutron wavelength of 2.4226 Å. Both crystal and magnetic structures were refined using the FULLPROF suite.<sup>14</sup>

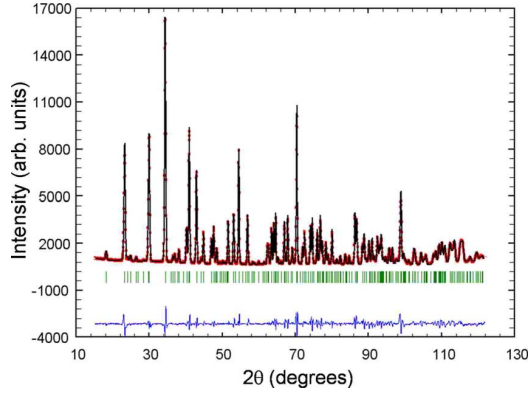


FIG. 1. (Color online) Observed and FULLPROF calculated NPD pattern at room temperature. The Bragg reflections (ticks) and the difference between the observed and calculated patterns are plotted at the bottom.

### III. CRYSTAL STRUCTURE

The refined NPD pattern at 300 K is shown in Fig. 1. All Bragg reflections of the pattern can be indexed within the hexagonal space group  $P6_3cm$ . The lattice constants at 300 K are  $a=6.0629(1)$  Å and  $c=11.3529(1)$  Å.

The refined atomic positions are reported in Table I. They are in good agreement with previous determinations from x-ray diffraction.<sup>15,16</sup> As already stated in Ref. 17, the lattice unit cell consists of 6 f.u. Each Mn atom is surrounded by oxygen ions forming a  $MnO_5$  bipyramidal structure, with three O (two  $O_4$  and one  $O_3$ ) ions close to the Mn plane and two O ( $O_1$  and  $O_2$ ) ions at the apexes. Corner sharing  $MnO_5$  bipyramids form layers separated along the  $c$  axis by Yb layers. In the space group  $P6_3cm$ , Yb occupies the two crystallographically inequivalent sites  $2a$  and  $4b$ , with trigonal local symmetry around the hexagonal  $c$  axis. The Yb( $4b$ ) site consists of four equivalent atomic positions inside the hexagonal unit cell and the Yb( $2a$ ) site of two equivalent atomic positions along the  $c$ -axis edges of the cell.

### IV. MAGNETIC SUSCEPTIBILITY AND $^{170}\text{Yb}$ MÖSSBAUER DATA

The thermal variation in the magnetic susceptibility  $\chi(T)$ , measured in a field of 20 G, is shown in Fig. 2. The inverse

TABLE I. Atom positions and discrepancy factors at room temperature.

Atoms	$x$	$y$	$z$
Yb( $2a$ )	0	0	0.274(2)
Yb( $4b$ )	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.232(2)
Mn( $6c$ )	0.345(4)	0	0
$O_1$ ( $6c$ )	0.307(2)	0	0.165(3)
$O_2$ ( $6c$ )	0.640(1)	0	0.336(3)
$O_3$ ( $4b$ )	0	0	0.475(2)
$O_4$ ( $2a$ )	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.020(2)
	Bragg $R$ factor	4.32%	
Discrepancy factors	$RF$ factor	3.21%	

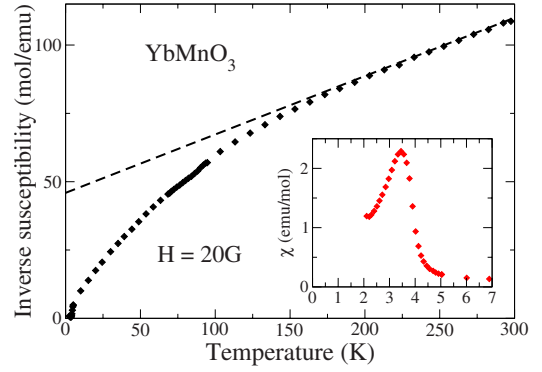


FIG. 2. (Color online) Inverse magnetic susceptibility in  $\text{YbMnO}_3$ . The dashed line is a Curie-Weiss law with  $\mu_{\text{eff}}=6.1\mu_B$  and  $\theta_p=-220$  K. Inset: low-temperature susceptibility.

susceptibility follows a Curie-Weiss law in the temperature range of 200–300 K, with an effective moment  $\mu_{\text{eff}}=6.1(1)\mu_B$  and a paramagnetic Curie temperature  $\theta_p \approx -220(5)$  K (antiferromagnetic). As will be shown in Sec. V, the Néel temperature in  $\text{YbMnO}_3$  is  $T_N \approx 85$  K. The large negative  $\theta_p$  value, such that  $|\theta_p|/T_N \approx 2.5$ , could be linked to the frustration of the Mn moments on their triangular lattice. Assuming for  $\text{Yb}^{3+}$  the free ion value  $\mu_{\text{eff}}=4.54\mu_B$ , we obtain an effective moment of  $4.1(1)\mu_B$  for the  $\text{Mn}^{3+}$  ion ( $S=2$ ), which is lower than the value of  $4.9\mu_B$  expected for  $g=2$ . This deviation could be due to our limited experimental temperature range where the Curie-Weiss law holds; indeed, susceptibility measurements performed in a single crystal up to 350 K (Ref. 18) obtain the correct effective moment with the free ion values for both ions. No anomaly in  $\chi(T)$  is found at the magnetic transition, in contrast to magnetic measurements in single crystals,<sup>10,18</sup> where  $\chi_c(T)$  exhibits a small peak at  $T_N$ . At low temperature, a ferromagnetic-like increase in  $\chi(T)$  occurs at 3.5 K (inset of Fig. 2). This behavior is consistent with the hysteresis and the step increase in the high field magnetization reported in single crystals measurements below 3 K.<sup>19</sup> We interpret it by the onset of magnetic ordering among the Yb( $2a$ ) ions, as confirmed by the Mössbauer data to be described next.

The  $^{170}\text{Yb}$  Mössbauer spectra at selected temperatures are shown in Fig. 3. Between 1.35 and 25 K, they show two subspectra with relative weights close to the ratio 1:2, which we attribute, respectively, to Yb( $2a$ ) and Yb( $4b$ ) sites. Above 25 K, the spectra are no longer resolved and consist of a single line. In Fig. 3, the Yb( $2a$ ) subspectrum corresponds to the red line and the Yb( $4b$ ) to the blue line. At 1.35 K, both subspectra are five-line magnetic hyperfine patterns, with a small quadrupolar hyperfine interaction. The weakness of the latter precludes any reliable information about the orientation of the hyperfine field with respect to the  $c$  axis to be obtained. The hyperfine fields are, respectively, 117(3) and 180(3) T for site Yb( $2a$ ) and Yb( $4b$ ). Using the proportionality constant  $C=102$  T/ $\mu_B$  linking the hyperfine field and the  $\text{Yb}^{3+}$  magnetic moment,<sup>20</sup> the saturated moment is  $1.15(3)\mu_B$  for Yb( $2a$ ) and  $1.76(3)\mu_B$  for Yb( $4b$ ).

As temperature increases, the Yb( $2a$ ) hyperfine field, and thus the moment, slowly decreases down to 3 K, reaching

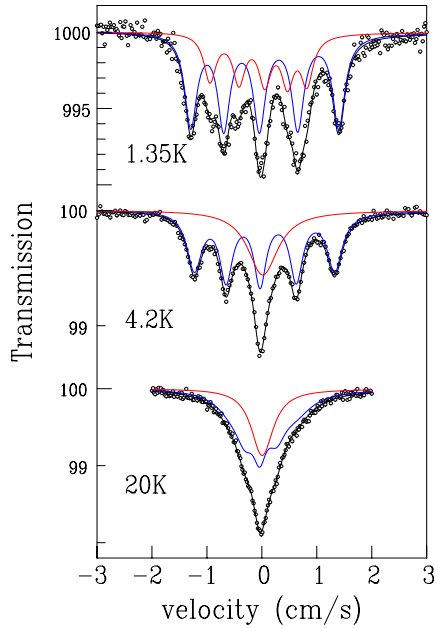


FIG. 3. (Color online)  $^{170}\text{Yb}$  Mössbauer spectra in  $\text{YbMnO}_3$  at selected temperatures. The subspectrum corresponding to the minority  $\text{Yb}(2a)$  site (relative occupancy 1/3) is drawn in red and that corresponding to the  $\text{Yb}(4b)$  site in blue.

$1.00(3)\mu_B$  at 3 K. A spectral change occurs between 3 and 3.5 K on the  $\text{Yb}(2a)$  subspectrum. The hyperfine field pattern transforms into a single unresolved broad line at 3.5 K (see the red subspectrum at 4.2 K in Fig. 3). Therefore, the hyperfine field vanishes on this site above 3.5 K, and the  $\text{Yb}(2a)$  ion becomes paramagnetic. The Mössbauer line shape then reflects the ionic fluctuations within the ground Kramers doublet and its interpretation is postponed until the end of this section. The ordering of the  $\text{Yb}(2a)$  moments below 3.5 K is also observed on the magnetic susceptibility, which shows a large ferromagneticlike anomaly at the transition (see inset of Fig. 2). The  $\text{Yb}(4b)$  subspectrum shows no qualitative change from 1.35 to 25 K. The hyperfine field decreases, reaching  $59(5)$  T [i.e., a moment of  $0.58(5)\mu_B$ ] at 25 K. At higher temperature, it is not possible to distinguish the  $\text{Yb}(2a)$  and  $\text{Yb}(4b)$  subspectra. The thermal variation in the  $\text{Yb}(4b)$  moment is presented in Sec. VI in comparison with the moment values derived from neutron diffraction. Our 4.2 K spectrum is in agreement with that of a recent  $^{57}\text{Fe}$  and  $^{170}\text{Yb}$  Mössbauer study.<sup>21</sup>

The behaviors of the Yb ions at the two sites are thus rather different. Above 3.5 K, there is a vanishing molecular field at the  $2a$  site, which means that the exchange field from the Mn ions is zero. This is not the case for the Yb ions at the  $4a$  sites, which are polarized by Mn exchange up to at least 20 K. The neutron study described below shows that this exchange field is present up to 40 K, and probably up to  $T_N$ . This behavior is similar to that in  $\text{HoMnO}_3$ .

The paramagnetic relaxation of the  $\text{Yb}(2a)$  ion can be interpreted using the Mössbauer relaxational line shape developed in Ref. 22. Since the  $\text{Yb}(2a)$  subspectrum consists of a single line, the “extreme narrowing” regime holds for the

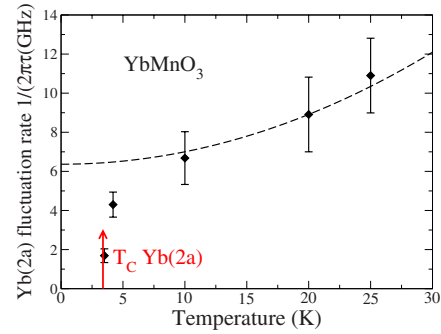


FIG. 4. (Color online) Thermal variation in the  $\text{Yb}^{3+}(2a)$  relaxation rate extracted from the  $^{170}\text{Yb}$  Mössbauer spectra in  $\text{YbMnO}_3$ . The dashed line is a guide for the eyes and the red arrow marks the (probably) ferromagnetic transition of the  $\text{Yb}(2a)$  sites.

fluctuation rate of  $1/2\pi\tau$ , i.e.,  $h/\tau \gg A$ , where  $A$  is the hyperfine constant associated with the  $\text{Yb}^{3+}$  ground Kramers doublet and the excited nuclear state of the  $^{170}\text{Yb}$  isotope. It is related to the above-mentioned proportionality constant  $C$  by<sup>23</sup>  $A = Cg\mu_B g_n \mu_n$ , where  $g$  and  $g_n$  are, respectively, the electronic and nuclear gyromagnetic ratios (or  $g$  factors) and  $\mu_n$  is the nuclear Bohr magneton. Using the  $\text{Yb}(2a)$  saturated moment value of  $1.15\mu_B$ , yielding  $g=2.3$ , one gets  $A=580$  MHz. Since the width of the  $\text{Yb}(2a)$  line narrows as temperature increases, the spin-relaxation rate increases according to the expression for the dynamical broadening<sup>22</sup>  $\Delta\Gamma_R = 3A^2\tau$ . The fitted values of the relaxation rate of  $1/2\pi\tau$  are represented in Fig. 4. It slows down abruptly when approaching the transition near 3.5 K from above (“critical slowing down”); the  $T=0$  “extrapolated” value of  $\approx 6$  GHz is due to exchange-driven spin-spin relaxation and the increase above 10 K can be caused by phonon-driven relaxation.

## V. MAGNETIC STRUCTURE

The thermal evolution of the NPD patterns is shown in Fig. 5. The temperature dependences of the integrated intensities of typical Bragg peaks (100), (101), and (102) are shown in Fig. 6. Strong changes occur around  $T_N=86$  K, which corresponds to the magnetic transition. Below this temperature, an intensity of magnetic origin grows at the (100) and (101) Bragg positions, where the nuclear reflections are forbidden by the  $P6_3cm$  symmetry, and the intensity of the (102) peak strongly increases due to an additional magnetic contribution. All peaks can be indexed within the hexagonal space group  $P6_3cm$  and a propagation vector  $\vec{k}=0$ ; this points to an AF structure having the same unit cell as the chemical one since a ferromagnetic (F) ordering can be excluded from the absence of anomaly in the susceptibility at the transition.

The temperature dependences of the (100) and (101) Bragg peaks strongly differ from each other. The (100) peak remains rather weak down to about 20 K then suddenly increases below. In contrast, the (101) peak increases abruptly below 86 K. These variations suggest that the (100) and



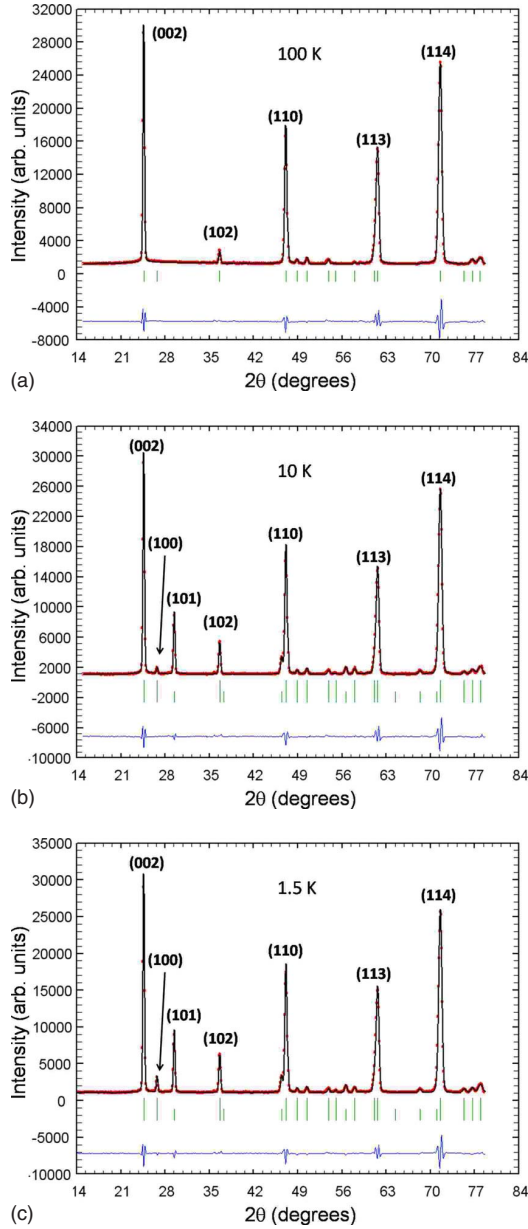


FIG. 5. (Color online) Observed and FULLPROF calculated NPD patterns between 1.5 and 100 K. The Bragg reflections (ticks) and the difference between the observed and calculated patterns are plotted at the bottom.

(101) peak intensities are controlled by Yb and Mn ordering, respectively, with the (102) Bragg peak involving contributions of both orderings. Moreover, one observes a strong (101) peak in YbMnO<sub>3</sub>, with thermal evolution akin to that of the (100) peak in YMnO<sub>3</sub>.<sup>17</sup> Recalling that, in YMnO<sub>3</sub>, the Mn order does not induce a strong (101) magnetic peak, it means that Mn order is affected by Y/Yb substitution. Finally, the temperature dependence of all magnetic peaks is monotonic, in contrast to HoMnO<sub>3</sub> where Mn magnetic moments reorient at low temperature.

### A. Mn order

To analyze the magnetic structure we searched for all irreducible representations (IRs) compatible with the crystal symmetry using the theory of group representation analysis<sup>24</sup> and the program BASIREPS.<sup>25</sup> Description of this analysis for hexagonal RMnO<sub>3</sub> compounds was already given in Ref. 17. The atomic positions in the unit cell were kept fixed and equal to those determined above. In the space group  $P6_3cm$  with  $\vec{k}=\vec{0}$  propagation vector, one finds six IRs, corresponding to the six possible configurations of the Mn moments reported in Fig. 7. In these configurations, the Mn moments lie in the  $ab$  plane and their vectorial sum is zero. This results from the frustration of the Mn moments in their triangular lattice.

It is important to notice that the  $\Gamma_2$  and the  $\Gamma_4$  configurations are homometric (namely, cannot be distinguished by NPD) as well as  $\Gamma_1$  and  $\Gamma_3$ .<sup>26</sup> The best fit of the data was obtained assuming Mn ordering which corresponds to the irreducible representation  $\Gamma_2$  or  $\Gamma_4$ , in contrast to YMnO<sub>3</sub> where it corresponds to a  $\Gamma_1$  or  $\Gamma_3$  IR. The saturated Mn moment value is  $3.25\mu_B$ , which is lower than the value of  $4\mu_B$  expected for  $g=2$  and  $S=2$ .

### B. Yb order

The magnetic order of Yb moments is more intricate and difficult to determine unambiguously using neutron diffraction only since the two crystallographic  $2a$  and  $4b$  sites order independently. Space-group symmetry allows two types of magnetic orders: along the  $c$  axis or in the  $ab$  plane, and the coupling between the Yb ions can be antiferromagnetic or F, leading to six possibilities. The Mössbauer spectroscopy data show that the low-temperature Yb magnetic moments are small:  $1.76\mu_B$  for Yb( $4b$ ) and  $1.15\mu_B$  for Yb( $2a$ ), as compared to the saturated Mn moment value of  $3.25\mu_B$ . Then the magnetic ordering of the Yb sublattices only gives incremental contributions to the NPD spectra, and their magnetic structure was solved with the help of Mössbauer spectroscopy.

In the temperature range  $3.5 < T < 86$  K, we considered contributions only from ordered magnetic moments on the Yb( $4b$ ) sites. For  $T < 3.5$  K, we considered also ordered moments on the Yb( $2a$ ) sites. As to the  $4b$  sites, the best agreement with the NPD patterns is obtained for Yb moments oriented along the  $c$  axis. We find that the Yb moments of the  $4b$  sites are antiferromagnetically coupled within a given layer, and that the  $z$  and  $z+\frac{1}{2}$  layers are ferromagnetically coupled. At  $T=3.7$  K, this refinement yields a discrepancy factor  $R_{\text{Mag}}$  of about 3.1%, which is much better than the values around 20% given by alternative solutions. As shown in Fig. 8, the moment values on the Yb( $4b$ ) sites deduced from NPD patterns are in excellent agreement with those obtained from the Mössbauer spectra.

As to the  $2a$  sites, which order below 3.5 K with much smaller moments, we fixed the moments to the values deduced from the Mössbauer spectra. The orientation of the moments was refined using our NPD data. There are two possibilities for the Yb( $2a$ ) to orient: along the  $c$  axis or in the  $ab$  plane. Taking into account the ferromagneticlike in-



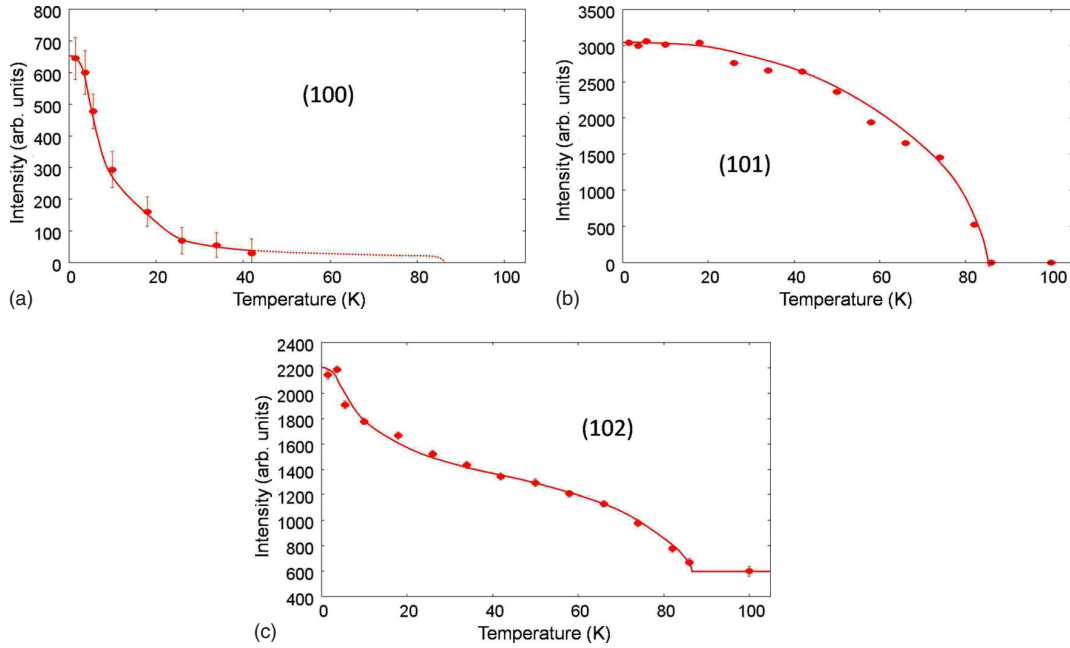


FIG. 6. (Color online) Integrated intensities of the (100), (101), and (102) reflections between 1.5 and 100 K (lines are guides for the eyes).

crease in the susceptibility at 3.5 K, we assume an F coupling between two adjacent  $\text{Yb}(2a)$  layers. We obtain a discrepancy factor of  $R=3.05\%$  for the  $2a$  moments in the  $ab$  plane, which is slightly better than for the moments along the  $c$  axis ( $R=3.44\%$ ). It suggests that the  $\text{Yb}(2a)$  moments lie in the  $ab$  plane. In applied field, the reorientation of the ferromagnetic  $\text{Yb}(2a)$  moments from the  $ab$  plane to the  $c$  axis could thus explain the steplike increase of the magnetization observed for  $H\parallel c$  in Ref. 19. This increase, of about  $1.5\mu_B/\text{f.u.}$  at 1.8 K, is in good agreement with the  $\text{Yb}(2a)$  moment value ( $1.13\mu_B$ ) found here.

Finally, the moment values at 1.5 K are  $m_{\text{Mn}}=3.23(5)\mu_B$ ,  $m_{\text{Yb}(4b)}=1.77(5)\mu_B$ , and  $m_{\text{Yb}(2a)}=1.13(5)\mu_B$ . The evolution

of the moments versus temperature is plotted in Fig. 8.

## VI. DISCUSSION

In  $\text{YbMnO}_3$ , the Mn magnetic order with  $\Gamma_2$  or  $\Gamma_4$  symmetry agrees with expectations from optical measurements.<sup>12</sup> Such a type of order is also expected from the general tendency observed in hexagonal  $\text{RMnO}_3$  compounds versus the rare-earth ionic radius.<sup>27</sup>  $\Gamma_{2,4}$  magnetic orders seem to be stabilized for low ionic radius (Er, Yb, and Lu) and  $\Gamma_{1,3}$  for higher ionic radius (Ho, Y, and Y-Er). This could be related to the amplitude of the distortion of the Mn lattice with respect to triangular symmetry.

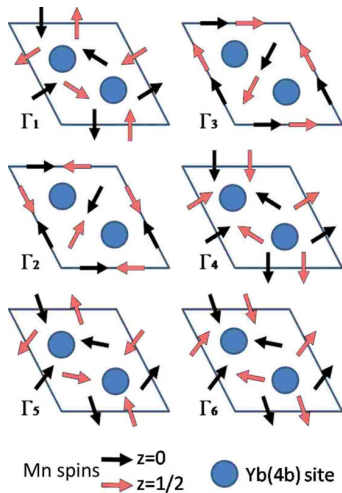


FIG. 7. (Color online) Symmetry allowed Mn spin orders in hexagonal  $\text{RMnO}_3$ . In  $\text{YbMnO}_3$ ,  $\Gamma_2$  or  $\Gamma_4$  IR yield the best fit to experiment.

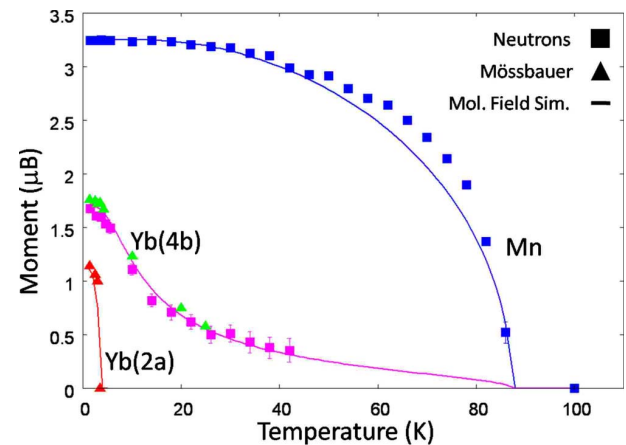


FIG. 8. (Color online) Observed Mn,  $\text{Yb}(4b)$ , and  $\text{Yb}(2a)$  moments from NPD and Mössbauer measurements (dots) versus temperature. The solid lines correspond to the molecular-field calculation.

As concerns the rare-earth moments, we found that the  $4b$  and  $2a$  sites order independently. This is also the case in  $\text{HoMnO}_3$ , where ordered Ho moments on  $4b$  sites are observed below 35–40 K, whereas Ho  $2a$  sites remain paramagnetic down to 5 K.<sup>28</sup> In  $\text{HoMnO}_3$ , a change in the Mn structure (from  $\Gamma_{2,4}$  above 38 K to  $\Gamma_{1,3}$  below) occurs together with the rare-earth ordering. This is not the case for  $\text{YbMnO}_3$ , possibly due to the lower value of the Yb moment.

In spite of a very large amount of experimental and theoretical works, the nature of the interactions which control the magnetic structure in  $\text{RMnO}_3$  compounds is still unclear.<sup>28,29</sup> To shed some light on this point, we first compare the measured temperature dependence of Mn and Yb moments with calculations from a molecular-field model. Then we briefly discuss the symmetry of interactions necessary to explain the observed magnetic orders. Finally, we propose possible origins for the magnetic interactions in  $\text{RMnO}_3$  that are compatible with both experiment and calculations.

### A. Molecular-field analysis

The thermal variations in the Mn and Yb magnetic moments derived from both neutron and Mössbauer data are shown in Fig. 8. The Yb( $4b$ ) moment values derived from both techniques are in remarkable agreement, and their thermal variation has an unusual shape, with an upward curvature in a large temperature range. We applied the molecular-field model in order to calculate these thermal variations. We first obtained the  $T$  dependence of the Mn moment by a self-consistent mean-field calculation using the Brillouin function  $B_2(x)$  for  $S=2$  and a molecular-field constant  $\lambda_0$  representing Mn-Mn exchange. The standard formula has to be slightly modified because the saturated Mn moment of  $m_{\text{sat}}=3.23(5)\mu_B$  is lower than  $gS\mu_B=4\mu_B$ . So we used the following expression:

$$m_{\text{Mn}}(T) = m_{\text{sat}} B_2 \left[ \frac{g\mu_B S \lambda_0 m_{\text{Mn}}(T)}{k_B T} \right], \quad (1)$$

which ensures that saturation occurs at  $m_{\text{sat}}=3.3\mu_B$ . We obtain a good fit of the experimental data (blue line in Fig. 8) with  $\lambda_0=19 \text{ T}/\mu_B$ . Then we fitted the  $T$  dependence of the Yb( $4b$ ) moment assuming that the ground crystal-field doublet alone is populated, i.e., describing the Yb ion by an effective spin  $S=1/2$ , with a  $g$  factor  $g_{\text{Yb}}$  in the direction of the net exchange field from the Mn ions. Since the saturated Yb( $4b$ ) moment is  $m_0=\frac{1}{2}g_{\text{Yb}}\mu_B=1.75\mu_B$ , then  $g_{\text{Yb}}=3.5$ . The Yb( $4b$ ) ion is submitted to a molecular field  $\lambda_1 m_{\text{Mn}}$  from Yb-Mn exchange since we neglect Yb-Yb exchange. Its moment is then calculated using the expression

$$m_{\text{Yb}}(T) = \frac{1}{2} g_{\text{Yb}} \mu_B \tanh \left[ \frac{g_{\text{Yb}} \mu_B \lambda_1 m_{\text{Mn}}(T)}{2k_B T} \right], \quad (2)$$

where  $m_{\text{Mn}}(T)$  is obtained from expression (1). We obtain a good fit to the data (magenta line in Fig. 8) with  $\lambda_1=2.1 \text{ T}/\mu_B$ . The unusual upward curvature comes from the tanh function with a small argument, with the constant  $\lambda_1$  being much smaller than  $\lambda_0$ . With this model, a small ordered Yb moment should persist up to  $T_N=86 \text{ K}$ , with a value

below  $0.3\mu_B$ , which is beyond the accuracy of neutron and Mössbauer probes. We conclude that the Yb ions on the  $4b$  sites orient in a nonvanishing net molecular field through Yb-Mn exchange. As to the Yb moment on the  $2a$  sites, their much lower ordering temperature (3.5 K) strongly suggests that they orient in their own molecular field through Yb-Yb interactions. From this analysis follows the hierarchy of exchange interactions in  $\text{YbMnO}_3$ , in decreasing order: Mn-Mn, Yb-Mn, and Yb-Yb. Similar conclusions could be valid for other  $R$  ions (Ho and Er) in hexagonal  $\text{RMnO}_3$ .

### B. Mn environment of a $R$ ion

Assuming that  $R(4b)$  moments order via  $R$ -Mn interactions, we consider the Mn environment around a  $R(4b)$  site, taking into account nearest-neighbor Mn ions only. In the following we will consider only the first four IRs ( $\Gamma_1$ – $\Gamma_4$ ) which describe the magnetism of the whole  $\text{RMnO}_3$  family (see Fig. 5). The moment on a  $R(4b)$  site is expected to orient along the  $c$  axis to obey the trigonal symmetry of its Mn environment. This agrees with our observations in  $\text{YbMnO}_3$  and with the magnetic order in  $\text{HoMnO}_3$ .<sup>30,31</sup>

In order to depict the local magnetic environment of each  $R(4b)$  site, we need to take into account the orientation and position of the Mn moments. For this purpose, we define the  $A$  factors as

$$A_i = \sum_j \vec{S}_j \cdot \vec{r}_{ij}, \quad (3)$$

where the sum runs over the three Mn first neighbors of the  $R(4b)$  site in a particular plane,  $\vec{S}_j$  is the magnetic moment of Mn at site  $j$ , and  $\vec{r}_{ij}$  is the vector joining Mn site  $j$  to  $R(4b)$  site  $i$ .

The  $A$  factors are either positive (+) or negative (−) for a given Mn plane depending on the magnetic configuration  $\Gamma_i$  of the Mn ions. This leads to four possible magnetic environments for the  $R(4b)$  ion,  $(++)$ ,  $(--)$ ,  $(+-)$ , and  $(-+)$ , defined by the signs of the  $(A_i^{\text{up}} A_i^{\text{down}})$  pairs associated with upper and lower Mn planes. One can easily see that there are either only one or two opposite  $A$  pairs allowed for each IR, whatever the IR retained for the Mn order. Considering that  $R$  moments in environments with identical (opposite)  $A$  pairs align parallel (antiparallel) along  $c$ , one can predict the  $R$  magnetic order on a  $4b$  site for a given Mn order. This is reported in Table II. This description provides a simple way to distinguish two homometric configurations, knowing the order on the  $4b$  sites. Experimentally, the intraplane Yb( $4b$ ) coupling is AF while the interplane coupling is F. Therefore, the Mn order must be of  $\Gamma_4$  type and  $\Gamma_2$  can be discarded. This description also agrees with recent experiments<sup>30,32</sup> in  $\text{HoMnO}_3$  and can be easily extended to the rest of the  $\text{RMnO}_3$  family.

### C. Origin of the molecular field

The exchange energy between a Yb ion and its Mn first neighbors is classically written as a sum over Mn sites  $\sum J \vec{S}_{\text{Mn}} \cdot \vec{S}_{\text{Yb}}$ , where  $J$  is the isotropic first-neighbor exchange interaction. Each Yb atom (either on a  $2a$  or  $4b$  site) is at the

TABLE II.  $R(4b)$  magnetic orders deduced for each configuration  $\Gamma_i$  of the Mn moments (i) by our analysis of the local magnetic environment using the sign of the  $A$  pairs and (ii) by the minimization of DM and dipolar energies. Both methods yield the same result.

IR	$A$ pair	$R(4b)$ coupling	
		Intraplane	Interplane
$\Gamma_1$	(+-) or (-+)	AF	AF
$\Gamma_2$	(--)	F	F
$\Gamma_3$	(-+) or (+-)	F	AF
$\Gamma_4$	(++) or (--)	AF	F

top of a pyramid with an equilateral triangular basis of Mn ions. Therefore, the exchange field induced at either Yb site cancels by symmetry for any of the  $\Gamma_{1-4}$  representations of the Mn magnetic order. Moreover, the classical exchange term cannot explain the perpendicular orientations of the  $R$  and Mn moments.

Experimentally, the exchange field is effectively zero at the Yb(2a) site (above 3.5 K), but it is not at the Yb(4b) site. So, in order to explain the  $R(4b)$  magnetic order, we have to introduce an interaction which is not isotropic, i.e., which depends on  $\vec{r}_{ij}$ , the radius vector linking a  $R(4b)$  to a Mn ion. This is the only way to obtain an out-of-plane effective field.

In the following we consider two interactions fulfilling this condition: the magnetic dipolar interaction and the Dzyaloshinskii-Moriya (DM) coupling between  $R(4b)$  and Mn spins. The magnetic dipolar interaction is defined as

$$\mathcal{H}_{\text{dip}} = - \sum_{i,j} \vec{\sigma}_i \vec{B}_{ij}, \quad (4)$$

where  $\vec{B}_{ij}$  is the dipolar field induced by Mn moment  $j$  at  $R(4b)$  site  $i$  and  $\vec{\sigma}_i$  is the spin of the  $R(4b)$  ion at site  $i$ .

The DM interaction between the Yb(4b) and the Mn moments is written as

$$\mathcal{H}_{\text{DM}} = \sum_{i,j} \vec{D}_{ij} \cdot (\vec{\sigma}_i \times \vec{S}_j). \quad (5)$$

According to the crystal symmetry and the rules defined by Moriya,<sup>33</sup>  $\vec{D}_{ij}$  is perpendicular to the mirror plane including both  $R$  and Mn sites, i.e., to the  $c$  axis, and defined as  $\vec{D}_{ij} = \eta \vec{c} \times \vec{r}_{ij}$ , where  $\eta$  is a spin-orbit coupling constant.

Although the dipolar and DM interactions are intrinsically different, they may be expressed in similar ways in terms of the  $A$  factors as follows:

$$\mathcal{H}_{\text{dip}} = \sum_i \sigma_i [(A_i r^z)^{\text{up}} + (A_i r^z)^{\text{down}}], \quad (6)$$

$$\mathcal{H}_{\text{DM}} = \eta \sum_i \sigma_i (A_i^{\text{up}} + A_i^{\text{down}}). \quad (7)$$

Minimizing the energy for these interactions should therefore lead to the same configurations as found in Sec. VI B. To confirm this, we have rewritten both interactions in terms of

a matrix  $J_{ij}$  (Ref. 29) such as  $\mathcal{H} = \sum_{i,j} \vec{\sigma}_i J_{ij} \vec{S}_j$ , where  $J_{ij}$  is expressed as

$$J_{ij}^{\text{DM}} = \begin{pmatrix} 0 & D_{ij}^z & -D_{ij}^y \\ -D_{ij}^z & 0 & D_{ij}^x \\ D_{ij}^y & -D_{ij}^x & 0 \end{pmatrix}, \quad (8)$$

$$J_{ij}^{\text{dip}} = \begin{pmatrix} r_{ij}^x r_{ij}^x & r_{ij}^x r_{ij}^y & r_{ij}^x r_{ij}^z \\ r_{ij}^y r_{ij}^x & r_{ij}^y r_{ij}^y & r_{ij}^y r_{ij}^z \\ r_{ij}^z r_{ij}^x & r_{ij}^z r_{ij}^y & r_{ij}^z r_{ij}^z \end{pmatrix} \frac{1}{r_{ij}^5}. \quad (9)$$

It is worth noting that the above matrices both have nondiagonal terms, which depend on the  $R$ -Mn pair considered. This is a necessary condition to ensure a nonzero interaction between Mn moments in  $ab$  plane and  $R(4b)$  moments along the  $c$  axis.

We determined the stable Yb(4b) configuration for each IR of the Mn order. We find that both dipolar and DM interactions give the same result, in agreement with our analysis of the magnetic environment made above (see Table II). Namely, they stabilize the  $\Gamma_4$  configuration of the Mn moments for the Yb(4b) order determined experimentally.

The analysis described here provides the conditions required for the magnetic interactions to yield the  $R$  and Mn magnetic orders observed experimentally. To go further, a quantitative calculation of the energy should be made. Our estimations made for the dipolar interaction show that it is too weak by 1 order of magnitude to fully account for the molecular-field constant  $\lambda_{\text{Mn-Yb}} (= \lambda_1) = 2.1 \text{ T} \mu_B^{-1}$  found in Sec. VI A (Fig. 8). As for the DM interaction, estimation would require an evaluation of the relevant spin-orbit coupling constant.

We hope that this analysis will stimulate further theoretical work on the  $R$ -Mn interactions at the origin of the molecular field. This will allow one to understand the microscopic origin of the rare-earth magnetic order in the hexagonal  $\text{RMnO}_3$  family.

## VII. CONCLUSION

We have studied the magnetic order in YbMnO<sub>3</sub> and found a consistent description by combining Mössbauer and neutron probes. The temperature dependences of the Yb and Mn magnetic moments are well fitted in a molecular-field approach, showing that Yb(4b) moments order due to the Mn molecular field, whereas the Yb(2a) moments order at much lower temperature through Yb-Yb interactions.

We could determine the Mn magnetic structure and distinguish between two homometric configurations by considerations about the magnetic environment of each  $R(4b)$  sites. In YbMnO<sub>3</sub>, we found a  $\Gamma_4$  configuration for Mn moments

associated with F stacking of AF Yb(4*b*) layers. This approach can be extended to the whole hexagonal RMnO<sub>3</sub> family. We propose possible mechanisms for the R-Mn interactions to be studied by further theories.

#### ACKNOWLEDGMENTS

We thank D. Colson for the sample preparation and F. Porcher and F. Bourée for the measurement on 3T2.

- 
- <sup>1</sup>M. Fiebig, J. Phys. D **38**, R123 (2005).  
<sup>2</sup>S. W. Cheong and M. Mostovoy, Nature Mater. **6**, 13 (2007).  
<sup>3</sup>J. Park, J. G. Park, Gun Sang Jeon, Han-Yong Choi, Changhee Lee, W. Jo, R. Bewley, K. A. McEwen, and T. G. Perring, Phys. Rev. B **68**, 104426 (2003).  
<sup>4</sup>S. Lee, A. Pirogov, M. Kang, K. H. Jang, M. Yonemura, T. Kamiyama, S.-W. Cheong, F. Gozzo, N. Shin, H. Kimura, Y. Noda, and J. G. Park, Nature (London) **451**, 805 (2008).  
<sup>5</sup>A. Pimenov, T. Rudolf, F. Mayr, A. Loidl, A. A. Mukhin, and A. M. Balbashov, Phys. Rev. B **74**, 100403(R) (2006).  
<sup>6</sup>H. Katsura, A. V. Balatsky, and N. Nagaosa, Phys. Rev. Lett. **98**, 027203 (2007).  
<sup>7</sup>S. Petit, F. Moussa, M. Hennion, S. Pailhès, L. Pinsard-Gaudart, and A. Ivanov, Phys. Rev. Lett. **99**, 266604 (2007).  
<sup>8</sup>T. Kimura, G. Lawes, T. Goto, Y. Tokura, and A. P. Ramirez, Phys. Rev. B **71**, 224425 (2005).  
<sup>9</sup>Z. J. Huang, Y. Cao, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue, and C. W. Chu, Phys. Rev. B **56**, 2623 (1997).  
<sup>10</sup>T. Katsufuji, S. Mori, M. Masaki, Y. Moritomo, N. Yamamoto, and H. Takagi, Phys. Rev. B **64**, 104419 (2001).  
<sup>11</sup>E. F. Bertaut, Phys. Lett. **5**, 27 (1963).  
<sup>12</sup>M. Fiebig, D. Frohlich, K. Kohn, S. Leute, T. Lottermoser, V. V. Pavlov, and R. V. Pisarev, Phys. Rev. Lett. **84**, 5620 (2000).  
<sup>13</sup>J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais, and M. T. Fernandez-Diaz, Inorg. Chem. **39**, 917 (2000).  
<sup>14</sup>J. Rodriguez-Carvajal, Physica B **192**, 55 (1993).  
<sup>15</sup>M. Isobe, N. Kimizuka, M. Nakamura, and T. Mohri, Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. **47**, 423 (1991).  
<sup>16</sup>B. B. Van Aken, A. Meetsma, and T. T. M. Palstra, Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online **57**, i87 (2001).  
<sup>17</sup>A. Muñoz, J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais, J. L. Martinez, and M. T. Fernandez-Diaz, Phys. Rev. B **62**, 9498 (2000).  
<sup>18</sup>J. Fontcuberta, M. Gospodinov, and V. Skumryev, J. Appl. Phys. **103**, 07B722 (2008).  
<sup>19</sup>H. Sugie, N. Iwata, and K. Kohn, J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 1558 (2002).  
<sup>20</sup>P. Bonville, P. Imbert, G. Jéhanno, F. Gonzalez-Jimenez, and F. Hartmann-Boutron, Phys. Rev. B **30**, 3672 (1984).  
<sup>21</sup>H. A. Salama, G. A. Stewart, D. H. Ryan, M. Elouneq-Jamroz, and A. V. J. Edge, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 255213 (2008).  
<sup>22</sup>F. Gonzalez-Jimenez, P. Imbert, and F. Hartmann-Boutron, Phys. Rev. B **9**, 95 (1974).  
<sup>23</sup>A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Clarendon, Oxford, 1969).  
<sup>24</sup>E. F. Bertaut, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. **252**, 76 (1961); J. Phys. Radium **22**, 321 (1961).  
<sup>25</sup>J. Rodriguez-Carvajal, <http://www.ill.eu/sites/fullprof/php/programsfa7c.html?pagina=GBasireps>  
<sup>26</sup>E. F. Bertaut, in *Magnetism*, edited by G. T. Rado and H. Shul (Academic, New York, 1963), Vol. 3, Chap. 4, p. 149.  
<sup>27</sup>D. P. Kozlenko, S. E. Kichanov, S. Lee, J. G. Park, and B. N. Savenko, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 156228 (2007).  
<sup>28</sup>O. P. Vajk, M. Kenzelmann, J. W. Lynn, S. B. Kim, and S.-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **94**, 087601 (2005).  
<sup>29</sup>M. Fiebig, C. Degenhardt, and R. V. Pisarev, Phys. Rev. Lett. **88**, 027203 (2001).  
<sup>30</sup>A. Munoz, J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais, J. L. Martinez, and M. T. Fernandez-Diaz, Chem. Mater. **13**, 1497 (2001).  
<sup>31</sup>P. J. Brown and T. Chatterji, J. Phys.: Condens. Matter **18**, 10085 (2006).  
<sup>32</sup>S. Nandi, A. Kreyssig, L. Tan, J. W. Kim, J. Q. Yan, J. C. Lang, D. Haskel, R. J. McQueeney, and A. I. Goldman, Phys. Rev. Lett. **100**, 217201 (2008).  
<sup>33</sup>T. Moriya, Phys. Rev. **120**, 91 (1960).





# Hybrid Goldstone modes in multiferroic $\text{YMnO}_3$ studied by polarized inelastic neutron scattering

S. Pailhès,<sup>1</sup> X. Fabréges,<sup>1</sup> L. P. Régnault,<sup>2</sup> L. Pinsard-Godart,<sup>3</sup> I. Mirebeau,<sup>1</sup> F. Moussa,<sup>1</sup> M. Hennion,<sup>1</sup> and S. Petit<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institut Rayonnement Matière de Saclay, Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS, UMR 12, CE-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France*

<sup>2</sup>*Institut Nanosciences et cryogénie, CEA-Grenoble, DRFMC-SPSMS-MDN, 17 rue des Martyrs,*

*F-38054 Grenoble Cedex 9, France*

<sup>3</sup>*Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide, UMR CNRS 8182,*

*Bâtiment 410, Université Paris Sud, F-91405 Orsay Cedex, France*

(Received 13 February 2009; published 7 April 2009)

We used polarized inelastic neutron-scattering measurements to shed light on the spin-lattice quantum entanglement in multiferroic materials. We report an evidence for hybrid elementary excitations made of a mixing between spin waves and phonons, which can be considered as multiferroic Goldstone modes. We argue that the Dzyaloshinskii-Moriya interaction could be at the origin of this hybridization.

DOI: [10.1103/PhysRevB.79.134409](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.134409)

PACS number(s): 75.30.Ds, 71.45.-d, 72.10.Di, 77.80.-e

## I. INTRODUCTION

Multiferroics continue to arouse much attention due to their intriguing properties, showing coexisting and strongly coupled ferroelectric and magnetic orders. Actually, this unique property might offer the opportunity to control charges by applying magnetic fields and spins by applying voltages, and in turn to design new multifunctional electronic devices.<sup>1</sup>

At the moment, the microscopic mechanism at the origin of the coupling between the two order parameters remains however unknown. To shed light on this problem, recent studies have been devoted to identify the low-energy excitations—the so-called Goldstone modes<sup>2</sup>—associated with the multiferroic phase. Since the ferroelectric polarization and the magnetization are strongly coupled,<sup>3,4</sup> the multiferroic Goldstone modes are expected to be spin and lattice hybrid excitations called electromagnons.<sup>5-8</sup> While their existence has been theoretically predicted a long-time ago,<sup>9,10</sup> their composite nature as both spin and lattice makes them challenging to observe experimentally.

Due to their dipole electric activity, they first could be detected by optical measurements, especially in different orthorhombic multiferroics, namely,  $\text{GdMnO}_3$ ,  $\text{TbMnO}_3$ ,<sup>11</sup>  $\text{Eu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{MnO}_3$ ,<sup>12</sup>  $\text{DyMnO}_3$ ,<sup>13</sup>  $\text{YMn}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$ ,<sup>14</sup> and  $\text{BiFeO}_3$ .<sup>15,16</sup> However, their magnetic counterpart is still not clearly demonstrated. Moreover, as optical techniques probe the zone center  $Q=0$ , the dispersion laws and in turn the underlying mechanism responsible for the hybridization are still unknown.

In the following, we focus on the particular case of  $\text{YMnO}_3$  and report polarized inelastic neutron-scattering experiments proving the existence of such hybrid modes (HMs) in this material. In addition, as neutron scattering allows a global survey of the entire Brillouin zone, we report measurements of their dispersion. These findings are discussed in the framework of the dynamical magnetoelectric coupling theory, where the Dzyaloshinskii-Moriya interaction plays a central role.

$\text{YMnO}_3$  undergoes a paraelectric-ferroelectric transition at about 900 K.<sup>15,17</sup> The Mn ions ( $S=2$ ) form a nearly ideal two-dimensional triangular lattice; each Mn ion being con-

nected to another through an oxygen atom located on the same basal plane. The triangular lattice of the Mn spins exhibits strong geometrical antiferromagnetic frustration as evidenced by the high value of the Curie-Weiss temperature of  $-500$  K. Nevertheless, the Mn spin orders in a classical triangular arrangement within the basal plane below the Néel temperature  $T_N=75$  K (Refs. 18 and 19) as sketched in Fig. 1(a). The electric polarization lies along the  $c$  axis perpendicularly to the Mn-O plane. At  $T_N$ , large atomic displacements have been recently reported, leading to a small increase in the electric polarization.<sup>20</sup>

## II. EXPERIMENTAL DETAILS

Our neutron-scattering studies were carried out on the 4F1 and IN22 triple axis spectrometers installed, respectively, at LLB-Orphée (Saclay, France) and at the Institute Laue Langevin (Grenoble, France). As we are interested in hybrid modes, it is important to be able to measure separately the spin and dynamic structure factors. This is usually carried out by controlling the spin state of the incident and scattered neutrons, within the longitudinal polarization analysis (LPA) framework.<sup>21,22</sup> This technique offers an efficient way to measure both response functions in separate channels called spin flip (SF) and nonspin flip (NSF). Switching between the two channels is operated by flipping the spin of the scattered neutrons and is thus operated without movements of the sample. According to the magnetic and nuclear neutron-scattering cross sections, selection rules are different for both channels. In the magnetic case, one measures spin fluctuations perpendicular to the wave vector  $Q$ . In contrast, the nuclear case probes atomic vibrations parallel to the wave vector  $Q$ .

The sample was aligned in the scattering plane (100) and (001) such that the momentum transfer of the form  $Q=(H,0,L)$  in units of reciprocal-lattice wave vectors were accessible [see Fig. 1(a)]. All data were obtained with a fixed final wave vector of  $2.662 \text{ \AA}^{-1}$  providing an energy resolution less than 1 meV. Heussler crystals were used as analyzer and monochromator, together with a flipper of Mezei to reverse the spin of the scattered neutrons. The flipping ratio

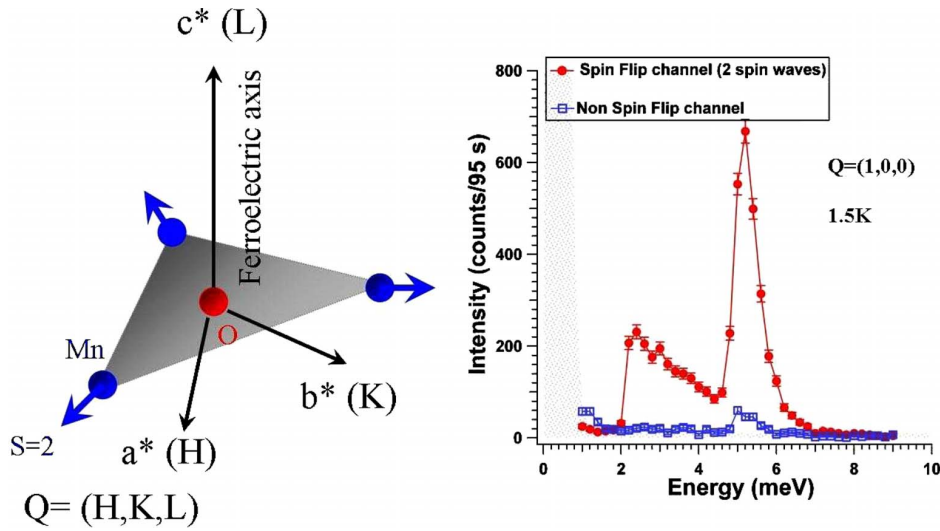


FIG. 1. (Color online) (a) Sketch of the Mn-O plane with the ordered spins ( $S=2$ ) of the Mn ions as observed in the Néel state in hexagonal multiferroics. The reciprocal vectors ( $a^*$ ,  $b^*$ , and  $c^*$ ) are also depicted. The momentum transfer  $Q=(H,K,L)$  is expressed in units of reciprocal wave vectors. (b) Typical measurement of “normal” spin waves at the wave vector  $Q=(100)$ . The peaks appear only in the SF channel (red open circles) whereas the signal measured in the NSF channel (blue open squares) corresponds to the leak of intensity from the SF channel. Note that the asymmetric profile of the first spin-wave peak could be due to resolution effects.

denoted by  $R$  was determined from different nuclear and magnetic Bragg peaks above and below  $T_N$ , leading to  $R \approx 16$ . The amplitude of the leak from the SF channel to the NSF channel is therefore less than  $1/R \approx 7\%$  of the SF intensity. Using an unpolarized beam pyrolytic graphite monochromator, we measured a polarization parallel and perpendicular in- and out of plane to the wave vector less than  $10^{-2}$  excluding the presence of chiral terms and of the nuclear-magnetic interference terms.<sup>21,22</sup>

### III. EVIDENCE FOR A HYBRID MODE

Previous experiments have shown that below  $T_N$ , three almost doubly degenerate spin-wave modes rise up.<sup>18,23,24</sup> At the zone center, these modes are characterized by spin gaps, typical of magnetic anisotropy. This is illustrated on Fig. 1(b), which shows energy scans performed at the wave vector (100) and collected in the Néel state at 1.5 K. The peaks at 2.2 and 5 meV in the SF channel correspond to these gaps. In the NSF channel, we observe tiny peaks corresponding exactly to the expected leak of intensity from the SF channel.

We now move from  $Q=(1,0,0)$  to  $Q=(0,0,6)$ . At this new  $Q$  position, one probes the spin components within the basal plane. Figure 2 depicts energy scans at this wave vector in both channels measured above and below  $T_N$ . At 150 K, the SF channel [Fig. 2(a)] shows a large magnetic quasielastic signal. This is in agreement with strong spin correlations in the paramagnetic phase arising from the geometrically frustrated Mn moments.<sup>18</sup> Below  $T_N$  [Fig. 2(c)], spin-wave modes rise up, but due to selection rules, a single mode at  $\omega=\Delta_{SG}=5$  meV is now observed.  $\Delta_{SG}$  represents the energy required to move the spins out of the basal plane. Its large value reveals a strong in-plane anisotropy. Figure 5(b) shows its temperature dependence (red filled circles). As the mag-

netic long-range order develops,  $\Delta_{SG}$  gradually shifts to higher values and reaches its maximum of about 5.3 meV around 40 K.

As shown on Fig. 2(b), the NSF channel shows at 150 K a quasielastic signal as well. Since the nuclear cross-section probes fluctuations along  $Q=(0,0,6)$ , which is parallel to the  $c$  axis, we attribute this nuclear quasielastic signal to relaxational vibrations of the various atoms along this particular direction. Surprisingly at 1.5 K [Fig. 2(d)], an anomalous inelastic peak emerges in the NSF channel. Its energy position and linewidth coincide with the spin wave mode at  $\omega=\Delta_{SG}$ , pointing out its close connection with the spin subsystem. We note that its intensity is very large, only two times lower than the intensity of the spin wave. Thus, according to the flipping ratio, it cannot be an artifact and can be attributed to a new hybrid (spin and lattice) mode. In the following, we will call this anomalous peak observed in the NSF channel as “nuclear mode.”

To understand the temperature dependence of both quasielastic and inelastic contributions, NSF energy scans have been performed at different temperatures around  $T_N$ . Figure 3(a) shows the corresponding raw data collected at 80, 60, 40, 25, and 1.5 K. For all temperatures, the quasielastic contribution can be observed around  $\omega=0$ , while the “nuclear mode” rises at low temperatures only. The intrinsic temperature dependence of these two components is better studied by taking away the detailed balance factor. Indeed, the neutron intensity is proportional to the imaginary part of the susceptibility via the detailed balance factor:  $I=(1+\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T}-1})\chi''$ . Figure 3(b) shows the corresponding imaginary part of the lattice susceptibility obtained at 1.5 and 150 K. We observe that the quasielastic contribution basically do not evolve with temperature. Further, we note that the nuclear mode rises upon cooling on the top of the quasielastic signal as a supplementary intensity. By fitting the nuclear mode with a simple

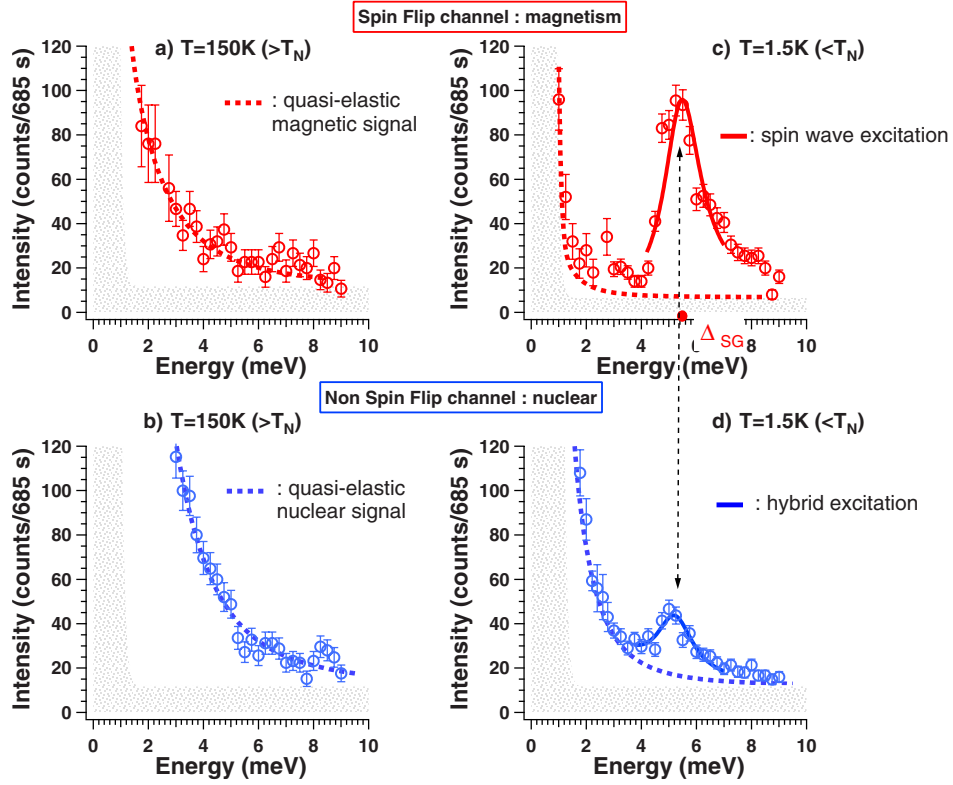


FIG. 2. (Color online) Dynamical magnetic and nuclear changes from the paramagnetic phase to the Néel ordered state. (a)–(d) report energy scans in the SF (red labeled) and NSF (blue labeled) channels at the wave vector  $Q=(0,0,6)$  measured in the paramagnetic phase (left column) and in the Néel state (right column). Red and blue lines are fits to the data including the spin waves and the nuclear mode for low-temperature scans.

Lorentzian shape, we determine its characteristic energy reported on Fig. 4(b). Below 40 K, it is found to follow the spin gap value  $\Delta_{\text{SG}}$ , while above 40K, its presence becomes hard to distinguish. To overcome this difficulty, we measured the NSF intensity at  $Q=(0,0,6)$  for sampling temperatures for an energy ( $\omega=2.2 \text{ meV} \leq \Delta_{\text{SG}}$ ). The data are reported on Fig. 4(a). At this  $(Q, \omega)$  position, the quasielastic contribution is expected to give a signal proportional to the detailed balance factor. The data can indeed be fitted by this law depicted by a gray line on Fig. 4(a). However, we observe a small deviation from this behavior in the intermediate region surrounding  $T_N$  that we attribute to the raising of the nuclear mode starting from the lowest energies. Such measurements allow estimating the energy of the nuclear mode for temperatures higher than 40 K. Figure 4(b) summarizes our results, plotting the spin gap  $\Delta_{\text{SG}}$  and the energy of the nuclear mode as a function of temperature. It shows that the two characteristic energies follow the same temperature dependence from 1.5 K until  $T_N$ .

From the data shown on Figs. 2 and 3, we conclude that the hybrid mode is observed with  $Q$  along the  $c$  axis but not with  $Q$  along  $a^*$ . As a result, we propose to attribute it to collective vibrations along this particular direction. We note that  $c$  is the ferroelectric axis. Moreover, since it is found at a zone center, it corresponds to vibrations within the decoration of the unit cell.

#### IV. DISPERSION OF THE HYBRID MODE

Now the question is how do such internal motions propagate through the crystal? To address this point, it is essential to determine the dispersion of the hybrid mode by repeating the same measurements for different  $Q=(H,0,6)$  with varying  $H$ , going from the zone center ( $H=0$ ) to the half of the Brillouin zone ( $H=0.5$ ). Figure 5(a)–5(d) shows the corresponding energy scans for four  $H$  values in the SF (red) and NSF (blue) channels.

These data allow to determine the dispersion of the modes which are trivially expected, namely, the spin-wave modes (red points in SF channel on Fig. 5) and the transverse-acoustic phonon (denoted by P on Fig. 5). The dispersion of these modes is reported on Fig. 6 and is consistent with previous unpolarized neutron measurements.

The amazing observation is that the nuclear mode appears for all the four  $H$  values in the NSF data, precisely at the same energy positions than the two low-energy spin-waves modes denoted by hybrid mode “HM” on Fig. 5. Its intensity is found to decrease with increasing wave vector. For instance, at  $Q=(0.325,0,6)$ , it becomes comparable to the expected leak of the intensity from the SF channel. The matching with the spin-wave dispersion for a wide range of wave vectors evidences the close connection with the spin-lattice degrees of freedom. At this step, we conclude that the spin

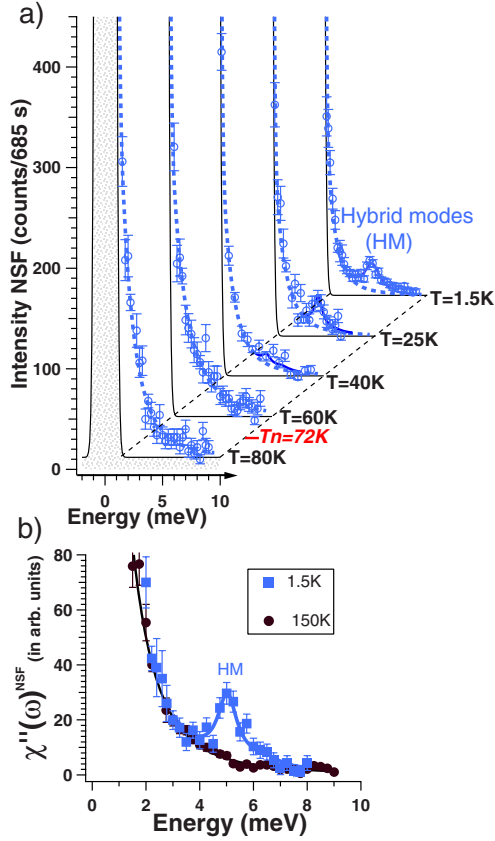


FIG. 3. (Color online) Nuclear mode at the zone center in the Néel phase. (a) Energy scans in the NSF channels at the wave vector  $Q=(0,0,6)$  for different temperatures above and below  $T_N$ . Below  $T_N$ , the additional nuclear excitation or “HMs” starts to form from the 40 K (blue line). (b) Background subtracted and detailed balance factor divided neutron intensity of (a).

wave and the nuclear mode form a single hybrid lattice-spin mode. In other words, the spin-wave excitations are intertwined with nuclear collective vibrations which propagate through the crystal.

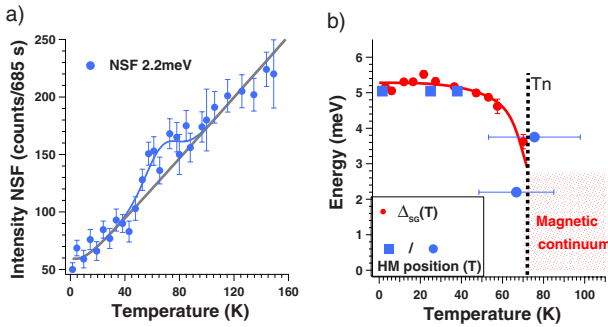


FIG. 4. (Color online) Nuclear mode at the zone center in the Néel phase. (a) Temperature dependence of the NSF inelastic intensity at 2.2 meV. The gray line corresponds to the detailed balance factor. (b) Temperature dependences of the spin gap (red points measured with unpolarized neutrons) and of the nuclear mode (blue points) positions.

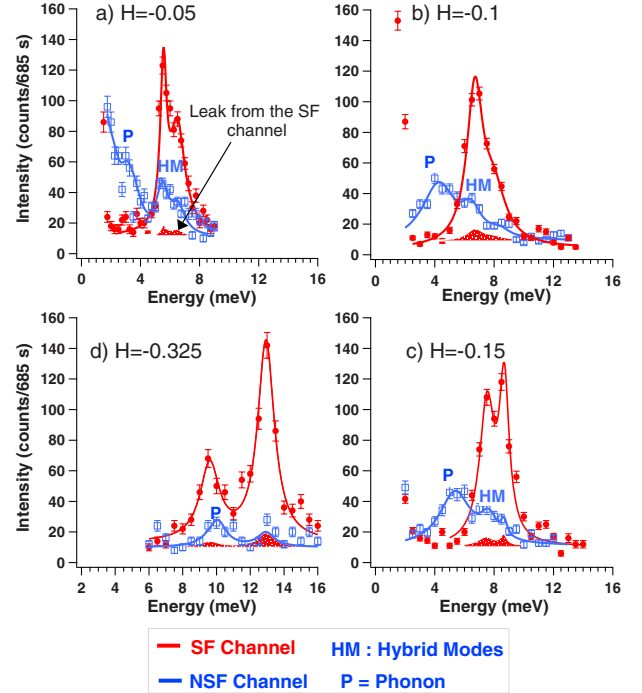


FIG. 5. (Color online) Nuclear and magnetic energy dispersions. Energy scans taken at 1.5 K for different wave vectors  $Q=(H,0,6)$  in both SF (full points and red fits) and NSF (open points and blue fits) channels. The  $H$  component is indicated in the top left corner of each panel. The dotted line indicates the position of the nuclear mode (see text). The lowest right panel depicts the dispersions of the different low-energy excitations: measured (filled red points) and calculated (dotted red lines) spin-waves, transverse-acoustic phonon (blue square), and hybrid modes (open blue circles).

## V. DISCUSSION

The emergence of hybrid modes resulting from the spin-lattice coupling has been mainly discussed in the context of ferrous halides ( $\text{FeCl}_2$  or  $\text{FeBr}_2$ ).<sup>25</sup> Here, the hybridization is caused by a resonant interaction and takes place at the crossing point between bare phonons and spin-waves dispersion. As one moves away from this particular point, the phonon or spin-wave character is restored. In contrast, the hybridization mechanism in the context of multiferroics is very different. First, we note that there is no preexisting phonon mode at high temperature in the energy range of interest (see Fig. 3). Next, we observe the hybrid mode over a large part of the Brillouin zone down to the zone center  $H=0$  (see Fig. 7). This itself shows that the long-range properties of the system are affected. As a result, the hybrid multiferroic mode should be considered as a spin wave dressed with atomic fluctuations.

In explaining these findings, we propose to consider a coupling of the spin subsystem with atomic displacements within the unit cell. Note that such static displacements have been observed on entering the Néel phase.<sup>20</sup> This in turn implies a hybridization mechanism with an optical phonon,



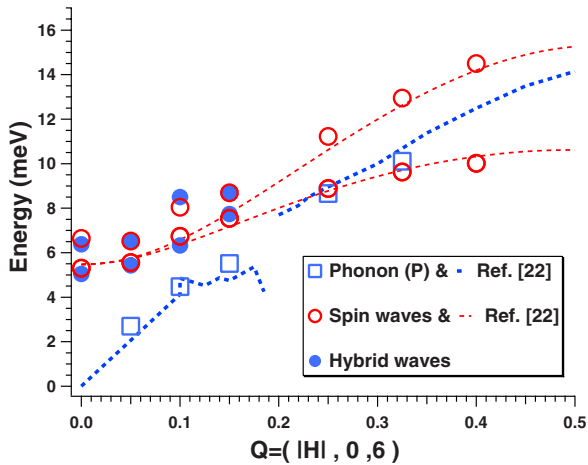


FIG. 6. (Color online) Nuclear and magnetic energy dispersions. Energy scans taken at 1.5 K for different wave vectors  $Q = (H, 0, 6)$  in both SF (full points and red fits) and NSF (open points and blue fits) channels. The  $H$  component is indicated in the top left corner of each panel. The dotted line indicates the position of the nuclear mode (see text). The lowest right panel depicts the dispersions of the different low-energy excitations: measured (filled red points) and calculated (dotted red lines) spin-waves, transverse-acoustic phonon (blue square), and hybrid modes (open blue circles).

as in the dynamical magnetoelectric coupling theory developed for orthorhombic  $RMnO_3$ .<sup>5,6,26</sup> In this scenario, the spin current  $J_{ij} = S_i \times S_j$  (defined for neighboring manganese spins  $S_i$  and  $S_j$  sitting at a distance  $r_{ij}$ ) plays a crucial role. Owing to the spiral magnetic ordering typical of these materials,  $J_{ij}$  acts, via the inverse Dzyaloshinskii-Moryia coupling, as a force pushing the oxygen atom located between adjacent manganese off the Mn-Mn bond. This mechanism gives rise at  $T_N$  to an electric polarization  $P = r_{ij} \times J_{ij}$  lying within the spiral plane and perpendicular to  $r_{ij}$ . The multiferroic Goldstone mode is predicted to be a hybrid mode, rising at  $\Delta_{SG}$ ,

and made of a mixing between the optical phonon associated with the oxygen displacement and the spin-wave mode involving spin fluctuations out of the spiral plane. At first glance, this mechanism would not hold in the hexagonal case, since due to the triangular symmetry, the resulting magnetic force experienced by oxygen atoms is zero. Indeed, each oxygen ion is located at the center of a triangle formed by three neighboring Mn ions. The system can however benefit from the Dzyaloshinskii-Moryia interaction by spontaneously moving the oxygen atoms along the  $c$  axis. This distortion is expected to create an electric polarization parallel to  $J_{ij}$  and is accompanied by a slight rotation of the spins toward the same direction. In that case, the coupled spin and atomic motions look like those of the ribs of an umbrella that would be put up or down (Fig. 5). In close analogy with the orthorhombic case, hybridized spin-lattice Goldstone modes are expected at  $\Delta_{SG}$ , in agreement with the present results.

To test the validity of this scenario, several predictions have to be further examined. First, the magnetic structure should be characterized by a tiny ferromagnetic moment superimposed on the antiferromagnetic (AF) structure, as sketched in the right panel of Fig. 5 (see also Ref. 27). Calculations of the structure factor show that this effect is best observed for Bragg peaks with a forbidden AF magnetic intensity and a very weak nuclear one. The (2-11) Bragg peak fulfills these conditions. As shown in Fig. 5, its intensity increases below  $T_N$ , and this is a good indication for the validity of this scenario. Next, as the high-temperature ferroelectric distortion is mainly due to atomic displacements parallel to the  $c$  axis, the oxygen displacements proposed in this umbrella scenario should result at  $T_N$  in a slight change in the ferroelectric moment. Evidence for such an evolution has been recently reported in Ref. 20 thanks to high-resolution x rays and neutrons diffractions measurements. This result is another argument supporting our interpretation. Finally, the optical phonon spectrum is expected to exhibit anomalies at  $T_N$  but this remains, however, to be investigated.

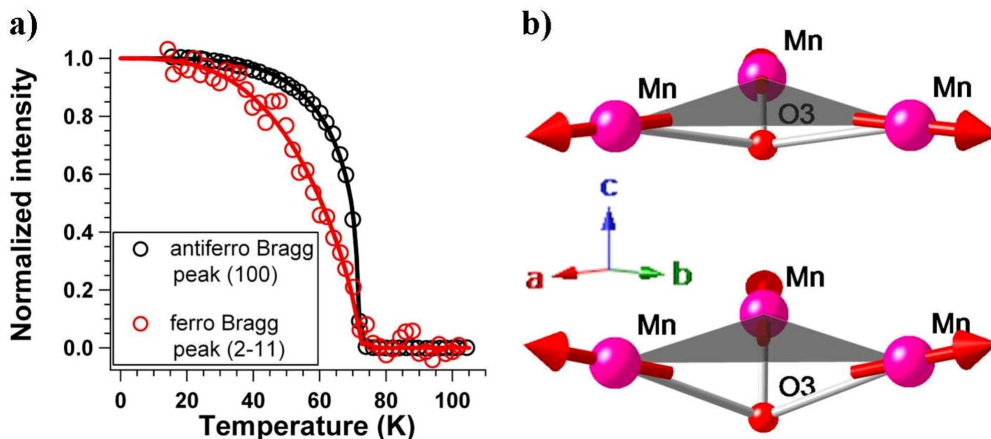


FIG. 7. (Color online) Umbrella scenario. (a) Left figure displays the temperature dependence of the (100) antiferromagnetic bragg peak and of the (2-11) Bragg peak (unpolarized neutron). The umbrella mechanism discussed in the text is sketched on the right panel (b). It evidences the existence of a small ferromagnetic component perpendicular to the manganese (Mn)-oxygen (O) layers when the oxygens are moving out of the plane.

## VI. SUMMARY

In conclusion, polarized inelastic neutron-scattering experiments provide evidence for hybrid spin and lattice low-energy modes in  $\text{YMnO}_3$  that can be considered as Goldstone modes of the multiferroic phase. The neutron polarization analysis directly shows their hybrid nature, revealing both spin and phononic counterparts. The mechanism responsible for this hybridization could be the Dzyaloshin-

skii interaction, in close analogy with the model recently proposed for orthorhombic multiferroic materials.

## ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank Yvan Sidis and Claudine Lacroix for fruitful discussions. We acknowledge also support by the ANR-NEWTOM.

- 
- <sup>1</sup>M. Fiebig, J. Phys. D **38**, R123 (2005); M. Fiebig, Th. Lottermoser, D. Froehlich, A. V. Goltsev, and R. V. Pisarev, Nature (London) **419**, 818 (2002).
- <sup>2</sup>J. Goldstone, Nuovo Cimento **19**, 154 (1961); J. Goldstone, A. Salam, and S. Weinberg, Phys. Rev. **127**, 965 (1962).
- <sup>3</sup>S.-W. Cheong and M. Mostovoy, Nature Mater. **6**, 13 (2007).
- <sup>4</sup>J. F. Scott, Science **315**, 954 (2007).
- <sup>5</sup>H. Katsura, A. V. Balatsky, and N. Nagaosa, Phys. Rev. Lett. **98**, 027203 (2007).
- <sup>6</sup>H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, Phys. Rev. Lett. **95**, 057205 (2005).
- <sup>7</sup>M. Mostovoy, Phys. Rev. Lett. **96**, 067601 (2006).
- <sup>8</sup>R. de Sousa and J. E. Moore, Phys. Rev. B **77**, 012406 (2008).
- <sup>9</sup>V. G. Baryaktar and I. E. Chapius, Sov. Phys. Solid State **11**, 2628 (1970).
- <sup>10</sup>I. A. Akhiezer and L. N. Davydov, Sov. Phys. Solid State **12**, 2563 (1971).
- <sup>11</sup>A. Pimenov, A. A. Mukhin, V. Yu. Ivanov, V. D. Travkin, A. M. Balbashov, and A. Loidl, Nat. Phys. **2**, 97 (2006).
- <sup>12</sup>R. Valdés Aguilar, A. B. Sushkov, Y. J. Choi, S.-W. Cheong, and H. D. Drew, Phys. Rev. B **77**, 092412 (2008).
- <sup>13</sup>N. Kida, Y. Ikebe, Y. Takahashi, J. P. He, Y. Kaneko, Y. Yamasaki, R. Shimano, T. Arima, N. Nagaosa, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **78**, 104414 (2008).
- <sup>14</sup>A. B. Sushkov, R. V. Aguilar, S. Park, S. W. Cheong, and H. D. Drew, Phys. Rev. Lett. **98**, 027202 (2007).
- <sup>15</sup>B. B. Van Aken, T. T. M. Palstra, A. Filippetti, and N. A. Spaldin, Nature Mater. **3**, 164 (2004).
- <sup>16</sup>M. Cazayous, Y. Gallais, A. Sacuto, R. de Sousa, D. Lebeugle, and D. Colson, Phys. Rev. Lett. **101**, 037601 (2008).
- <sup>17</sup>T. Katsufuji, M. Masaki, A. Machida, M. Moritomo, K. Kato, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Ohoyama, K. Kitazawa, and H. Takagi, Phys. Rev. B **66**, 134434 (2002).
- <sup>18</sup>T. J. Sato, S. H. Lee, T. Katsufuji, M. Masaki, S. Park, J. R. D. Copley, and H. Takagi, Phys. Rev. B **68**, 014432 (2003).
- <sup>19</sup>P. J. Brown and T. Chatterji, J. Phys.: Condens. Matter **18**, 10085 (2006).
- <sup>20</sup>S. Lee, A. Pirogov, J. H. Han, K. H. Jang, M. Yonemura, T. Kamiyama, S. W. Cheong, F. Gozzo, N. Shin, H. Kimura, Y. Noda, and J. G. Park, Nature (London) **451**, 805 (2008); S. Lee, A. Pirogov, J. H. Han, J. G. Park, A. Hoshikawa, and T. Kamiyama, Phys. Rev. B **71**, 180413(R) (2005).
- <sup>21</sup>R. M. Moon, T. Riste, and W. C. Koehler, Phys. Rev. **181**, 920 (1969).
- <sup>22</sup>L. P. Régnault, in *Inelastic Neutron Polarization Analysis, Neutron Scattering from Magnetic Material*, edited by T. Chatterji (Elsevier, New York, 2006).
- <sup>23</sup>S. Petit, F. Moussa, M. Hennion, S. Pailhès, L. Pinsard-Gaudart, and A. Ivanov, Phys. Rev. Lett. **99**, 266604 (2007). The NSF data taken at  $H=0.15$  below and above  $T_N$  confirm the low-temperature splitting of the phonon's dispersion discussed in this reference.
- <sup>24</sup>T. Chatterji, S. Ghosh, A. Singh, L. P. Regnault, and M. Rhein-  
stadter, Phys. Rev. B **76**, 144406 (2007).
- <sup>25</sup>W. B. Yelon, R. Scherm, and C. Vettier, Solid State Commun. **15**, 391 (1974).
- <sup>26</sup>D. Senff, P. Link, K. Hradil, A. Hiess, L. P. Régnault, Y. Sidis, N. Aliouane, D. N. Argyriou, and M. Braden, Phys. Rev. Lett. **98**, 137206 (2007).
- <sup>27</sup>A. Munoz, J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais, J. L. Martinez, and M. T. Fernandez-Diaz, Phys. Rev. B **62**, 9498 (2000).

## Spin-Lattice Coupling, Frustration, and Magnetic Order in Multiferroic $RMnO_3$

X. Fabréges,<sup>1</sup> S. Petit,<sup>1</sup> I. Mirebeau,<sup>1</sup> S. Pailhès,<sup>1</sup> L. Pinsard,<sup>2</sup> A. Forget,<sup>3</sup> M. T. Fernandez-Diaz,<sup>4</sup> and F. Porcher<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS, CE-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

<sup>2</sup>Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide, ICMMO, Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France

<sup>3</sup>Service de Physique de l'Etat Condensé, CEA-CNRS, CE-Saclay, 91191 Gif-Sur-Yvette, France

<sup>4</sup>Institut Laue Langevin, 6 rue Jules Horowitz, BP 156X, 38042 Grenoble, France

(Received 25 May 2009; published 6 August 2009)

We have performed high-resolution neutron diffraction and inelastic neutron scattering experiments in the frustrated multiferroic hexagonal compounds  $RMnO_3$  ( $R = \text{Ho, Yb, Sc, Y}$ ), which provide evidence of a strong magnetoelastic coupling in the whole family. We can correlate the atomic positions, the type of magnetic structure, and the nature of the spin waves whatever the  $R$  ion and temperature. The key parameter is the position of the Mn ions in the unit cell with respect to a critical threshold of  $1/3$ , which determines the sign of the coupling between Mn triangular planes.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.067204

PACS numbers: 75.25.+z, 61.05.F- , 75.30.Ds

Multiferroics have aroused great attention for the past years, as the coupling between ferroelectric and magnetic orderings in these materials may open the route to novel promising electronic devices. Magnetic frustration combined with a striking magnetoelastic coupling seems to be at the origin of their properties, a cocktail that has a strong potential for novel physics [1]. These compounds are, however, rare and far from being fully understood. Indeed, ferroelectricity imposes a noncentrosymmetric space group [2], while magnetic frustration favors complex magnetic orders [3,4].

The  $RMnO_3$  compounds, where  $R$  is a rare-earth ion, follow these conditions. In orthorhombic  $RMnO_3$  ( $R = \text{Eu, Gd, Tb, Dy}$ ), where the strong  $GdFeO_3$ -type distortion lifts the orbital degeneracy, magnetic frustration arises from competing superexchange interactions [5], yielding incommensurate magnetic structures [6]. This peculiar ordering suggested a novel coupling between dielectric and magnetic collective modes [7]. In hexagonal  $RMnO_3$  with a smaller  $R$  ionic radius ( $R = \text{Ho, Er, Yb, Lu, Y}$ ), magnetic frustration arises from the triangular geometry [8], yielding  $120^\circ$  Néel orders for the Mn moments [9]. In  $YMnO_3$  and  $LuMnO_3$ , where  $Y$  and  $Lu$  are nonmagnetic, an isostructural transition was recently observed at the Néel temperature  $T_N$  [10]; namely, each ion “moves” inside the unit cell when Mn moments get ordered. This effect provided evidence for a giant magnetoelastic coupling, likely connected with an increase of the ferroelectric polarization [11]. Its origin remains unexplained so far.

To shed light on these materials, we carried out high-resolution neutron diffraction and inelastic neutron scattering in four  $RMnO_3$  ( $R = \text{Y, Sc, Ho, Yb}$ ), with either a nonmagnetic ( $Y, Sc$ ) or a magnetic ( $Ho, Yb$ )  $R$  ion, showing ( $Ho, Sc$ ) or not ( $Y, Yb$ ) a spin reorientation at  $T_{SR}$  with temperature [12–14]. We show that the isostructural transition is a systematic feature in the hexagonal series. In addition, we establish a correlation among the atomic

positions, the type of magnetic structure, and the nature of the spin waves, whatever the compound and its magnetic structure. We show that the key parameter is the position  $x$  of the Mn ions within the triangular plane with respect to a critical threshold of  $1/3$  which tunes the sign of the interplane exchange interaction. We justify this result by simple energy arguments. Thanks to the magnetoelastic coupling, the atomic motion helps releasing the frustration by selecting a given magnetic structure, depending on the  $x$  value. This process recalls the spin-Peierls states stabilized in several geometrically frustrated 2D or 3D compounds [15,16].

Hexagonal  $RMnO_3$  compounds consist of stacked Mn-O and  $R$  layers, the Mn ions forming a nearly ideal two-dimensional triangular lattice [17]. They crystallize in the  $P6_3cm$  space group, with two Mn-O planes per unit cell. As shown in Fig. 1, Mn coordinates depend on a unique parameter  $x$ . For  $x \neq 1/3$ , two different exchange paths  $J_1$  and  $J_2$  can be defined between Mn moments in a given Mn plane (Fig. 1, inset). The triangular symmetry and hence the geometrical frustration within a Mn plane is, however, preserved whatever the  $x$  value. The Mn-Mn interactions between adjacent Mn planes are due to super-superexchange paths, via the apical oxygen ions of  $MnO_5$  bipyramids. These interactions lead to a 3D magnetic ordering below  $T_N$ . Again, as soon as  $x \neq 1/3$ , two different paths, and thus two different interactions  $J_{z1}$  and  $J_{z2}$ , can be distinguished (Fig. 1), while for  $x = 1/3$  all paths become equivalent. The value  $x = 1/3$  is therefore a critical threshold which determines the sign of the effective interplane exchange  $J_{z1} - J_{z2}$  (the same sign as that of  $x - 1/3$ ) [18]. As shown below, this quantity determines in turn the stability of the magnetic phases and the nature of the spin waves.

Whatever the  $x$  value and the  $R$  magnetism, the Mn magnetic moments order in  $120^\circ$  arrangements, with four different possible structures (Fig. 2, inset), labeled from the

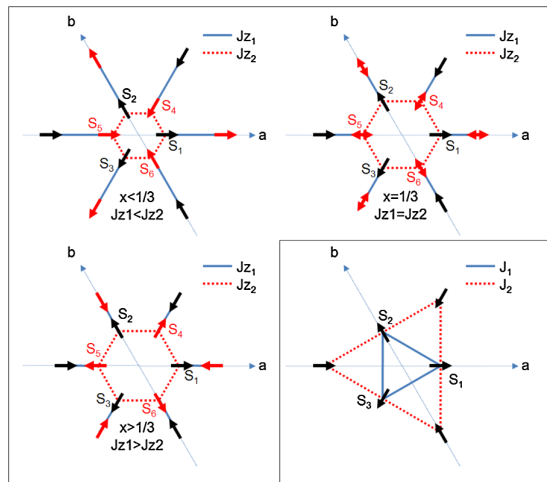


FIG. 1 (color online). Sketch of the hexagonal MnO planes with out-of-plane exchange paths  $J_{z1}$  (between  $\vec{S}_4$  and  $\vec{S}_3$ ) and  $J_{z2}$  (between  $\vec{S}_4$  and  $\vec{S}_1$  as well as  $\vec{S}_4$  and  $\vec{S}_2$ ). Black (red) arrows depict the positions of the Mn spins within  $z = 0$  ( $z = 1/2$ ) Mn planes.  $\vec{S}_1$ ,  $\vec{S}_2$ , and  $\vec{S}_3$  are located at  $(x, 0, 0)$ ,  $(0, x, 0)$ , and  $(-x, -x, 0)$ , respectively, while  $\vec{S}_4$ ,  $\vec{S}_5$ , and  $\vec{S}_6$  are at  $(x, x, 1/2)$ ,  $(1-x, 0, 1/2)$ , and  $(0, 1-x, 1/2)$ , respectively. Double arrows are used when several spin orientations can be stabilized. Inset: Sketch of the hexagonal MnO plane with in-plane exchange paths  $J_1$  and  $J_2$ .

irreducible representations (IR)  $\Gamma_{i,i=1-4}$  of the  $P6_3cm$  space group with the  $\mathbf{k} = 0$  propagation vector [12,19]. For  $\Gamma_1$  and  $\Gamma_4$ , Mn moments are perpendicular to the  $a$  and  $b$  axes, and their arrangement in the  $z = 1/2$  plane is either antiparallel ( $\Gamma_1$ ) or parallel ( $\Gamma_4$ ) with respect to  $z = 0$ . The same picture holds for  $\Gamma_2$  and  $\Gamma_3$  with spins along the  $a$  and  $b$  axes.

High-resolution neutron powder diffraction patterns were collected versus temperature on the D2B and 3T2 instruments, at ILL and LLB-Orphée reactors, respectively. Powder samples  $\text{HoMnO}_3$ ,  $\text{ScMnO}_3$ , and  $\text{YbMnO}_3$  were prepared as described in Ref. [20] and characterized by x-ray diffraction. Data were analyzed using the FULLPROF and BASIREPS software [21,22], allowing us to determine the atomic positions and the magnetic structures versus temperature precisely. The magnetic structures and transition temperatures agree with previous determinations [9,12]. It is worth noting that  $\text{HoMnO}_3$  and  $\text{ScMnO}_3$  undergo a second magnetic transition at  $T_{\text{SR}}$  corresponding to the reorientation of the Mn spins.

Figure 2 shows the temperature dependence of the Mn position  $x$  for the three samples. As a striking feature, in  $\text{HoMnO}_3$ ,  $x$  exhibits an unprecedented large change (of about 3%), which occurs at  $T_N$ , providing evidence for an isostructural transition concomitant with the magnetic ordering. Smaller changes occur at  $T_N$  in  $\text{ScMnO}_3$  and  $\text{YbMnO}_3$ . These results confirm those previously obtained [10] in Y and  $\text{LuMnO}_3$  and show that this transition is

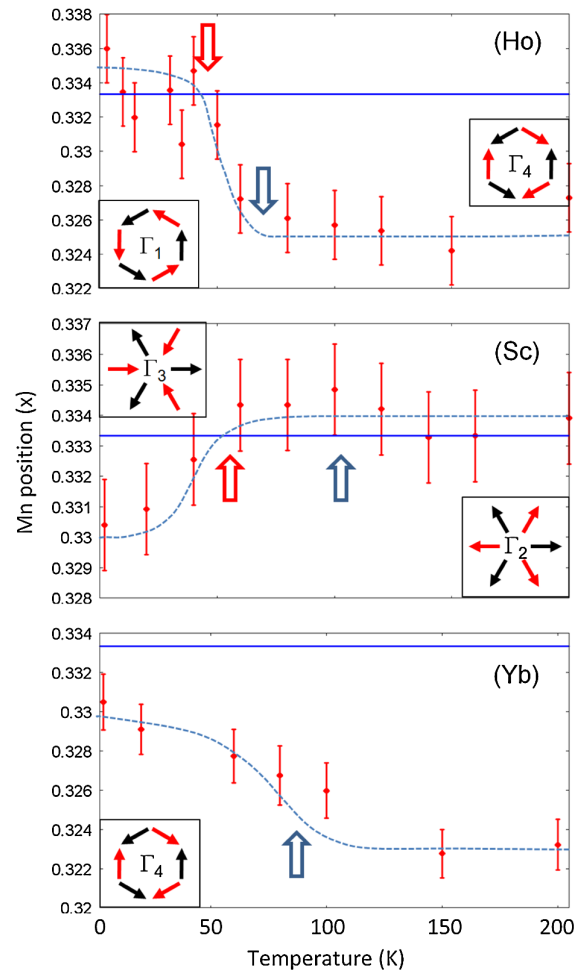


FIG. 2 (color online). Refined Mn positions in the unit cell obtained from high-resolution neutron powder diffraction. Blue and red arrows indicate, respectively, the Néel and the spin reorientation temperatures. Lines are guides to the eyes. Right insets: Mn magnetic configuration for  $T_{\text{SR}} < T < T_N$ . Left insets: Mn magnetic configuration  $T < T_{\text{SR}}$ .

universal in the hexagonal  $\text{RMnO}_3$  series. As noticed in Ref. [10], the variations of  $x$  versus  $T$  depend of the rare-earth ion; namely,  $x$  increases below  $T_N$  in  $\text{Ho}$  and  $\text{YbMnO}_3$ , whereas it decreases in  $\text{ScMnO}_3$ . Moreover, we also discern important changes at the reorientation transition. In  $\text{HoMnO}_3$ ,  $x$  increases with decreasing temperature and crosses the  $1/3$  threshold exactly at the spin reorientation temperature ( $T_{\text{SR}}$ ). The reverse situation holds for  $\text{ScMnO}_3$ , where  $x$  decreases upon cooling, becoming lower than  $1/3$  at  $T_{\text{SR}}$ . Finally, in  $\text{YbMnO}_3$ , which shows no reorientation transition,  $x$  increases at  $T_N$  but remains lower than  $1/3$  in the whole temperature range.

All of these features can be explained by considering the strategic position of the Mn ions. We argue that  $x$  is the key parameter that controls the sign of  $J_{z1} - J_{z2}$  and thus drives the magnetic ordering. Namely, for  $x \leq 1/3$ , the exchange



path along  $J_{z1}$  is longer than along  $J_{z2}$ , and we expect  $J_{z1} - J_{z2} \leq 0$ . The reverse situation occurs for  $x \geq 1/3$ . A careful look at the positions and magnetic structures summarized in Table I shows that  $x \leq 1/3$  is associated with  $\Gamma_3$  and  $\Gamma_4$  while  $x \geq 1/3$  corresponds to  $\Gamma_1$  and  $\Gamma_2$ . This scheme also explains the occurrence of a spin reorientation transition when  $x$  crosses the  $1/3$  threshold. In this case,  $J_{z1} - J_{z2}$  changes sign, resulting in a change from  $\Gamma_1$  towards  $\Gamma_4$  (Ho) or from  $\Gamma_2$  towards  $\Gamma_3$  (Sc). The crucial importance of the  $J_{z1} - J_{z2}$  coupling can be further justified by calculating the magnetic energy  $\mathcal{E}$  (per unit cell) of the Mn moments in a mean field approximation.  $\mathcal{E}$  is readily obtained by writing the Heisenberg Hamiltonian:  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_p + \mathcal{H}_z$ , with  $\mathcal{H}_p = \sum J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ , and  $\mathcal{H}_z = \sum J_z \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ , where the sums run over nearest neighbors and the subscripts  $p$  and  $z$  refer to in-plane and out-of-plane interactions, respectively. Because of the triangular arrangement, we have  $\sum_{i=1,2,3} \vec{S}_i = \sum_{i=4,5,6} \vec{S}_i = 0$ , which in turn implies  $\mathcal{E} = -\frac{3}{2}JS^2 + (J_{z1} - J_{z2})(\vec{S}_3 \cdot \vec{S}_4)$ . Depending on its sign, parallel or antiparallel orientations of  $\vec{S}_3$  and  $\vec{S}_4$  are expected, giving rise to the four magnetic structures described above. Within this simple picture,  $\Gamma_1$  and  $\Gamma_2$  IR minimize the energy for  $J_{z1} - J_{z2} \geq 0$ , while  $\Gamma_3$  and  $\Gamma_4$  are favored for  $J_{z1} - J_{z2} \leq 0$ . This is in exact agreement with the results summarized in Table I.

A straightforward way to confirm our explanation is to determine the value of  $J_{z1} - J_{z2}$  by an independent measurement. This can be easily done by measuring the spin wave dispersion along the  $c$  axis. For this purpose, we carried out inelastic neutron scattering experiments on the cold triple-axis 4F spectrometer installed at LLB-Orphée, on large single crystals of  $\text{YMnO}_3$ ,  $\text{YbMnO}_3$ , and  $\text{HoMnO}_3$  grown by the floating zone technique.

Figure 3 (left) shows a color map of the dynamical structure factor measured as a function of energy and wave vector in  $\text{YMnO}_3$ ,  $\text{YbMnO}_3$ , and  $\text{HoMnO}_3$ . These maps were obtained by collecting energy scans taken at different  $(1, 0, Q_\ell)$  wave vectors. The measurements were performed at 2 K in the first two cases and at two temperatures just above and below the reorientation temperature  $T_{\text{SR}}$  for  $\text{HoMnO}_3$ . Different features can be seen from these experimental data, including crystal field levels (Yb and Ho). A comprehensive investigation of these features is,

TABLE I. Mn position in  $\text{RMnO}_3$  compounds correlated with their magnetic structures defined by  $\Gamma$  irreducible representations.  $\text{YMnO}_3$  positions are taken from Ref. [10].

R ion	IR		Positions	
	$T_N$	1.5 K	$T_N$	1.5 K
Yb	$\Gamma_4$	$\Gamma_4$	0.3270(15)	0.3310(14)
Ho	$\Gamma_4$	$\Gamma_1$	0.3261(21)	0.3359(19)
Sc	$\Gamma_2$	$\Gamma_3$	0.3342(18)	0.3304(17)
Y	$\Gamma_1$	$\Gamma_1$	0.3330(17)	0.3423(13)

however, beyond the scope of this Letter, and we would like to focus on the low energy spin wave excitations labeled with arrows. We notice that, in  $\text{YMnO}_3$  and  $\text{YbMnO}_3$ , this particular branch displays upwards (Yb) or downwards (Y) dispersions, revealing opposite couplings along  $c$ . Similarly, in  $\text{HoMnO}_3$ , when crossing the reorientation  $T_{\text{SR}}$ , the curvature changes from upwards to downwards, indicating a reversal of the magnetic interaction along the  $c$  axis.

To get quantitative information about these couplings, we performed a spin wave analysis of the Heisenberg Hamiltonian  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_p + \mathcal{H}_z$  defined above, taking into account additional planar and uniaxial anisotropy terms [23,24]. Figure 3 (right) shows the dynamical structure factors calculated on the basis of this model as a function of energy transfer  $\omega$  and wave vector  $(1, 0, Q_\ell)$ . In this approach, six spin wave modes are expected. Along  $c$ , four of them are almost degenerate. They exhibit a large gap due to the planar anisotropy, as well as a very weak dispersion. In Fig. 3 (right), these modes correspond to the

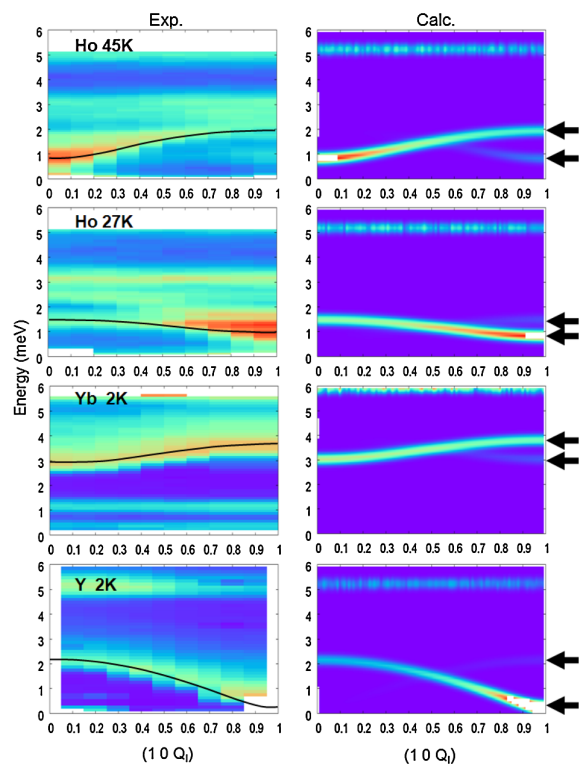


FIG. 3 (color online). Maps of the dynamical structure factor in Ho, Yb, and  $\text{YMnO}_3$ . The neutron intensity is plotted versus the energy transfer  $\omega$  and wave vector  $(1, 0, Q_\ell)$ . Left panel: Experimental results from inelastic neutron scattering. Black lines highlight the low energy spin wave modes. Additional  $Q$ -independent lines in Yb and  $\text{HoMnO}_3$  maps are due to crystal field excitations. Right panel: Spin wave dispersion curves calculated using a Heisenberg Hamiltonian. Black arrows indicate the two pseudo Goldstone modes (see text).

flat branch sitting at 5 (Ho, Y) or 6 meV (Yb). The two remaining modes correspond to the pseudo Goldstone modes [25] of the magnetic structure. In the  $q = 0$  limit, they can be seen as global rotations of the  $120^\circ$  pattern inside the basal planes. They couple via the  $J_z$  interactions, resulting in either in-phase or out-of-phase rotations. These two modes are pointed out by arrows in Fig. 3 (right). Actually, one of them has a vanishing intensity but can still be observed around (101). Assuming antiferromagnetic couplings  $J_{z1}$  and  $J_{z2}$ , we can determine from the data that  $J_{z1} - J_{z2} = 0.0050(5)$  meV in  $\text{YMnO}_3$  and  $J_{z1} - J_{z2} = -0.012(2)$  meV in  $\text{YbMnO}_3$ . For  $\text{HoMnO}_3$ , the neutron data are well modeled with  $J_{z1} - J_{z2} = -0.0038(5)$  meV at  $T = 45 \text{ K} \geq T_{\text{SR}}$  and with  $J_{z1} - J_{z2} = 0.0018(5)$  meV at  $T = 27 \text{ K} \leq T_{\text{SR}}$ . We note that the corresponding signs of  $J_{z1} - J_{z2}$  deduced from these measurements are fully consistent with the diffraction analysis.

Our analysis emphasizes the double origin of the magnetic frustration. The Mn triangular planes are geometrically frustrated for antiferromagnetic interactions. In addition, adjacent Mn planes are coupled along the  $c$  axis by self-competing interactions. The Mn shift with respect to the  $1/3$  position does not suppress the rotational invariance in the Mn plane but clearly lifts the interplane frustration, allowing 3D ordering. Depending on  $x$ , either  $(\Gamma_1, \Gamma_2)$  or  $(\Gamma_3, \Gamma_4)$  structures are stabilized. The remaining degree of freedom in the system is the global rotation of a  $120^\circ$  Néel order around the  $c$  axis. Namely, to stabilize  $\Gamma_1$  or  $\Gamma_2$  ( $\Gamma_3$  or  $\Gamma_4$ ), the Mn magnetic moments must couple to the  $(a, b)$  crystal axes.

On the one hand, residual anisotropic interactions among Mn ions can in principle select a given orientation in a Mn plane. As revealed by the exceptionally small uniaxial gap observed in  $\text{YMnO}_3$  [23,24], these interactions are weak. They are not sufficient to break the triangular symmetry, so that two-dimensional spin liquid fluctuations remain [23]. On the other hand, one could argue that  $R$ -Mn interactions (when  $R$  is magnetic) play a significant role. Indeed, the  $R$  moments on the  $4b$  site order at  $T_N$  in the Mn molecular field, while their orientations are clearly coupled to the Mn ones, through an energy term of anisotropic nature [14]. Our spin wave measurements (Fig. 3) show that the uniaxial anisotropy gap in  $\text{YbMnO}_3$  (3 meV) varies with temperature like the Yb moment, providing evidence for such  $R$ -Mn coupling. Nevertheless, we shall not conclude that the Mn orientation in the  $(a, b)$  plane is completely determined by this interaction. For instance, spin reorientation transitions of the Mn sublattice may occur (Sc, Ho) or not (Y, Yb) whatever the  $R$  magnetism.

In conclusion, our elastic and inelastic neutron scattering experiments clearly show the crucial role of the Mn

position in determining both the magnetic structure and the spin wave modes. The onset of Mn magnetic orderings at  $T_N$  or  $T_{\text{SR}}$  correlates with the Mn position. The magnetic orders and spin excitations in the whole series result from a subtle interplay of magnetoelastic coupling, frustrated intra- and interplane Mn-Mn interactions, and  $R$ -Mn interactions. The strong importance of interplane interactions strongly suggests that the shift of the Mn position, which releases the frustration along the  $c$  axis, is a key ingredient at the origin of the multiferroicity in the hexagonal  $\text{RMnO}_3$  family.

We thank E. Suard for her help in the D2B experiment and V. Simonet and F. Damay for useful discussions. Financial support for this work was partially provided by the French ANR, Grant No. ANR-08-BLAN-0005-01.

- 
- [1] S.-W. Cheong and M. Mostovoy, *Nature Mater.* **6**, 13 (2007).
  - [2] M. Fiebig, *J. Phys. D* **38**, R123 (2005).
  - [3] J.E. Greedan, *J. Mater. Chem.* **11**, 37 (2001).
  - [4] R. Moessner and A.P. Ramirez, *Phys. Today* **59**, No. 2, 24 (2006).
  - [5] T. Kimura *et al.*, *Phys. Rev. B* **68**, 060403(R) (2003).
  - [6] M. Kenzelmann *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 087206 (2005).
  - [7] H. Katsura, A.V. Balatsky, and N. Nagaosa, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 027203 (2007).
  - [8] Th. Jolicœur and J.C. Le Guillou, *Phys. Rev. B* **40**, 2727 (1989).
  - [9] A. Munoz *et al.*, *Chem. Mater.* **13**, 1497 (2001).
  - [10] S. Lee *et al.*, *Nature (London)* **451**, 805 (2008).
  - [11] S. Lee *et al.*, *Phys. Rev. B* **71**, 180413(R) (2005).
  - [12] A. Munoz *et al.*, *Phys. Rev. B* **62**, 9498 (2000).
  - [13] P.J. Brown and T. Chatterji, *J. Phys. Condens. Matter* **18**, 10085 (2006).
  - [14] X. Fabrèges *et al.*, *Phys. Rev. B* **78**, 214422 (2008).
  - [15] F. Becca and F. Mila, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 037204 (2002).
  - [16] O. Tchernyshyov, R. Moessner, and S.L. Sondhi, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 067203 (2002).
  - [17] T. Katsufuji *et al.*, *Phys. Rev. B* **66**, 134434 (2002).
  - [18] I. Munawar and S.H. Curnoe, *J. Phys. Condens. Matter* **18**, 9575 (2006).
  - [19] E.F. Bertaut, *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **252**, 76 (1961).
  - [20] J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, M.T. Casais, and M.T. Fernandez-Diaz, *Inorg. Chem.* **39**, 917 (2000).
  - [21] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica (Amsterdam)* **192B**, 55 (1993).
  - [22] J. Rodriguez-Carvajal, <http://www.ill.eu/sites/fullprof/php/programsfa7c.html?pagina=GBasireps>.
  - [23] T.J. Sato *et al.*, *Phys. Rev. B* **68**, 014432 (2003).
  - [24] S. Petit *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 266604 (2007).
  - [25] S. Pailhès *et al.*, *Phys. Rev. B* **79**, 134409 (2009).

[Izy83] [Cor97] [Tol09]