



**HAL**  
open science

# Une approche optique de l'intrication entre le magnétisme et la ferroélectricité dans les multiferroïques

Pauline Rovillain

► **To cite this version:**

Pauline Rovillain. Une approche optique de l'intrication entre le magnétisme et la ferroélectricité dans les multiferroïques. Optique [physics.optics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011. Français. NNT: . tel-00641102

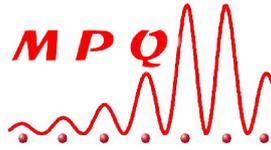
**HAL Id: tel-00641102**

**<https://theses.hal.science/tel-00641102>**

Submitted on 14 Nov 2011

**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.



**THESE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité : **Physique**

Ecole doctorale : ED397

Présentée par :

**PAULINE ROVILLAIN**

Pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Sujet de la thèse :

**Une approche optique de l'intrication entre le magnétisme et  
la ferroélectricité dans les multiferroïques**

soutenue le 21 septembre 2011.

devant le jury composé de :

Jens Kreisel	Directeur de Recherches, LMGP Minatec, Grenoble	Rapporteur
Sylvain Petit	Chercheur CEA, LLB, Saclay	Rapporteur
Agnès Barthélémy	Professeur Université Paris Sud, Thalès, Orsay	Présidente
Bernard Jusserand	Directeur de Recherches, INSP, Paris	Examineur
Charles Simon	Directeur de Recherches, CRISMAT, Caen	Examineur
Alain Sacuto	Professeur Université Paris Diderot, Paris	Directeur de Thèse
Maximilien Cazayous	Maître de Conférences Université Paris Diderot, Paris	Co-directeur de Thèse



# Remerciements

Arrivée à la fin de ces trois années de thèse, le temps est venu de remercier toutes les personnes sans lesquelles je n'aurais pas réussi ni à évoluer scientifiquement ni à grandir humainement. Cette partie de la thèse est la plus agréable à écrire en fin de compte car je ne pense qu'aux bons moments et à toutes les personnes qui m'ont aidé et fait avancer.

Un grand merci à mes directeurs de thèse Alain Sacuto et Maximilien Cazayous pour leur encadrement. Maximilien, tu as su m'inculquer une méthode de recherche rigoureuse par ta pédagogie et ta patience, car tu es patient quand il s'agit d'enseigner. Ta ténacité à vouloir obtenir des résultats et de bons résultats m'a appris qu'il ne faut jamais baisser les bras, que les journées ont 24 heures et qu'à 18 heures, une "deuxième" journée commence. Je tiens à te remercier pour toutes les longues soirées de manips que tu as passées avec moi. Tes qualités humaines combinées à ma patience ont fait que ces trois années se sont déroulées à merveille.

Je remercie également les autres membres de l'équipe SQUAP, Yann Gallais et Marie-Aude Méasson pour leur présence, leurs discussions scientifiques et leurs remarques pertinentes lors des rituelles pauses thé de 17 heures. Je tiens également à remercier toutes les personnes avec lesquelles j'ai pu collaborer lors de ces trois années et sans qui cette thèse et les nombreux résultats obtenus n'auraient pas vus le jour. Tout d'abord, je remercie Dorothee Colson et Anne Forget pour la synthèse et la grande qualité des échantillons de  $\text{BiFeO}_3$ . Dorothee, tu as dû en synthétiser des échantillons vu le rythme avec lequel je les détruisais sous champ électrique. Comme tu me l'as dit, ils fatiguaient avant moi. Merci pour ta disponibilité et ta réactivité, et également pour ta gentillesse. Je remercie Agnès Barthélémy et Manuel Bibes pour la croissance d'ITO sur  $\text{BiFeO}_3$  qui a changé et révolutionné tous nos résultats, pour les discussions scientifiques, les conseils et les recommandations sur la recherche de postdoc. Je remercie Ricardo Lobo pour les nombreuses discussions scientifiques (infrarouge vs Raman) mais également pour ses remarques "constructives" sur le Raman. Sans toi les conférences auraient été moins intéressantes et surtout moins drôles. Enfin, je remercie nos collaborateurs étrangers, Rogerio de Sousa pour ses calculs théoriques visant à expliquer nos résultats, pas toujours évidents. Tes visites à Paris m'ont permis de mieux comprendre cette théorie. Puis Hidehaki Sakata pour la synthèse des échantillons de  $\text{TbMnO}_3$  et Masa Moshizuki pour les explications théoriques relatives à  $\text{TbMnO}_3$ .

Sincères remerciements à Jens Kreisel et Sylvain Petit pour avoir accepté de lire et rapporter sur ce manuscrit, à Charles Simon et Bernard Jusserand d'avoir fait partie

du jury et à Agnès Barthélémy pour avoir présidé ce jury. Je tiens à remercier les directeurs du laboratoire Sylvie Rousset et Carlo Sirtori de m' avoir accueillie ainsi que l'ensemble du personnel du laboratoire et en particulier Patrick Lepert pour les nombreuses pièces qu'il a réalisées, Françoise Beau et Joëlle Mercier qui se sont battues pour passer nos commandes et régler celles d'hélium et Anne Servouze qui est un peu notre maman au labo et qui est toujours là pour régler nos petits problèmes. Merci également à l'équipe STM (nos voisins de salle de manips) qui nous ont dépannés plus d'une fois grâce à leur prêt (voir don) d'hélium ou d'azote.

Je remercie tout amicalement Ludivine Chauvière et Sébastien Blanc, les deux thésards de l'équipe avec lesquels j'ai pu partager les moments de galère en manip. Sébastien tes strip-teases et "Pauline j'ai un service à te demander" vont me manquer. Ludivine, merci pour ton côté maniaque qui nous a permis de garder une salle de manip rangée et organisée. Merci aussi pour les moments passés à se plaindre mais surtout à bavarder et à se donner des conseils pour les problèmes administratifs.

Je remercie également tous les autres thésards et postdocs du 645B anciens et actuels : à Nicolas sans qui les repas et les débats du thésarium n'auraient pas été aussi animés, à Carole qui a mis de l'ambiance, à Robert qui a essayé de m'apprendre à parler anglais et moi de lui apprendre le français et à Hong, Shruti, Yannick, William, Luc, Mehrnoush, Paolo, Léo, Robert, Romain, Maxence, David, Philippe et aux théoriciens qui sont venus nous envahir : Luc, Alexandre (x2) et Loïc. Il ne faut pas oublier les autres théoriciens du fond du couloir qui sont venus partager les repas du midi : Simon, David et Juan sans oublier le dernier que l'on ne voit pas beaucoup en cette période de rédaction, Pierre. Il ne faut pas oublier d'autres anciens thésards qui m'ont permis de passer des soirées mémorables en particulier Xavier et Quentin. Et tous les autres, Ariane, Alex, Aurore, Brice, Christopher, David, Elsa, Marc, Jean, Erwan, Sébastien, Benjamin, Daria, Simone, Anna, JiaJi, Florian, Pierre (x2), Emeric.

Je remercie ma famille qui a toujours été au près de moi, ma sœur et mes frères, Joséphine, Edouard et Jean (ne vous inquiétez pas, vous aussi vous serez docteurs). A mes parents qui me suivent, me soutiennent et m'encouragent depuis toujours, à maman qui a dû relire courageusement ce manuscrit sans rien y comprendre pour relever les nombreuses fautes d'orthographe. A mes grands parents, Bonne Maman, Bon Papa et en particulier à mon Papy. Ces grands parents partis trop tôt et qui auraient été fiers de leur petite fille. Et à mon chéri qui a réussi avec courage à me soutenir et à me supporter dans les derniers moments de la rédaction et en particulier avant la soutenance.

# Table des matières

<b>Introduction : De l'histoire aux applications</b>	<b>1</b>
<b>1 Les multiferroïques</b>	<b>5</b>
1.1 Les propriétés ferroïques . . . . .	6
1.1.1 La ferroélectricité . . . . .	6
1.1.1.1 Définition . . . . .	6
1.1.1.2 Transition de phase et paramètre d'ordre . . . . .	7
1.1.1.3 Transition ferroélectrique et mode mou . . . . .	10
1.1.2 Le magnétisme . . . . .	12
1.1.2.1 Le paramagnétisme . . . . .	13
1.1.2.2 Le ferromagnétisme . . . . .	13
1.1.2.3 L'antiferromagnétisme . . . . .	14
1.1.2.4 L'interaction Dzyaloshinskii-Moriya . . . . .	16
1.1.2.5 L'onde de spin - Le magnon . . . . .	17
1.1.3 Le couplage magnétoélectrique . . . . .	17
1.2 Les multiferroïques de type I . . . . .	19
1.2.1 L'origine de la ferroélectricité . . . . .	20
1.2.1.1 Pérovskites multiferroïques . . . . .	20
1.2.1.2 Ferroélectricité induite par des paires isolées . . . . .	21
1.2.1.3 Ferroélectricité induite par l'ordre des charges . . . . .	21
1.2.1.4 Ferroélectricité induite par la géométrie . . . . .	22
1.2.2 Le multiferroïque de type I : $\text{BiFeO}_3$ . . . . .	23
1.2.2.1 Structure . . . . .	23
1.2.2.2 Propriété ferroélectrique . . . . .	24
1.2.2.3 Propriété magnétique . . . . .	26
1.2.2.4 Couplage magnétoélectrique . . . . .	28
1.2.2.5 Etat de l'art expérimental et théorique . . . . .	30
1.3 Les multiferroïques de type II . . . . .	37
1.3.1 Ferroélectricité induite par les structures magnétiques non-colinéaires (spirales) . . . . .	38
1.3.2 Structure magnétique colinéaire . . . . .	40
1.3.3 Electromagnons . . . . .	41
1.3.4 Le multiferroïque de type II : $\text{TbMnO}_3$ . . . . .	42
1.3.4.1 Structure . . . . .	42

1.3.4.2	Propriétés magnétiques . . . . .	42
1.3.4.3	Propriété ferroélectrique . . . . .	44
1.3.4.4	Couplage magnétoélectrique . . . . .	45
1.3.4.5	Ondes de spin et électromagnons . . . . .	46
<b>2</b>	<b>La diffusion Raman</b>	<b>51</b>
2.1	Le principe . . . . .	51
2.2	L'approche classique phononique . . . . .	53
2.3	Les tenseurs Raman et règles de sélection . . . . .	54
2.3.1	Cas de $\text{BiFeO}_3$ . . . . .	55
2.3.2	Cas de $\text{TbMnO}_3$ . . . . .	55
2.4	L'approche quantique phononique . . . . .	56
2.4.1	L'Hamiltonien d'interaction rayonnement-matière . . . . .	56
2.4.2	Le processus de diffusion . . . . .	56
2.5	La diffusion Raman de systèmes magnétiques . . . . .	58
2.5.1	Onde de spin ferromagnétique . . . . .	58
2.5.2	Onde de spin antiferromagnétique . . . . .	59
2.5.3	Diffusion Raman de spin et magnon : diffusion spin-photon . . . . .	61
<b>3</b>	<b>Dispositif expérimental</b>	<b>63</b>
3.1	Laser et chemin optique . . . . .	63
3.2	Spectromètre et caméra CCD . . . . .	65
3.3	Les enceintes . . . . .	67
3.3.1	Les mesures en température : cryostats et four . . . . .	67
3.3.1.1	Les cryostats . . . . .	67
3.3.1.2	Le four . . . . .	70
3.3.2	Les mesures sous champ électrique . . . . .	70
3.3.3	Les mesures sous champ magnétique . . . . .	71
3.4	Les échantillons . . . . .	73
3.4.1	Les échantillons de $\text{BiFeO}_3$ . . . . .	73
3.4.2	Les échantillons de $\text{TbMnO}_3$ . . . . .	75
<b>4</b>	<b><math>\text{BiFeO}_3</math> : un composé pour la magnonique</b>	<b>77</b>
4.1	Phonons et ondes de spin de $\text{BiFeO}_3$ . . . . .	77
4.2	Couplage magnons-phonons . . . . .	83
4.3	Mesures sous champ électrique . . . . .	88
4.3.1	La magnonique . . . . .	88
4.3.2	Contrôle des ondes de spin par un champ électrique à température ambiante . . . . .	89
4.3.3	Les phonons sous champ électrique . . . . .	96
4.4	Effet d'un champ magnétique . . . . .	100
4.4.1	Application d'un champ magnétique sur les magnons . . . . .	100
4.4.2	Le champ magnétique a-t-il un effet sur les phonons ? . . . . .	103
4.5	Conclusion . . . . .	106

<b>5</b>	<b>Les électromagnons dans TbMnO<sub>3</sub></b>	<b>107</b>
5.1	Les phonons dans TbMnO <sub>3</sub> . . . . .	107
5.1.1	Identification des modes de phonon . . . . .	107
5.1.2	TbMnO <sub>3</sub> présente-t-il un mode mou ? . . . . .	110
5.2	La découverte des électromagnons dans TbMnO <sub>3</sub> . . . . .	113
5.2.1	La découverte . . . . .	113
5.2.2	Les mesures en température . . . . .	115
5.2.3	Bande à 128 cm <sup>-1</sup> . . . . .	117
5.3	TbMnO <sub>3</sub> sous champ magnétique . . . . .	119
5.3.1	Electromagnons sous champ magnétique . . . . .	120
5.3.1.1	Champ magnétique appliqué selon l'axe <i>b</i> en $\mathbf{E}^\omega // a$ . . . . .	120
5.3.1.2	Champ magnétique appliqué selon l'axe <i>b</i> et <i>a</i> en $\mathbf{E}^\omega // c$ . . . . .	122
5.3.1.3	Champ magnétique appliqué selon l'axe <i>c</i> . . . . .	124
5.3.2	L'effet du champ magnétique sur les phonons . . . . .	129
5.4	Conclusion . . . . .	132
	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>133</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>135</b>



# Introduction :

## De l'histoire aux applications

### Un bref historique

Avant Maxwell, la ferroélectricité et le ferromagnétisme étaient deux entités distinctes, jusqu'à ce qu'en 1865, il les réunisse dans ses quatre équations gouvernant la dynamique des champs électrique et magnétique. Ces champs à priori distincts ne forment en réalité qu'un seul objet le champ électromagnétique.

Parallèlement, on considère dans les matériaux les ordres magnétique et ferroélectrique comme indépendants l'un de l'autre. Le premier dépend du spin de l'électron tandis que le second provient de la charge électrique des électrons et des ions. Ce n'est qu'en 1894, que Pierre Curie va s'intéresser à un possible couplage entre les ordres électrique et magnétique dans les isolants. Il montre que du point de vue des symétries, rien n'empêche qu'un matériau s'organise magnétiquement lorsqu'on lui applique un champ électrique ou vice versa. Cependant, il faudra attendre une remarque de Landau et Lifshitz en 1959 dans leur *Cours de Physique Théorique* : " *Un couplage linéaire entre les champs électrique et magnétique, doit causer, par exemple, une magnétisation proportionnelle au champ électrique. Ceci devrait exister pour certaines classes de symétrie, mais n'a jamais été observé.* ", pour que la situation avance alors rapidement.

La même année, I. E. Dzyloshinskii (Dzyaloshinskii, 1959) prédit et D. N. Astrov (Astrov, 1960) observe ce type de couplage dans l'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Ce couplage est appelé aujourd'hui couplage magnétoélectrique linéaire. Par la suite, il a été observé dans beaucoup d'autres composés permettant d'établir une classification des groupes de symétrie autorisant cette propriété.

Le couplage magnétoélectrique traduit un couplage entre la réponse magnétique et le champ électrique et inversement entre la polarisation et le champ magnétique. Il a été alors imaginé que ce couplage ne se limiterait pas à l'application d'un champ électrique extérieur mais pourrait, en fait, exister à l'intérieur de la matière entre l'aimantation et la polarisation pour des matériaux qui présenteraient à la fois un ordre magnétique et ferroélectrique. La question est : de tels matériaux existent-ils ? La réponse est oui, on les appelle des multiferroïques. C'est H. Schmid en 1994 (Schmid, 1994) qui introduisit ce terme. Il désigne des composés possédant au moins deux ordres ferroïques : ferroélectrique (polarisation), ferroélastique (déformation) ou ferromagnétique (aimantation). Ces ordres peuvent être couplés entre eux comme le montre la Fig. 1.

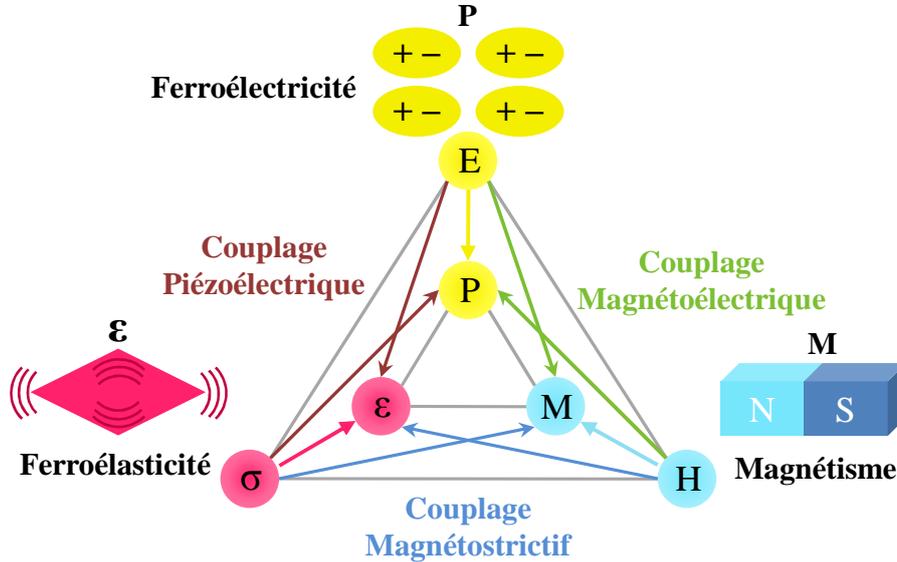


FIGURE 1: Relation entre les différentes propriétés et les grandeurs physiques associées. La polarisation  $P$  (contrôlée par un champ électrique  $E$ ) est liée à l'aimantation  $M$  (contrôlée par un champ magnétique  $H$ ) par le couplage magnétoélectrique. La contrainte  $\sigma$  contrôle la déformation  $\epsilon$ . Cette dernière est liée à l'aimantation via la magnétostriction et est liée à la polarisation via l'interaction piézoélectrique.

Actuellement, le terme multiferroïque est le plus couramment utilisé pour caractériser des composés où coexistent les ordres ferroélectrique et ferromagnétique. Mais ces composés étant rares, on parle également de multiferroïque pour des matériaux ferroélectriques et *antiferromagnétiques*. La première famille de multiferroïques découverte a été la famille des boracites par H. Schmid (Ascher et al., 1966). Dans ces matériaux coexistent la ferroélectricité et l'antiferromagnétisme avec un faible moment ferromagnétique. Malheureusement, les boracites sont inexploitable pour des applications car ils présentent un effet magnétoélectrique à trop basses températures ( $< 2$  K).

A partir des années 70, la recherche sur les multiferroïques a perdu de son attractivité et a peu à peu déclinée. Cela est certainement dû à la rareté des matériaux présentant un couplage magnétoélectrique mais également à l'apparition des supraconducteurs à haute température critique dans les années 80-90.

C'est au début des années 2000 que l'intérêt pour les multiferroïques est revenu grâce à de grandes avancées expérimentales. Tout d'abord, l'amélioration des techniques de synthèse et de fabrication des composés multiferroïques a permis en 2003 la croissance, par le groupe de R. Ramesh, de couches minces de  $\text{BiFeO}_3$  (Wang et al., 2003). Ce multiferroïque est très populaire car il présente les ordres ferroélectrique et antiferromagnétique à température ambiante. Cette croissance a été suivie, en 2006, par la synthèse de monocristaux de  $\text{BiFeO}_3$  (Lebeugle et al., 2007). Le couplage magnétoélectrique est en général assez faible dans les cristaux, mais est beaucoup plus

important dans les couches minces permettant une réorientation de l'ordre antiferromagnétique par l'application d'un champ électrique. Une autre avancée majeure a été réalisée en 2003 avec la découverte d'une nouvelle classe de multiferroïques dans laquelle le magnétisme induit la ferroélectricité. Le groupe de Y. Tokura et T. Kimura découvre ce phénomène dans  $\text{TbMnO}_3$  (Kimura et al., 2003) et le groupe de S. W. Cheong trouve un effet similaire dans  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  (Hur et al., 2004). Dans ces deux composés, la ferroélectricité apparaît à la même température qu'un ordre antiferromagnétique particulier (spirale) qui brise l'inversion spatiale. Les multiferroïques se séparent alors en deux classes selon l'origine de la ferroélectricité. Les multiferroïques de type I présentant une coexistence des ordres ( $\text{BiFeO}_3$ ) et les multiferroïques de types II dans lesquels la ferroélectricité est induite par l'ordre magnétique ( $\text{TbMnO}_3$ ).

### Les possibles applications

La découverte de tels matériaux représente un formidable potentiel applicatif dans les nouvelles technologies. L'interaction entre les ordres magnétique et ferroélectrique dans les multiferroïques est un enjeu considérable dans l'électronique de spin ou le stockage de l'information. Cet enjeu motive ainsi les recherches sur les multiferroïques. Les multiferroïques permettraient de créer des mémoires magnétiques modifiables par un champ électrique et non plus par un champ magnétique. Un champ magnétique suffisant pour retourner les spins des domaines magnétiques de codage de l'information, nécessite beaucoup d'énergie ( $\approx 80\text{J/s}$ ). De plus, l'extension spatiale d'un tel champ ne permet pas de diminuer en deçà de 200 nm la taille des domaines magnétiques. On peut également imaginer la création de mémoires à 4 états (Fig. 2) c'est-à-dire deux états électriques (polarisation) et deux états magnétiques (spin/moment magnétique) ou encore des détecteurs magnétoélectriques. (Eerenstein et al., 2006)

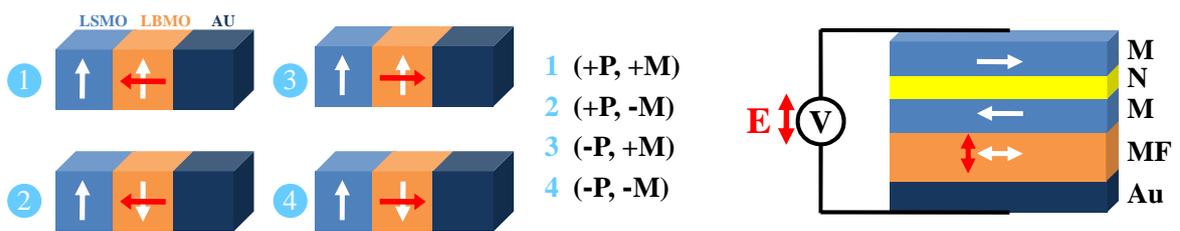


FIGURE 2: A gauche : Encodage d'information sur un simple bit multiferroïque : 4 états de mémoire. A droite : Données écrites électriquement et lues magnétiquement.

Actuellement la réduction de la taille des transistors dans le domaine nanométrique se heurte à des problèmes de fabrication et de fonctionnement avec l'apparition de nouveaux phénomènes quantiques. Les technologies Complementary Metal Oxide Semiconductor (CMOS) permettent aujourd'hui d'élaborer des transistors avec une distance source-drain de 22 nm. On peut ainsi traiter 1000 opérations/cm<sup>2</sup>/ns. En deçà de cette taille, les phénomènes quantiques deviennent problématiques. Ainsi, de nouvelles solutions pour le codage de l'information doivent être développées. Dans cette

voie, d'autres applications des multiferroïques sont envisagées et en particulier avec le multiferroïque  $\text{BiFeO}_3$  qui présente un couplage magnétoélectrique à température ambiante. Ces applications peuvent aller aussi bien de la spintronique à la magnonique, c'est-à-dire du contrôle du spin au contrôle de l'onde de spin pour le transport, le stockage et le traitement de l'information. Ainsi, un dispositif magnétique d'une taille comparable à un transistor CMOS de 22 nm permettrait d'effectuer de 1 à 10 millions d'opération/cm<sup>2</sup>/ns.

## Les apports de ce travail

Les recherches actuelles dans le domaine des multiferroïques portent principalement sur le contrôle des domaines magnétiques par un champ électrique et vice versa, mais également sur la mise en évidence et la compréhension du mécanisme de couplage donnant naissance dans les multiferroïques de type II à des excitations hybrides appelées électromagnons. Les électromagnons sont des excitations magnétiques possédant un dipôle électrique. Dans notre travail, nous avons utilisé la spectroscopie Raman. Cette spectroscopie optique permet de sonder simultanément des excitations magnétiques (magnons) et vibrationnelles (phonons). Cela en fait une sonde idéale pour étudier les ordres ferroélectrique et ferromagnétique ainsi que leurs interactions.

Dans le premier chapitre, après un rappel sur les propriétés ferroélectrique et magnétique, j'établis une revue des principaux résultats expérimentaux et théoriques obtenus sur deux types de multiferroïque :  $\text{BiFeO}_3$  (type I) et  $\text{TbMnO}_3$  (type II). Le chapitre 2 explicite la technique expérimentale utilisée : la diffusion Raman. Le chapitre suivant décrit la mise en œuvre expérimentale de cette technique et des différents instruments utilisés. Les deux derniers chapitres seront consacrés aux résultats expérimentaux obtenus respectivement sur  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{TbMnO}_3$ . Le chapitre 4 présentera outre l'identification des phonons et des modes mous, le contrôle via un champ électrique externe des ondes de spin dans  $\text{BiFeO}_3$ . Le chapitre 5, met en évidence par diffusion Raman l'existence des électromagnons dans le multiferroïque  $\text{TbMnO}_3$ . Dans ce chapitre, l'application d'un champ magnétique de 8 T montre pour la première fois la déshybridation de ces ondes de spin polaire.

# Chapitre 1

## Les multiferroïques

Les multiferroïques sont usuellement divisés en deux familles sur la base des processus microscopiques mis en jeu lors de l'apparition de la ferroélectricité. Pour les multiferroïques de type I (par exemple :  $\text{BiMnO}_3$ ,  $\text{BiFeO}_3$ ) les ordres magnétique et ferroélectrique apparaissent indépendamment l'un de l'autre à des températures différentes assez élevées. Ces matériaux présentent un faible couplage magnétoélectrique. Dans les multiferroïques de type II (par exemple :  $\text{MnWO}_4$  et  $\text{TbMnO}_3$ ) la ferroélectricité apparaît à la même température (assez basse) qu'une transition magnétique. C'est l'ordre magnétique qui engendre alors la ferroélectricité. Ces matériaux présentent également un fort couplage magnétoélectrique.

Dans ces deux types de multiferroïque, l'origine microscopique du magnétisme est similaire. Le magnétisme est dû à la présence d'électrons localisés principalement sur les niveaux  $d$  ou  $f$  partiellement remplis des ions de métaux de transition ou de terres rares. A ces électrons est associé un spin localisé ou un moment magnétique. Or pour être ferroélectrique, la dernière couche  $d$  ou  $f$  de ces oxydes de métaux de transition ou de terres rares doit être vide. Comment peut-on alors avoir coexistence de l'ordre ferromagnétique et ferroélectrique ? Ce problème peut être résolu grâce aux différentes origines de la ferroélectricité. Cependant, la présence simultanée de ces deux propriétés magnétique et ferroélectrique en fait des composés rares. Cette rareté est accentuée par le fait que pour être ferroélectrique, un matériau doit briser la symétrie d'invariance spatiale et il doit briser l'invariance temporelle pour être magnétique. Ainsi un multiferroïque doit briser à la fois l'invariance spatiale et temporelle et seuls 13 groupes de Shubnikov sur 122 autorisent cette brisure.

Dans ce chapitre, nous allons aborder les avancées expérimentales et théoriques pour ces deux types de multiferroïque et en particulier pour  $\text{BiFeO}_3$  (type I) et  $\text{TbMnO}_3$  (type II). Mais tout d'abord, je rappellerai les propriétés ferroïques qui nous intéressent.

## 1.1 Les propriétés ferroïques

### 1.1.1 La ferroélectricité

#### 1.1.1.1 Définition

Un ferroélectrique est caractérisé par une température de transition, la température de Curie notée  $T_C$ , entre une phase paraélectrique (haute température) et une phase ferroélectrique (basse température). Dans la phase paraélectrique, le matériau est un diélectrique linéaire c'est-à-dire qu'une polarisation électrique apparaît lorsque l'on applique un champ électrique externe et disparaît lorsque le champ est nul. La phase ferroélectrique présente une polarisation électrique spontanée  $P_S$  qui existe en l'absence de champ et dont la direction peut être modifiée par l'application d'un champ électrique externe. Cette polarisation est induite classiquement par le déplacement des barycentres des charges négatives et positives dans une maille, le plus souvent le long d'un axe cristallographique. Il est alors possible de réaliser un cycle d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué (Fig. 1.1).

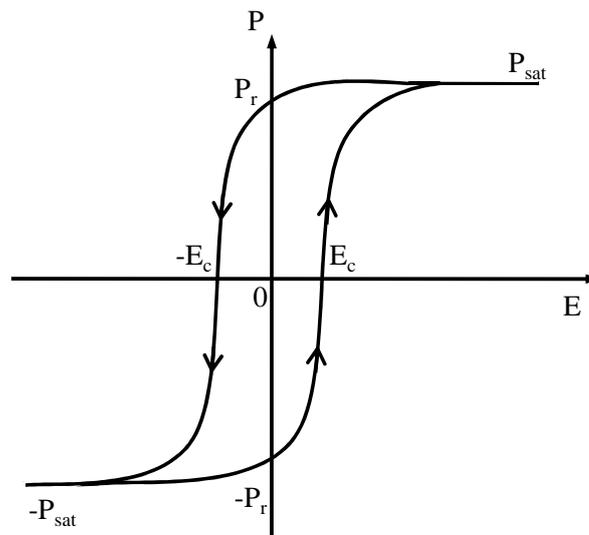


FIGURE 1.1: Cycle d'hystérésis ferroélectrique montrant l'évolution de la polarisation  $P$  en fonction du champ électrique  $E$  appliqué.  $P_r$  correspond à la polarisation rémanente,  $P_{sat}$  à la polarisation à saturation et  $E_c$  au champ électrique critique du retournement de la polarisation.

A champ nul, la polarisation  $P$  du système correspond à polarisation macroscopique du matériau résultant de la somme de tous les moments dipolaires de chaque maille, il s'agit de la polarisation rémanente  $P_r$  (ou polarisation spontanée  $P_S$ ). L'application d'un champ électrique positif aligne progressivement les domaines dans la direction du champ appliqué et fait donc augmenter la valeur de la polarisation jusqu'à atteindre une saturation de la polarisation dans l'échantillon  $P_{sat}$ . Lors de l'application d'un champ électrique négatif, la polarisation diminue jusqu'à atteindre une valeur nulle au champ coercitif  $E_c$ . Cette diminution correspond à l'alignement des domaines dans

la direction du champ électrique appliqué. L'augmentation de l'intensité du champ  $E$  (négatif) se traduit par une polarisation  $-P_{sat}$  correspondant au basculement total de la polarisation.

L'apparition d'une polarisation spontanée se traduit par la brisure de la symétrie par renversement de l'espace ( $x \rightarrow -x$ ) :  $\mathbf{P} \rightarrow -\mathbf{P}$  et  $\mathbf{M} \rightarrow \mathbf{M}$ .

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 qui correspond à la mise en ordre des dipôles électriques présents dans la phase paraélectrique ( $\text{BaTiO}_3$ ).

**Les ferroélectriques impropres** : la polarisation spontanée est une conséquence indirecte d'une transition de phase cristalline comme un déplacement atomique ( $\text{YMnO}_3$ ) ou une transition de phase magnétique comme pour  $\text{TbMnO}_3$ . Il n'y a aucun dipôle électrique présent dans la phase paraélectrique.

Dans les multiferroïques, la ferroélectricité peut avoir différentes origines microscopiques. Celles-ci seront explicitées dans la suite du chapitre.

### 1.1.1.2 Transition de phase et paramètre d'ordre

Les transitions de phase paraélectrique-ferroélectrique peuvent être de deux types dans les multiferroïques :

**Transition ordre-désordre** : les moments dipolaires existent aussi bien dans la phase ferroélectrique que dans la phase paraélectrique, mais dans cette dernière ils ne sont pas ordonnés, ce qui donne une polarisation spontanée nulle. C'est le passage d'une phase désordonnée à une phase ordonnée qui fait apparaître la polarisation. Cette transition est du premier ordre et se traduit par une chute brutale de la polarisation à la transition.

**Transition displacive** : les moments dipolaires dans ce cas n'existent pas dans la phase paraélectrique (haute symétrie) mais apparaissent dans la phase ferroélectrique (basse symétrie) suite au déplacement des ions dans la maille. Ce comportement est observé dans de nombreux composés comme des pyrochlores ou des pérovskites. Cette transition est du second ordre, c'est-à-dire que la polarisation tend continûment vers 0 à la température de transition.

C'est dans la pérovskite  $\text{BaTiO}_3$  que la transition displacive est été mise en évidence pour la première fois bien que ce composé présente principalement une transition ordre-désordre.

Pour décrire le comportement des ferroélectriques et en particulier l'équilibre de

ces systèmes qui présentent une transition de phase, nous allons utiliser la théorie phénoménologique développée par L. D. Landau (Landau & Lifshitz, 1980). Dans cette théorie, on suppose que l'énergie libre  $F$  du système est une fonction polynomiale du paramètre d'ordre. Ce paramètre d'ordre est un paramètre interne au système qui caractérise la transition de phase. En considérant les conditions de symétrie de la transition le paramètre d'ordre ici est la polarisation  $P$ . De plus, la symétrie du problème impose  $F(P) = F(-P)$ . De ce fait,  $F(P)$  ne contient pas de terme impair. En présence d'un champ électrique parallèle à la polarisation, l'énergie libre du système s'écrit :

$$F(P) = \frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\gamma}{4}P^4 + \frac{\delta}{6}P^6 - \mathbf{E} \cdot \mathbf{P} \quad (1.1)$$

avec  $\alpha$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  des coefficients dépendant de la température. Pour décrire les transitions de phase du premier (transition discontinue,  $\gamma < 0$ ) et du second (transition continue,  $\gamma > 0$ ) ordres, on considère  $\gamma$  et  $\delta$  indépendant de la température. Dans ce cas, seul le terme  $\alpha$  dépend de la température. Le système est ferroélectrique lorsque  $\alpha < 0$  ( $F$  présente deux minima à une valeur de  $P$  différente de 0). Le terme  $-\mathbf{E} \cdot \mathbf{P}$  indique que l'énergie du système est abaissée lorsqu'un champ électrique externe est appliqué.

La configuration d'équilibre du système est donnée par la minimisation de l'énergie libre par rapport au paramètre d'ordre, la polarisation :

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 0 \quad (1.2)$$

De cette manière, on obtient l'expression du champ électrique  $E$  en fonction de la polarisation  $P$ .

$$E = \alpha P + \gamma P^3 + \delta P^5 \quad (1.3)$$

En dérivant cette expression par rapport à  $P$ , on trouve que le coefficient  $\alpha$  est l'inverse de la susceptibilité diélectrique  $\chi$  au dessus de la température de transition ( $P=0$ ) et qu'il s'écrit :

$$\chi = \left. \frac{\partial P}{\partial E} \right|_{E=0} = \left. \frac{\partial E}{\partial P} \right|_{P=0} = \frac{1}{\alpha} \quad (1.4)$$

### Transition displacive, transition du second ordre

Expérimentalement au voisinage de la température de transition l'inverse de la susceptibilité diélectrique vaut :

$$\alpha = \beta(T - T_C) \quad (1.5)$$

où  $\beta$  est une constante positive. En injectant l'expression de  $\alpha$  dans l'énergie libre totale on obtient :

$$F(P) = \frac{\beta}{2}(T - T_C)P^2 + \frac{\gamma}{4}P^4 + \frac{\delta}{6}P^6 - \mathbf{E} \cdot \mathbf{P} \quad (1.6)$$

Lorsque  $\gamma$  est positif, la transition devient du second ordre à  $T=T_C$  ( $T_C$  température de transition). La forme de l'énergie libre à champ nul en fonction de la température est représentée sur la Fig. 1.2 a. . Au dessus de  $T_C$ ,  $F$  n'admet qu'un seul minimum ( $P=0$ ), alors qu'à  $T<T_C$   $F$  présente deux minima en  $P_S$  et  $-P_S$  et le matériau devient alors ferroélectrique avec l'apparition d'une polarisation spontanée.

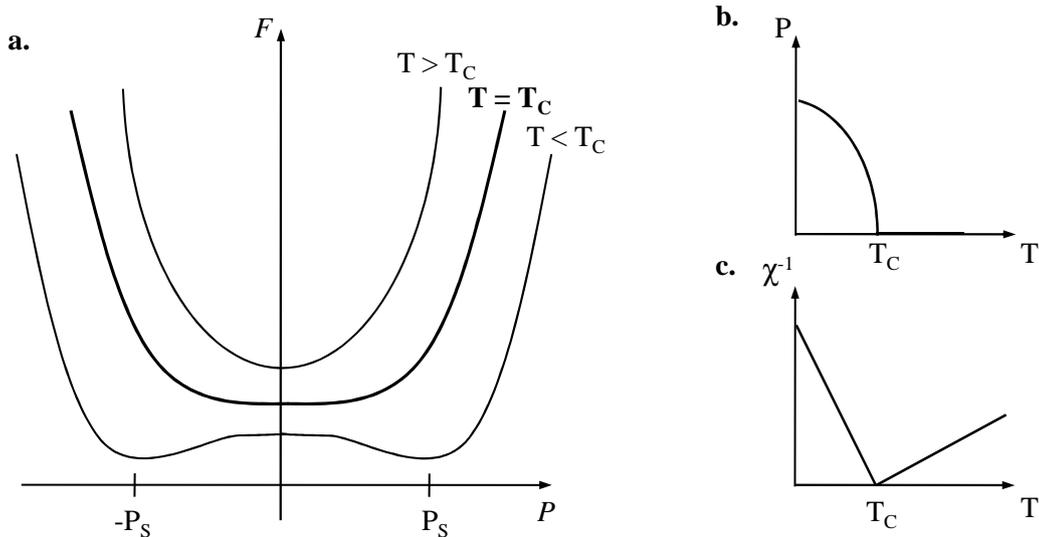


FIGURE 1.2: **a.** Evolution de l'énergie libre du système en fonction de la température dans une transition de phase du second ordre. Evolution en fonction de la température **b.** de la polarisation et **c.** de l'inverse de la susceptibilité diélectrique.

Pour de faible valeur de la polarisation spontanée on obtient :

$$\chi^{-1} = 2\beta(T_C - T) \quad \text{pour } T < T_C \quad (1.7)$$

Les évolutions de  $P_S$  et  $\chi^{-1}$  sont représentées sur les Fig. 1.2 b. et c., ces deux quantités sont continues à la transition de phase.

### Transition ordre-désordre, transition du premier ordre

Lorsque  $\gamma$  est négatif, la transition de phase est du premier ordre. Dans ce cas, l'énergie libre présente simultanément des minima à  $P=0$  mais également à des valeurs non nulles de la polarisation  $P=\pm P_S$  (Fig. 1.3). On prendra comme expression du paramètre  $\alpha$  la même que précédemment mais cette fois  $T_0$  n'est plus la température de Curie mais une température de transition égale ou inférieure à cette dernière.

$$\alpha = \beta(T - T_0) \quad (1.8)$$

L'énergie libre totale s'écrit dans ce cas sous la forme :

$$F(P) = \frac{\beta}{2}(T - T_0)P^2 + \frac{\gamma}{4}P^4 + \frac{\delta}{6}P^6 - \mathbf{E} \cdot \mathbf{P} \quad (1.9)$$

La Figure 1.3 a. montre l'allure de l'énergie libre à différentes températures. A l'aide de cette figure, trois températures caractéristiques  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_C$  peuvent être extraites.

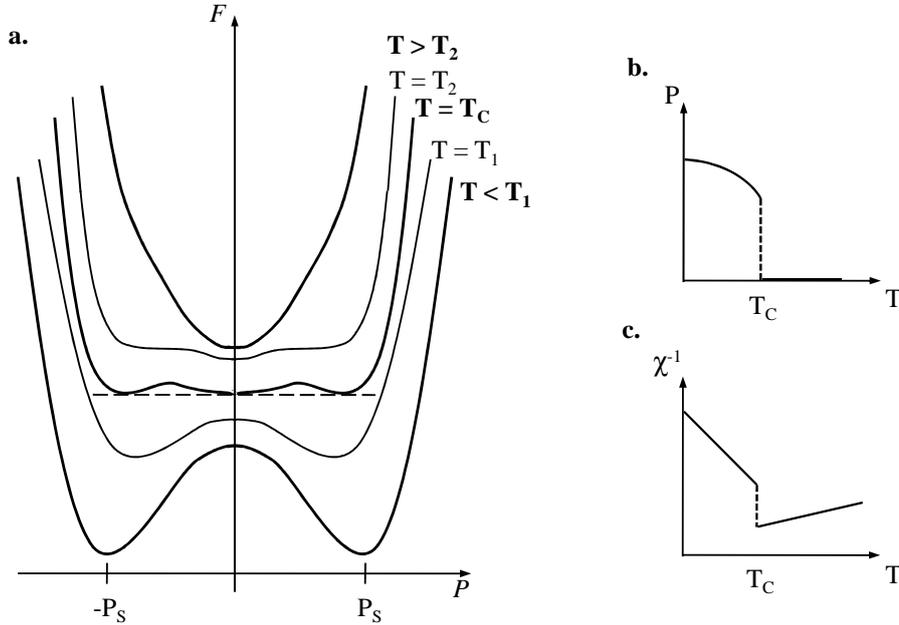


FIGURE 1.3: **a.** Evolution de l'énergie libre du système en fonction de la température dans une transition de phase du premier ordre. Evolution en fonction de la température **b.** de la polarisation et **c.** de l'inverse de la susceptibilité diélectrique.

Pour  $T > T_2$ , la courbe  $F(P)$  ne présente qu'un unique minimum en  $P=0$ . Cela signifie qu'au dessus de cette température aucune polarisation spontanée ne peut exister.

Pour  $T_2 > T > T_1$ , la courbe  $F(P)$  présente deux minima supplémentaires en  $P = \pm P_S$ . Au dessus de  $T_C$ , l'énergie de ces deux minima est supérieure à celle du minimum  $P=0$ , ce sont des états métastables qui peuvent être à l'origine de la présence d'une polarisation à une température supérieure à la température de transition. En dessous de  $T_C$ , c'est le minimum local en  $P=0$  qui devient métastable et qui peut provoquer un retard de l'apparition de la polarisation spontanée. A  $T_C$ , les trois minima locaux ont la même énergie.

Pour  $T < T_1$ , il ne reste plus que les deux minima à  $P = \pm P_S$  devenus des positions d'équilibre. Le matériau développe alors une polarisation spontanée  $+P_S$ .

Sur la Figure 1.3 b. et c. est reportée l'évolution de la polarisation et de l'inverse de la susceptibilité diélectrique en fonction de la température pour une transition du premier ordre. On remarque la discontinuité à  $T_C$ .

### 1.1.1.3 Transition ferroélectrique et mode mou

Le mode mou d'une transition ferroélectrique est un mode de phonon. Dans les transitions displacives, ce mode de phonon est polaire, c'est-à-dire associé à des vibrations atomiques dans la direction de la polarisation spontanée. Ce type de transition est

gouverné par un ou plusieurs phonons polaires présentant un comportement de mode mou. Pour les transitions ordre - désordre (transition du premier ordre) le mode mou n'est pas obligatoirement un phonon polaire.

Le mode mou a été pour la première fois prédit dans  $\text{BaTiO}_3$ . (Spitzer et al., 1962) Il s'agit du mode de phonon optique transverse de plus basse énergie dont la fréquence tend à s'annuler à la température de transition de phase. Ses vecteurs propres correspondent à des déplacements oscillants des atomes hors de leur position centrosymétrique. A la température de transition, le mode mou se "condense", c'est-à-dire que les déplacements atomiques s'annulent. En dessous de la température de transition, les atomes s'écartent de plus en plus de leur position centrosymétrique et se mettent à osciller autour de leur nouvelle position d'équilibre. (Scott, 1974) Le cristal devient alors ferroélectrique, ce qui engendre le plus souvent une transition de phase structurale du matériau. Dans la nouvelle structure, il existe un ou deux modes de phonons mous dont la fréquence augmente lorsque la température diminue.

La Figure 1.4 montre l'évolution en température de la fréquence du mode mou dans la phase paraélectrique de  $\text{BaTiO}_3$  dont la température de Curie est de 400 K (Vogt et al., 1982). Cette figure montre clairement que la fréquence du mode de phonon diminue à l'approche de  $T_C$  jusqu'à s'annuler à la transition. Il s'agit du mode mou de la transition ferroélectrique. Dans le cas de plusieurs phonons polaires dans la direction de polarisation on peut montrer qu'il existe un mode de vibration polaire mou associé à la transition ferroélectrique.

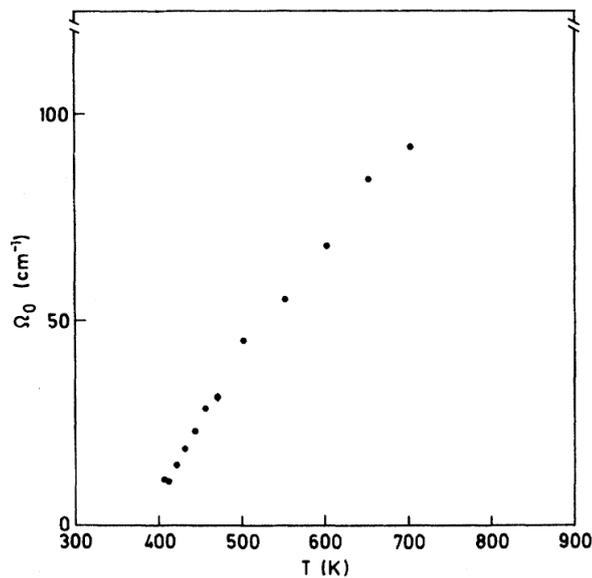


FIGURE 1.4: Evolution en température de la fréquence du mode mou de la transition ferroélectrique de  $\text{BaTiO}_3$  mesuré en spectroscopie Raman (Vogt et al., 1982).

Le mode mou caractérise également les transitions ferroélastiques, comme dans  $\text{SrTiO}_3$  où la transition structurale est engendrée par une rotation des octèdres d'oxy-

gène (Fleury et al., 1968). La Figure 1.5 montre l'évolution en température de la fréquence du mode mou de  $\text{SrTiO}_3$  au dessus de la température de transition structurale ( $T_a$ ) autour de 105 K. (Pytte & Feder, 1969; Feder & Pytte, 1970) Cette figure montre clairement que la fréquence du mode de phonon tridimensionnel ( $T > T_a$ ) diminue à l'approche de  $T_a$  jusqu'à s'annuler à la transition. En dessous de  $T_a$ , ce mode se divise en deux modes mous, un mode bidimensionnel et un mode unidimensionnel dont les fréquences augmentent lorsque la température diminue.

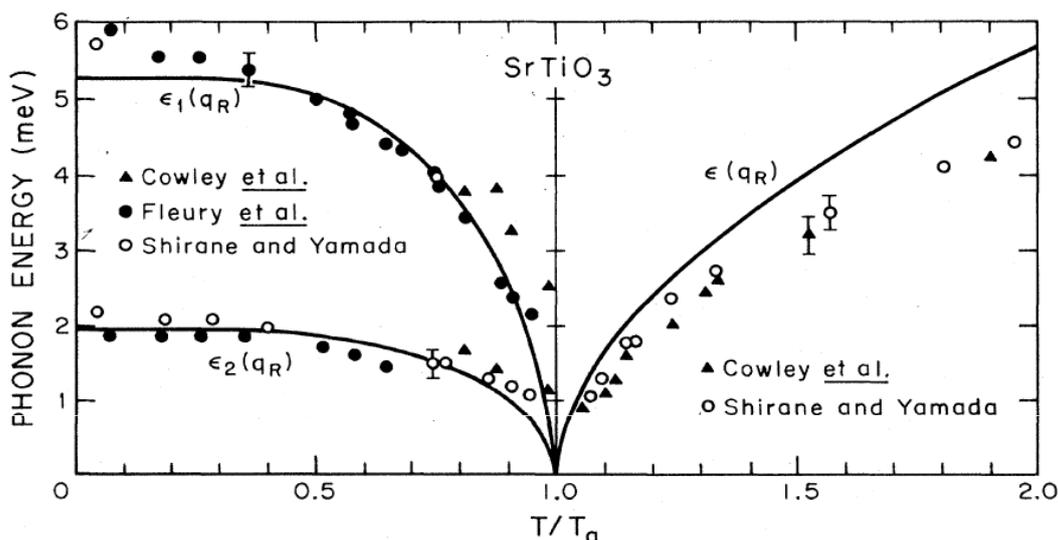


FIGURE 1.5: Fréquences des modes mous de phonon en fonction de la température avant et après la transition de phase structurale, dans  $\text{SrTiO}_3$ . La température est normalisée à la température de transition  $T_a=105$  K.

### 1.1.2 Le magnétisme

Un matériau est composé d'atomes possédant des électrons porteurs d'un moment magnétique, le spin. Ces électrons se distribuent sur des orbitales atomiques pouvant avoir deux électrons de spins opposés (up/down). Sur la dernière couche électronique, si au moins une des orbitales ne possède qu'un seul spin alors l'atome présente un moment magnétique. Un matériau possédant de tels atomes (des ions magnétiques) présente généralement une aimantation macroscopique nulle. Par contre, l'application d'un champ magnétique externe tend à aligner les spins dans la direction du champ créant alors une aimantation macroscopique. On parle alors d'un matériau paramagnétique (Fig. 1.6 a. et b.).

L'alignement des spins peut également se faire spontanément lorsque l'interaction entre eux est assez forte, on parle alors de ferromagnétisme (Fig. 1.6 c.). (Ashcroft & Mermin, 1987)

### 1.1.2.1 Le paramagnétisme

Le paramagnétisme se rencontre dans des composés présentant des moments magnétiques microscopiques et ayant une susceptibilité magnétique positive  $\chi = \mu_0 M/B$  où  $\mu_0$  est le moment magnétique d'un atome et  $B$  l'intensité du champ magnétique. Ces moments magnétiques sont portés par les électrons non appariés des ions du matériau. L'agitation thermique tend à désorienter aléatoirement les spins donnant une aimantation macroscopique nulle. L'application d'un champ magnétique  $\mathbf{B}$  entraîne une compétition entre l'énergie d'agitation thermique  $k_B T$  et l'énergie du système  $U$  sous champ magnétique  $U = -\mu \cdot B$ . La somme sur tous les spins donne ainsi une aimantation macroscopique (loi de Curie) de la forme :

$$M = \frac{N_0 \mu^2 B}{3k_B T} = \frac{CB}{T} \quad (1.10)$$

avec  $N_0$  le nombre total de moment magnétique et  $C$  la constante de Curie

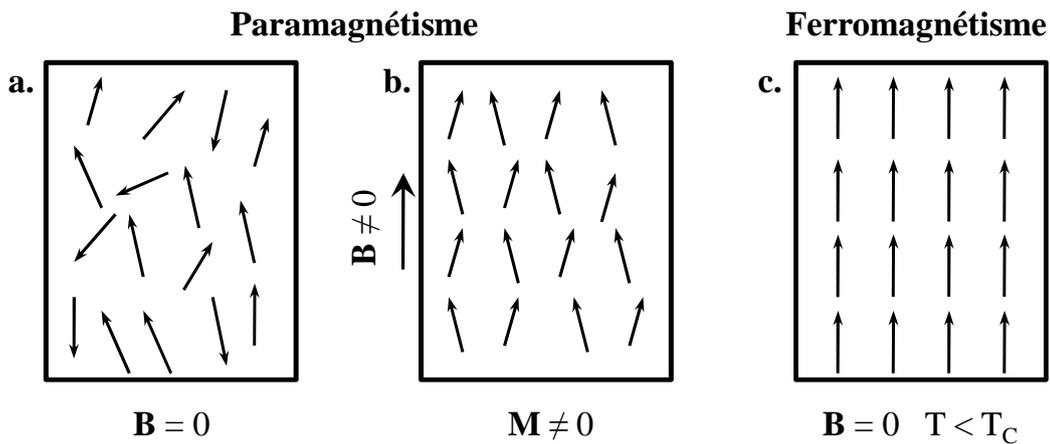


FIGURE 1.6: Différents ordres magnétiques présents dans un composé. **a.** Milieu paramagnétique en champ nul, orientation aléatoire des moments magnétiques. **b.** Lors de l'application d'un champ magnétique les spins tendent à s'orienter dans la direction du champ induisant une aimantation du milieu. **c.** Milieu ferromagnétique, alignement des spins induisant une aimantation spontanée sans champ magnétique, cela en dessous de la température de transition.

### 1.1.2.2 Le ferromagnétisme

Un composé ferromagnétique est caractérisé par l'apparition à la température de Curie d'une aimantation spontanée  $M_S$  correspondant à la mise en ordre des spins et cela même en l'absence de champ magnétique externe. Le ferromagnétisme ne peut être expliqué qu'en tenant compte des interactions entre les moments magnétiques. Cet ordre magnétique est issu de la compétition entre deux énergies : l'énergie d'échange et l'énergie d'agitation thermique.

### L'interaction d'échange

Dans les composés ordonnés magnétiquement, c'est l'interaction d'échange entre ions plus proches voisins qui tend à aligner entre eux les moments magnétiques. L'interaction d'échange entre deux spins  $\mathbf{S}_i$  et  $\mathbf{S}_j$  est généralement décrite par l'Hamiltonien d'Heisenberg  $\mathcal{H}$ , celle-ci trouvant son origine dans le principe d'incertitude de Pauli associé à la répulsion Coulombienne entre les électrons. En partant d'un système simple constitué de deux électrons (modèle à deux atomes d'hydrogène) ayant pour fonctions d'onde spatiale  $\psi_1(\mathbf{r}_1)$  et  $\psi_2(\mathbf{r}_2)$ , la fonction d'onde totale du système doit être antisymétrique. Lorsque le spin total du système est égal à  $S=1$  (triplet), les spins des deux électrons sont alignés. L'énergie de cet état est nommée  $E_T$ . Lorsque le spin total est égal à  $S=0$  (singulet), les spins des deux électrons sont anti-alignés. L'énergie de cet état est nommée  $E_S$ . Ces deux états  $S=1$  et  $S=0$  sont des états propres du système et la différence entre leurs énergies est :  $J = E_S - E_T$ .  $J$  est appelé l'intégrale d'échange entre les moments  $\mathbf{S}_i$  et  $\mathbf{S}_j$ .

Pour tenir compte de l'interaction d'échange dans l'Hamiltonien du système, il faut rajouter l'Hamiltonien d'Heisenberg :

$$\mathcal{H} = -2J_{ij}\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1.11)$$

Lorsque l'intégrale d'échange ( $J = E_S - E_T$ ) est positive l'interaction est ferromagnétique (spins alignés) et lorsqu'elle est négative l'interaction est antiferromagnétique (spins anti-alignés).

#### 1.1.2.3 L'antiferromagnétisme

Dans un composé antiferromagnétique, les spins sont ordonnés en un arrangement antiparallèle de moment résultant nul (pas d'aimantation spontanée, en dessous de la température de transition de Néel  $T_N$ ). L'intégrale d'échange est négative et entraîne donc un couplage antiparallèle des moments magnétiques de deux sous réseaux.

La mise en ordre (anti)ferromagnétique s'accompagne d'une brisure de symétrie par renversement du temps ( $t \rightarrow -t$ ) :  $\mathbf{M} \rightarrow -\mathbf{M}$  et  $\mathbf{P} \rightarrow \mathbf{P}$ .

Dans le cas des pérovskites, il est possible de classer les structures antiferromagnétiques en 3 classes suivant l'empilement des plans (Fig. 1.7).  $\text{BiFeO}_3$  présente une structure antiferromagnétique de type G et  $\text{TbMnO}_3$  présente une structure de type A.

Pour décrire l'antiferromagnétisme, on introduit le moment magnétique total  $M = |\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2|$  et le vecteur de Néel  $\mathbf{L} = |\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2|$ . L'énergie libre d'un matériau antiferromagnétique s'écrit alors sous la forme :

$$F = \frac{a}{2}M^2 + \frac{r}{2}L^2 + \frac{u}{4}L^4 + \frac{\alpha}{2} \sum_{i=x,y,z} (\nabla L_i)^2 \quad (1.12)$$

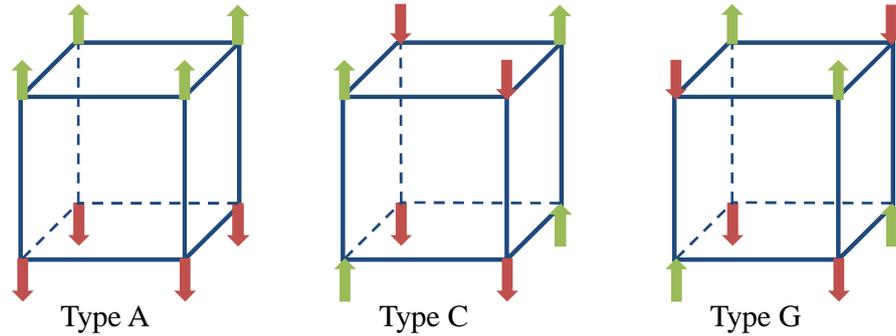


FIGURE 1.7: Les différents types de structures antiferromagnétiques dans les pérovskites.

avec  $a$ ,  $r$ ,  $u$  et  $\alpha$  des constantes. D'après le terme d'Heisenberg antiferromagnétique  $|\mathbf{L}_0|^2 = -r/u$ , pour obtenir un état antiferromagnétique stabilisé, il faut  $u > 0$ ,  $r < 0$  et donc  $a > 0$ . Le terme  $\sum_{i=x,y,z} (\nabla L_i)^2$  correspond à l'énergie d'échange et représente la tendance du système à redevenir antiferromagnétique si les spins sont écartés de leurs positions d'équilibre.

La minimisation de  $F$  par rapport à  $M$  et  $L$  conduit dans le cadre d'une approximation linéaire à l'état d'excitation fondamental du système. Il est possible alors de montrer que la fréquence du mode de propagation de l'état fondamental antiferromagnétique est linéaire par rapport à son vecteur de propagation contrairement à un ferromagnétique où celle-ci est proportionnelle au carré du vecteur d'onde.

### Mécanisme de superéchange

La plupart des matériaux antiferromagnétiques sont des oxydes isolants dans lesquels les électrons sont localisés et les ions magnétiques sont séparés par d'autres ions non magnétiques. L'échange direct est donc très faible, c'est la nature des atomes séparant les ions magnétiques qui joue alors un rôle essentiel dans l'intensité des interactions magnétiques. Ainsi dans ces oxydes, c'est le mécanisme de superéchange (Anderson, 1950; Goodenough, 1955) qui est responsable de l'antiferromagnétisme. Le superéchange est un couplage indirect médié par les ions non magnétiques.

La Figure 1.8 traduit qualitativement le mécanisme de superéchange d'Anderson (Anderson, 1950). Soit deux atomes magnétiques  $M_1$  et  $M_2$  portant chacun un spin séparé par un atome diamagnétique  $O$  en général un atome d'oxygène. Lors du recouvrement entre les orbitales électroniques des ions magnétiques (orbitale  $d$ ) et celles de l'atome d'oxygène (orbitale  $p$ ) les électrons ne sont plus localisés sur un ion même si le système est isolant. L'énergie liée à la délocalisation des électrons  $p$  sur les ions  $M_1$  et  $M_2$  dépend fortement de l'orientation de chaque spin (up/down) des orbitales  $d$ . Supposons que l'ion  $M_1$  possède un spin  $+1/2$ , les orbitales de l'atome d'oxygène vont se polariser et celle occupée par un électron de spin  $-1/2$  sera plus proche de  $M_1$ . Dans ce cas,  $M_2$  sera plus proche d'une orbitale occupée par un électron de spin  $+1/2$ . Comme les interactions entre  $M_2$  et  $O$  sont les mêmes qu'entre  $M_1$  et  $O$  la présence d'un spin  $-1/2$  sur  $M_2$  sera favorisée. Dans ce cas, l'interaction d'échange est négative.

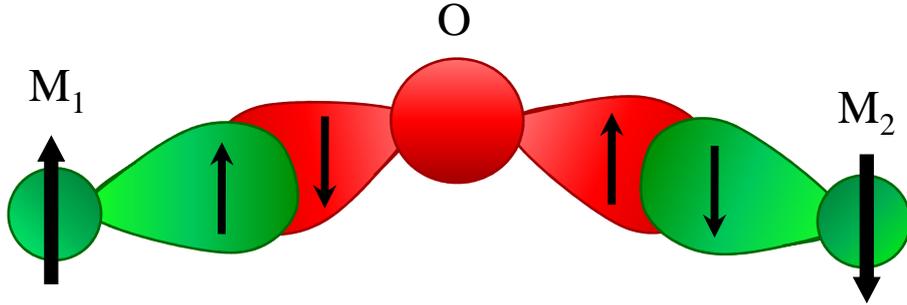


FIGURE 1.8: Configuration des orbitales des atomes magnétiques ( $M_1$  et  $M_2$ ) et non magnétique (O) pour laquelle l'interaction de superéchange est maximale dans un matériau antiferromagnétique.

Ainsi, on conçoit comment à travers une interaction d'échange indirecte on peut obtenir une interaction antiferromagnétique entre les ions magnétiques. D'après la règle d'Anderson l'interaction de superéchange sera d'autant plus forte que l'angle entre  $\widehat{M_1OM_2}$  sera proche de  $180^\circ$ . En effet, cela permet un recouvrement maximal des orbitales. Le superéchange peut conduire à des températures de transition de Néel élevées comme par exemple dans  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  où  $T_N=863$  K. (Ashcroft & Mermin, 1987)

En plus de l'interaction d'échange et de superéchange, une autre interaction peut être présente dans les composés antiferromagnétiques présentant un faible moment magnétique, il s'agit de l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya.

#### 1.1.2.4 L'interaction Dzyaloshinskii-Moriya

L'interaction Dzyaloshinskii - Moriya est une correction relativiste du superéchange et sa force est proportionnelle à la constante de couplage spin-orbite. La théorie Dzyaloshinskii - Moriya (DM) (Dzyaloshinskii, 1958; Moriya, 1960) a été développée pour expliquer le faible moment magnétique présent dans des antiferromagnétiques telle que l'hématite  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ . En 1958, I. E. Dzyaloshinskii montre dans sa théorie que la symétrie du système reste la même si les spins sont colinéaires et parallèles à l'axe de symétrie 3 ou si les spins sont non colinéaires avec une composante ferromagnétique. En introduisant dans l'énergie libre, un terme d'interaction antisymétrique :

$$\mathbf{D} \cdot (\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2) \quad (1.13)$$

où  $\mathbf{D}$  est un vecteur constant parallèle à l'axe d'ordre 3 et  $\mathbf{S}_1$  et  $\mathbf{S}_2$  sont deux spins voisins non équivalents, un canting des spins est favorisé donnant naissance à un faible moment ferromagnétique. Le vecteur Dzyaloshinskii  $\mathbf{D}$  est proportionnel à  $\mathbf{x} \times \mathbf{r}_{1,2}$  où  $\mathbf{r}_{1,2}$  est le vecteur unitaire le long de la ligne connectant les ions magnétiques 1 et 2 et  $\mathbf{x}$  le déplacement de l'ion O par rapport à cette ligne (Fig. 1.9). L'énergie DM augmente avec  $\mathbf{x}$ . Cette théorie phénoménologique ne clarifie pas l'origine de cette interaction.

En 1960, T. Moriya développe une théorie microscopique de cette interaction. Il montre que cette interaction est due au couplage spin - orbite qui ajoute une com-

posante antisymétrique de la forme de l'interaction Eq. 1.13 dans le mécanisme de superéchange anisotropique (couplage indirect). De plus, T. Moriya montre que si on considère deux atomes magnétiques  $M_1$  ( $\mathbf{S}_1$ ) et  $M_2$  ( $\mathbf{S}_2$ ) (Fig. 1.9) alors  $\mathbf{D}$  est non nul seulement si le milieu de  $[M_1M_2]$  n'est pas un centre d'inversion du système. Ainsi,  $\mathbf{D}$  est dépendant de la position de l'ion O. L'interaction DM est liée à la symétrie du système et favorise l'alignement non colinéaire des moments magnétiques.

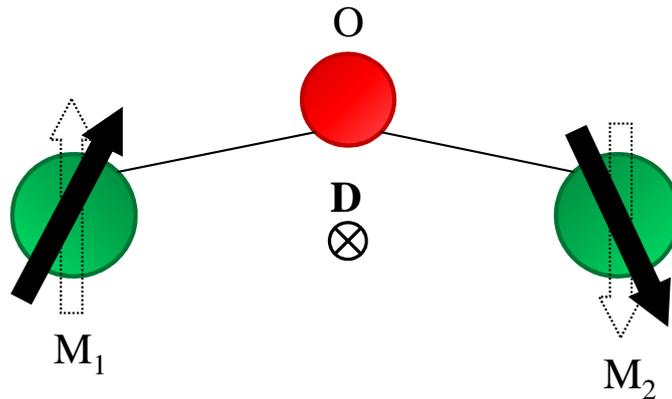


FIGURE 1.9: Interaction Dzyaloshinskii - Moriya. Système composé de deux ions magnétiques  $M_1$  et  $M_2$  et d'un ion diamagnétique O.  $\mathbf{D}$  est le vecteur DM non nul car le centre géométrique de  $[M_1M_2]$  n'est pas le centre d'inversion du système.  $\mathbf{D}$  est donc dépendant de la position de O et cela favorise un canting des spins de  $M_1$  et  $M_2$ .

### 1.1.2.5 L'onde de spin - Le magnon

Une onde de spin correspond à l'oscillation des spins d'un réseau. Les magnons proviennent de la quantification de ces ondes de spin. Ainsi, les magnons sont des excitations magnétiques de basses énergies comme le prédit le théorème de Goldstone. (Kittel, 2007) Ils apparaissent lorsque la symétrie de rotation est brisée, il s'agit le plus souvent de boson de spin 1. Les magnons antiferromagnétiques ont une relation de dispersion telle que pour  $k \rightarrow 0$ ,  $\omega(k) \propto k$ .

La Figure 1.10 présente différentes structures d'onde de spin : la spirale hélicoïdale (a.) (ferromagnétisme faible) ou cycloïdale (b.) et la structure sinusoïdale (c.).

### 1.1.3 Le couplage magnétoélectrique

Le couplage magnétoélectrique correspond au couplage qui peut exister entre les ordres ferroélectrique et magnétique. Il traduit l'influence d'un champ électrique sur l'aimantation et celle d'un champ magnétique sur la polarisation d'un matériau.

L'effet magnétoélectrique peut être décrit pour des monocristaux par la théorie de L. D. Landau via l'expression de l'énergie libre  $F$  du système sous l'action d'un champ magnétique  $\mathbf{H}$  et électrique  $\mathbf{E}$ . (Eerenstein et al., 2006) Soit :

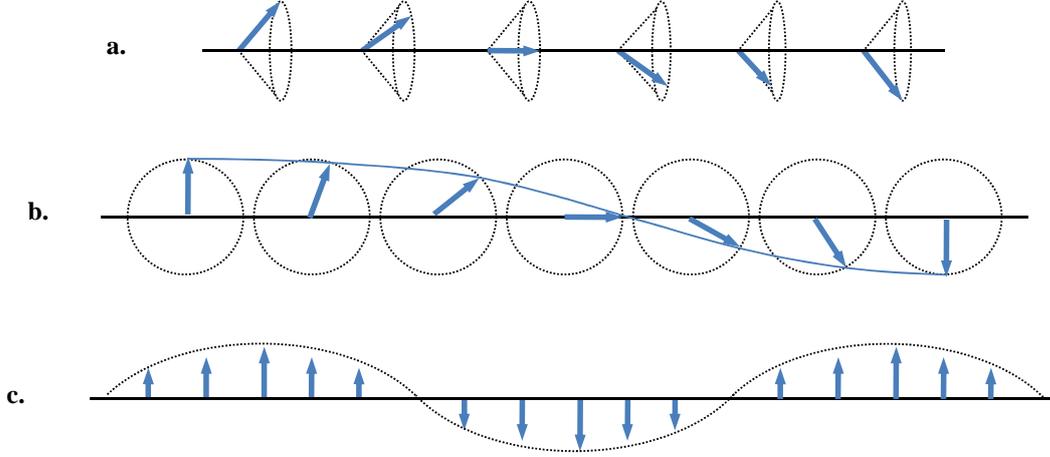


FIGURE 1.10: Structures magnétiques : **a.** Arrangement en spirale hélicoïdale des spins d'un sous réseau (apparition d'un faible moment magnétique). **b.** Arrangement en spirale cycloïdale des moments magnétiques (aimantation nulle). **c.** Arrangement en sinusoïde des spins du sous réseau (aimantation nulle).

$$\begin{aligned}
 F(\mathbf{E}, \mathbf{H}) = & F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \\
 & \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{\beta_{ijk}}{2} E_i H_j H_k + \frac{\gamma_{ijk}}{2} H_i E_j E_k - \dots
 \end{aligned} \quad (1.14)$$

avec  $P_i^S$  et  $M_i^S$  la polarisation et l'aimantation spontanées,  $\epsilon$  et  $\mu$  les susceptibilités électrique et magnétique et  $\alpha$  et  $\beta$  les tenseurs magnétoélectriques linéaire et non linéaire.

De cette équation, on peut obtenir l'expression de la polarisation  $P_i(H_j)$  et de l'aimantation  $M_i(E_j)$ . Soit :

$$P_i = \alpha_{ij} H_j + \frac{\beta_{ijk}}{2} H_j H_k + \dots \quad (1.15)$$

et

$$\mu_0 M_i = \alpha_{ij} E_j + \frac{\gamma_{ijk}}{2} E_j E_k + \dots \quad (1.16)$$

Le tenseur magnétoélectrique linéaire  $\alpha$  est défini par :

$$P_i = \alpha_{ij} H_j \quad (1.17)$$

$$M_j = \alpha_{ij} E_i \quad (1.18)$$

Ce tenseur magnétoélectrique linéaire est limité par le produit des valeurs des susceptibilités magnétique et électrique :  $\alpha_{ij} \leq \chi_{ij}^E \chi_{ij}^M$ . Ainsi un fort couplage magnétoélectrique est attendu dans des composés avec une forte susceptibilité c'est-à-dire dans

des composés simultanément ferroélectriques et ferromagnétiques. Ces composés sont très rares car pour posséder ces deux propriétés il faut que leur symétrie ne présente ni centre d'inversion temporel ni centre d'inversion spatial. Dans d'autres composés présentant de faibles valeurs de la susceptibilité, l'effet magnétoélectrique est quadratique, celui-ci est dominant par rapport à l'effet linéaire.

L'énergie magnétoélectrique fait apparaître deux composantes dans l'énergie libre  $F$  : l'énergie isotrope provenant de l'énergie magnétique d'échange et l'énergie anisotrope issue de l'énergie magnétique de Dzyaloshinskii-Moriya faisant intervenir le couplage spin-orbite.

On peut envisager deux types de mécanisme pour rendre compte du couplage magnétoélectrique, c'est-à-dire de l'interaction entre les ordres électrique et magnétique dans les matériaux multiferroïques :

**Le couplage direct** : cas où les ions magnétiques participent à l'ordre ferroélectrique. L'application d'un champ électrique agissant sur le moment dipolaire, agit également sur l'angle entre les ions magnétiques et les ions d'oxygènes. De plus, de la même façon qu'un champ magnétique externe induit une polarisation électrique, la présence d'un champ magnétique interne peut engendrer une polarisation électrique spontanée. Il s'agit d'un couplage magnétoélectrique direct induit par un champ externe ou interne. (Smolenskiï & Chupis, 1982)  $\text{TbMnO}_3$ ,  $\text{DyMnO}_3$  et  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_5$  présentent ce type de couplage.

**Le couplage indirect** : cas où l'ordre magnétique et électrique apparaissent indépendamment l'un de l'autre et appartiennent donc à deux réseaux différents. Dans ces composés multiferroïques, les ions magnétiques vont être déplacés par électrostriction et le couplage entre les propriétés magnétique et ferroélectrique se fera via le réseau donc via les propriétés élastiques. Décrit de cette manière le couplage magnétoélectrique correspond à un couplage entre l'ordre magnétique et la polarisation électrique.  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{BiMnO}_3$  présentent ce type de couplage.

## 1.2 Les multiferroïques de type I

Cette famille de multiferroïque est la plus ancienne et la plus répandue. Dans ce groupe, la ferroélectricité et le magnétisme proviennent de mécanismes différents et apparaissent indépendamment l'un de l'autre. Ils présentent des températures de transition ferroélectrique ( $T_C$ ) et magnétique ( $T_N$ ) proche de l'ambiante voir au dessus. De plus, ce type de multiferroïques présente une large polarisation spontanée de l'ordre de 10 à 100  $\mu\text{C.cm}^{-2}$ . Par exemple,  $\text{BiMnO}_3$  a une température de Curie de 800 K, une température de Néel de 110 K et une polarisation spontanée de 16  $\mu\text{C.cm}^{-2}$ . Ce sont donc de bons ferroélectriques mais ils possèdent un faible couplage entre les ordres

magnétique et ferroélectrique du fait que ces ordres soient d'origines indépendantes.

Cette famille de multiferroïques peut être divisée en plusieurs sous groupes, chacun correspondant à une origine particulière de la ferroélectricité.

## 1.2.1 L'origine de la ferroélectricité

### 1.2.1.1 Pérovskites multiferroïques

Les pérovskites sont des ferroélectriques remarquables dont le plus connu est  $\text{BaTiO}_3$ . Parmi la centaine de pérovskite, peu présentent les propriétés magnétique et ferroélectrique simultanément. A quoi est due cette rareté? Dans ces composés, la ferroélectricité provient du déplacement des ions positifs (métaux de transition) qui viennent former une liaison covalente avec les oxygènes. Dans le mécanisme de la liaison covalente, l'appariement électronique se fait via le partage des électrons. Ici c'est un électron de l'atome d'oxygène qui virtuellement saute d'un niveau rempli vers un niveau vide de la couche  $d$  de l'ion métal de transition. Ce déplacement des cations et anions à l'intérieur du cristal induit une polarisation électrique macroscopique. A contrario, le magnétisme nécessite des ions métaux de transition avec un couche  $d$  partiellement remplie. Pour être magnétique la couche  $d$  de l'ion métal de transition doit être partiel-

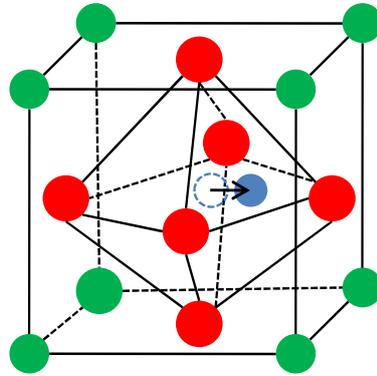


FIGURE 1.11: Pérovskite multiferroïque. En vert les ions magnétiques  $d^n$ , en bleu l'ion (cation) de l'activité ferroélectrique  $d^0$  et en rouge l'atome d'oxygène (anion). Décalage du cation vers un atome d'oxygène créant la liaison covalente et donc la polarisation. Coexistence des ions magnétiques avec la polarisation.

lement remplie et pour être ferroélectrique sa couche  $d$  doit être vide. Ce problème est connu sous le nom " $d^0$  vs  $d^n$ ". (Hill, 2000) La solution à ce problème est que ce principe d'exclusion mutuelle n'est pas un "théorème" dans les pérovskites. On peut imaginer des pérovskites mélangeant à la fois des ions  $d^0$  et  $d^n$ . Un ion possédant un niveau  $d^0$  est stable au centre d'un octaèdre d'oxygène et coexiste avec un ion magnétique  $d^n$ . Le décalage de l'ion ( $d^0$ ) au centre de l'octaèdre induit la polarisation spontanée qui cohabite alors avec le magnétisme via l'ion magnétique ( $d^n$ ) (Fig. 1.11).

### 1.2.1.2 Ferroélectricité induite par des paires isolées

En chimie, il est bien connu que les cations contenant des paires isolées d'électron de valence sur les couches très polarisables 5s ou 6s ont une forte tendance à briser la symétrie d'inversion locale. (Picozzi & Ederer, 2009)

Dans  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{PbTiO}_3$  et probablement dans  $\text{BiMnO}_3$  et  $\text{PbVO}_3$ , les ions  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  jouent un rôle essentiel dans l'origine de la ferroélectricité. (Cohen, 1992) Dans ces ions deux électrons de valence de la couche 6s ne participent pas à la liaison chimique. Ils forment donc une paire isolée. Cette paire provenant de la couche 6s est très polarisable, condition requise pour la ferroélectricité. D'un point de vue microscopique on peut expliquer la ferroélectricité par l'alignement des paires isolées dans une direction du cristal (Fig. 1.12). Ainsi la polarisation provient du site A alors que le magnétisme provient de l'ion magnétique B de la structure pérovskite ( $\text{ABO}_3$ ) de ces composés.

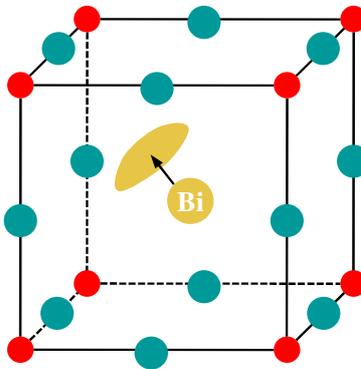


FIGURE 1.12: Matériau contenant un ion  $\text{Bi}^{3+}$  dont les paires isolées (orange) s'alignent dans une direction créant la ferroélectricité.

### 1.2.1.3 Ferroélectricité induite par l'ordre des charges

La ferroélectricité par ordonnancement des charges apparaît dans des composés formés d'ions de métaux de transition de valences différentes tels que :  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ . Dans ces composés, la ferroélectricité est due à la présence simultanée de sites présentant des charges différentes et ayant des liaisons inéquivalentes. (Brink & Khomskii, 2008)

Ce mécanisme peut être expliqué à l'aide du schéma de la Fig. 1.13. (Efremov et al., 2004) Tout d'abord considérons un cristal homogène où les charges sont identiques sur chaque site. La Figure 1.13 a. montre l'ordonnancement des charges sur les sites. Cet ordre des charges sur les sites provient, par exemple ici des électrons 3+ et 4+ des ions Mn non appariés d'une manganite pérovskite. Ces électrons se localisent alors sur les sites. Ces électrons non appariés peuvent également se localiser d'une autre manière. Celle-ci consiste à avoir des sites Mn de charge identique avec une variation de la charge localisée sur les liaisons Mn-Mn (Fig. 1.13 b.). Certains composés présentent à la fois des sites de charge et des liaisons de charge (Fig 1.13 c.). C'est cet état intermédiaire qui conduit alors à l'apparition de la polarisation ferroélectrique.

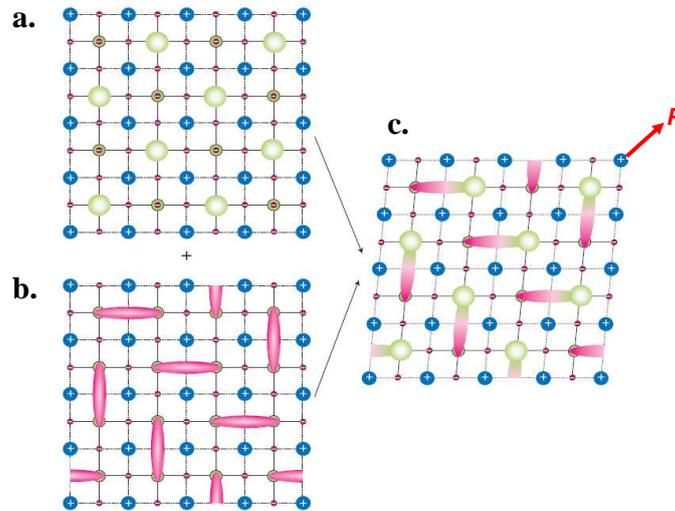


FIGURE 1.13: Ordonnement des charges et ferroélectricité. **a.** Ordonnement des charges sur les sites en vert, des électrons  $3+$  et  $4+$  des ions Mn. **b.** Dimérisation du système, ordonnancement des charges sur les liaisons Mn-Mn ellipses roses. **c.** Etat intermédiaire combinant les sites de charge et les liaisons de charges conduisant à l'apparition de la polarisation.

#### 1.2.1.4 Ferroélectricité induite par la géométrie

La parfaite illustration de la ferroélectricité induite par la géométrie se trouve dans le composé  $\text{YMnO}_3$ . Dans ce composé la ferroélectricité n'est pas due aux ions  $\text{Mn}^{3+}$

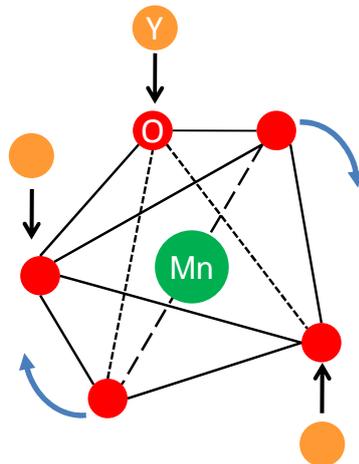


FIGURE 1.14: La ferroélectricité d'origine géométrique de  $\text{YMnO}_3$  provient du basculement du bloc  $\text{MnO}_5$  qui génère une polarisation par l'apparition de dipôles (flèches noires) formés par les liaisons Y-O au passage de la température de Curie. Ce composé devient multiferroïque lorsque les ions Mn s'ordonnent à plus basse température, faisant apparaître l'ordre magnétique.

mais au basculement rigide du bloc  $\text{MnO}_5$ , l'ion Mn restant au centre du bloc. Suite à

ce basculement, les liaisons Y-O forment des dipôles dont deux sont dirigés vers le haut et un vers le bas brisant la symétrie d'inversion. Le système devient alors ferroélectrique (Fig. 1.14). (van Aken et al., 2004)

## 1.2.2 Le multiferroïque de type I : $\text{BiFeO}_3$

$\text{BiFeO}_3$  est le multiferroïque de type I le plus connu et le plus étudié actuellement. En effet, il est le seul à présenter les ordres ferroélectrique et magnétique à température ambiante, ce qui fait de lui un des meilleurs candidats pour des applications dans l'électronique de spin ou le stockage de l'information malgré son faible couplage magnétoélectrique. (Catalan & Scott, 2009)

### 1.2.2.1 Structure

Au dessus de 1200 K,  $\text{BiFeO}_3$  se décompose en une phase solide et une phase liquide en présentant une fusion non homogène.

En deçà de cette température,  $\text{BiFeO}_3$  possède trois phases structurales. Une phase  $\gamma$  à haute température ( $>1198$  K) dans laquelle  $\text{BiFeO}_3$  présente une structure cubique. Structure mise en évidence par les mesures de S. A. T. Redfern en XRD (Arnold et al., 2010) qui montrent que le pic (110) en représentation pseudocubique présente un large splitting à température ambiante mais est absent à haute température.

Une autre phase apparaît entre 1198 et 1100 K, il s'agit de la phase  $\beta$ . Cette phase n'est pas bien déterminée, il s'agirait d'une phase orthorhombique ( $P2mm$ ) (Palai et al., 2008), rhomboédrique ( $R3m$ ) (Selbach et al., 2008) ou monoclinique (Haumont et al., 2008).

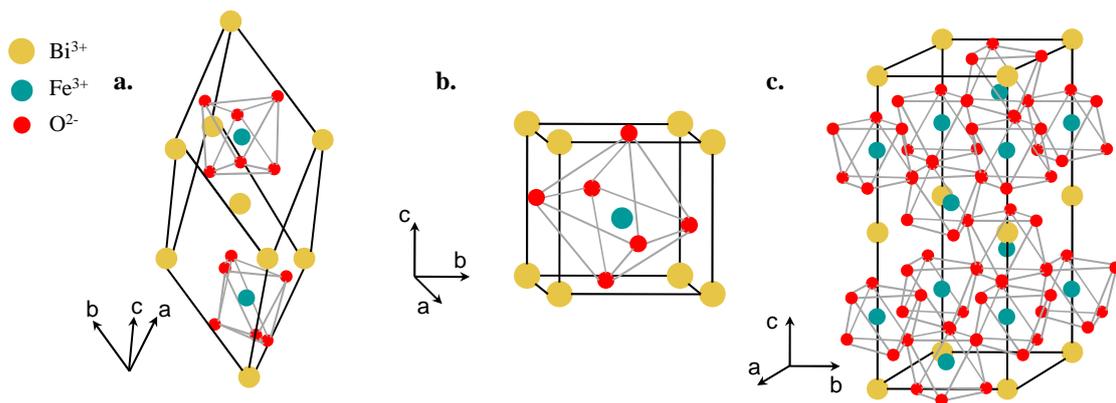


FIGURE 1.15: Structure cristalline de  $\text{BiFeO}_3$  : **a.** représentation dans la maille rhomboédrique double, **b.** représentation dans la maille pseudo-cubique et **c.** représentation dans la maille hexagonale.

En dessous de 1100 K,  $\text{BiFeO}_3$  présente une phase rhomboédrique (phase  $\alpha$ ) appartenant au groupe d'espace  $R3c$ . (Moreau et al., 1971) Sa structure est de type pérovskite présentant une distorsion de sa maille de 0,65% due à l'ion  $\text{Bi}^{3+}$  fortement polarisable.

La maille rhomboédrique (Fig. 1.15 a.) de paramètre  $a_{rh} = 5,63\text{\AA}$  et  $\alpha_{rh} = 59,35^\circ$  est alors très peu différente de la maille cubique idéale (Fig. 1.15 b.) avec pour paramètre de maille  $a = 3,96\text{\AA}$  et  $\alpha = 89,47^\circ$ . On dit alors que la maille est pseudo-cubique. Cette maille rhomboédrique peut être également décrite par une maille hexagonale (Fig. 1.15 c.) trois fois plus grande, avec pour paramètre de maille  $a_{hex} = 5,58\text{\AA}$  et  $c_{hex} = 13,87\text{\AA}$  (Lebeugle, 2007). Tout au long du manuscrit j'utiliserais la représentation pseudo-cubique de  $\text{BiFeO}_3$ .

D'après les groupes de Shubnikov, la classe cristalline  $R3c$  autorise l'ordre magnétique et ferroélectrique dans la mesure où la symétrie ne comporte ni centre d'inversion spatial et ni centre d'inversion temporel.

### 1.2.2.2 Propriété ferroélectrique

Dans  $\text{BiFeO}_3$ , la polarisation macroscopique provient essentiellement de l'ion bismuth ( $\text{Bi}^{3+}$ ) très polarisable (voir section 1.2.1.2) qui se déplace le long de la diagonale  $[111]$ . Ce déplacement induit alors une déformation de la structure pérovskite de  $\text{BiFeO}_3$  (Fig. 1.16), l'ion  $\text{Bi}^{3+}$  se déplace de 54 pm entraînant un déplacement de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  de 13 pm. Ce déplacement des ions positifs induit une déformation des octaèdres d'oxygène. Ainsi les barycentres des charges positives et négatives ne sont plus confondus et une polarisation spontanée  $P_S$  apparaît dans la direction  $[111]$ . La valeur de cette polarisation spontanée peut varier de 6 à  $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (Teague et al., 1970; Neaton et al., 2005) suivant la qualité des cristaux. Les cristaux utilisés lors de mon travail avaient une polarisation spontanée d'environ  $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . (Lebeugle et al., 2007)

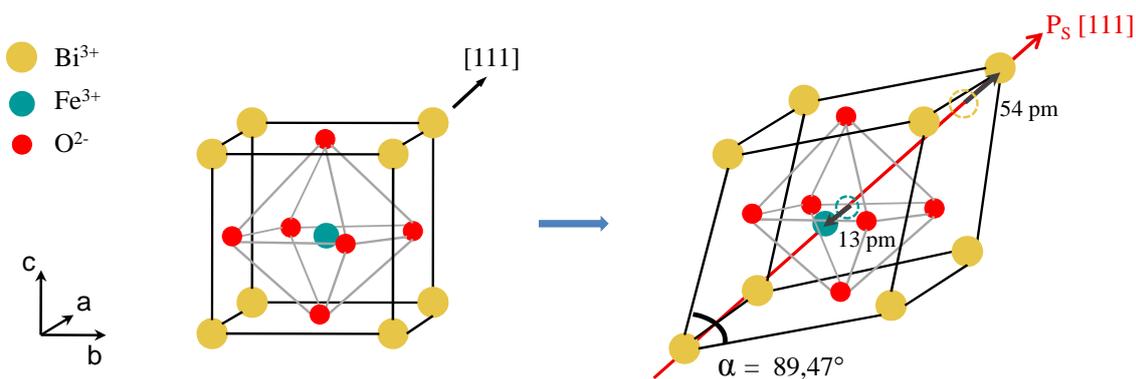


FIGURE 1.16: Distorsion de la maille cubique en maille pseudo-cubique le long de la direction  $[111]$  à la température de transition  $T_C$ .

La Figure 1.16 montre la déformation de la structure pseudo-cubique de  $\text{BiFeO}_3$  correspondant à la transition de phase paraélectrique/ferroélectrique. Cette transition ferroélectrique a lieu à une température de Curie de 1100 K. Il s'agit d'une transition

displacive (section 1.1.1.2).

$\text{BiFeO}_3$  possède une forte résistivité de l'ordre de  $\rho(300 \text{ K}, 100 \text{ V}) \sim 6.10^{10} \Omega.\text{cm}$  ce qui permet d'obtenir un large cycle de polarisation à température ambiante. La Figure 1.17 représente un cycle de polarisation électrique à température ambiante de  $\text{BiFeO}_3$  obtenu en mesurant les courants issus du retournement de la polarisation en fonction de la tension appliquée (Lebeugle et al., 2007).

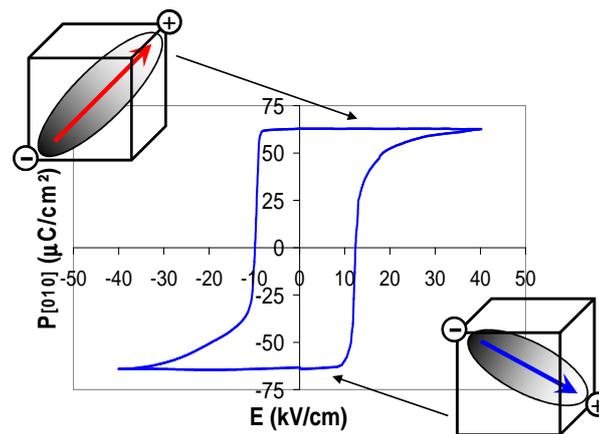


FIGURE 1.17: Cycle de polarisation à température ambiante d'un monocristal de  $\text{BiFeO}_3$ .

Lors de ce cycle de polarisation (Fig. 1.17) la direction de polarisation bascule dans une autre direction. A partir de ce cycle d'hystérésis on peut obtenir les valeurs du champ coercitif  $E_c$  et de la polarisation rémanente  $P_r$  dans la direction du champ électrique appliqué  $[010]$  :  $E_C = 12 \text{ kV/cm}$  et  $P_r = 60 \mu\text{C/cm}^2$ . Le champ électrique étant appliqué à  $54^\circ$  de la direction de la polarisation spontanée (axe  $[111]$ ) celle-ci vaut  $P_S = 100 \mu\text{C/cm}^2$ .

A température ambiante, l'axe  $[111]$  est l'axe de facile polarisation. Lors de l'application d'un champ électrique, la polarisation bascule le long d'un autre axe. Cet axe devient alors un axe de facile polarisation. Dans  $\text{BiFeO}_3$  la polarisation peut basculer selon trois axes qui correspondent aux diagonales du "cube" (structure pseudo-cubique). Il existe alors huit directions équivalentes de la polarisation spontanée (Zhao et al., 2006), soit les huit sommets du pseudo-cube (Fig. 1.18).

Ce retournement s'accompagne d'une réorientation de l'axe de distorsion du rhomboèdre avec un déplacement de l'ion Bi, engendrant la formation de domaines ferroélastiques lorsqu'un champ électrique est appliqué. Ces domaines sont dus à la contrainte qui modifie la polarisation. De plus, lors du basculement de la polarisation les déplacements des ions sont plus faibles pour les retournements à  $71^\circ$  et  $109^\circ$  que pour le retournement à  $180^\circ$ . Ce dernier est donc énergétiquement moins favorable. Les cristaux de  $\text{BiFeO}_3$  que j'ai utilisés, sont monodomains ferroélectriques. La polarisation est dans la direction  $[111]$  et lors de l'application d'un champ électrique celle-ci bascule dans la direction  $[1-11]$ , cet axe est favorisé lors du retournement dans nos cristaux.

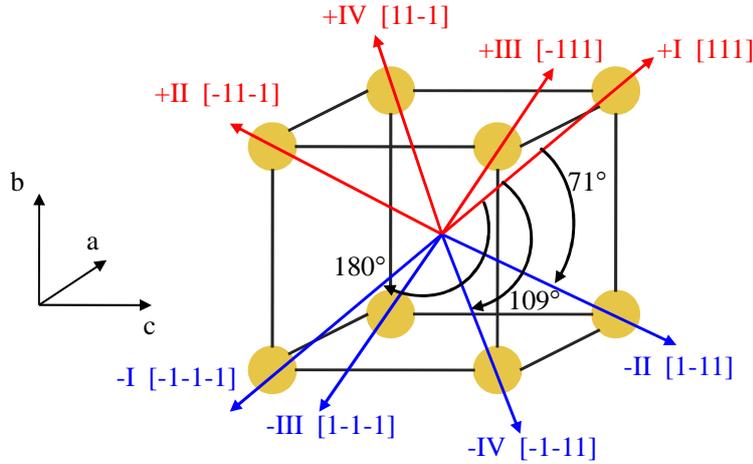


FIGURE 1.18: Schéma des huit directions équivalentes de la polarisation électrique dans la maille pseudo-cubique de  $\text{BiFeO}_3$ .

Le cyclage en champ électrique induit dans les matériaux comme  $\text{BiFeO}_3$  des tensions mécaniques et conduit à leur dégradation (Shieh et al., 2006). Des mesures pour tester la "fatigue" des monocristaux de  $\text{BiFeO}_3$  montrent qu'au bout de 3 à 4 cycles en champ électrique, les cycles d'hystérésis électriques sont moins carrés et les paramètres champ coercitif, de saturation et la polarisation spontanée sont affectés. Ceci est sûrement dû à la formation de plusieurs domaines ferroélastiques dans le cristal (Lebeugle, 2007) et de dislocations.

### 1.2.2.3 Propriété magnétique

$\text{BiFeO}_3$  présente un ordre antiferromagnétique de type G (Fig. 1.7) en dessous de sa température de Néel de 643 K (Moreau et al., 1971). Chaque moment magnétique de  $\text{Fe}^{3+}$  est entouré de six spins antiparallèles, portés par les atomes de fer de ses plus proches voisins. Les spins ne sont pas parfaitement antiparallèles, mais présentent un léger décalage dû au couplage magnétoélectrique local. Ainsi les moments magnétiques de  $\text{Fe}^{3+}$  s'organisent sous la forme d'une spirale cycloïdale incommensurable (Fig. 1.19) de période  $\lambda = 62$  nm (Sosnowska et al., 1982; Lebeugle et al., 2007). Il s'agit de l'incommensurabilité de la période de la cycloïde par rapport au paramètre de maille de la structure cristalline ( $\sim 5 \text{ \AA}$ ).

La cycloïde est décrite par un vecteur de propagation  $\mathbf{q}$  dirigé dans l'une des trois directions équivalentes  $[0-11]$ ,  $[10-1]$  et  $[-110]$ , contenu respectivement dans les plans  $(-1-12)$ ,  $(-12-1)$  et  $(-211)$ . Les échantillons de  $\text{BiFeO}_3$  synthétisés par D. Lebeugle *et al.* sont des monocristaux monodomains magnétiques dans lesquels la cycloïde ne se propage que dans une seule direction, la direction  $[10-1]$  (Lebeugle et al., 2007). Cette cycloïde est contenue dans le plan  $(-12-1)$ .

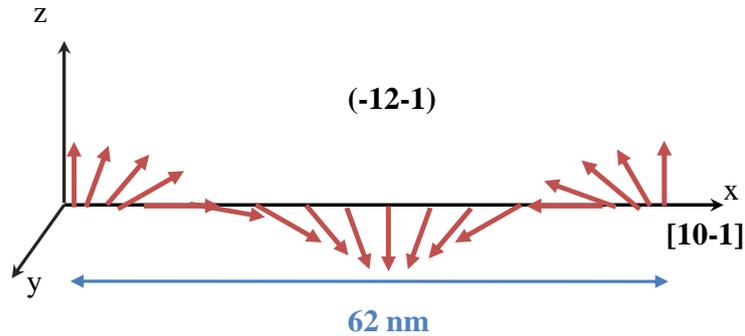


FIGURE 1.19: Spirale cycloïdale antiferromagnétique de  $\text{BiFeO}_3$  de période 62 nm se propageant dans la direction  $[10-1]$  et contenue dans le plan  $(-12-1)$ .

La mesure à température ambiante de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué sur une poudre (ou céramique (Zhang et al., 2005)) de  $\text{BiFeO}_3$  montre une variation linéaire de l'aimantation en fonction du champ (Fig. 1.20 a.). Cette variation linéaire est caractéristique d'un arrangement antiferromagnétique des moments magnétiques de  $\text{Fe}^{3+}$  (Lebeugle et al., 2007).

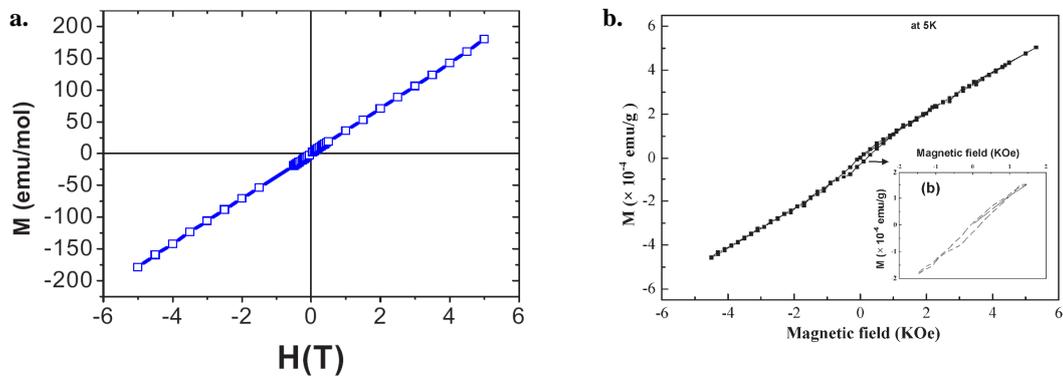


FIGURE 1.20: **a.** Courbe d'aimantation en fonction du champ magnétique à température ambiante d'une poudre de  $\text{BiFeO}_3$  (Lebeugle et al., 2007). **b.** Cycle d'hystérésis d'aimantation en fonction du champ magnétique à basse température (5 K) d'un monocristal de  $\text{BiFeO}_3$  (Catalan & Scott, 2009).

Plusieurs mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique à basse température sur des films (Naganuma & Okamura, 2007), des céramiques (Zhang et al., 2005) mais également sur des monocristaux (Catalan & Scott, 2009) ont montré un cycle d'hystérésis mettant en évidence la présence d'un faible moment magnétique (Fig. 1.20). Ce faible moment est induit par la rotation des octaèdres d'oxygène (Ederer & Fennie, 2008).

### 1.2.2.4 Couplage magnétoélectrique

L'effet magnétoélectrique correspond au couplage entre les ordres magnétique et ferroélectrique, permettant ainsi de contrôler l'aimantation en appliquant un champ électrique et vice versa.

Y. F. Popov *et al.* montrent par des mesures de la polarisation en fonction du champ magnétique appliqué que le couplage magnétoélectrique est quadratique lorsque la cycloïde magnétique est présente (Popov et al., 1993, 2001). En effet, l'application d'un champ magnétique supérieur à 20 T fait disparaître la cycloïde et apparaître un effet magnétoélectrique linéaire (Popov et al., 1993).

S'il n'y pas de couplage magnétoélectrique linéaire dans  $\text{BiFeO}_3$ , la polarisation semble ancrée avec le plan de la cycloïde donnant lieu à un couplage entre les deux entités. En effet, en 2006, des mesures sur des couches minces de  $\text{BiFeO}_3$  à température ambiante ont montré l'existence d'un couplage entre l'ordre ferroélectrique et magnétique (Zhao et al., 2006). Dans les couches minces, le plan antiferromagnétique est perpendiculaire à la polarisation électrique. Les mesures montrent que l'application d'un champ électrique fait basculer la polarisation de  $71^\circ$  ou  $109^\circ$  mais également change le plan de facile aimantation. Par exemple, le basculement à  $109^\circ$  de la polarisation modifie le plan d'aimantation comme sur la Fig. 1.21 c. de même pour un basculement à  $71^\circ$  (Fig. 1.21 d.). Il semble donc que le basculement de la polarisation soit lié à une réorientation de l'ordre antiferromagnétique.

En 2008, des mesures neutrons sur des monocristaux de  $\text{BiFeO}_3$  ont mis en évidence un comportement similaire (Lebeugle et al., 2008). Notons tout d'abord que dans les monocristaux, le plan (-12-1) de propagation de la cycloïde (onde de spin) contient le vecteur de la polarisation macroscopique (Fig. 1.22 a.). Ces mesures neutrons ont montré que l'application d'un champ électrique faisait basculer la polarisation de  $71^\circ$  mais qu'il faisait également basculer le plan de la cycloïde de  $71^\circ$ , la polarisation et la cycloïde restant dans le même plan (Fig. 1.22 b.).

Ces résultats semblent paradoxaux dans le sens où l'on s'attend à un comportement découplé des ordres magnétique et ferroélectrique dans un multiferroïque de type I.

D'un point de vue théorique (Kadomtseva et al., 2004) ce couplage peut être lié à un terme d'énergie magnétoélectrique invariant, l'invariant de Lifshitz :

$$2M_0P_z(m_yL_x - m_xL_y) \quad (1.19)$$

où  $P_z$  est la composante du vecteur polarisation  $\mathbf{P}(0, 0, P_z)$ ,  $M_0$  est l'amplitude du vecteur aimantation des sous réseaux antiferromagnétiques,  $m_i$  les composantes du vecteur aimantation unitaire  $\mathbf{m} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2/2M_0$  ( $\mathbf{M}_1$  et  $\mathbf{M}_2$  les moments magnétiques des deux sous réseaux ferromagnétiques en interaction antiparallèle) et  $L_i$  les composantes du vecteur antiferromagnétique  $\mathbf{L} = (\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2)/2M_0$ .

Ce terme d'énergie magnétoélectrique est proportionnel au couplage entre la pola-

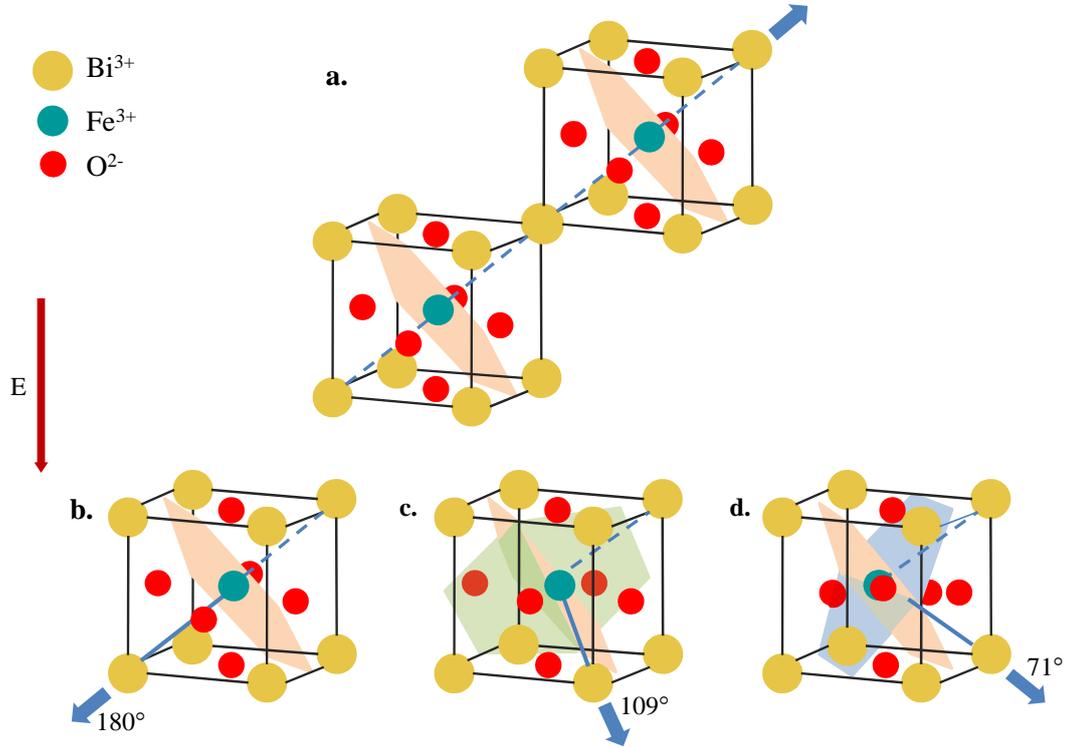


FIGURE 1.21: **a.** Orientation de la polarisation par rapport au plan antiferromagnétique dans une couche mince de  $\text{BiFeO}_3$  d'orientation (001). **b.** Le retournement de la polarisation à  $180^\circ$  sous champ électrique ne modifie pas l'orientation du plan antiferromagnétique. **c.** et **d.** Le retournement de la polarisation à  $109^\circ$  et  $71^\circ$  entraîne le basculement du plan antiferromagnétique, qui reste alors perpendiculaire à la polarisation.

risation  $\mathbf{P}$  et l'aimantation  $\mathbf{M}$  le terme :

$$\mathbf{P}_z \cdot (\mathbf{M} \times \mathbf{L}) \quad (1.20)$$

Ce terme est présent dans l'expression de l'énergie libre (Ederer & Fennie, 2008). Cette expression est de la forme de l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya :

$$\mathbf{D} \cdot (\mathbf{M} \times \mathbf{L}) \quad (1.21)$$

( $\mathbf{D}$  le vecteur Dzyaloshinskii-Moriya) et conduit à l'apparition d'un faible moment magnétique :

$$\mathbf{m} \sim (P_z l_y - P_z l_x, 0) \quad (1.22)$$

Ce faible moment est lié à la symétrie du système dans  $\text{BiFeO}_3$  et provient, en accord avec l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya, du canting des moments magnétiques des deux sous réseaux  $\mathbf{M}_1$  et  $\mathbf{M}_2$  causé par un couplage antisymétrique des spins. Cette magnétisation spontanée dépend de l'arrangement mutuel des vecteurs polarisation et aimantation.

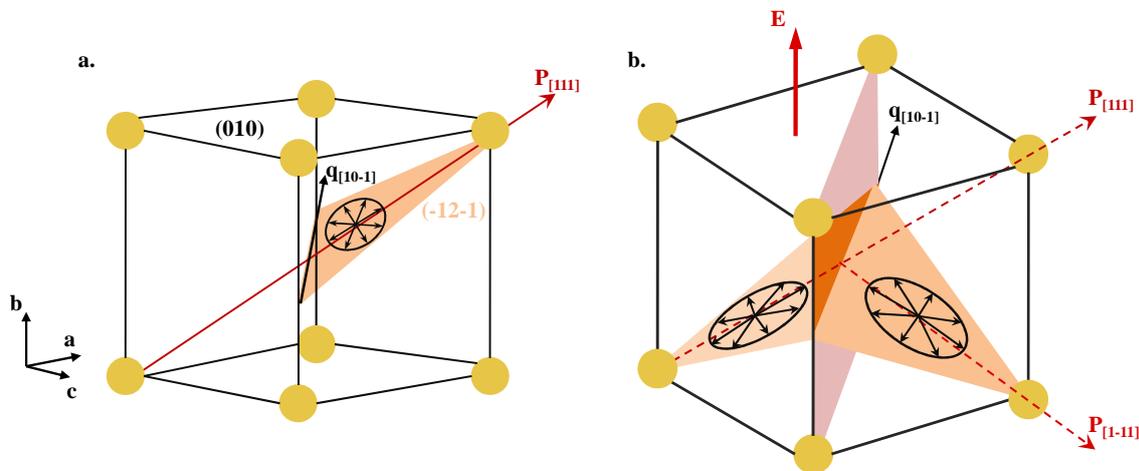


FIGURE 1.22: **a.** Spirale cycloïdale et polarisation dans le plan  $(-12-1)$  dans la représentation pseudo-cubique de  $\text{BiFeO}_3$ . **b.** Basculement de la polarisation de  $71^\circ$  dans la direction  $[1-11]$  associé au basculement du plan de la spirale sous l'application d'un champ électrique  $E$ .

### 1.2.2.5 Etat de l'art expérimental et théorique

$\text{BiFeO}_3$  est le multiferroïque de type I le plus étudié de part les propriétés qu'il possède, ferroélectrique et antiferromagnétique à température ambiante avec une large polarisation spontanée mais avec un faible couplage magnétoélectrique quadratique. De nombreuses expériences ont été réalisées pour essayer de mettre en évidence ce couplage à travers l'étude de ses différentes propriétés.

#### Les phonons

Tout d'abord, pour cerner les propriétés ferroélectriques et leurs couplages avec l'ordre magnétique, il convient d'étudier la dynamique de réseau et donc les phonons. Ceux-ci ont été largement étudiés en spectroscopies Raman et infrarouge en fonction de la température de 10 à 1000 K.

La théorie des groupes dans la symétrie cristalline  $R3c$  prédit 18 modes de phonons  $\Gamma = 4A_1 \oplus 5A_2 \oplus 9E$ . Treize modes sont actifs en spectroscopie Raman et infrarouge (IR)  $4A_1 \oplus 9E$  et 5 modes  $A_2$  sont silencieux (Kamba et al., 2007). Les vecteurs propres des modes  $A_1$ , modes simplement dégénérés, sont parallèles à la direction  $z$  et ceux des modes  $E$ , doublement dégénérés, sont dans le plan  $(xy)$  (Fig. 1.23 a.). Les modes  $E$  purs sont observés dans la configuration  $Z(XY)\bar{Z}$  et les modes  $A_1$  dans la configuration  $Z(XX)\bar{Z}$ . Les atomes de Bi participent aux modes de phonon de basses fréquences en dessous de  $165 \text{ cm}^{-1}$ . Au dessus de  $262 \text{ cm}^{-1}$  ce sont les atomes d'oxygène qui dominent. Les modes de phonons au dessus de  $350 \text{ cm}^{-1}$  mettent en jeu les liaisons Fe-O (Hermet et al., 2007).

L'assignation des différents modes de phonon est assez délicate au vu des résul-

tats contradictoires entre les différentes observations expérimentales par spectroscopie Raman. En effet, de nombreuses expériences ont été réalisées sur des polycristaux de  $\text{BiFeO}_3$ . Or de part leur nature, les polycristaux ne respectent pas correctement les règles de sélection. De ce fait, le tableau 1.1 reporte uniquement les mesures Raman effectuées sur des monocristaux (Fukumura et al., 2007; Cazayous et al., 2007; Fukumura et al., 2007; Palai et al., 2010) et les valeurs théoriques de Hermet et al. (2007); Tutuncu & Srivastava (2008). Ces résultats peuvent être également comparés aux mesures IR qui présentent les mêmes modes de phonon. (Kamba et al., 2007; Lobo et al., 2007) Plus récemment, des mesures Raman sur poudre ont permis d'identifier plus précisément chaque mode de phonon avec leur géométrie (Hlinka et al., 2011).

TABLE 1.1: Comparaison entre les données théorique et expérimentales de la fréquence des modes de phonons actifs en Raman avec leur symétrie. (TO : Transverse Optique, LO : Longitudinal Optique)

Théorie		Mesures Raman							
Hermet		Fukumura		Cazayous		Palai		Hlinka	
E	A <sub>1</sub>	E	A <sub>1</sub>	E	A <sub>1</sub>	E	A <sub>1</sub>	E	A <sub>1</sub>
102(TO)	167(TO)	77	147	75(TO)	145(LO)	79(TO)	57(TO)	74(TO)	149(TO)
104(LO)	180(LO)		176	81(LO)	175(LO)		74(LO)	81(LO)	178(LO)
152(TO)	266(TO)	136		132(TO)	222(LO)	145(TO)	127(TO)	132(TO)	223(TO)
175(LO)	277(LO)		227			175(TO)	168(TO)	175(LO)	229(LO)
237(TO)	318(TO)					224(TO)	212(TO)	240(TO)	310(TO)
237(LO)	428(LO)		490		471(LO)		265(LO)	242(LO)	502(LO)
263(TO)	517(TO)	265		263(TO)	550(TO)		350(LO)	265(TO)	557(TO)
264(LO)	535(LO)			273(TO)		277(TO)	523(LO)	276(LO)	591(LO)
274(TO)		279		295(TO)		295(TO)		278(TO)	
332(LO)								346(LO)	
335(TO)		351		348(TO)				351(TO)	
377(LO)								368(LO)	
378(TO)		375		370(TO)		371(TO)		374(TO)	
386(LO)								430(LO)	
409(TO)		437		441(TO)				441(TO)	
436(LO)		473				473(TO)		468(LO)	
509(TO)		525		523(TO)		553(TO)		523(TO)	
547(LO)								616(LO)	

$\text{BiFeO}_3$  présente une transition displacive, donc un mode de phonon doit montrer une forte anomalie à  $T_C$  dans la mesure où une telle transition est caractérisée par la présence d'un mode mou.

Des mesures Raman à hautes températures ont montré que le signal disparaissait complètement entre 1000 et 1100 K (Fig. 1.23 b.). Ces températures correspondent à la transition ferroélectrique où la structure passe d'une symétrie rhomboédrique à une

symétrie cubique pour laquelle aucun mode Raman n'est autorisé (Fukumura et al., 2007; Haumont et al., 2006). Contrairement à ce qui est prédit, Haumont *et al.* rapportent que la transition de phase ferroélectrique n'est pas accompagnée par un mode mou. Cette absence de mode mou traduirait le fait que le groupe d'espace  $R3c$  ne soit pas un pur sous groupe. Or les mesures IR et térahertz (THz) de S. Kamba *et al.* sont en contradiction avec cette analyse. En effet, S. Kamba *et al.* ont montré qu'au passage de la transition ferroélectrique à 1120 K seuls trois modes de phonon persistent, ce sont les seuls modes actifs en IR dans la phase cubique. Ces modes de phonon à 76 et 99  $\text{cm}^{-1}$  montrent un ramollissement partiel de leur fréquence avec l'augmentation de la température. Le ramollissement incomplet de ces deux modes de plus basses fréquences est probablement dû à la nature de la transition ferroélectrique de premier ordre de  $\text{BiFeO}_3$ . Ces deux modes de plus basses fréquences de symétrie  $E$  et  $A_1$  sont interprétés comme le doublet de mode mou de la transition ferroélectrique provenant du mode mou triplement dégénéré de la phase cubique inactif en Raman et IR (Kamba et al., 2007).

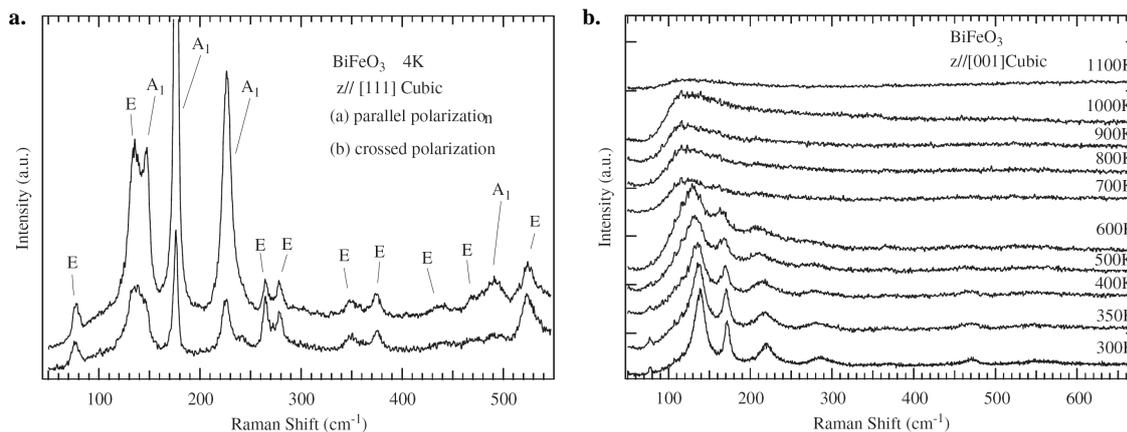


FIGURE 1.23: **a.** Spectres Raman de phonon de  $\text{BiFeO}_3$  en polarisation parallèle et croisée dans le plan (111). **b.** Spectres Raman des phonons à haute température entre 300 et 1100 K dans le plan (001). (Fukumura et al., 2007)

D'autres mesures IR ont confirmé les résultats de S. Kamba *et al.*. Ces mesures ont montré que la variation en fonction de la température de la constante diélectrique est gouvernée par le mode de phonon de symétrie  $E$  de plus basse fréquence à 74  $\text{cm}^{-1}$ . Elles apportent la preuve que ce mode est le mode mou de la transition ferroélectrique. De plus, sa fréquence se ramollit fortement lorsque la température atteint le voisinage de  $T_C$  (Lobo et al., 2007).

Les modes de phonons présentent également des anomalies à la transition magnétique, celles-ci ont été reportées par Fukumura et al. (2007); Haumont et al. (2006); Massa et al. (2010). H. Fukumura *et al.* observent que les deux modes de plus basse fréquence à 135 et 170  $\text{cm}^{-1}$  converge en un seul pic à 600-700 K. La transition de phase

magnétique étant à 640 K, cela suggère un couplage entre les phonons et le réseau ou entre les phonons et les spins. R. Haumont *et al.* montrent que la transition magnétique n'est pas accompagnée par une transition structurale mais que lors de cette transition des anomalies dans la fréquence des modes de phonon sont observées, ce qui suggère un couplage spin-phonon.

En résumé, l'étude des phonons par spectroscopie Raman et infrarouge a montré que  $\text{BiFeO}_3$  passe d'une symétrie rhomboédrique à cubique lors de la transition ferroélectrique. Les anomalies reportées sur la fréquence des phonons lors de la transition magnétique suggère un fort couplage entre les phonons et les spins. Nous verrons au chapitre 4 comment nos mesures mettent en évidence le mode mou de la transition ferroélectrique et le couplage de ce mode avec les modes d'onde de spin.

### Les ondes de spin

Le magnétisme dans  $\text{BiFeO}_3$  se traduit par une cycloïde incommensurable formée par les moments magnétiques du fer. Les modes de cette onde de spin (magnon) ont été mis en évidence pour la première fois par M. Cazayous (Cazayous *et al.*, 2008) par spectroscopie Raman puis par M. K. Singh (Singh *et al.*, 2008).

M. Cazayous *et al.* (Cazayous *et al.*, 2008) mettent en évidence deux séries différentes de pics aux basses énergies en utilisant deux polarisations distinctes (Fig. 1.24 a.). Ils observent une première série de pics en utilisant la polarisation du champ électrique de la lumière incidente et diffusée parallèle au vecteur de propagation  $\mathbf{q}$  de la cycloïde dans  $\text{BiFeO}_3$ . Ces pics sont nommés  $\phi$  et ils sont espacés en fréquence de manière régulière. La deuxième série de pics est observée en utilisant une polarisation de la lumière diffusée perpendiculaire à celle de la lumière incidente et au vecteur de propagation. Ces modes sont nommés  $\psi$  et espacés en fréquence de manière non constante. Ces pics à basses énergies sont associés à des excitations de spin. M. Cazayous *et al.* ont associé ces excitations de spin aux modes de magnon dans ( $\phi$ ) et hors ( $\psi$ ) du plan de la cycloïde en se basant sur une théorie phénoménologique de type Ginzburg-Landau développée par R. de Sousa (théorie développée dans la suite de la section) (de Sousa & Moore, 2008).

Des mesures en température ont montré des anomalies en fréquence (Fig. 1.24 b.) et en intensité (Fig. 1.24 c.) des modes de magnon  $\psi_2$  ( $18 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\phi_3$  ( $23 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\phi_4$  ( $28 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $\psi_4$  ( $32 \text{ cm}^{-1}$ ) vers 140 K. Ces anomalies ont été comparées à celles observées dans les orthoferrites  $\text{RFeO}_3$  (R une terre-rare) (Venugopalan *et al.*, 1985). A température ambiante les spins de  $\text{Fe}^{3+}$  sont confinés dans le plan (-12-1) de la cycloïde. Ces anomalies correspondraient à une transition de phase de réorientation de spin des moments magnétiques de  $\text{Fe}^{3+}$  hors de ce plan.

Afin d'interpréter l'existence de deux types d'excitations de spins (modes  $\phi$  et  $\psi$ ), M. Cazayous *et al.* se sont appuyés sur une théorie phénoménologique de type Ginzburg-

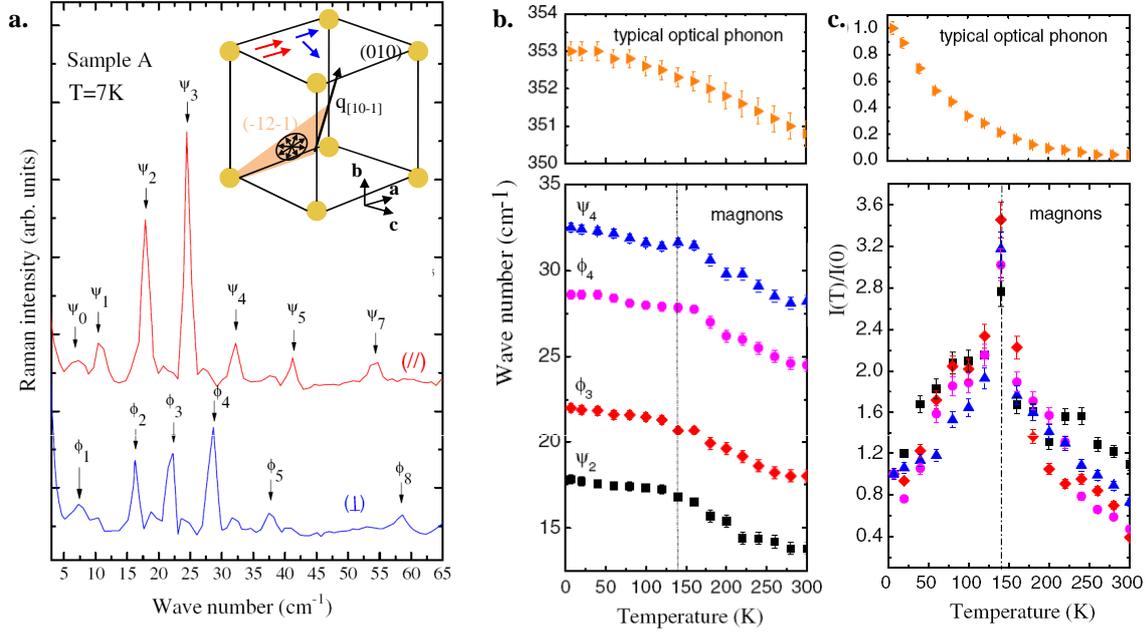


FIGURE 1.24: **a.** Spectres Raman des excitations de spin dans BiFeO<sub>3</sub> à basse température (7 K) et mise en évidence de deux types de modes observés en fonction de la polarisation, nommés les modes  $\phi$  en polarisation perpendiculaire et  $\psi$  en polarisation parallèle au vecteur de propagation de la cycloïde  $\mathbf{q}$ . **b.** Dépendance en température de l'énergie de 4 modes de magnons et d'un phonon optique typique. La décroissance de l'énergie des magnons présente une anomalie vers 140 K. **c.** Intensité normalisée des magnons et du phonon. L'intensité normalisée des magnons présente un maximum à 140 K contrairement à celle du phonon. (Cazayous et al., 2008)

Landau qui inclut dans l'expression de l'énergie libre le couplage entre les ondes de spin et la polarisation électrique. Cette théorie développée par R. de Sousa et J. E. Moore (de Sousa & Moore, 2008) s'appuie sur la description phénoménologique de l'antiferromagnétisme par Landau en 1937 et de la ferroélectricité par Ginzburg en 1949. Elle prédit la possibilité d'observer des excitations de spin et en particulier des électromagnons dans le multiferroïque incommensurable BiFeO<sub>3</sub>. Dans cette théorie l'ajout des Eq. 1.1 et 1.12 dans l'expression de l'énergie libre de BiFeO<sub>3</sub> conduit à une description découplée de l'antiferromagnétisme et de la ferroélectricité. Pour tenir compte de la cycloïde incommensurable de BiFeO<sub>3</sub> il faut introduire le terme de Lifshitz appelé également terme d'interaction flexoélectrique :

$$F = -\alpha \mathbf{P} \cdot [\mathbf{L}(\nabla \cdot \mathbf{L}) + \mathbf{L} \times (\nabla \times \mathbf{L})] \quad (1.23)$$

L'état fondamental de la cycloïde est décrit par :

$$\mathbf{L}_0(x) = L_0[\cos(Qx)\mathbf{z} + \sin(Qx)\mathbf{x}] \quad (1.24)$$

avec  $Q = \alpha/c$  le vecteur de propagation de la cycloïde et  $L_0 = (-a + cQ^2)/u$  l'am-

plitude. La direction de la cycloïde est selon  $\mathbf{x}$ . Les moments antiferromagnétiques tournent dans le plan contenant  $\mathbf{z}$ . Il existe deux actions de symétrie sur l'énergie de Lifshitz qui ont un coût nul en énergie.

Tout d'abord un changement de phase basé sur la transformation  $qx \rightarrow qx + \Phi/L_0$  donne :  $\mathbf{L} = \Phi[\cos(qx)\mathbf{x} - \sin(qx)\mathbf{z}] = \Phi\mathbf{D}$  avec  $\mathbf{D}$  le vecteur tangent à la direction des spins.

La deuxième transformation consiste en une rotation de la cycloïde dans le plan  $xy$  tel que  $qx \rightarrow q(x + \eta y)$  donnant :  $\mathbf{L} = \eta L_0 q y \mathbf{D}(x) + \eta L_0 \sin(qx) \mathbf{y} = \phi \mathbf{D} + \psi \mathbf{y}$ . On peut ainsi décomposer le mode de propagation de la cycloïde en deux composantes  $\phi$  et  $\psi$ . Le mode  $\phi$  correspond à l'oscillation des spins dans le plan de la cycloïde ( $xz$ ), il est appelé mode cyclon et le mode  $\psi$  correspond à l'oscillation des spins hors du plan de la cycloïde et, est appelé mode extra-cyclon comme représenté sur la Fig. 1.25.

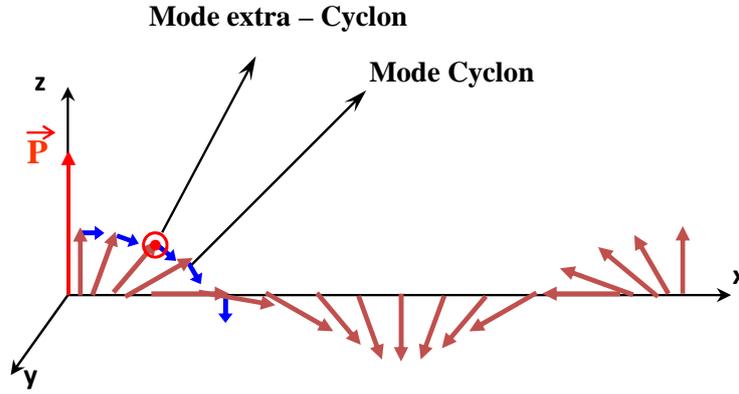


FIGURE 1.25: Décomposition de l'onde de spin en mode cyclon  $\phi$  et extra-cyclon  $\psi$ .

Au final, on obtient l'expression de l'énergie libre de  $\text{BiFeO}_3$  dans le cadre de ce modèle phénoménologique de type Ginzburg-Landau :

$$\begin{aligned}
 F &= \frac{a}{2}M^2 + \frac{r}{2}L^2 + \frac{u}{4}L^4 + \frac{c}{2} \sum_{i=x,y,z} (\nabla L_i)^2 \\
 &\quad - \alpha \mathbf{P} \cdot [\mathbf{L}(\nabla \cdot \mathbf{L}) + \mathbf{L} \times (\nabla \times \mathbf{L})] \\
 &\quad + \frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\gamma}{4}P^4 + \frac{\delta}{6}P^6 - \mathbf{E} \cdot \mathbf{P}
 \end{aligned} \tag{1.25}$$

Pour obtenir le spectre en énergie des ondes de spins (Fig. 1.26) les équations du mouvement sont linéarisées en fonction des paramètres d'ordre ferroélectrique et antiferromagnétique. On obtient ainsi un ensemble de courbes de dispersion comme le montre la Fig. 1.26. Les deux courbes de dispersion initiales des modes  $\phi$  et  $\psi$  d'un composé antiferromagnétique classique sont ici repliées au centre de la zone de Brillouin du fait de l'incommensurabilité de la cycloïde qui devient la nouvelle grandeur caractéristique du système (remplace le paramètre de maille  $a$ ). Le bord de zone de Brillouin

n'est plus en  $\pi/a$  mais en  $\pi/\lambda$  ( $\lambda$  : période incommensurable de la cycloïde).

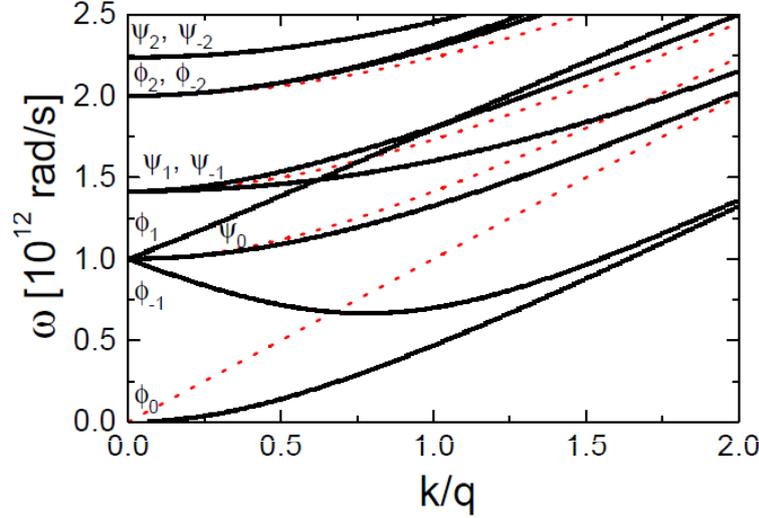


FIGURE 1.26: Courbes de dispersion des modes de propagation de la cycloïde : cyclon  $\phi$  et extra-cyclon  $\psi$ . (de Sousa & Moore, 2008)

Pour un vecteur d'onde nul ( $\mathbf{k}/\mathbf{q} = 0$ ), l'énergie des modes de propagation cyclon ( $E_c$ ) et extra-cyclon ( $E_{exc}$ ) s'écrit de manière simplifiée :

$$E_c(n) = \epsilon_c(q)n \quad (1.26)$$

$$E_{exc}(n) = \epsilon_c(q)(n^2 + 1)^{\frac{1}{2}} \quad (1.27)$$

avec  $\epsilon_c(q)$  l'énergie cyclon calculée à  $5,3 \text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon_c(q) = \sqrt{\nu}q$ , avec  $\nu$  la vitesse des modes de magnon et  $q$  le vecteur d'onde de la cycloïde).

A partir de ces expressions et de la Fig. 1.26 on peut noter que la principale différence entre les modes cyclon et extra-cyclon se situe à l'ordre zéro. En effet, l'énergie du premier mode  $\phi_0$  est nulle alors que celle du premier mode  $\psi_0$  vaut  $\epsilon_c$ . Cette différence est due au couplage entre ce mode d'onde de spin et un phonon. De ce fait, cette différence est la signature dans cette théorie de la nature d'électromagnon de ce mode de propagation.

Les mesures expérimentales peuvent alors être comparées à la théorie développée par R. de Sousa. Rappelons ici, que la spectroscopie Raman permet de sonder les excitations au centre de la zone de Brillouin en  $\mathbf{k}/\mathbf{q} = 0$ .

La Figure 1.27 présente ainsi la comparaison entre l'énergie des modes mesurés sur la Fig. 1.24 a. avec l'énergie des modes cyclon et extra-cyclon en centre de zone (Fig. 1.26). Un bon accord entre les données expérimentales et les équations régissant l'énergie des modes  $\phi$  et  $\psi$  est obtenu en ajustant la valeur de l'énergie cyclon à  $\epsilon_c = 7,5 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$  (seul paramètre ajustable). Cette valeur est proche de celle prédite par la théorie. Sur la Fig. 1.27, le gap pour le premier mode  $\psi_0$  est présent.

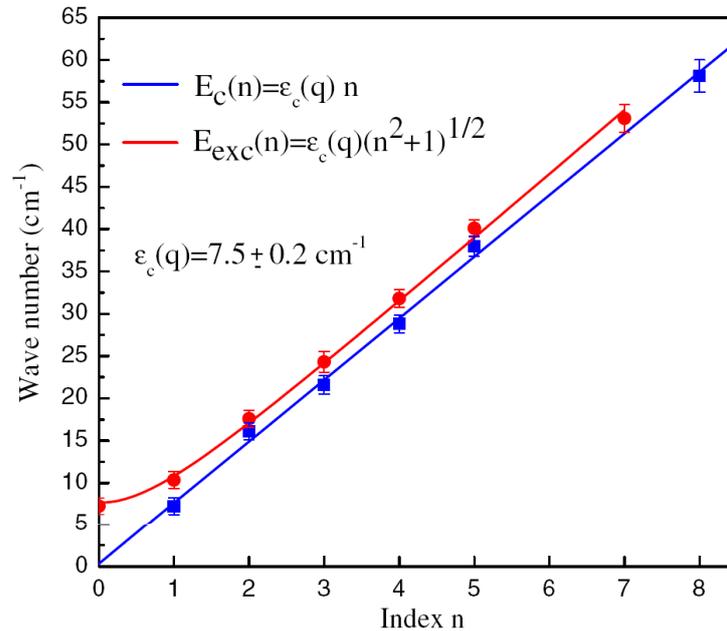


FIGURE 1.27: Fréquences des modes  $\phi$  (carrés bleus) et des modes  $\psi$  (ronds rouges) en fonction de l'indice du mode  $n$ . Les expressions des énergies calculées  $E_c(n)$  et  $E_{exc}(n)$  ajustent parfaitement les données expérimentales en utilisant une énergie cyclon  $\epsilon_c = 7,5 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$ . (Cazayous et al., 2008)

Sur la base de la théorie de R. de Sousa, il a pour origine l'ancrage de la polarisation dans la cycloïde, et indique également la nature polaire des excitations magnétiques observées. Celles-ci ne sont plus alors de simples ondes de spin mais des excitations composites appelées électromagnons (paragraphe 1.3.3).

Remarquons que sur la Fig. 1.24 c. l'intensité Raman des pics ne décroît pas avec l'augmentation de l'ordre  $n$  du mode comme dans un système magnétique classique. Ceci renforce l'idée d'un caractère polaire des ondes de spin observées. En effet, ce comportement de l'intensité semble indiquer que certains modes de l'onde de spin se couplent préférentiellement à l'onde électromagnétique incidente. Ce couplage se fait via la polarisation macroscopique.

Cette signature de l'onde de spin dans  $\text{BiFeO}_3$  et la nature probable d'électromagnon de certains de ces modes d'oscillation des spins ont été récemment confirmées par des mesures IR de G. A. Komandin et al. (2010) et THz de D. Talbayev et al. (2011).

### 1.3 Les multiferroïques de type II

Les multiferroïques de type II forment une nouvelle classe de multiferroïque possédant un mécanisme original à l'origine de la ferroélectricité. En effet, dans ces multiferroïques, la ferroélectricité est induite par la présence d'un ordre magnétique par-

ticulier. (Hur et al., 2004; Kimura et al., 2003) La ferroélectricité apparaît à la même température qu'un ordre magnétique et elle est contrôlée par ce dernier. Par exemple, dans  $\text{TbMnO}_3$  l'ordre magnétique apparaît à  $T_{N_1} = 42$  K mais la ferroélectricité n'apparaît qu'à plus basse température en même temps qu'un autre ordre magnétique à  $T_{N_2} = 28$  K. Un tel comportement est également observé dans le composé  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$ . Les multiferroïques de type II sont de mauvais ferroélectriques avec une valeur de la polarisation de l'ordre de  $700 \mu\text{C}/\text{m}^2$  dans  $\text{TbMnO}_3$  (Kimura et al., 2003) mais possèdent un fort couplage magnétoélectrique.

Le ferroélectricité induite par le magnétisme peut avoir deux origines microscopiques. La plus connue est celle présente dans les composés comme  $\text{TbMnO}_3$  (Kimura et al., 2003),  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  (Lawes et al., 2004) et  $\text{MnWO}_4$  (Taniguchi et al., 2006). Dans ces composés, la ferroélectricité est induite par l'effet Dzyaloshinskii-Moriya inverse (Sergienko & Dagotto, 2006), lui même engendré par les structures de spin non colinéaires telles que les spirales. Dans les composés tel que  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  (Kobayashi et al., 2004) possédant une structure magnétique colinéaire, la ferroélectricité née de la magnétostriction.

### 1.3.1 Ferroélectricité induite par les structures magnétiques non-colinéaires (spirales)

Dans ce type de multiferroïque, la polarisation électrique apparaît avec l'arrivée d'un ordre magnétique en spirale. Katsura, Nagaosa et Balatsky (KNB) via une approche microscopique (Katsura et al., 2005) et Mostovoy en utilisant une approche phénoménologique (Mostovoy, 2006), ont montré que les spins d'une spirale (spins non colinéaires) font apparaître une polarisation  $\mathbf{P}$ .

L'approche microscopique attribue une origine électronique à l'apparition de la ferroélectricité. Katsura, Nagaosa et Balatsky montrent qu'un ordre antiferromagnétique de type spirale induit des courants de spin  $\mathbf{j}_s$  ( $\propto \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$ ) entre les atomes portant les spins non colinéaires (Fig. 1.28 a.). Ces courants induisent une polarisation ferroélectrique (Katsura et al., 2007) donnée par :

$$\mathbf{P} \approx \mathbf{e}_{ij} \times \mathbf{j}_s \approx \mathbf{e}_{ij} \times [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j] \approx [\mathbf{Q} \times \mathbf{r}_{ij}] \quad (1.28)$$

avec  $\mathbf{e}_{ij}$  le vecteur connectant les spins voisins  $\mathbf{S}_i$  et  $\mathbf{S}_j$ ,  $\mathbf{Q}$  le vecteur d'onde de la spirale et  $\mathbf{r}_{ij} \approx [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j]$  l'axe de rotation des spins.

Ce mécanisme microscopique, permettant à une spirale magnétique d'induire une polarisation, met en jeu une interaction spin-orbite que Hu (Hu, 2008) identifia comme l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya (DM) inverse (Fig 1.29) dans laquelle des spins voisins non colinéaires brisent la symétrie d'inversion du système. Ici la polarisation électrique est due à la polarisation des orbitales électroniques, la position des ions restant inchangée. D'après cette théorie la polarisation de  $\text{TbMnO}_3$  a une valeur de l'ordre de  $760 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (valeur proche de celle mesurée expérimentalement :  $700 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (Goto

et al., 2004)) le long de l'axe  $c$ .

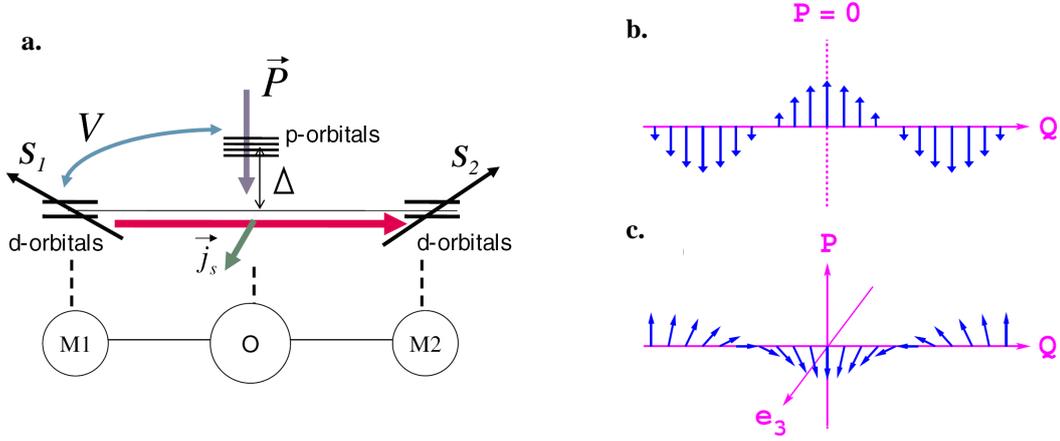


FIGURE 1.28: **a.** Illustration du courant de spin et de la polarisation induite. Le courant de spin entre  $M_1$  et  $M_2$  est  $\mathbf{j}_s \propto \mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2$  d'où la polarisation  $\mathbf{P} \propto \mathbf{e}_{12} \times \mathbf{j}_s$ . (Katsura et al., 2005) **b.** Onde de spin sinusoïdale n'induisant pas de polarisation électrique. **c.** Onde de spin hélicoïdale donnant une polarisation  $\mathbf{P}$  perpendiculaire à l'axe de rotation  $\mathbf{e}_3$  et au vecteur de propagation  $\mathbf{Q}$ . (Mostovoy, 2006)

Une autre théorie basée également sur l'interaction DM inverse peut aussi être utilisée pour expliquer une polarisation d'origine magnétique. Il s'agit de la théorie développée par Sergienko et Dagotto (Sergienko & Dagotto, 2006) dans laquelle la brisure de symétrie d'inversion se fait par un déplacement des atomes d'oxygène hors de leur position d'équilibre. La polarisation est alors d'origine ionique. En effet, le système peut être amené à réduire sa symétrie pour diminuer son énergie à travers le terme d'interaction DM :  $\mathbf{D} \cdot (\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2)$ . Dans l'état spiral, le produit vectoriel  $\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2$  a le même signe pour toutes les paires de spins voisins. L'interaction DM inverse pousse alors les ions d'oxygènes négatifs dans la direction perpendiculaire à la chaîne de spin d'ions positifs : une polarisation électrique perpendiculaire à la chaîne apparaît (Fig. 1.29).

Dans son approche phénoménologique, Mostovoy montre que la polarisation ferroélectrique  $\mathbf{P}$  s'écrit en fonction de la variation spatiale de l'aimantation  $\mathbf{M}$  :

$$\mathbf{P} = \gamma\chi_e[(\mathbf{M} \cdot \nabla)\mathbf{M} - \mathbf{M}(\nabla \cdot \mathbf{M})] \quad (1.29)$$

Avec un ordre spiral de vecteur d'onde  $\mathbf{Q}$ , on a :

$$\mathbf{M} = M_1\mathbf{e}_1 \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{x}) + M_2\mathbf{e}_2 \sin(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{x}) + M_3\mathbf{e}_3.$$

On trouve que la polarisation spontanée moyenne vaut :

$$\langle \mathbf{P} \rangle = \frac{1}{V} \int \mathbf{P} d^3x = \gamma\chi_e M_1 M_2 [\mathbf{e}_3 \times \mathbf{Q}] \quad (1.30)$$

Avec cette équation on comprend pourquoi un ordre de spin simplement sinusoïdal ( $M_1$

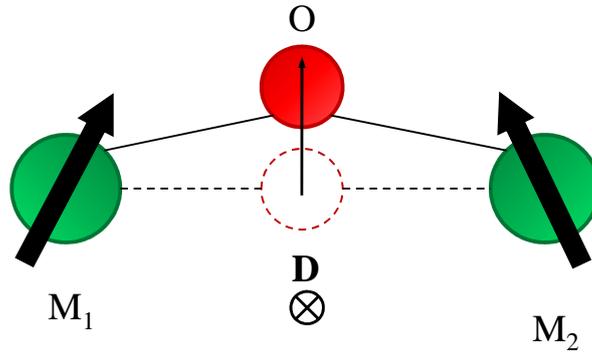


FIGURE 1.29: Interaction Dzyaloshinskii - Moriya inverse. La non colinéarité des spins des deux ions positifs magnétiques  $M_1$  et  $M_2$  entraîne par l'interaction DM inverse le déplacement de l'ion positif O. Il y a apparition de la polarisation.

$= 0$  ou  $M_2 = 0$ ) ne crée pas de polarisation spontanée contrairement à l'ordre spiral (Fig. 1.28 b. et c.).

La principale origine de l'ordre magnétique en spirale est la frustration magnétique. On trouve ainsi des multiferroïques de type II parmi les systèmes frustrés magnétiquement. Au travers de l'Eq. 1.28 on perçoit le potentiel applicatif de ce type de matériau. L'effet d'un champ magnétique extérieur sur la spirale est analogue au retournement des spins dans un composé antiferromagnétique. Les moments magnétiques préfèrent se retrouver dans le plan perpendiculaire au champ magnétique appliqué avec un canting dans la direction du champ afin de minimiser l'énergie d'échange entre spins voisins (voir paragraphe 1.1.2.3). Ainsi, lorsqu'un champ magnétique fait basculer le plan de la cycloïde de  $90^\circ$ , la polarisation bascule également. On peut ainsi contrôler la polarisation par l'application d'un champ magnétique.

### 1.3.2 Structure magnétique colinéaire

La structure magnétique en spirale n'est pas la seule structure qui peut induire la ferroélectricité. La polarisation peut également apparaître dans une phase magnétique colinéaire (tous les spins sont alignés dans une direction) où la période de l'ordre magnétique est commensurable avec la période du réseau comme par exemple dans  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  (Kobayashi et al., 2004). La polarisation apparaît dans ces matériaux comme conséquence de la striction d'échange générée par le couplage magnétique variant avec la position des atomes. On appelle cela la magnétostriction. Le plus simple représentant de cet effet est  $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$  (Choi et al., 2008) Il est composé d'une chaîne unidimensionnelle d'ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  en alternance. A haute température, la distance entre les ions de la chaîne est la même, la chaîne possède alors un centre d'inversion et la polarisation ne peut exister. Lorsque l'ordre magnétique s'établit, les spins forment une structure magnétique du type  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  (up-up-down-down). La phase magnétique est alors colinéaire de type E. La magnétostriction induit une distorsion différente des liaisons

ferro ( $\uparrow\uparrow$ ) et antiferro ( $\uparrow\downarrow$ ) (Fig. 1.30) ce qui brise la symétrie d'inversion. Le matériau devient alors ferroélectrique.

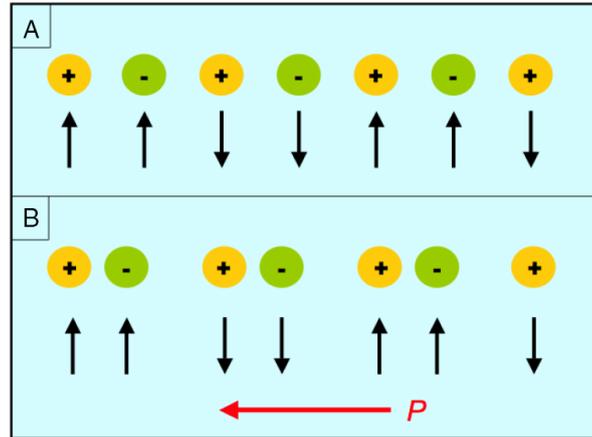


FIGURE 1.30: **a.** Chaîne d'ions alternant les charges et ayant une structure des spins up-up-down-down. **b.** Effet de la magnétostriction, dans cet exemple, la diminution des liaisons ferromagnétiques entraîne une polarisation ferroélectrique représentée par la flèche rouge. (Brink & Khomskii, 2008)

### 1.3.3 Electromagnons

Au delà du simple couplage statique entre la polarisation et l'aimantation, les matériaux multiferroïques de type II présentent une forte interaction dynamique entre les ordres magnétique et ferroélectrique. Ce couplage dynamique fort entre ces deux ordres conduit à l'apparition d'excitations hybrides, c'est à dire d'excitations qui ne sont plus purement magnétique ou électrique. Les ondes de spins (magnons) sont hybridées à un ou plusieurs modes de vibration polaire du réseau (phonon) donnant naissance à une nouvelle pseudo-particule : l'électromagnon. Il s'agit d'un magnon possédant un dipôle électrique pouvant être activé par un champ électrique oscillant. Ces excitations ont été postulées en 1969 par Bary'akhtar et Chupis (Bary'akhtar & Chupis, 1970) et observées pour la première fois dans les multiferroïques de type II (Pimenov et al., 2006).

Les électromagnons ont été tout d'abord observés par des mesures de susceptibilité diélectrique (Pimenov et al., 2008) puis par transmission dans l'infrarouge lointain (Aguilar et al., 2007) et enfin par diffusion inélastique de neutrons (Senff et al., 2007). Les électromagnons se traduisent sur les spectres par de larges bandes situées à une énergie de 1 à 8 meV.

Ces pics observés en infrarouge, associés aux électromagnons, correspondent à différents points des courbes de dispersion obtenues par neutron. Cependant, le mécanisme

d'activation de ces points reste mal compris. Alors que l'interaction DM est à l'origine de la ferroélectricité dans ces matériaux, cette seule théorie ne peut pas expliquer les règles d'activation des électromagnons via l'orientation de la polarisation de l'onde électromagnétique d'excitation (Aguilar et al., 2009). D'autres approches basées sur le terme d'échange d'Heisenberg ont été développées pour expliquer ces règles de sélection expérimentale. (Sushkov et al., 2008) Ces points seront développés par la suite.

### 1.3.4 Le multiferroïque de type II : $\text{TbMnO}_3$

Le multiferroïque de type II le plus étudié est une manganite de terre-rare ( $\text{RMnO}_3$ ) :  $\text{TbMnO}_3$ . La découverte de ce composé fut une grande révolution dans le domaine des multiferroïques. Il possède une grande constante diélectrique et la possibilité de faire basculer sa polarisation par l'application d'un champ magnétique externe. De plus il possède un fort couplage magnétoélectrique et montre clairement que c'est l'ordre magnétique qui induit la ferroélectricité. (Kimura et al., 2003)

#### 1.3.4.1 Structure

$\text{TbMnO}_3$  a une structure pérovskite présentant une distorsion de type orthorhombique (Fig. 1.31). Il appartient au groupe d'espace  $Pbnm$  ( $D_{2h}^{16}$ ). (Blasco et al., 2000) La distorsion structurale est due au grand rayon de la terre rare  $R = \text{Tb}$ , une autre distorsion s'ajoute à celle-ci, il s'agit de celle des octaèdres d'oxygène par l'effet Jahn-Teller. Cette distorsion Jahn-Teller apparaît lorsque le niveau fondamental de la molécule, ici l'octaèdre d'oxygène avec le manganèse, est dégénéré. Cet effet lève la dégénérescence des orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  du manganèse par une distorsion du complexe le long d'un axe. Cette distorsion a pour effet d'allonger certaines liaisons Mn-O amplifiant la distorsion de la structure.  $\text{TbMnO}_3$  a pour paramètre de maille à température ambiante :  $a = 5,29\text{Å}$ ,  $b = 5,83\text{Å}$  et  $c = 7,4\text{Å}$ . (Alonso et al., 2000)

#### 1.3.4.2 Propriétés magnétiques

$\text{TbMnO}_3$  possède trois phases magnétiques, deux phases sont dues à l'ordonnement des spins de  $\text{Mn}^{3+}$  avec pour température de Néel  $T_{N_1} = 42\text{ K}$  et  $T_{N_2} = 28\text{ K}$ . La troisième phase magnétique est associée à l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  à une température de transition de  $T_N^{\text{Tb}} = 7\text{ K}$ . (Quezel et al., 1977)

En dessous de  $T_{N_1} = 42\text{ K}$ , les spins de  $\text{Mn}^{3+}$  s'ordonnent antiferromagnétiquement en formant une structure sinusoïdale incommensurable avec un vecteur de modulation  $(0, Q_b, 0)$  suivant l'axe  $b$  (Fig 1.32 b.). La structure magnétique est de type A (Fig. 1.7).

A  $T_{N_2} = 28\text{ K}$  la structure devient plus complexe. On passe d'une structure colinéaire à une structure non colinéaire, qui met en évidence la compétition entre l'interaction premier et second voisins. Les spins forment une structure magnétique cycloïdale (phase cycloïdale) avec un vecteur de propagation restant dans la direction de l'axe  $b$  du cristal  $(0, Q_b, 0)$ .  $Q_b$  varie avec la température en passant d'une valeur de 0,29 dans la phase sinusoïdale à une valeur de 0,27 dans la phase cycloïdale. Le plan de rotation

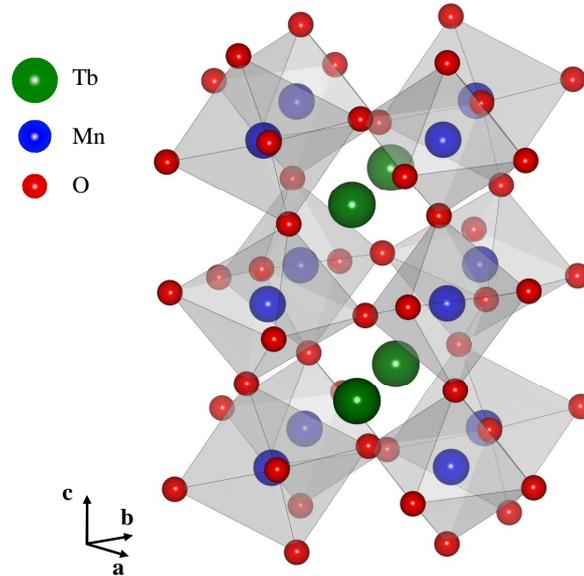


FIGURE 1.31: Structure cristalline de  $\text{TbMnO}_3$  : maille élémentaire orthorhombique.

des spins correspond au plan  $bc$  (Fig. 1.32 b.). C'est également à cette température qu'apparaît la ferroélectricité.

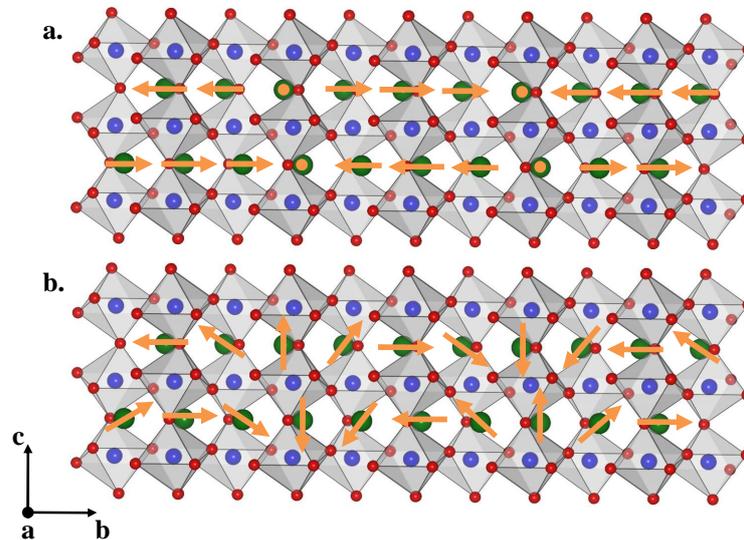


FIGURE 1.32: Structure magnétique de  $\text{TbMnO}_3$  **a.** Ordre magnétique incommensurable collinéaire dans le plan  $bc$  pour  $T < T_{N_1}$  phase sinusoïdale. **b.** Phase magnétique cycloïdale avec un vecteur de propagation dans la direction  $b$  et un plan de rotation des spins  $bc$ .

À  $T_N^{Tb} = 7 \text{ K}$  un nouvel ordre magnétique apparaît mais celui-ci est dû à l'organisation antiferromagnétique des spins de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$ . Les moments de  $\text{Tb}^{3+}$  s'alignent parallèlement à l'axe  $a$  et ont un vecteur de propagation  $\mathbf{k}_{Tb} = (0, 0.42, 0)$ . (Kenzelmann et al., 2005; Kajimoto et al., 2004)

### 1.3.4.3 Propriété ferroélectrique

Dans les ferroélectriques displacifs conventionnels, la polarisation apparaît avec le déplacement des ions. Cette transition de phase est généralement accompagnée par un mode mou de phonon. Or dans  $\text{TbMnO}_3$ , les mesures de diffusion de neutron inélastique (Kajimoto et al., 2009) et de réflectivité infrarouge (Schmidt et al., 2009) n'ont révélé aucune anomalie dans la fréquence des phonons. Ainsi dans  $\text{TbMnO}_3$  la ferroélectricité est un paramètre d'ordre secondaire lié à l'ordre magnétique. Il s'agit donc d'un ferroélectrique impropre avec une température de Curie  $T_C = 28$  K, température qui coïncide avec la température de transition magnétique  $T_{N_2}$ . A cette température une polarisation spontanée apparaît parallèle à l'axe  $c$  du cristal. (Kimura et al., 2003)

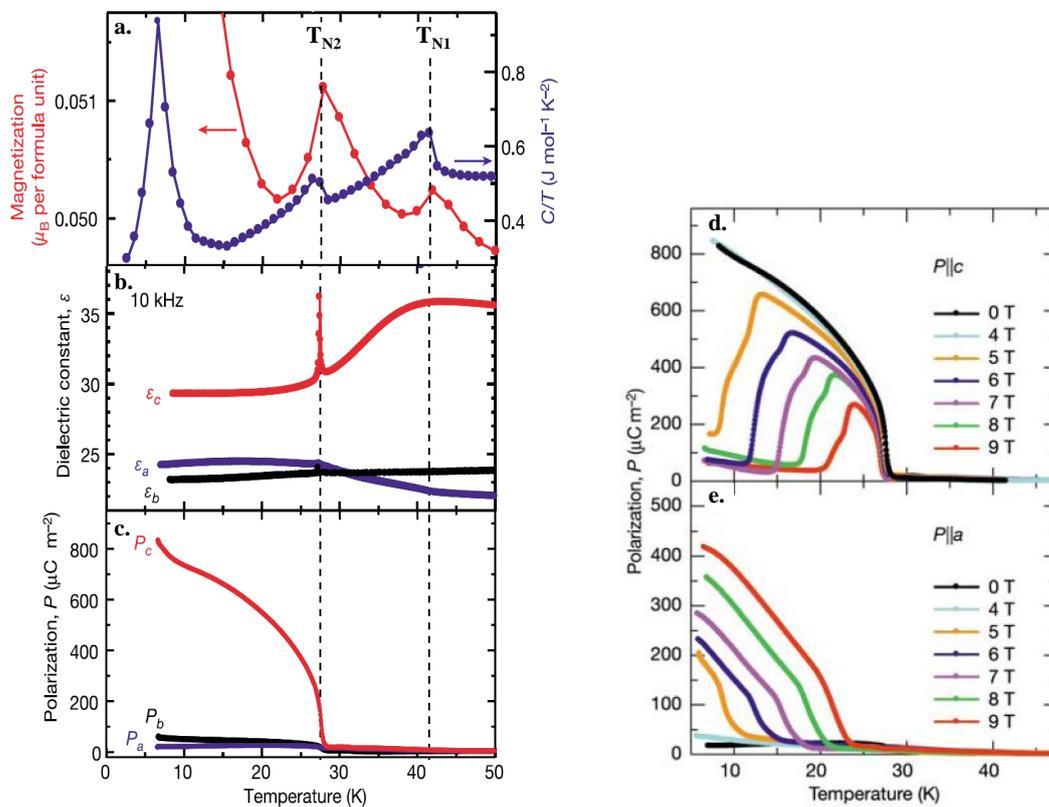


FIGURE 1.33: **a.** Aimantation de  $\text{TbMnO}_3$  mesurée à 0,5 T et chaleur spécifique divisée par la température. **b.** Constante diélectrique et **c.** polarisation électrique  $P$  le long des principaux axes du cristal en fonction de la température. Polarisation suivant l'axe  $c$  **d.** et l'axe  $a$  **e.** en fonction du champ magnétique appliqué et de la température. (Kimura et al., 2003)

Les Figures 1.33 b. et c. montrent l'évolution de la constante diélectrique et de la polarisation en fonction de la température. T. Kimura *et al.* montrent la présence d'un accident dans la constante diélectrique suivant l'axe  $c$  à  $T_{N_2}$  et le développement d'une polarisation spontanée suivant le même axe à la même température. La polarisation a pour valeur  $P_c = 0.08 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  soit  $10^4$  fois moins grande que dans  $\text{BiFeO}_3$ . Cependant,

cette valeur est typique pour un ferroélectrique impropre.

#### 1.3.4.4 Couplage magnétoélectrique

TbMnO<sub>3</sub> possède un fort couplage magnétoélectrique par le fait que la polarisation électrique n'apparaît que grâce à la modulation de la structure magnétique. Cependant, la connaissance de l'amplitude de ce couplage magnétoélectrique demande d'approfondir les connaissances sur le réseau, les charges et les degrés de liberté des orbitales dans TbMnO<sub>3</sub>, aussi bien théoriquement qu'expérimentalement (Kenzelmann et al., 2005). Les Figures 1.33 d. et e. montrent les mesures de polarisation suivant les axes  $c$  et  $a$  en fonction du champ magnétique appliqué et de la température. (Kimura et al., 2003) On peut observer l'effet important de l'application d'un champ magnétique sur la polarisation. En effet, l'application d'un champ magnétique le long des axes  $a$  et  $b$  fait basculer la polarisation de 90°, la polarisation passe de parallèle à l'axe  $c$  ( $P_c$ ) à parallèle à l'axe  $a$  ( $P_a$ ). Ce couplage entre l'ordre magnétique et ferroélectrique permet ici de contrôler la direction de polarisation électrique grâce à l'application d'un champ magnétique externe.

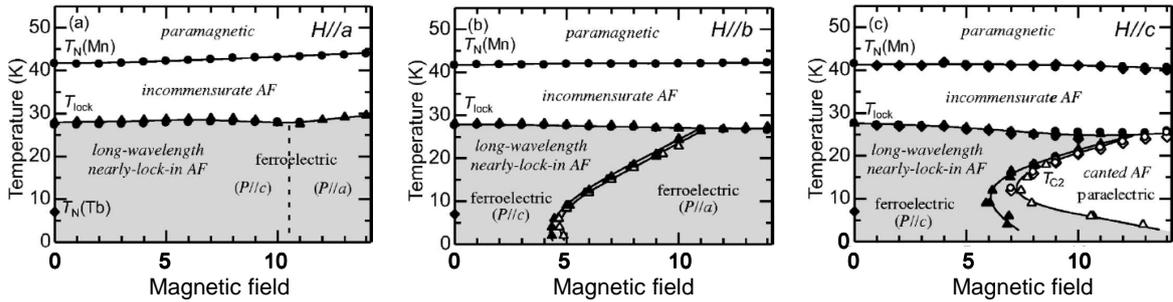


FIGURE 1.34: Diagramme de phase magnétoélectrique de TbMnO<sub>3</sub> avec l'application du champ magnétique le long des axes  $a$  (a),  $b$  (b) et  $c$  (c). (Kimura et al., 2005)

Contrairement à ce qui se passe lorsqu'on applique un champ magnétique le long de  $a$  ou  $b$ , l'application d'un champ magnétique de 8 T à 10 K le long de l'axe  $c$  détruit la polarisation. TbMnO<sub>3</sub> devient paraélectrique et une phase magnétique antiferromagnétique simple et commensurable apparaît (Fig. 1.34 c).

Des mesures de diffraction de neutrons sous champ magnétique (Aliouane et al., 2009) ont montré qu'en plus du basculement de la polarisation  $P_c \rightarrow P_a$ , le plan de la cycloïde bascule également du plan  $bc$  au plan  $ab$ , tout en gardant son vecteur de propagation le long de l'axe  $b$ . La cycloïde devient alors commensurable avec le réseau dans le plan  $ab$ . (Aliouane et al., 2006; Arima et al., 2005) Le basculement simultané de la polarisation et du plan de la cycloïde illustre le fort couplage entre les ordres magnétique et ferroélectrique. De plus, Yamasaki *et al.* montrent par des mesures de diffraction de neutrons polarisés, que la direction et le signe de la polarisation électrique suivant l'axe  $c$  sont reliés à l'hélicité (chiralité) de la cycloïde. Ainsi, la polarisation

semble intrinsèquement reliée à l'orientation relative des spins. (Yamasaki et al., 2007)

### 1.3.4.5 Ondes de spin et électromagnons

Les électromagnons ont été pour la première fois observés dans  $\text{TbMnO}_3$  par Pimenov *et al.* en 2006. Depuis cette découverte, l'engouement pour ces pseudo-particules n'a pas cessé. De nombreuses mesures de diffusion de neutron et de spectroscopie infrarouge et térahertz ont été faites pour mieux comprendre l'origine des électromagnons. Ils n'ont jamais pû être détectés par spectroscopie Raman avant nos travaux (chapitre 5)

Ils ont été mis en évidence expérimentalement pour la première fois par A. Pimenov *et al.* par des mesures de transmission THz. Ils mesurent une excitation à  $\omega = 25 \text{ cm}^{-1}$  uniquement en dessous de la température de transition d'ordre ferroélectrique et magnétique  $T_C$  ( $T_{N_2}$ ) et seulement lorsque le vecteur du champ électrique de la lumière  $\mathbf{E}^\omega$  est parallèle à l'axe  $a$  (Fig. 1.35 a.) et ceci indépendamment de l'orientation du champ magnétique de la lumière. Sur la Figure 1.35 a. on voit clairement que l'application d'un champ magnétique de 8 T selon l'axe  $c$  (Fig. 1.34 (c)) fait disparaître ce pic lorsque le composé devient paraélectrique avec un changement de la structure magnétique. Le pic à  $\omega=20 \text{ cm}^{-1}$  est alors défini comme étant un électromagnon car il est associé à une excitation magnétique possédant un dipôle électrique. (Pimenov et al., 2006)

Par spectroscopie IR, on observe l'excitation mesurée par Pimenov à  $25 \text{ cm}^{-1}$  et une excitation additionnelle à  $60 \text{ cm}^{-1}$  (Takahashi et al., 2008) (Fig 1.35 b.). Les deux excitations à  $25$  et  $60 \text{ cm}^{-1}$  sont également observées uniquement en dessous de la température de transition ferroélectrique  $T_C$  et pour un champ électrique de la lumière parallèle à l'axe  $a$ .

La théorie de KNB prédit l'observation des électromagnons avec une onde électromagnétique  $\mathbf{E}^\omega$  parallèle au vecteur de l'interaction DM,  $\mathbf{D}$ . Sans l'application d'un champ magnétique, le vecteur de l'interaction DM est parallèle à l'axe  $a$ . L'application d'un champ magnétique fait basculer le plan de la cycloïde  $bc \rightarrow ab$  et  $\mathbf{D}$  devient parallèle à l'axe  $c$ . On s'attend alors à ce que les électromagnons cessent d'être activés par  $\mathbf{E}^\omega // a$  mais deviennent actifs avec  $\mathbf{E}^\omega // c$ . Or les mesures par spectroscopie infrarouge sous champ magnétique appliqué le long de l'axe  $b$  montrent que les électromagnons continuent d'être activés avec  $\mathbf{E}^\omega // a$  alors que le plan de la cycloïde a basculé (Fig. 1.35 c. (haut-droite)). Ce résultat est en désaccord avec ce que prédit la théorie KNB. Pour Valdès Aguilar, l'interaction DM prise en compte dans la théorie KNB ne peut pas expliquer l'origine de ces excitations. Un couplage magnétoélectrique dynamique différent est responsable de l'apparition des électromagnons. Il se base alors sur un modèle d'interactions d'échange d'Heisenberg symétrique afin d'explicitier l'origine des électromagnons dans les composés cycloïdaux  $\text{RMnO}_3$ . (Aguilar et al., 2009)

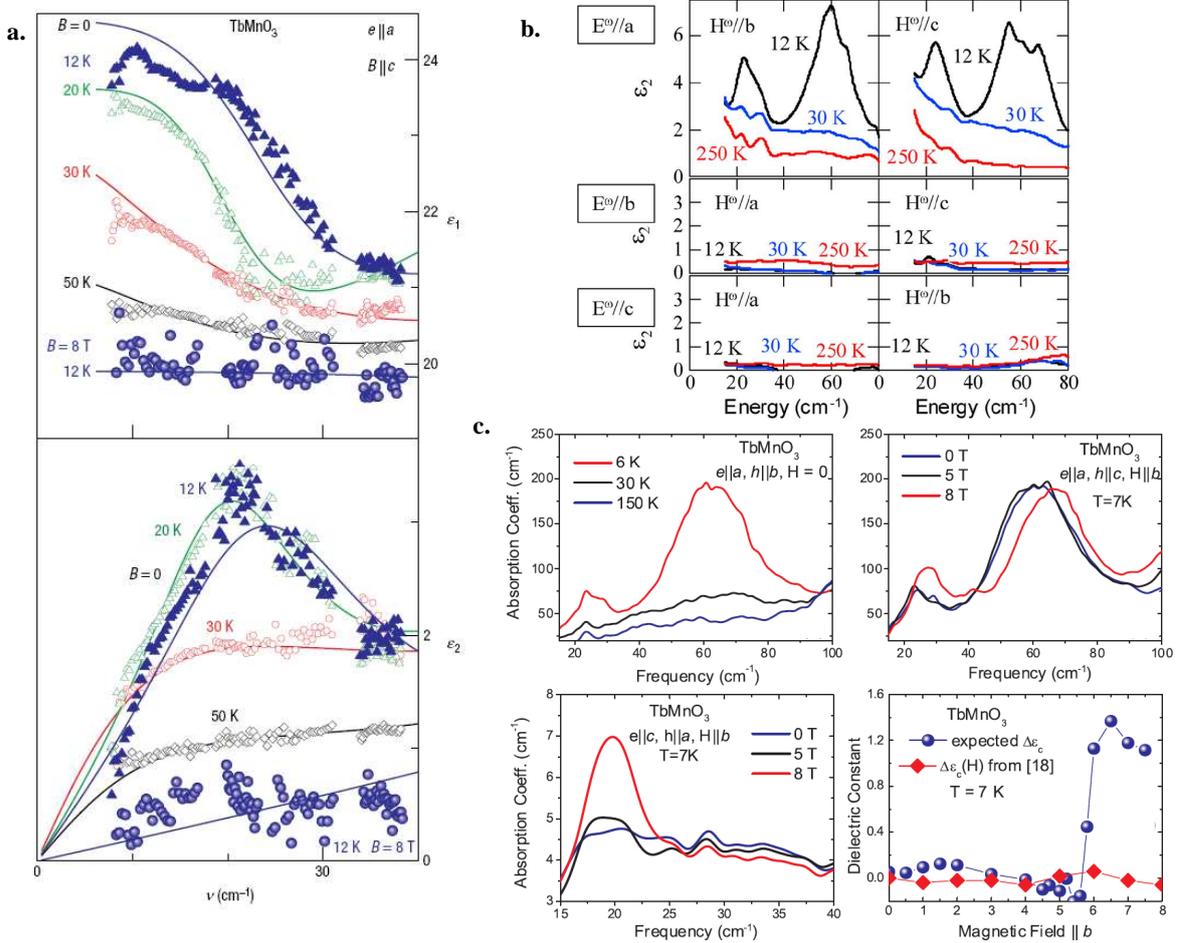


FIGURE 1.35: **a.** Dépendance en fréquence de la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique térahertz de TbMnO<sub>3</sub>. Les symboles vides indiquent les mesures effectuées en fonction de la température, et les symboles pleins indiquent les mesures sous champ magnétique. (Pimenov et al., 2006) **b.** Spectres ε<sub>2</sub> dans toutes les configurations de polarisation ( $\mathbf{E}^\omega$ ,  $\mathbf{H}^\omega$ ) de la lumière à 12, 30 et 250 K.  $\mathbf{E}^\omega$  et  $\mathbf{H}^\omega$  représente le champ électrique et magnétique de la lumière. (Takahashi et al., 2008) **c.** Spectres des électromagnons mesurés par spectroscopie infrarouge. (haut-gauche) Dépendance en température du coefficient d'absorption montrant les deux pics d'électromagnons à 25 et 60 cm<sup>-1</sup> en dessous de T<sub>C</sub>. (haut-droite) Dépendance en champ magnétique du spectre d'absorption à basse température. La fréquence des modes diminue et ils continuent à être observés en  $\mathbf{E}^\omega//a$ . (bas-gauche) Excitation apparaissant sous fort champ en  $\mathbf{E}^\omega//c$ . Cette excitation est d'origine magnétique car sa contribution à la constante diélectrique est nulle dans les mesures statiques (bas-droite). (Aguilar et al., 2009)

Cette interaction couple le champ électrique de la lumière ( $\mathbf{E}^\omega // a$ ) et les spins de  $\text{Mn}^{3+}$  via l'Hamiltonien :

$$\mathcal{H}_{me} = -gE_a \sum_j [(S_{1,j} - S_{2,j+b}) \cdot (S_{2,j} + S_{2,j+a}) + (S_{3,j} - S_{3,j+b}) \cdot (S_{4,j} + S_{4,j+a})] \quad (1.31)$$

Dans cette interaction ce sont les atomes d'oxygènes qui médient l'échange. En effet, l'application d'un champ électrique ( $\mathbf{E}^\omega$ ) décale les atomes d'oxygène le long de l'axe  $a$  (Fig.1.36), les constantes d'échange  $J_{1,2}$  et  $J_{1,2+a}$  sont modifié de  $\Delta J$  proportionnellement au champ électrique appliqué et les constantes d'échange  $J_{1+b,2}$  et  $J_{1+b,2+a}$  sont modifié de  $-\Delta J$ . De ce fait, à cause de la rotation alternée des octèdres  $\text{MnO}_6$ , un champ électrique le long de l'axe  $a$  altère l'échange le long de l'axe de propagation de la spirale  $Q // b$ .

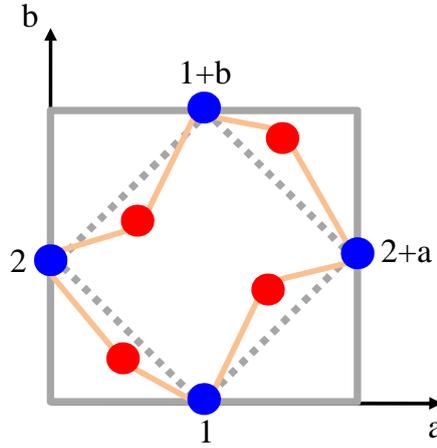


FIGURE 1.36: Plan  $ab$  de  $\text{TbMnO}_3$  contenant 4 ions de manganèse (bleu) et 4 ions d'oxygène (rouge). Déplacement des atomes d'oxygène du milieu de la liaison.

Cette interaction couple alors le champ électrique à travers l'échange d'Heisenberg le long de l'axe  $b$  au magnon de bord de zone magnétique de Brillouin. Ce modèle s'applique pour des spins non colinéaire et est sensible à l'orientation du plan de la spirale.

Ces mesures sous champ magnétique montrent également un décalage en fréquence des deux électromagnons à 5 T lors du basculement du plan de la cycloïde. En  $\mathbf{E}^\omega // c$ , un pic à  $21 \text{ cm}^{-1}$  apparaît à 8 T (Fig. 1.35 c. (bas-gauche)). Il correspond à une résonance antiferromagnétique (AFMR) observée à 0 T en  $\mathbf{E}^\omega // b$ . Cette excitation ne peut pas être assignée à un électromagnon car elle ne contribue pas à la constante diélectrique statique (Fig. 1.35 c. (bas-droite)), elle est donc purement magnétique.

La diffusion de neutrons permet d'accéder également aux excitations de spin. La Figure 1.37 a. présente les spectres obtenus par diffusion de neutrons non polarisés des excitations magnétiques en centre de zone de Brillouin magnétique, c'est-à-dire pour

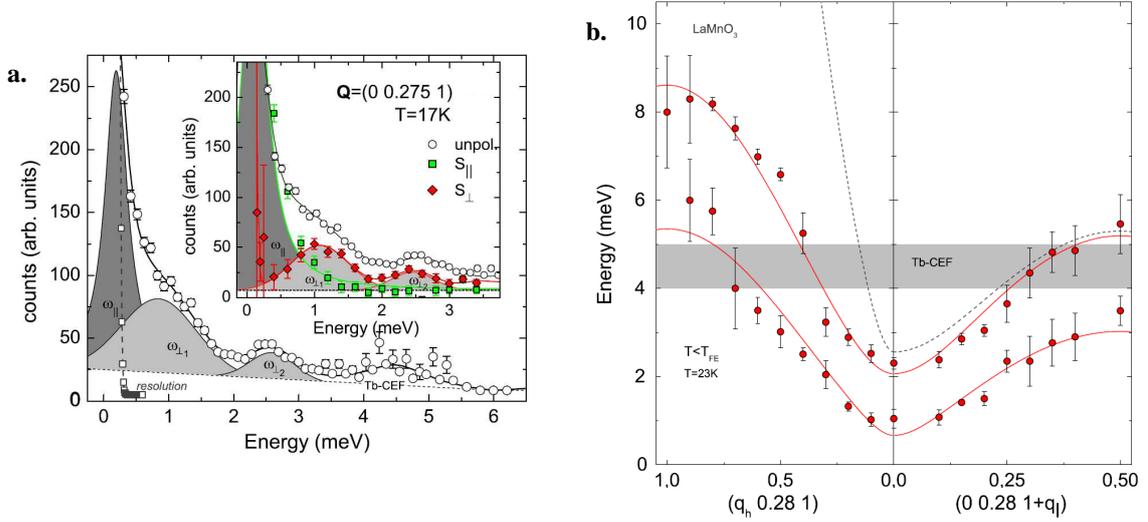


FIGURE 1.37: **a.** Scan en énergie de diffusion inélastique de neutrons non polarisés dans  $\text{TbMnO}_3$  au centre de la zone de Brillouin antiferromagnétique  $\mathbf{Q}=(0, 0.275, 1)$  à 17 K. Les lignes pleines sont les ajustements des données et les zones grisées correspondent aux différents signaux des magnons. L'encart montre l'analyse polarisée du spectre d'excitation avec la décomposition du spectre non polarisé en deux composantes magnétiques dynamiques parallèle ( $S_{\parallel}$ ) et perpendiculaire ( $S_{\perp}$ ) au plan de la cycloïde. **b.** Relation de dispersion des deux modes orthogonaux  $\omega_{\perp 1,2}$  dans la phase cycloïdale ferroélectrique dans les directions  $a$  et  $c$ . (Senff et al., 2008)

un vecteur d'onde de diffusion égale au vecteur d'onde de l'ordre antiferromagnétique  $\mathbf{Q} = (0, 0.28, 1)$ . Le spectre se décompose en trois pics situés à  $\omega_{\perp 1} = 1,0 \text{ meV} \approx 8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{\perp 2} = 2,5 \text{ meV} \approx 20 \text{ cm}^{-1}$  et  $\omega_{\parallel} = 0,5 \text{ meV} \approx 4 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à trois excitations de l'ordre magnétique. Le mode de plus basse fréquence  $\omega_{\parallel}$  correspond aux oscillations des spins dans le plan de la cycloïde ( $bc$ ), son effet est de modifier la phase globale de la cycloïde, sans changer la chiralité de la cycloïde. De ce fait, il n'est pas couplé à la polarisation. Les deux excitations  $\omega_{\perp 1}$  et  $\omega_{\perp 2}$  sont des excitations de spin perpendiculaire au plan de la cycloïde. Ce sont des modes polarisés suivant  $a$ . Un de ces modes a un fort couplage linéaire avec la polarisation, il s'agit du mode de boson de Goldstone  $\omega_{-}$ . Ce mode est un bon candidat pour être un électromagnon. L'autre mode transverse se couple quadratiquement et faiblement à la polarisation. Les mesures de diffusion de neutrons ne permettent pas cependant de distinguer les deux modes. (Senff et al., 2007, 2008)

En comparant ces résultats avec ceux obtenus en IR, on remarque que le mode  $\omega_{\perp 2} = 2,5 \text{ meV} \approx 20 \text{ cm}^{-1}$  a la même énergie que l'électromagnon mesuré par Pimenov *et al.* (Pimenov et al., 2006). Ces deux techniques sonderaient alors les mêmes excitations.

La spectroscopie infrarouge observe une autre excitation magnétique à  $\omega = 60 \text{ cm}^{-1}$  absente dans les mesures de diffusion de neutron en centre de zone. La Figure 1.37 b. montre les courbes de dispersion des deux modes  $\omega_{\perp 1}$  et  $\omega_{\perp 2}$  dans les directions  $a$

et  $c$ . En bord de zone ( $\mathbf{Q} = (1, 0.28, 1)$ ) la fréquence de  $\omega_{\perp_2}$  est de l'ordre de  $8 \text{ meV} \approx 64 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui coïncide avec la fréquence du deuxième électromagnon observé en IR. Ainsi l'électromagnon à  $20 \text{ cm}^{-1}$  serait une excitation de centre de zone associé au mode et celui à  $60 \text{ cm}^{-1}$  est une excitation de bord de zone de Brillouin tous deux associés au mode  $\omega_{\perp_2}$ .

La spectroscopie Raman est capable de sonder des excitations comme des phonons, des électrons et des magnons. C'est pourquoi la diffusion Raman est une sonde privilégiée pour étudier le couplage entre les ordres magnétique et ferroélectrique et ainsi sonder ces pseudo-particules : les électromagnons.

Le but de ce travail de thèse a été de mettre en évidence le couplage des ordres ferroélectrique et antiferromagnétique dans le composé  $\text{BiFeO}_3$  et d'observer les électromagnons par spectroscopie Raman dans  $\text{TbMnO}_3$ , ce qui n'a jamais été fait auparavant.

# Chapitre 2

## La diffusion Raman

L'effet Raman correspond à la diffusion inélastique de la lumière mis en évidence expérimentalement en 1928 par C.V. Raman, découverte pour laquelle il reçut le prix Nobel en 1930. Ce phénomène physique avait été envisagé théoriquement dès 1923 par l'autrichien A. Smekal. Un spectre Raman est caractéristique de la composition chimique d'un matériau, de sa structure cristalline ainsi que de ses propriétés électroniques et magnétiques.

### 2.1 Le principe

Lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique éclaire la matière (gaz, liquide, solide), ce faisceau incident peut être transmis, absorbé, réfléchi ou diffusé par le milieu. Deux types de lumière diffusée existent : la diffusion élastique de la lumière ou diffusion Rayleigh, pour laquelle la fréquence de la lumière diffusée est égale à celle de la lumière incidente et la diffusion inélastique de la lumière ou diffusion Raman, pour laquelle les fréquences de la lumière diffusée et incidente sont différentes. Dans ce dernier type de diffusion, la différence de fréquence est due à un échange d'énergie entre le rayonnement et la matière. Cet échange d'énergie se traduit par une absorption (processus anti-Stokes) ou une création (processus Stokes) d'excitations élémentaires collectives ou individuelles (phonon, magnon, paire électron-trou, ...) dans la matière.

La Figure 2.1 représente schématiquement un spectre de diffusion (intensité Raman en fonction du nombre d'onde  $\omega=1/\lambda=n/c$ ). La diffusion élastique se traduit par une raie en  $\omega=0$  avec de part et d'autre les processus de diffusion Raman. La diffusion Raman se traduit par le déplacement des raies d'excitation vers les basses fréquences (Stokes) ou vers les hautes fréquences (anti-Stokes).

Dans ce travail, les modes vibrationnels (phonons) et électroniques (charges et spins) dans la partie Stokes d'un processus de diffusion Raman vont particulièrement nous intéresser. La diffusion Rayleigh étant  $10^6$  fois plus importante que la diffusion Raman, l'observation d'excitations à faible nombre d'onde nécessite alors l'utilisation d'un spectromètre optique possédant une très haute réjection. La spectroscopie Raman est abordée dans le chapitre suivant au paragraphe 3.2.

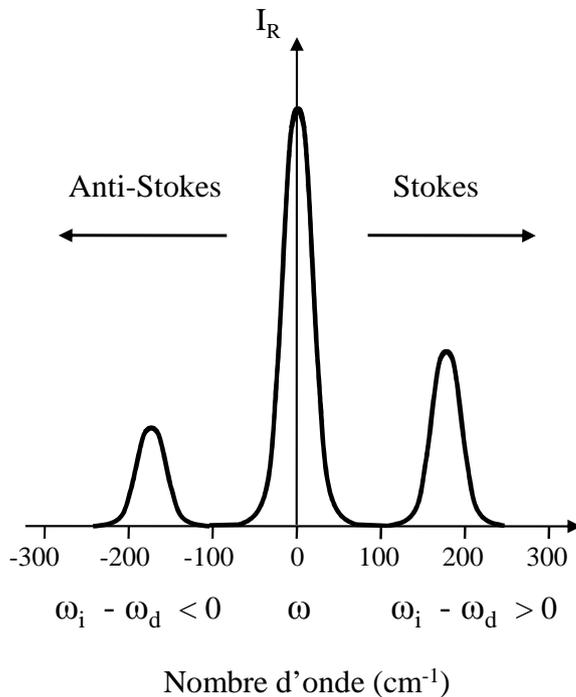


FIGURE 2.1: Schéma d'un spectre Raman montrant les parties Stokes et anti-Stokes de part et d'autre de la raie élastique (Rayleigh).

### Section efficace de diffusion

Lors d'une expérience de diffusion Raman, on illumine un matériau par un faisceau incident  $(\omega_i, \mathbf{k}_i)$ . Les photons incidents vont transmettre l'énergie  $\hbar\omega_0$  et un moment  $\mathbf{q}$  au système. On mesure ensuite la fréquence des photons diffusés  $(\omega_d = \omega_i - \omega_0, \mathbf{k}_d = \mathbf{k}_i - \mathbf{q})$ . La section efficace de diffusion Raman  $\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega}$  représente la probabilité  $d\sigma$  qu'un photon incident soit diffusé inélastiquement dans un angle solide  $d\Omega$  avec une énergie comprise entre  $\omega_d$  et  $\omega_d + d\omega$ .

Le nombre de photon diffusé  $N(\omega_0)$  dans l'angle solide par unité de temps et quelque soit leur énergie est donné par :

$$N(\omega_0) = \Phi_i \int \int \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} d\omega d\Omega \quad (2.1)$$

où  $\Phi_i$  est le flux de photons incidents par unité de temps. Vu que le processus de diffusion est isotrope, la section efficace de diffusion l'est également et ne dépend pas de l'angle solide. Par conséquent, l'intensité  $I(\omega_0)$  mesurée par le détecteur, proportionnelle au nombre de photon  $N(\omega_0)$ , est donc proportionnelle à la section efficace.

$$I(\omega_0) \propto N(\omega_0) \propto \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \quad (2.2)$$

## 2.2 L'approche classique phononique

D'un point de vue classique, la diffusion Raman est observée lorsque l'on excite un cristal avec le champ électrique de la lumière (faisceau laser). Le champ électrique polarise le milieu et entraîne une déformation des nuages électroniques des atomes créant un moment dipolaire électronique. Pour un champ électrique faible, la polarisation  $\mathbf{P}$  induite par le moment dipolaire est linéairement proportionnelle au champ électrique  $\mathbf{E}$  via le tenseur de susceptibilité électronique  $\chi$  qui représente la capacité du nuage électronique à se déformer ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) (Yu & Cardona, 1999) :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad (2.3)$$

Le champ électrique de la lumière incidente et la polarisation induite s'expriment sous forme d'ondes planes :

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \\ \mathbf{P} &= \mathbf{P}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \end{aligned} \quad (2.4)$$

La polarisabilité électronique va dépendre de l'amplitude des vibrations atomiques (phonons) du réseau atomique. Lorsque ce mouvement relatif a une amplitude  $\mathbf{U}$  faible, on peut exprimer la susceptibilité par un développement de Taylor à l'ordre 1 :

$$\chi_e = \chi_0 + \left( \frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{U}} \right)_0 \mathbf{U} \quad \text{avec} \quad \mathbf{U} = \mathbf{U}_0 \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_0 t) \quad (2.5)$$

En présence des vibrations atomiques, la polarisation induite devient :

$$\mathbf{P} = \chi_0 \epsilon_0 \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) + \epsilon_0 \left( \frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{U}} \right)_0 \mathbf{U} \cdot \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \quad (2.6)$$

En combinant les équations 2.4, 2.5 et 2.6, on peut obtenir l'expression finale de la polarisation induite :

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \chi_0 \epsilon_0 \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \\ &+ \frac{1}{2} \epsilon_0 \mathbf{U}_0 \cdot \mathbf{E}_0 \left( \frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{U}} \right)_0 \cos[(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i + \omega_0) t] \\ &+ \frac{1}{2} \epsilon_0 \mathbf{U}_0 \cdot \mathbf{E}_0 \left( \frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{U}} \right)_0 \cos[(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i - \omega_0) t] \end{aligned} \quad (2.7)$$

Le premier terme de cette équation correspond à la diffusion Rayleigh avec une fréquence diffusée égale à la fréquence incidente  $\omega_d = \omega_i$ . Les deuxième et troisième termes correspondent respectivement aux deux rayonnements anti-Stokes (destruction d'une excitation) et Stokes (création d'une excitation) de fréquence  $\omega_d = (\omega_i + \omega_0)$  et  $\omega_d = (\omega_i - \omega_0)$ .

Lors de ces deux processus, l'énergie et la quantité de mouvement (vecteur d'onde)

sont conservées comme illustré en Fig. 2.2. (Poulet & Mathieu, 1970) :

$$\hbar\omega_d = \hbar\omega_i \pm \hbar\omega_0 \quad \text{et} \quad \mathbf{k}_d = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{q} \quad (2.8)$$

avec  $\omega_d$  et  $\mathbf{k}_d$  la fréquence et le vecteur d'onde du rayonnement diffusé,  $\omega_i$  et  $\mathbf{k}_i$  ceux du rayonnement incident et  $\omega_0$  et  $\mathbf{q}$  ceux associés à la vibration du réseau.



FIGURE 2.2: Lois de conservation du vecteur d'onde et de l'énergie.

Ces lois sont valables dans un cristal que l'on considère infini. En particulier, la conservation du vecteur d'onde correspond à l'invariance par translation du système. Ces lois sont également valables dans l'approche quantique comme nous allons le voir dans la suite du chapitre. Dans cette approche l'énergie est conservée globalement alors que le vecteur d'onde doit l'être à chaque étape quantique.

## 2.3 Les tenseurs Raman et règles de sélection

L'intensité des radiations Raman diffusées peut être calculée à partir d'une moyenne temporelle de la puissance radiée par la polarisation induite. Cette intensité dépend de la polarisation des faisceaux incident ( $\mathbf{e}_i$ ) et diffusé ( $\mathbf{e}_d$ ). L'intensité diffusée  $I_d$  calculée à partir de l'Eq. 2.7 est proportionnelle à :

$$I_d \propto |\mathbf{e}_i \cdot \mathcal{R} \cdot \mathbf{e}_d|^2 \quad (2.9)$$

avec le tenseur Raman de rang deux :  $\mathcal{R} = (\frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{U}})_0$ .

Toutes les symétries du cristal sont présentes dans l'expression du tenseur, celles-ci sont déterminées par la théorie des groupes. L'observation des éléments non nuls du tenseur Raman dépend du choix des polarisations  $\mathbf{e}_i$  et  $\mathbf{e}_d$  par rapport à l'orientation du cristal : ce sont les règles de sélection Raman. Ces règles sont essentielles pour déterminer la symétrie des modes de phonon actif en Raman. La diffusion Raman peut être utilisée pour déterminer à la fois la fréquence et la symétrie d'un mode de phonon. Un phonon ne peut participer au processus de diffusion du premier ordre que si sa représentation irréductible est la même que celle du tenseur de polarisabilité. (Loudon, 1964)

### 2.3.1 Cas de BiFeO<sub>3</sub>

Dans la structure rhomboédrique ( $3m$ ) de BiFeO<sub>3</sub> de groupe d'espace  $R3c$ , les composantes du tenseur Raman sont de la forme (Hermet et al., 2007) :

$$\mathcal{R}_{A_{1,z}} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad \mathcal{R}_{E_x} = \begin{pmatrix} c & 0 & d \\ 0 & -c & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathcal{R}_{E_y} = \begin{pmatrix} 0 & -c & 0 \\ -c & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

A partir de ces tenseurs on peut déterminer les règles de sélection pour la diffusion Raman dans BiFeO<sub>3</sub>. Comme ces règles sont dépendantes de la géométrie définie par les quatre vecteurs :  $\mathbf{k}_i$  et  $\mathbf{k}_d$  (vecteurs d'ondes du photon incident et diffusé) et  $\mathbf{e}_i$  et  $\mathbf{e}_d$  (vecteurs de la polarisation incidente et diffusée) on utilise la notation de Porto (Porto et al., 1966) pour représenter les différentes géométries de polarisation :  $\mathbf{k}_i(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_d)\mathbf{k}_d$ .

En polarisation croisée :  $Z(XY)\bar{Z}$ ,  $X(YZ)\bar{X}$  et  $Y(XZ)\bar{Y}$  seuls les modes de phonon  $E$  sont observables. Les modes  $A_1$  purs sont obtenus uniquement avec une polarisation parallèle selon  $Z$  notée  $X(ZZ)Y$ . Les autres configurations de polarisation parallèle donnent un mélange des deux types de mode ( $A_1$  et  $E$ ).

Par exemple, on peut observer en rétrodiffusion  $\mathbf{k}_i//\mathbf{k}_d//Z$  les modes  $E$  en polarisation croisée notée :  $Z(XY)\bar{Z}$

$$I_d \propto |(1\ 0\ 0) \cdot \begin{pmatrix} 0 & -c & 0 \\ -c & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}|^2 = c^2 \quad (2.11)$$

### 2.3.2 Cas de TbMnO<sub>3</sub>

Dans la structure orthorhombique ( $mmm$ ) de TbMnO<sub>3</sub> de groupe d'espace  $Pbnm$ , les composantes du tenseur Raman sont de la forme :

$$\mathcal{R}_{A_g} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \quad \mathcal{R}_{B_{1g}} = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \mathcal{R}_{B_{2g}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathcal{R}_{B_{3g}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

Les modes de phonons  $A_g$  ne peuvent être observés qu'en polarisation parallèle :  $Y(XX)Z$ ,  $Z(YY)X$ , et  $X(ZZ)Y$ . Les modes  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  et  $B_{3g}$  eux ne sont observés qu'en polarisation croisée, soit pour  $B_{1g}$  :  $Z(XY)\bar{Z}$ , pour  $B_{2g}$  :  $Y(XZ)\bar{Y}$  et pour  $B_{3g}$  :  $X(YZ)\bar{X}$ .

## 2.4 L'approche quantique phononique

L'approche classique n'explicite pas la réalité physique qui sous-tend le processus de diffusion Raman. En effet, elle ne détaille pas le rôle majeur des électrons dans ce phénomène. Dans l'approche quantique, les photons correspondent à la radiation excitatrice et le phonon au quantum d'énergie de diffusion sous forme d'onde plane dans un cristal ( $\omega_0$  et  $\mathbf{q}$ ). La fréquence excitatrice des photons est de deux ordres de grandeur supérieure à celle des phonons, la probabilité d'interaction directe photon-phonon est alors très faible. Cette interaction s'effectue de ce fait par l'intermédiaire des électrons du cristal.

### 2.4.1 L'Hamiltonien d'interaction rayonnement-matière

Intéressons nous maintenant aux éléments de matrice qui connectent les états initiaux et finaux de l'ensemble du système électrons-photons. Pour cela on établit l'expression de l'Hamiltonien d'un système de  $N$  électrons en interaction avec un rayonnement électromagnétique. L'Hamiltonien du système s'écrit :  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'$ . L'Hamiltonien  $\mathcal{H}_0$  décrit les  $N$  électrons libres sans interaction dans le potentiel des ions du réseau et le champ électromagnétique des photons seuls. L'Hamiltonien  $\mathcal{H}'$  prend en compte le couplage lumière-matière. Il décrit l'interaction des  $N$  électrons avec le rayonnement électromagnétique, ou le couplage électron-photon, et l'interaction électron-phonon.

Pour pouvoir prendre en compte le couplage lumière matière, il faut se placer dans la jauge de Coulomb  $\vec{\nabla} \cdot \mathbf{A} = 0$  avec  $\mathbf{A}$  le potentiel vecteur. L'Hamiltonien total s'écrit :

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{(\mathbf{p}_i - e\mathbf{A}(\mathbf{r}_i))^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + \mathcal{H}_{champ} + \mathcal{H}_{e-phonon} \quad (2.13)$$

Les termes de couplage restent des perturbations car négligeables devant ceux du système non perturbé :  $\mathcal{H}' = \mathcal{H}_{e-photon} + \mathcal{H}_{e-phonon}$ .

$$\mathcal{H}_{e-photon} = -\frac{e}{m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) + \frac{e^2}{m} \sum_{i=1}^N \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \quad (2.14)$$

### 2.4.2 Le processus de diffusion

Le processus de diffusion se déroule en trois étapes qui consistent en (1) l'absorption d'un photon  $\omega_i$  par un cristal, (2) la création d'un phonon optique  $\omega_0$  et (3) l'émission d'un photon  $\omega_d$ . Au début du processus, le cristal se trouve dans son état fondamental avec ses bandes de valence pleines et celles de conduction vides. Ces trois étapes (Yu & Cardona, 1999) sont représentées sur la Fig. 2.3 et permettent par la superposition des courbes de dispersion électronique et photonique de représenter un processus Raman de type Stokes :

- 1<sup>ère</sup> étape : interaction entre un photon incident d'énergie  $E_i = \hbar\omega_i$  et de

vecteur d'onde  $\mathbf{k}_i$  et un électron pour former une paire électron-trou. Lors de cette étape l'électron excité par l'absorption du photon passe de la bande de valence à la bande de conduction, atteignant un niveau d'énergie  $E_a(\mathbf{k}_i)$ . L'électron passe de son état électronique fondamental  $|0\rangle$  où tous les états de valence sont occupés à l'état  $|a\rangle$ . Cette étape est réelle lors d'une diffusion Raman résonnante, c'est-à-dire lorsque  $E_i = E_a$  et virtuelle comme dans le cas présenté sur la Fig. 2.3 a.

- 2<sup>ème</sup> étape : diffusion d'un membre de la paire créée par un phonon d'énergie  $\hbar\omega_0$  et de vecteur d'onde  $\mathbf{q}$ . Il s'agit d'une diffusion intra-bande (Fig. 2.3 a) dans laquelle l'électron (ou le trou) perd de l'énergie en passant de l'état  $|a\rangle$  à l'état  $|b\rangle$  (processus à deux bandes). Il peut également s'agir d'une diffusion inter-bande (Fig. 2.3 b.) ou processus à trois bandes amenant également l'électron (trou) dans l'état  $|b\rangle$ . L'électron (trou) possède alors un vecteur d'onde  $\mathbf{k}_b$  et une énergie  $E_b$ .

- 3<sup>ème</sup> étape : recombinaison radiative de la paire électron-trou par émission d'un photon (diffusé) d'énergie  $E_d$  et de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_d$ , avec  $E_d \neq E_i$ . Le solide revient alors dans son état fondamental  $|0\rangle$ .

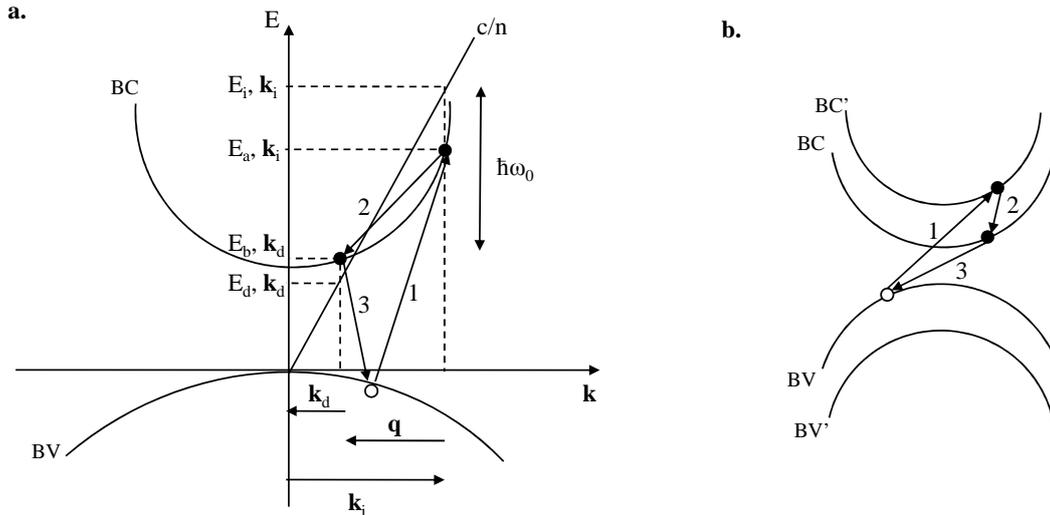


FIGURE 2.3: **a.** Processus de diffusion Raman phononique de type Stokes intra-bande (processus à deux bandes) et **b.** de diffusion inter-bande (processus à trois bandes).

D'après les lois de conservation de l'énergie du système et du vecteur d'onde on obtient :  $E_i - E_d = \hbar\omega_0$  et  $\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_d = \mathbf{q}$ .

Dans la diffusion Raman, les fréquences excitatrices des photons de la lumière ( $c/n$ ) sont bien supérieures à celles des phonons donc  $\mathbf{k}_i \approx \mathbf{k}_d$ , cela implique que  $\|\mathbf{q}\| \ll 2\|\mathbf{k}_i\|$  afin de satisfaire la règle de conservation du vecteur d'onde. La valeur du vecteur d'onde de l'excitation ( $\mathbf{q}$ ) est alors quasi-nulle, donc très proche du centre de la première zone de Brillouin. Seules les excitations de centre de zone vont participer au processus de diffusion Raman du premier ordre. Le processus du second ordre met en jeu deux excitations. Dans ce cas la restriction disparaît, car seule la somme de leur vecteur d'onde doit être nulle ( $-\mathbf{q} + \mathbf{q} = 0$ ), tous les phonons de la zone de Brillouin sont alors im-

pliés. Cependant seuls les points de la zone de Brillouin possédant une forte densité d'état (comme les bords de zone où les courbes de dispersion sont plates) seront activés.

Le formalisme de la mécanique quantique permet d'écrire symboliquement les éléments de matrice entre l'état initial et final du système total (excitations électroniques, phonons, photons) notées  $|a, n_0, n\rangle$ . La probabilité de diffusion Raman de l'état initial à l'état final peut être obtenue via la Règle d'Or de Fermi. (Ridley, 1993) Elle s'écrit :

$$P_{i,f} = \frac{1}{(i\hbar)^3} \delta(\omega_d + \omega_0 - \omega_i) \sum_{a,b} \frac{\langle n, n_0 + 1, 0 | H_{e-phot} | b, n_0 + 1, n - 1 \rangle_x}{\omega_b - \omega_d} \frac{\langle n - 1, n_0 + 1, b | H_{e-phon} | a, n_0, n - 1 \rangle \langle n - 1, n_0, a | H_{e-phot} | 0, n_0, n \rangle}{\omega_a - \omega_i} \quad (2.15)$$

Lorsque  $\omega_a$  tend vers  $\omega_i$  ou  $\omega_b$  tend vers  $\omega_d$  alors cette expression diverge et la diffusion Raman est résonnante. Pour évaluer la probabilité de transition du système d'un état à l'autre, il faut déterminer les Hamiltoniens d'interaction entre la lumière et la matière ainsi que les états accessibles.

## 2.5 La diffusion Raman de systèmes magnétiques

La diffusion Raman permet de sonder les excitations du réseau cristallin (phonons) mais également les excitations de spin (magnons). Il s'agit de l'excitation collective du spin de l'électron dans le réseau cristallin. Ces excitations naissent en dessous de la température de transition magnétique. Elles possèdent en général une section efficace de diffusion plus petite que celle des phonons, et apparaissent à des fréquences plus faibles. C'est en 1966 qu'a eu lieu la première mesure par diffusion Raman d'excitations magnétiques dans  $\text{FeF}_2$ . (Fleury & Porto, 1968)

Le couplage de la lumière incidente et diffusée aux magnons s'effectue via une excitation virtuelle des états électroniques comme dans la diffusion vibrationnelle.

### 2.5.1 Onde de spin ferromagnétique

Considérons un matériau magnétique isolant dont les spins sont couplés par l'interaction d'échange. (Hayes & Loudon, 1978; Fleury & Loudon, 1968) En présence d'un champ magnétique  $H_0$  ce système est décrit par l'Hamiltonien de Heisenberg-Dirac suivant :

$$\mathcal{H}_M = J \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + g\mu_B H_0 \sum_i \mathbf{S}_i \quad (2.16)$$

avec  $g$  le facteur de Landé,  $\mu_B$  le magnéton de Bohr et  $J$  la constante d'échange.

Les modes propres associés aux fluctuations magnétiques de ce système peuvent être déterminés à partir de la théorie de Holstein et Primakoff, où les opérateurs de

spin  $\mathbf{S}_i$  sont exprimés dans une première étape en fonction de leurs composantes circulaires  $S_i^\pm = S_i^x \pm S_i^y$ . L'approximation de l'oscillateur harmonique quantique donne les expressions de  $S_i^\pm$  et  $S_i^z$  en fonction des opérateurs création  $a_k^+$  et annihilation  $a_k$  du magnon de vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  :

$$S_i^z = S - a_k^+ a_k \quad S_i^+ = \sqrt{2S} a_k \quad S_i^- = \sqrt{2S} a_k^+ \quad (2.17)$$

Un développement des ces opérateurs en séries de Fourier permet de diagonaliser cet Hamiltonien  $\mathcal{H}_M$  (dans l'approximation de l'oscillateur harmonique) :

$$\mathcal{H}_M = \sum_k \hbar\omega_k a_k^+ a_k \quad (2.18)$$

avec

$$\hbar\omega_k = JSZ(1 - \gamma_k) + g\mu_B H_0 \quad \text{et} \quad \gamma_k = Z^{-1} \sum_\delta e^{i\mathbf{k}\cdot\delta} \quad (2.19)$$

où  $Z$  est le nombre de premiers voisins de spin  $S$  et  $\delta$  la différence de position des sites de spin égale à  $r_i - r_j$ .  $\hbar\omega_k$  est l'énergie d'excitation magnétique minimale appelée magnon.

L'état fondamental de l'Hamiltonien est celui dans lequel aucun magnon n'est excité et où tous les moments des ions magnétiques sont alignés. Cet état du cristal se trouve à température nulle. A plus haute température, l'excitation de chaque magnon réduit  $Z$ .

## 2.5.2 Onde de spin antiferromagnétique

En l'absence de tout champ magnétique extérieur, un cristal antiferromagnétique est représenté par deux sous-réseaux de spins antiparallèles  $i$  et  $j$  dirigés suivant les directions  $+z$  et  $-z$  par un champ d'anisotropie  $H_A$ . L'interaction d'échange est présente entre les spins plus proches voisins dans les sous-réseaux de spins opposés, donc l'intégrale d'échange a un signe opposé à celle d'un composé ferromagnétique. Sous un champ magnétique extérieur  $H_0$  et avec un champ d'anisotropie  $H_A$ , l'Hamiltonien pour un antiferromagnétique est de la forme :

$$\mathcal{H}_{AM} = -J \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + g\mu_B H_A \left( \sum_i \mathbf{S}_i^z - \sum_j \mathbf{S}_j^z \right) + g\mu_B H_0 \left( \sum_i \mathbf{S}_i^z - \sum_j \mathbf{S}_j^z \right) \quad (2.20)$$

Ici on suppose que  $H_A$ ,  $H_0$  et le spin sont dirigés suivant la direction  $+z$ . En l'absence d'excitation magnétique, les composantes selon  $z$  du spin total des deux sous-réseaux sont égales et opposées, le cristal a alors une composante totale du spin nulle :  $S_{total}^z = S_i^z + S_j^z = 0$ . Dans un antiferromagnétique, chaque maille élémentaire magnétique possède deux spins, un de chaque réseau. Il y a donc deux types de magnon pour chaque cellule unité, c'est-à-dire deux branches dans les courbes de dispersion de magnon. Une branche de magnon est associée à une excitation de composante de spin total  $S^z = -1$  notée :  $|\downarrow \mathbf{k}\rangle$  et l'autre branche est associée à l'excitation  $S^z = 1$  notée :

$|\uparrow \mathbf{k}\rangle$ .

De la même manière que pour l'Hamiltonien ferromagnétique, il est possible de diagonaliser  $\mathcal{H}_{AM}$  à partir d'un développement en série de Fourier des opérateurs de spin  $\mathbf{S}_i$  et  $\mathbf{S}_j$  (exprimés en fonction des opérateurs création et annihilation pour chaque sous réseau de spin (up/down)). L'Hamiltonien  $\mathcal{H}_{AM}$  diagonalisé a pour expression :

$$\mathcal{H}_{AM} = \sum_k (E_{\uparrow} a_{\uparrow k} a_{\uparrow k}^{\dagger} + E_{\downarrow} a_{\downarrow k} a_{\downarrow k}^{\dagger}) \quad (2.21)$$

où

$$E_{\downarrow k} = E_k + g\beta H_0$$

$$E_{\uparrow k} = E_k - g\beta H_0 \quad (2.22)$$

$$(2.23)$$

$$E_k = \hbar\omega_k = g\beta H_E [(1 + H_A/H_E)^2 - \gamma_k^2]^{1/2} \quad (2.24)$$

avec  $g\beta H_E = 2JSZ$ .

Ainsi, à l'Hamiltonien total  $\mathcal{H}$  (Eq. 2.13) il faut rajouté l'Hamiltonien de spin  $\mathcal{H}_{AM}$  (Eq. 2.21) mais également l'Hamiltonien d'interaction entre la lumière et les magnons  $\mathcal{H}_{ED}$ . La diffusion inélastique de la lumière par une excitation magnétique dans un cristal se fait via le couplage indirect entre dipôles électriques (ED) via l'interaction spin-orbite (Fleury & Loudon, 1968). L'Hamiltonien représentant l'interaction de la lumière avec les magnons peut s'écrire d'une manière générale sous la forme :

$$\mathcal{H}_{ED} = \sum_r \mathbf{e}_d \chi(\mathbf{r}) \mathbf{e}_i \quad (2.25)$$

avec  $\chi(\mathbf{r})$  le tenseur de susceptibilité de spin ayant pour expression développée en puissance des opérateurs de spin  $\mathbf{S}$  (Gozar, 2004) :

$$\chi^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \chi_0^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) + \sum_{\mu} K_{\alpha\beta\mu} S^{\mu}(\mathbf{r}) + \sum_{\mu\nu} G_{\alpha\beta\mu\nu} S^{\mu}(\mathbf{r}) S^{\nu}(\mathbf{r}) + \dots \quad (2.26)$$

où  $\mu, \nu = x, y, z$  sont les indices des composantes des spins et  $K$  et  $G$  sont des tenseurs complexes. Le terme  $\chi_0^{\alpha\beta}(\mathbf{r})$  est la susceptibilité en l'absence d'excitation magnétique (diffusion élastique). Les deux termes suivants correspondent à la diffusion inélastique des magnons.

La réponse de l'intensité Raman des magnons dans un antiferromagnétique peut être obtenu via la règle d'or de Fermi :

$$I(\omega) = [n_B(\omega) + 1] A_{\alpha\beta} |\mathbf{e}_d \chi^{\alpha\beta} \mathbf{e}_i|^2 \quad (2.27)$$

avec  $n_B(\omega) = (e^{\beta\omega} - 1)^{-1}$  le facteur de Bose et  $A_{\alpha\beta}$  la fonction spectrale des composantes du paramètre d'ordre antiferromagnétique.

### 2.5.3 Diffusion Raman de spin et magnon : diffusion spin-photon

Le mécanisme principal de diffusion inélastique de la lumière par les magnons se fait via le champ électrique de la lumière. Cette diffusion est liée principalement au couplage spin-orbite des ions magnétiques présents dans la structure du cristal. (Elliott & Loudon, 1963; Fleury & Loudon, 1968)

Considérons un cristal ferromagnétique dans lequel l'ion magnétique est dans son état fondamental, c'est-à-dire qu'il possède un spin  $S$  et un moment angulaire orbital nul  $L=0$ . L'état fondamental de l'ion est divisé en  $2S+1$  composantes espacées de  $\hbar\omega_0$  par un champ d'échange  $B_0$ . L'ion possède un état excité de moment orbital  $L=1$  et de même spin  $S$  comme dans l'état fondamental. L'interaction spin-orbite  $\lambda\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$  sépare l'état excité en trois composantes  $S+1$ ,  $S$  et  $S-1$ . Ces niveaux d'énergie sont représentés sur la Fig. 2.4.

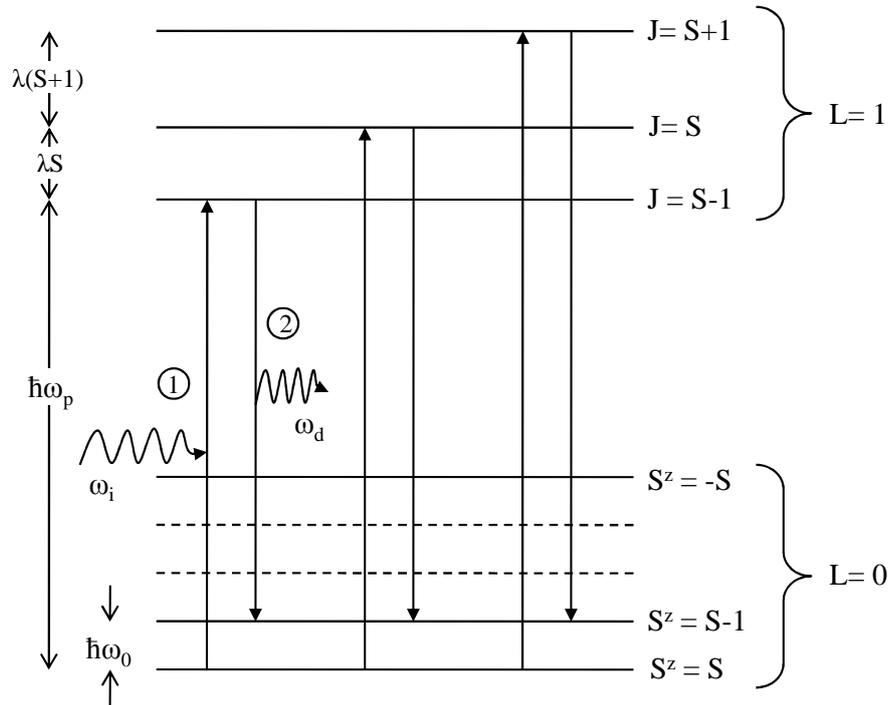


FIGURE 2.4: Niveaux d'énergie électroniques montrant les paires de transition pour la diffusion Raman Stokes.

Dans un ion, en couplant l'état fondamental avec un état excité, une transition virtuelle peut modifier l'énergie finale de l'état fondamental. Ces transitions peuvent augmenter (diffusion Stokes) ou diminuer (diffusion anti-Stokes) l'énergie du niveau

fondamental d'une quantité  $\hbar\omega_0$ .

Le magnon est une combinaison linéaire des excitations d'ions individuels de leurs états  $S^z=S$  à leurs états  $S^z=S-1$  (composantes de l'état fondamental) (Fig. 2.4). La première étape pour obtenir la probabilité de la transition Raman de magnon est de calculer la probabilité de transition pour un seul ion magnétique. Une transition Raman pour un ion magnétique se fait via une double transition dipolaire permise (①+②) à travers l'état excité ( $L=1$ ). Chaque transition est représentée sur la Fig. 2.4 par des flèches verticales. Les trois niveaux excités ( $L=1$ ) splittés par l'interaction spin-orbite correspondent aux états intermédiaires virtuels des transitions. L'étape ① correspond à l'excitation d'un ion de son état fondamental  $S^z=S$  ( $L=0$ ) au niveau excité  $J=S-1$  ( $L=1$ ) par absorption d'un photon d'énergie  $\omega_i$  (de la lumière incidente). Lors de l'étape ② l'ion se désexcite pour atteindre un nouvel état fondamental  $S^z=S-1$  en émettant un photon de fréquence  $\omega_d$ . Trois transitions de ce type sont possibles. Il s'agit de l'effet Raman de spin du premier ordre.

Dans un milieu ferro- ou antiferromagnétique (magnon), l'excitation locale d'un unique spin est impossible à cause du couplage d'échange. De ce fait, bien que la transition reste localisée sur un seul ion du cristal, l'excitation magnétique est étendue, par le champ d'échange, à l'ensemble des spins des ions du cristal. La diffusion Raman d'onde de spin correspond donc à une diffusion entre niveaux non dégénérés par l'interaction spin-orbite mettant en jeu les électrons qui passent d'un niveau fondamental à un niveau excité (virtuel) de spin. Dans ce cas, la diffusion spin-photon inélastique crée ou absorbe un ou plusieurs quanta d'ondes de spin ou magnons : c'est la diffusion Raman à un ou deux magnons. La différence d'énergie entre les états  $S^z=S$  et  $S^z=S-1$  est  $\hbar\omega_0 \approx \sqrt{2JK}$  (avec  $J$  l'énergie d'échange et  $K$  l'énergie d'anisotropie) et correspond à l'énergie du magnon.

# Chapitre 3

## Dispositif expérimental

Dans ce chapitre, je décrirai les différents dispositifs expérimentaux utilisés pour mesurer la réponse Raman des multiferroïques. La spectroscopie Raman a pour objectif de sonder les excitations de la matière en les analysant en énergies et en moments. Dans les multiferroïques, les excitations de spins sont de basses énergies et de faibles intensités. Afin de les détecter au mieux, il est nécessaire d'utiliser un spectromètre capable d'atteindre de très basses énergies en éliminant efficacement la diffusion élastique (Rayleigh) tout en conservant assez de photons pour observer ces excitations.

### 3.1 Laser et chemin optique

L'ensemble du dispositif optique est représenté sur la Fig. 3.1. Du point d'émission du laser au détecteur, les photons parcourent une distance d'environ 10 mètres. Chaque composant du chemin optique est décrit ci-après.

#### Le laser et le filtre

La source lumineuse utilisée est un laser à gaz Krypton-Argon (Spectra Physics) émettant des raies discrètes du bleu ( $\lambda = 452$  nm) au rouge ( $\lambda = 647.1$  nm). L'optimisation de la réponse des matériaux et la nécessité pour nos mesures d'une grande résolution en énergie nous a fait choisir la raie jaune ( $\lambda = 568.2$  nm) pour  $\text{TbMnO}_3$  et la raie rouge ( $\lambda = 647.1$  nm) pour  $\text{BiFeO}_3$ .

Cette lumière émise par le laser traverse dans un premier temps un monochromateur à prisme Spectrolab ou des filtres interférentiels afin de supprimer les raies parasites produites par le plasma de la cavité laser. Malgré ces deux systèmes, certaines raies plasmas subsistent, en particulier : les raies à 26 - 268 et 331  $\text{cm}^{-1}$  pour le jaune et les raies à 28 et 96  $\text{cm}^{-1}$  pour le rouge. Les raies jaune et rouge étant peu intenses, il est préférable parfois de garder ces raies parasites lorsqu'elles ne gênent pas l'interprétation des spectres. Celles-ci sont soustraites lors du traitement des spectres.

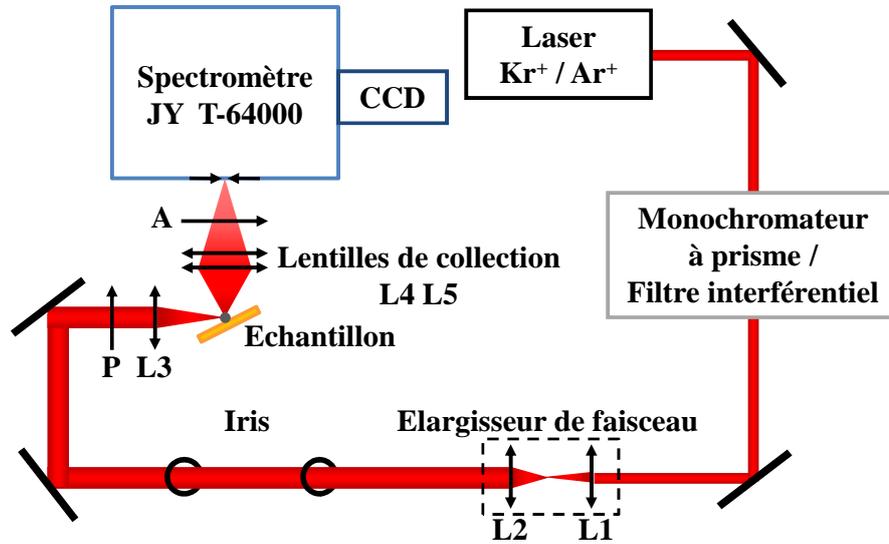


FIGURE 3.1: Chemin optique de la lumière, du laser au spectromètre en passant par l'échantillon.

### La focalisation et la collection

Avant d'être focalisée sur l'échantillon, la lumière incidente traverse un élargisseur de faisceau composé de deux lentilles de focales 40 et 80 mm (**L1** et **L2**). Ce dispositif nous permet d'obtenir un faisceau parallèle de 6 mm de diamètre. Cette étape est très importante pour une bonne focalisation de la lumière incidente sur l'échantillon car la taille du spot laser focalisé sur l'échantillon est inversement proportionnelle à la largeur du faisceau. Le faisceau laser traverse ensuite deux diaphragmes (**Iris**) avant d'atteindre la lentille de focalisation (**L3**). Cette dernière est une lentille achromatique de focale  $f = 100$  mm qui focalise le faisceau sur l'échantillon placé dans l'enceinte. Le spot laser sur l'échantillon a un diamètre d'environ  $50 \mu\text{m}$ .

La lumière diffusée est collectée puis focalisée sur la fente d'entrée du spectromètre à l'aide d'un système de deux lentilles achromatiques de focales 60 et 260 mm (**L4** et **L5**). Cette configuration de focalisation et de collection correspond au dispositif que l'on appelle macro-Raman. Une autre configuration peut être utilisée dénommée micro-Raman. Dans cette configuration, on utilise un même objectif de microscope pour focaliser la lumière incidente et collecter la lumière diffusée, il s'agit d'une configuration en rétrodiffusion.

### La polarisation

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, l'observation des différents modes d'onde de spin dans  $\text{BiFeO}_3$  nécessite de polariser la lumière incidente et diffusée. De même, pour  $\text{TbMnO}_3$  le champ électrique de la lumière doit être parallèle à l'un des axes du cristal pour observer les excitations magnétiques. Dans les deux cas, on fait précéder la lentille de focalisation par un polariseur (**P**) et en sortie de l'objectif de collection nous

plaçons un analyseur (A). La réponse du spectromètre étant maximale pour une polarisation verticale du champ électrique de la lumière diffusée, il est nécessaire, lorsque l'analyseur polarise la lumière diffusée horizontalement de placer derrière lui une lame  $\lambda/2$  pour redresser la composante du champ électrique de la lumière et ainsi la rendre verticale pour obtenir une réponse maximale du spectromètre.

## 3.2 Spectromètre et caméra CCD

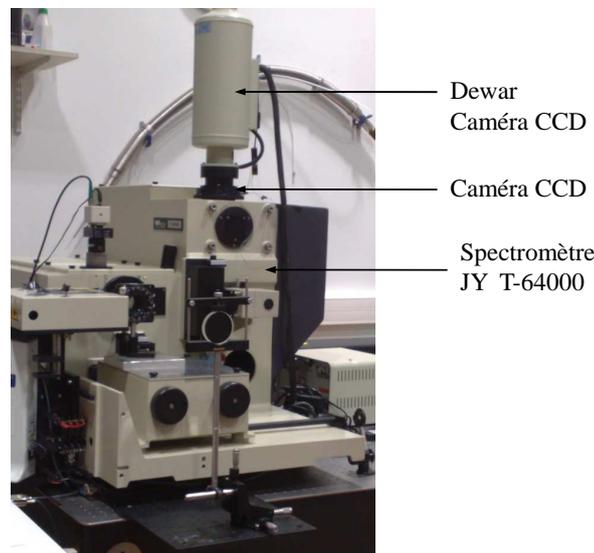


FIGURE 3.2: Spectromètre Jobin-Yvon T-64000 et caméra CCD.

La lumière diffusée est collectée et focalisée sur la première fente (Fig. 3.3) d'un spectromètre triple monochromateur Jobin-Yvon T-64000 (Fig. 3.2). Ce spectromètre est utilisé dans sa configuration triple soustractif, nous permettant d'obtenir une bonne résolution en énergie et de détecter des excitations de basses énergies, en éliminant le plus efficacement possible la diffusion élastique (Rayleigh) naturellement  $10^6$  fois plus importante que la diffusion Raman. Le spectromètre est composé de 2 étages (Fig. 3.3). Un prémonochromateur entre les fentes 1 et 3 forme le premier étage. Le second étage situé entre la fente 3 et le détecteur correspond au spectromètre. Plusieurs miroirs confocaux et 3 réseaux de diffraction composent ce spectromètre. La Figure 3.3 représente le chemin de la lumière collectée dans le spectromètre dans sa configuration triple soustractif.

### Le prémonochromateur

Le prémonochromateur joue un double rôle. Il permet à la fois de choisir la plage spectrale à analyser (i.e. la gamme de longueur d'onde qui arrivera sur le détecteur)

et d'éliminer la diffusion élastique à la fréquence du laser. Il est constitué de quatre miroirs sphériques concaves de 0,64 m de focale et de deux réseaux holographiques blasés de 1800 traits/mm. Le premier réseau  $R_1$  va séparer spatialement les différentes composantes spectrales de la lumière diffusée, selon la loi :

$$\sin\theta_d = \sin\theta_i + n\lambda$$

où  $\theta_i$  et  $\theta_d$  correspondent respectivement à l'angle d'incidence et de réfraction (par rapport à la normale au plan du réseau) des rayons lumineux de longueur d'onde  $\lambda$ . Pour un déplacement Raman donné  $\omega_0 = \omega_d - \omega_i$  (avec  $\omega_i$  et  $\omega_d$  la fréquence de la lumière incidente et diffusée), plus la longueur d'onde du laser est grande ( $\lambda_{rouge} > \lambda_{vert} > \lambda_{bleu}$ ) plus l'angle de déviation  $\theta_d$  (i.e le pouvoir de dispersion du réseau) sera important. Après le premier réseau, le faisceau passe par une large fente  $f_2$ . Cette fente a pour rôle de sélectionner la plage spectrale de la lumière diffusée. Plus cette fente est ouverte, plus la plage spectrale est importante. Pour une ouverture maximale de la fente, la plage spectrale accessible sera d'autant plus petite que le pouvoir de dispersion du réseau est important (dans le rouge la plage accessible est de l'ordre de  $600 \text{ cm}^{-1}$  contre  $1200 \text{ cm}^{-1}$  dans le bleu). Finalement, en ajustant l'orientation du réseau  $\theta_i$ , on peut choisir autour de quelle longueur d'onde centrer cette plage. L'objectif pour nous étant d'atteindre les basses énergies, il faut jouer alors sur la longueur d'onde de centrage et fermer le plus possible la fente  $f_2$  pour éliminer au mieux la diffusion élastique.

Le second réseau  $R_2$  est, quant à lui, chargé de recomposer le faisceau. Ainsi la composition spectrale du faisceau qui arrive en  $f_3$  correspond à celle du faisceau arrivant en  $f_1$  filtrée des basses et hautes fréquences (relativement à  $\omega_i$ ) et en particulier de la diffusion Rayleigh.

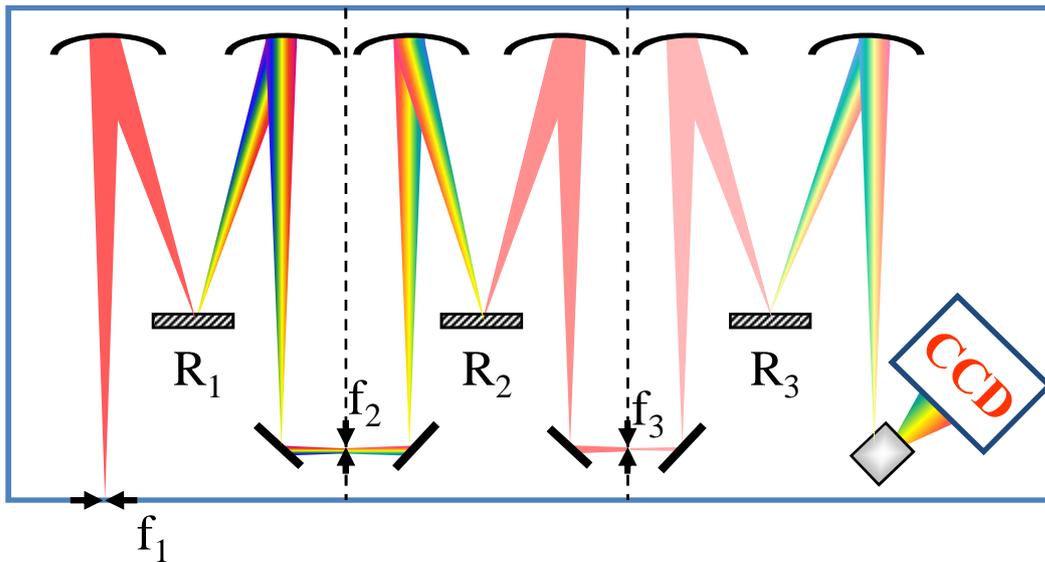


FIGURE 3.3: Parcours de la lumière collectée dans le spectromètre JY T-64000 en mode triple soustractif.

### Le spectromètre et la caméra CCD

Le dernier étage (Fig. 3.3) correspond au spectromètre et a pour rôle d'analyser spectralement la lumière diffusée après filtrage par l'étage prémonochromateur. Le faisceau est diffracté une dernière fois par le troisième réseau  $R_3$  sur le détecteur multicanal, ici une caméra CCD (Charge-Coupled Device). Le spectromètre est équipé de deux réseaux holographiques, un de 600 traits/mm et l'autre de 1800 traits/mm, réseaux que l'on peut choisir en fonction de la mesure à réaliser. Le réseau de 1800 traits/mm a une meilleure résolution en énergie mais le signal reçu par chaque pixel du détecteur est moindre que pour le réseau de 600 traits/mm (rapport signal sur bruit plus faible). Dans nos mesures nous souhaitons favoriser la résolution en énergie des signaux que nous mesurons, au vu de la faible largeur des excitations (2-3  $\text{cm}^{-1}$  dans le cas de  $\text{BiFeO}_3$ ). Pour essayer de pallier à ce manque de signal reçu par le détecteur, nous effectuons un "binning" des pixels de la caméra CCD, en moyennant le signal obtenu sur 2 pixels adjacents. La résolution est de l'ordre de 0,5  $\text{cm}^{-1}$  (0,06 meV). La caméra CCD est une Cryogenic Back Illuminated CCD Detector, de 2048x512 pixel, refroidie à l'azote liquide avec une consigne de régulation en température de 145 K. Elle possède un excellent rendement quantique dans le visible (proche de 95% à 500 nm).

## 3.3 Les enceintes

Pour effectuer des mesures en température, sous champ électrique ou sous champ magnétique, nous avons utilisé différentes enceintes dans lesquelles seront placés les échantillons.

### 3.3.1 Les mesures en température : cryostats et four

Pour les mesures de 10 à 300 K effectuées sur  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{TbMnO}_3$ , nous avons utilisé deux types de cryostat à doigt froid et à circulation d'hélium. Ils sont équipés de fenêtres en quartz pour l'accès optique. L'échantillon est collé à la laque d'argent sur un doigt froid ou sur une plaque de cuivre fixée mécaniquement au doigt froid en utilisant une feuille d'indium pour assurer le contact thermique. L'enceinte est pompée afin d'atteindre un vide d'au moins  $10^{-6}$  mbar avant cryopompage.

Les mesures de 300 à 1100 K sont réalisées à l'aide d'un four dans lequel est placé l'échantillon.

#### 3.3.1.1 Les cryostats

##### Cryostat fait maison

Il s'agit d'un cryostat à hélium en circuit ouvert. Yann Gallais a conçu ce cryostat au cours de sa thèse pour permettre une rotation de l'échantillon à basse température selon l'axe perpendiculaire à sa surface (Fig. 3.4). Ceci permet donc d'orienter l'échantillon par rapport à la polarisation incidente de la lumière à basse température. La rotation est commandée à partir d'une tige extérieure reliée à une vis sans fin et à un pignon tous deux en Téflon. Ce mécanisme forme la liaison mécanique, qui lubrifiée à sec avec une poudre de sulfure de molybdène, permet la rotation de l'échantillon aussi bien à 300 K qu'à très basses températures malgré l'important gradient thermique le long de la liaison. Le contact thermique entre la partie mobile et la partie fixe du doigt froid est assuré par une tresse en cuivre. Le contrôle en température s'effectue grâce à deux sondes en silicium LakeShore placées au niveau de l'échangeur et de la partie mobile du doigt froid. De plus, une résistance chauffante Thermocoax au niveau de l'échangeur permet une régulation de la température à une consigne donnée via un contrôleur ITC4 (Intelligent Controlleur Temperature - Oxford)<sup>1</sup>. Avec ce dispositif nous pouvons balayer une large gamme de température allant de 7 à 300 K, avec une précision de 0,5 K.

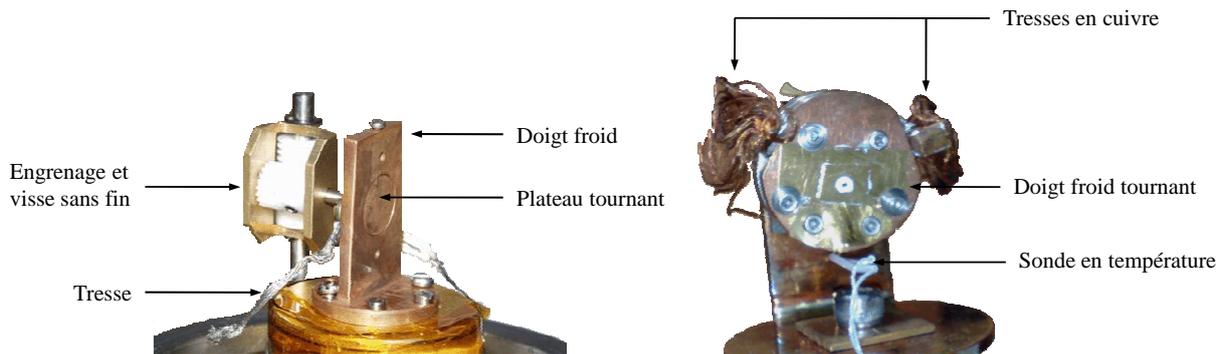


FIGURE 3.4: Doigts froids en cuivre permettant la rotation de l'échantillon. A gauche : système de rotation manuel dans le cryostat Air Liquide. A droite : système automatisé Attocube dans le cryostat ARS.

### Cryostat ARS

Au court de ma thèse j'ai pu utiliser un nouveau cryostat à circuit fermé. Il s'agit d'un cryostat de type CS202I-DMX-20 produit par Advanced Research System (A.R.S.). Le circuit fermé est composé, d'un compresseur qui échange de l'<sup>4</sup>He 6.0 (d'une pureté de 99.9999%) avec la tête froide dans laquelle se déroule le cycle de réfrigération de type Gifford-McMahon qui va refroidir ce gaz à 4K.

Le cryostat est composé d'une tête froide (en bleu Fig. 3.5) dans laquelle est injecté un gaz d'He pur, refroidi par un compresseur. Le gaz est comprimé et refroidi à 4 K dans la tête grâce à un piston. L'hélium gaz à 4 K, refroidit l'extrémité du piston. Cette extrémité est en contact thermique avec le porte échantillon via un gaz d'échange (en

1. qui n'a d'intelligent que le nom

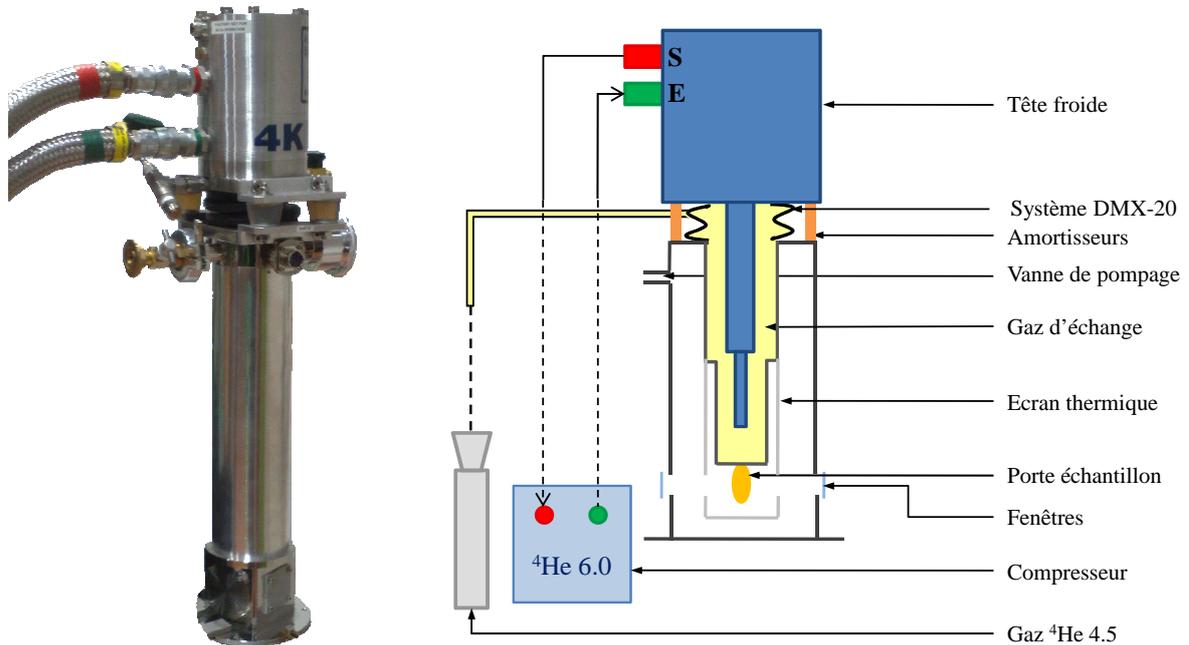


FIGURE 3.5: Photographie et schéma de la composition interne du cryostat à circuit fermé ARS. Le cryostat est composé d'une tête froide qui comprime et liquéfie de l'He gaz à l'aide d'un piston. Ce piston à 4 K découplé du reste du cryostat par le système DMX-20 refroidie le doigt froid à travers un gaz d'échange (He) en jaune. L'écran thermique est placé à l'intérieur du cryostat pour limiter les radiations de la chaussette.

jaune Fig. 3.5). En effet, le déplacement du piston au cours du cycle de refroidissement induit de fortes vibrations et ainsi ne peut pas être mis en contact direct avec le porte échantillon qui subirait directement ces vibrations. C'est via le gaz d'échange, que le porte échantillon peut être refroidi sans être en contact mécanique avec la tête froide. La température au niveau de cet échangeur peut atteindre 6 K. Pour diminuer encore plus les vibrations nous rajoutons des amortisseurs.

Il existe deux types de porte-échantillon adaptables sur ce cryostat. Soit un porte échantillon fixe en cuivre, soit un porte-échantillon monté sur une structure contenant un moteur piézoélectrique (système Attocube) lui permettant de tourner (Fig. 3.4). Ce dernier n'est donc pas directement en contact avec le doigt froid. Des tresses en cuivre (Fig. 3.4) sont utilisées pour relier le porte-échantillon tournant au doigt froid. Ce cryostat possède également un système de régulation en température utilisant des diodes silicium pour mesurer la température et une résistance chauffante. Les diodes silicium sont placées au niveau de l'échangeur et du doigt froid. Il est possible d'atteindre 7 K au niveau du doigt froid fixe et 10 K avec le système de rotation. Un système Lakeshore de régulation en température est utilisé pour permettre une bonne stabilisation de la température avec une précision de 0,05 K.

### 3.3.1.2 Le four

Pour les mesures à hautes températures sur  $\text{BiFeO}_3$  nous avons utilisé un four LINKAM TS1000 (Fig. 3.6) pouvant atteindre les 1300 K. Il a une puissance de chauffe maximum de 200 K/min. Les parties extérieures du four et en particulier le couvercle et la fenêtre en quartz sont refroidis par circulation d'eau.

L'échantillon est posé sur une pastille en saphir de 0,3 mm d'épaisseur et le tout est déposé dans le creuset en céramique de 17 mm de diamètre (Fig. 3.6).

Au vue de la configuration du four, il est nécessaire de se placer en configuration micro-Raman en utilisant un objectif longue focal de 40 mm.

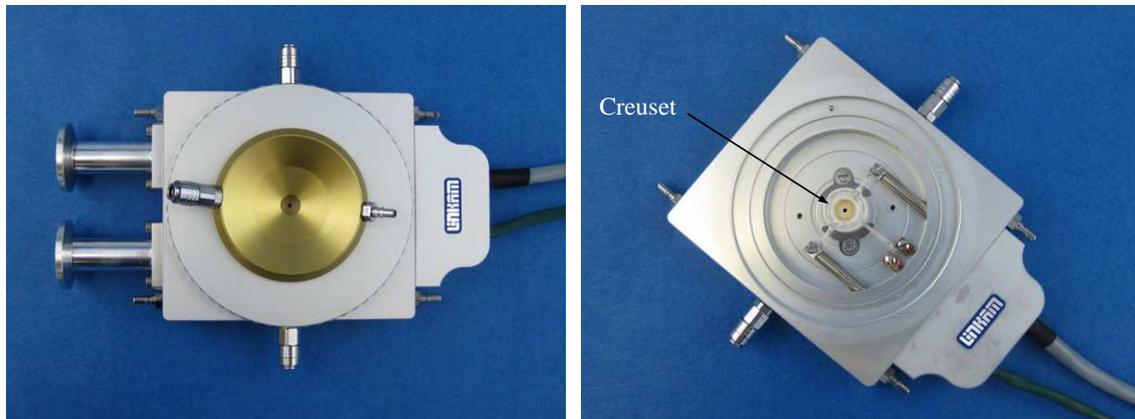


FIGURE 3.6: Four LINKAM TS1000 permettant de chauffer l'échantillon jusqu'à 1300 K.

### 3.3.2 Les mesures sous champ électrique

Pour réaliser les mesures sous champ électrique dans  $\text{BiFeO}_3$  nous avons utilisé le cryostat Air Liquide (paragraphe 3.3.1.1) que l'on a modifié pour pouvoir appliquer un champ électrique sur les échantillons.

La Figure 3.7 représente le montage expérimental réalisé au niveau de l'échantillon pour appliquer le champ électrique. Une couche d'ITO (oxide de titanate d'indium) a été préalablement déposée sur la surface du cristal de  $\text{BiFeO}_3$  par l'équipe de M. Bibes et A. Barthélémy à l'unité mixte de recherche CNRS Thalès. Cette couche présente l'avantage d'être conductrice pour permettre l'application d'un champ électrique homogène sur toute la surface de l'échantillon. Elle ne présente également aucune signature Raman dans la gamme de fréquences qui nous intéresse. L'échantillon est fixé par de la laque d'argent sur du silicium. Ce dernier est fixé au doigt froid mais isolé électriquement. Ainsi l'échantillon peut être refroidi par le doigt froid via le silicium sans contact électrique avec le doigt froid en cuivre. Les amenées de courant sont connectées à deux plots situés sur le doigt froid (Fig. 3.7). Un premier plot est relié à la laque

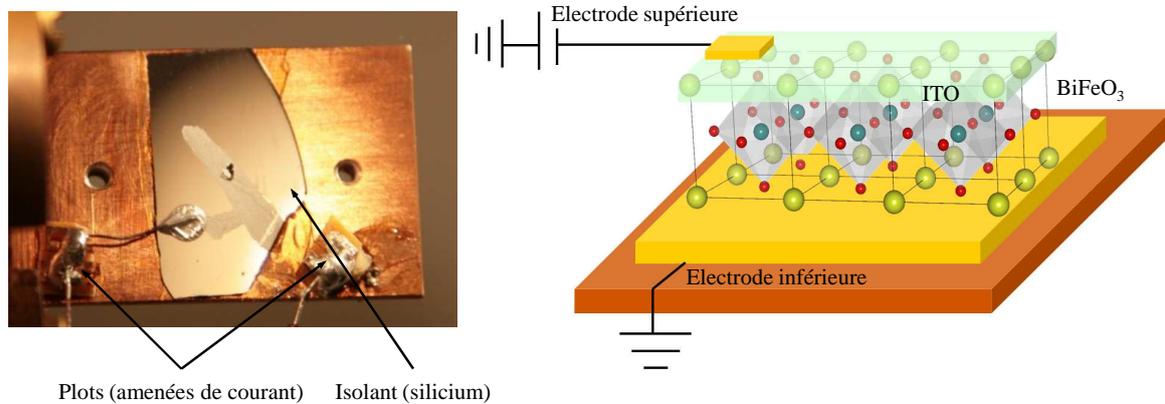


FIGURE 3.7: Photographie et schéma du montage servant à l'application d'un champ électrique extérieur.

d'argent et donc à la face arrière de l'échantillon. Un fil d'or relie la surface d'ITO au second plot.

Le contrôle du champ électrique se fait via un Picoammeter (Keithley) qui permet d'appliquer une tension de 0 à  $\pm 500$  V correspondant à un champ électrique de 0 à 250 kV/cm.

Les premières mesures ont été réalisées à basses températures (10 K). Cependant puisque  $\text{BiFeO}_3$  est multiferroïque à température ambiante, l'essentiel des mesures sous champ électrique a été réalisé à température ambiante. Afin d'éviter la signature Raman des vibrations l'air et le claquage du courant de fuite dans l'air, le cryostat est maintenant sous vide.

### 3.3.3 Les mesures sous champ magnétique

Pour réaliser les mesures sous champ magnétique, nous avons utilisé une bobine Spectromag Oxford (Fig. 3.8) permettant d'appliquer un champ magnétique statique pouvant atteindre 10 T.

La bobine est "splittée" pour permettre des accès optiques perpendiculaires et parallèles à l'axe du champ magnétique (Fig. 3.8). Sur chaque face de la bobine il y a deux fenêtres en quartz : la fenêtre extérieure à température ambiante, de diamètre 40 mm et la fenêtre interne au niveau de l'espace échantillon à 4 K d'un diamètre de 10 mm. La bobine est constituée d'un réservoir d'hélium liquide d'une contenance de 20 L qui refroidit l'aimant à 4 K. Pour limiter l'évaporation de l'hélium, une garde d'azote liquide de 24 L entoure le réservoir d'He. Les deux liquides sont séparés de l'extérieur par un vide de garde. Le taux d'évaporation sans fonctionnement de la bobine et sans refroidissement de l'échantillon est de 0,18 L/h pour l'hélium et de 0,5 L/h pour l'azote. Les niveaux d'azote et d'hélium sont mesurés et affichés par un contrôleur ILM211.

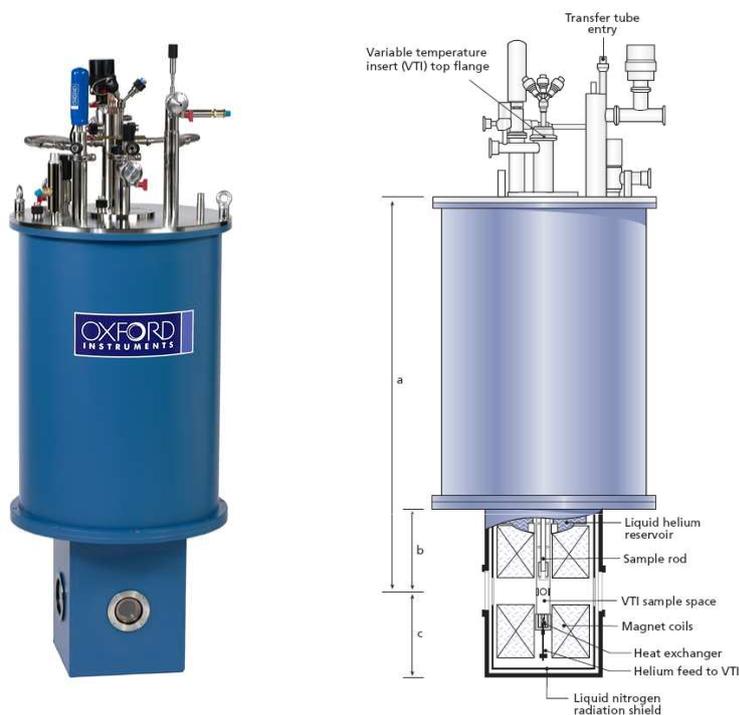


FIGURE 3.8: Photographie et schéma de la bobine magnétique Spectromag Oxford pouvant atteindre 10 T.

Au centre du cryostat Spectromag se situe l'espace échantillon de 25 mm de diamètre (Fig. 3.8). L'échantillon est fixé sur une canne que l'on insère par le haut du cryostat. Elle permet un ajustement de l'échantillon d'environ 15 mm verticalement et la possibilité de le tourner de  $90^\circ$ .

Le cryostat Spectromag possède une forte puissance de froid permettant de refroidir l'échantillon à 1,5 K. Le refroidissement de l'échantillon se fait via le pompage de l'He à travers un capillaire situé entre l'espace échantillon et le réservoir d'He. Le débit d'He est réglé par une vanne pointeau. La régulation en température s'effectue par un ITC500 et des résistances chauffantes au niveau de l'échangeur (capillaire) et du doigt froid.

Le champ magnétique est contrôlé à partir d'un IPS120-10 Magnet Power Supply. A 10 T les lignes de champ rayonnent à environ 2 m de la bobine dans l'axe du champ et à 1,5 m perpendiculairement à l'axe. De ce fait, l'aimant doit être éloigné de la table optique et du spectromètre. La bobine est donc placée à 2 mètres de la table. Il faut alors adapter le système de focalisation du laser sur l'échantillon et de collection de la lumière diffusée. Pour la focalisation, le faisceau laser passe de la table optique à la bobine à l'aide de miroirs et d'un périscope qui fait monter le faisceau au niveau de la fenêtre. Nous avons utilisé une lentille de focale 100 mm pour focaliser le faisceau laser sur l'échantillon. La collection de la lumière diffusée s'effectue via un système à deux lentilles. La lentille proche de la bobine a une focale de 160 mm. La deuxième lentille

a une longueur focale de 600 mm et focalise le faisceau diffusé sur la fente d'entrée du spectromètre. Nous positionnons ces lentilles afin d'obtenir un faisceau parallèle entre celles-ci.



FIGURE 3.9: Fixation mécanique de l'échantillon sur le doigt froid de la canne à échantillons de la bobine magnétique.

Les échantillons de  $\text{TbMnO}_3$  étant légèrement ferromagnétiques un simple collage à la laque d'argent ne suffisait pas à les maintenir lors de la montée en champ magnétique. Pour remédier à ce problème une plaque de cuivre vient s'appuyer sur l'échantillon (Fig. 3.9).

## 3.4 Les échantillons

Dans ce paragraphe, je vais vous présenter les différents échantillons de  $\text{BiFeO}_3$  et de  $\text{TbMnO}_3$  utilisés pour les mesures en température, sous champ électrique et/ou magnétique.

### 3.4.1 Les échantillons de $\text{BiFeO}_3$

Les échantillons étudiés ont été synthétisés par D. Lebeugle et D. Colson au CEA Saclay sous la forme de monocristaux. (Lebeugle et al., 2007) Cette équipe est de synthétiser des monocristaux de  $\text{BiFeO}_3$  d'une très grande qualité. En effet, ce sont des monocristaux monodomains magnétique et ferroélectrique. Ils ont également une grande qualité structurale et une forte résistivité. Cette haute résistivité demande une procédure de croissance bien particulière.

La synthèse des échantillons est délicate car il faut prendre en compte simultanément les propriétés cinétiques et thermodynamiques. Le problème réside dans la formation d'impuretés lors de la synthèse de  $\text{BiFeO}_3$ . Celle-ci se fait à partir d'une phase pauvre en ion Bi :  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  et d'une phase riche en ion Bi :  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ . La réaction équimolaire est donc très complexe. En effet, si on chauffe en dessous de  $675^\circ\text{C}$  la réaction est incomplète, entre  $675^\circ\text{C}$  et  $870^\circ\text{C}$  on a une décomposition lente de  $\text{BiFeO}_3$  en  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , et au dessus de  $870^\circ\text{C}$  on a une séparation rapide en  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  et en phase

liquide.

La synthèse a été faite dans un creuset en alumine où a été placée de la poudre com-

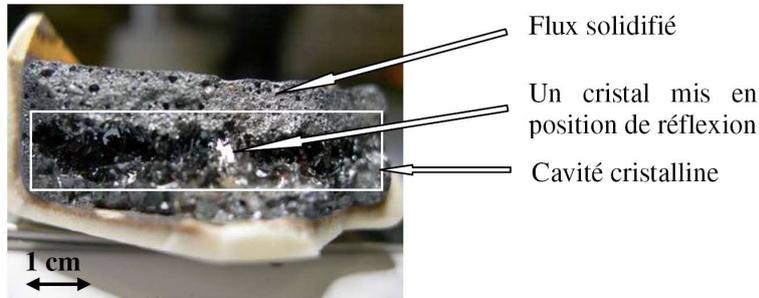


FIGURE 3.10: Creuset en alumine brisé une fois la croissance cristalline terminée permettant d'observer des cristaux de  $\text{BiFeO}_3$  (zone brillante au centre de la photo). Ils se trouvent dans des cavités et sont entourés de flux. Ils sont extraits mécaniquement.

posée d'un mélange de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Le creuset est chauffé dans un four à  $850^\circ\text{C}$  pendant 4 heures puis subit un refroidissement lent jusqu'à  $750^\circ\text{C}$ , température à laquelle la croissance cristalline est terminée.

Les cristaux se forment à l'intérieur de cavités, comme on peut le voir sur la Fig. 3.10 et sont extraits de façon mécanique leur donnant ainsi des contours irréguliers. On les trouve sous forme de plaquettes de taille millimétrique présentant une face brillante (Fig. 3.11 a.) ou sous forme de dendrites (Fig. 3.11 b.) de couleur noire. La forme des cristaux dépend fortement des conditions de synthèse (composition du mélange, traitement thermique...).

Lors des expériences, nous avons utilisé les cristaux sous forme de plaquette car ils présentent une surface idéale pour des mesures optiques. Le seul traitement effectué sur la surface est un léger nettoyage à l'acétone.

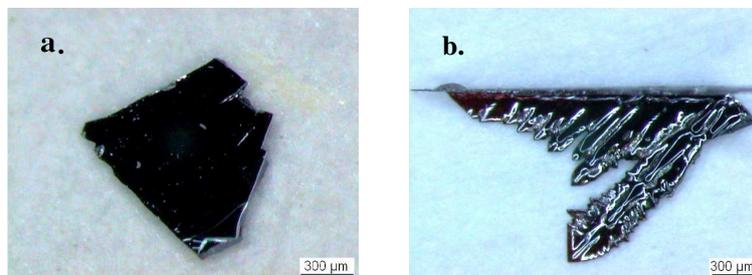


FIGURE 3.11: Echantillon de  $\text{BiFeO}_3$  : **a.** plaquette monocristalline de dimension  $0,75 \times 0,75 \times 0,04 \text{ mm}^3$  et **b.** dendrite dont deux plans sont collés perpendiculairement.

### 3.4.2 Les échantillons de $\text{TbMnO}_3$

Les échantillons utilisés pour l'étude des électromagnons dans  $\text{TbMnO}_3$  ont été synthétisés par la méthode de fusion de zone par H. Sakata à l'université de Tokyo au Japon.

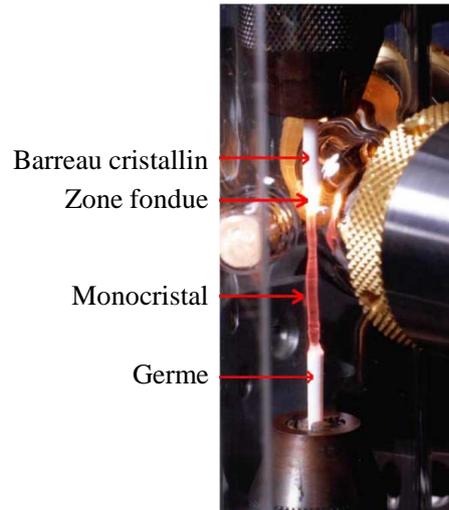


FIGURE 3.12: Synthèse de monocristal par fusion de zone.

Dans cette méthode (Fig. 3.12), le matériau est préparé à partir d'un barreau polycristallin, monté verticalement sur un support. L'extrémité de ce barreau est fondue avec un laser puis mise en contact avec un germe qui déterminera l'orientation cristalline de la croissance. Le barreau est ensuite étiré verticalement et, par refroidissement et déplacement du laser (zone fondue), un monocristal croît.

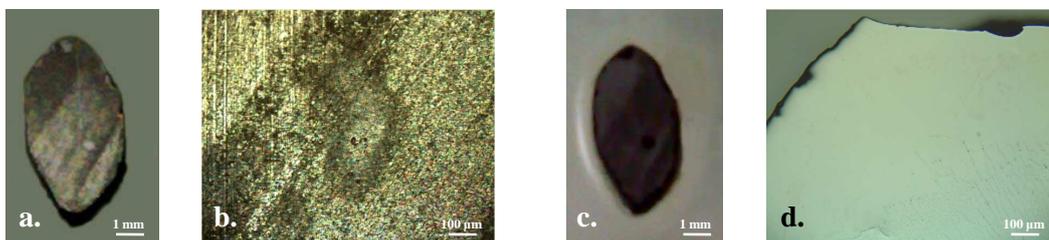


FIGURE 3.13: Échantillon de  $\text{TbMnO}_3$  : **a.** échantillon non poli de taille  $7 \times 4 \times 0,5 \text{ mm}^3$ , **b.** agrandissement de la surface brute du cristal, **c.** échantillon après polissage, **d.** agrandissement de la surface polie du cristal.

Contrairement à la méthode de synthèse par flux qui permet d'obtenir des monocristaux de très bonne qualité de surface mais de petites tailles, la méthode de synthèse par fusion de zone donne des monocristaux de grandes tailles mais avec de moins belles

surfaces (Fig. 3.13 a., b.). En effet, les monocristaux de  $\text{TbMnO}_3$  sont sous forme de barreaux et nos échantillons sont tranchés dans ces barreaux. Pour obtenir une bonne surface du cristal, plane et sans rugosité (Fig. 3.13 c., d.), il faut donc polir la surface des cristaux à sec avec une pâte diamantée de 3, 1 et  $0,1 \mu\text{m}$  sur un feutre.

L'orientation des axes cristallins de ces monocristaux a été déterminée par diffraction de rayons X (Laue).

# Chapitre 4

## BiFeO<sub>3</sub> : un composé pour la magnonique

Ce travail s'inscrit dans la continuité des premières mesures de M. Cazayous *et al.* sur les ondes de spin et les phonons de BiFeO<sub>3</sub>. Nos résultats montrent le couplage entre phonons et ondes de spin, puis la possibilité d'un contrôle des ondes de spin via un champ électrique externe. Ce dernier résultat fait de BiFeO<sub>3</sub> un composé idéal pour la magnonique et ouvre une nouvelle voie pour l'électronique de spin.

### 4.1 Phonons et ondes de spin de BiFeO<sub>3</sub>

La Figure 4.1 représente un spectre Raman non polarisé de BiFeO<sub>3</sub>. A basse fréquence (10-50 cm<sup>-1</sup>), on peut observer les différents modes d'ondes de spin, de 70 à 600 cm<sup>-1</sup> les modes de phonon soit : 4 modes  $A_1$  et 9 modes  $E$ . Les modes de phonons entre 60 et 165 cm<sup>-1</sup> sont associés aux vibrations des atomes de Bi, les modes au-dessus de 262 cm<sup>-1</sup> mettent en jeu les atomes d'oxygène et les modes au-dessus de 350 cm<sup>-1</sup> proviennent principalement des atomes de fer.

Des mesures en lumière polarisée, croisée et parallèle, sur les échantillons de BiFeO<sub>3</sub>, nous ont permis d'assigner les différents modes de phonon et en particulier ceux qui n'avaient pas été encore observés, à 243 et 435 cm<sup>-1</sup>. J'ai obtenu les modes  $A_1$  en polarisation parallèle  $Z(XX)\bar{Z}$  et uniquement les modes  $E$  en polarisation croisée  $Z(XY)\bar{Z}$ . La fréquence et la symétrie des modes observés sont reportées dans le tableau 4.1. Ces résultats sur les fréquences et l'attribution de la symétrie des différents modes de phonon sont en accord avec les mesures précédentes de M. Cazayous. (Cazayous et al., 2007)

Nous avons identifié tous les modes de phonon présents dans BiFeO<sub>3</sub>. En comparant nos mesures avec celles obtenues précédemment par Fukumura et al. (2007) nous avons identifié les mêmes modes de phonon et d'autres modes supplémentaires qui n'avaient pas été observés. Les mesures en 2011 de J. Hlinka *et al* confirment l'ensemble de nos mesures (Tab. 1.1).

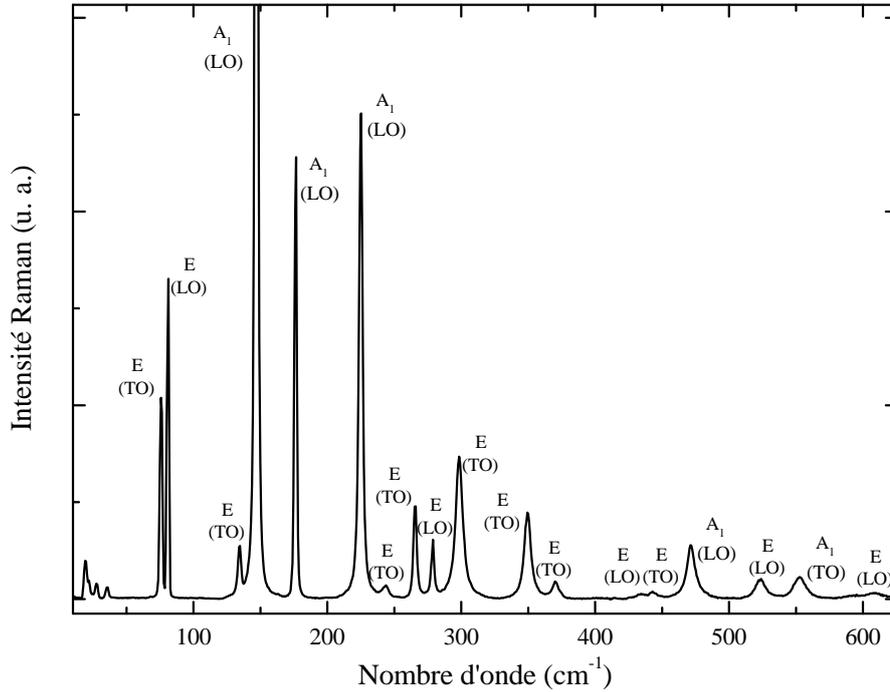


FIGURE 4.1: Spectre Raman non polarisé de  $\text{BiFeO}_3$ . Les pics à basses fréquences ( $10\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ ) correspondent aux magnons (ondes de spin) et ceux au delà de  $60\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux modes de phonon  $A_1$  et  $E$ .

L'étude des phonons permet d'obtenir des informations sur la ferroélectricité dans  $\text{BiFeO}_3$ . En particulier, il est important de déterminer l'ordre de la transition ferroélectrique, ainsi que le mode de phonon polaire mis en jeu lors de cette transition à  $T_C=1143\text{ K}$ . A la température de transition,  $\text{BiFeO}_3$  passe d'une structure cubique à une structure tétragonale tout comme  $\text{SrTiO}_3$  (Fig. 1.5). Au dessus de  $T_C$ , on s'attend à mesurer un seul mode mou de phonon triplement dégénéré dont la fréquence s'annule à la température de transition. En dessous de  $T_C$ , ce mode se divise en deux modes mous de phonon : un mode unidimensionnel  $A_1$  et un mode bidimensionnel  $E$  de fréquence plus faible.

Pour identifier les phonons correspondant aux modes mous, j'ai mesuré le comportement en fréquence des 13 modes de phonon actif en Raman autour de la température de transition ferroélectrique,  $T_C=1143\text{ K}$ . Il a été impossible d'augmenter la température au dessus de  $1000\text{ K}$ , car au delà l'échantillon se dégrade fortement (fusion locale). De plus, au dessus de cette température,  $\text{BiFeO}_3$  entre dans sa phase cubique où la signature Raman des modes de phonon est interdite. La Figure 4.2 montre la fréquence normalisée en fonction de la température de trois modes de phonon à  $75\text{ cm}^{-1}$  (rond),  $145\text{ cm}^{-1}$  (triangle) et  $176\text{ cm}^{-1}$  (diamant). Le phonon à  $176\text{ cm}^{-1}$  présente un comportement normal : sa fréquence décroît continument lorsque la température augmente jusqu'à  $1000\text{ K}$  à cause de l'expansion thermique du réseau.

TABLE 4.1: Fréquences expérimentales des modes de phonon par spectroscopie Raman dans BiFeO<sub>3</sub> à 10 K.

Mode E		Mode A <sub>1</sub>	
Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
75	TO	145	LO
80	LO	176	LO
134	TO	223	LO
243	TO	472	LO
264	TO	552	TO
276	LO		
295	TO		
348	TO		
373	TO		
435	LO		
442	TO		
522	TO		
612	LO		

Sur les 13 modes de phonons actifs, seuls les modes  $E$  à 75 cm<sup>-1</sup> et  $A_1$  à 145 cm<sup>-1</sup> présentent un comportement différent de celui attendu. La fréquence de ces deux modes diminue fortement à l'approche de la température de Curie (Fig 4.2) en s'écartant du comportement standard du mode à 176 cm<sup>-1</sup>. Ce comportement inattendu suggère que ces deux modes proviennent du même mode triplement dégénéré de la phase cubique. Il s'agirait alors des deux modes mous de la transition ferroélectrique comme attendu pour une transition ferroélectrique displacive. Le mode  $E$  se caractérise par un durcissement anormal de sa fréquence au voisinage de  $T_C$  et le mode  $A_1$  par un ramollissement de la fréquence lorsque l'on augmente la température jusqu'à  $T_C$ . Le fait que la fréquence du mode  $E$  ne tombe pas à zéro à  $T_C$  indique que la transition est incomplète.

Parallèlement à nos mesures, les mesures infrarouges en fonction de la température des phonons de R. Lobo *et al.* ont montré que seul le mode  $E$  à 75 cm<sup>-1</sup> contribue à la constante diélectrique indiquant ainsi que ce mode est le mode mou de la transition ferroélectrique. (Lobo et al., 2007) A la suite de nos travaux, N. E. Massa *et al.* ont également observé en spectroscopie infrarouge le durcissement du mode de phonon  $E$  à 75 cm<sup>-1</sup> au voisinage de  $T_C$  (Fig. 4.3). Ce ramollissement en fréquence suit une loi de puissance  $\omega_{soft} = A(T_0 - T)^\beta$  avec  $A$  une constante et  $T_0$  la température de transition ferroélectrique ( $T_C$ ). Ils interprètent le durcissement de la fréquence du phonon comme un délicat équilibre entre une transition du premier ordre et une du second ordre. (Massa et al., 2010) BiFeO<sub>3</sub> est donc fortement affecté par les fluctuations structurales. En d'autres termes, le mode de phonon de la transition ferroélectrique est frustré par le comportement métastable de BiFeO<sub>3</sub> à hautes températures. La transition fer-

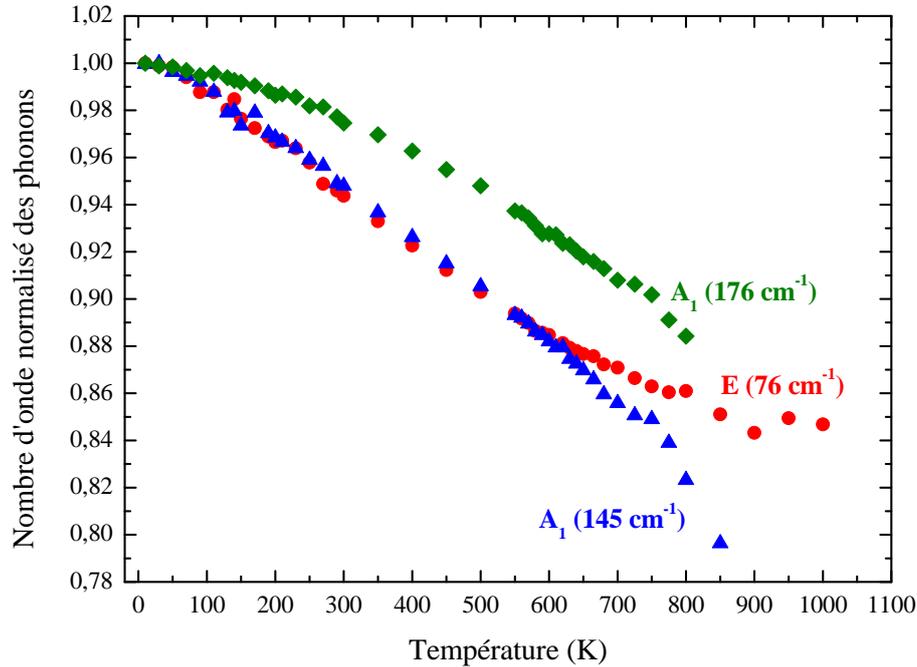


FIGURE 4.2: Fréquences de trois modes de phonons à  $75\text{ cm}^{-1}$  (rond),  $145\text{ cm}^{-1}$  (triangle) et  $176\text{ cm}^{-1}$  (diamant) en fonction de la température.

roélectrique dispalcive est gouvernée par un mode mou présentant un ramollissement incomplet.

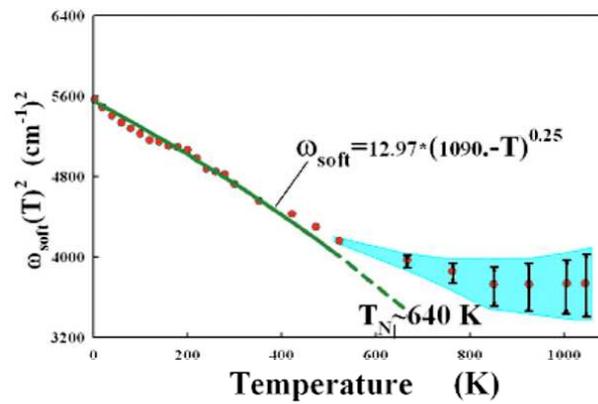


FIGURE 4.3: Dépendance en température de la fréquence du mode mou, phonon à  $74\text{ cm}^{-1}$  de symétrie E avec une extrapolation en loi de puissance dans la phase antiferromagnétique. (Massa et al., 2010)

Intéressons nous maintenant aux excitations d'onde de spin présentes à basses fréquences. La Figure 4.4 montre les spectres Raman obtenus aux basses énergies suivant deux configurations différentes de la lumière. On peut observer une première série de pic (spectre turquoise) qui est obtenue avec une polarisation de la lumière incidente et

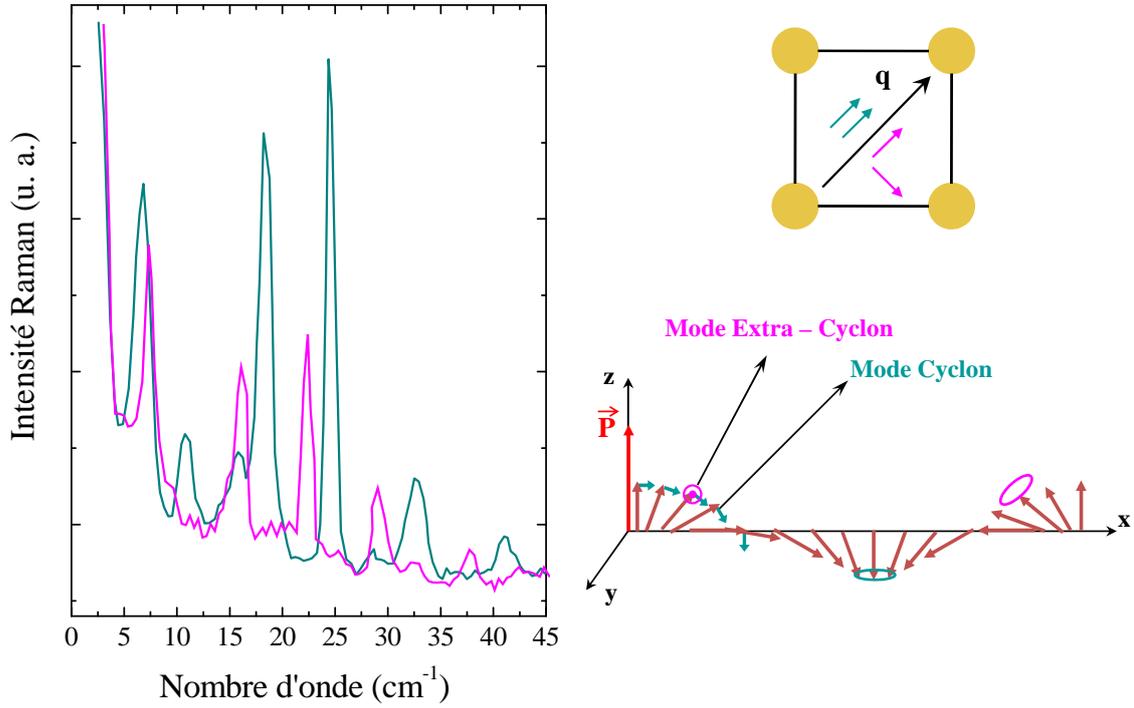


FIGURE 4.4: Spectres Raman des modes d'onde de spin. Le spectre en turquoise est obtenu avec une polarisation de la lumière incidente et diffusée, parallèle au vecteur de propagation de la cycloïde  $\mathbf{q}$ , les pics observés correspondent aux modes cyclons. Ces modes sont associés aux mouvements des spins dans le plan  $xy$  le long du vecteur tangentiel (ellipse turquoise). Le spectre en magenta est obtenu avec la polarisation de la lumière diffusée, perpendiculaire à la polarisation de la lumière incidente et au vecteur de propagation de la cycloïde, il s'agit des modes extra-cyclons. Ces modes sont associés aux mouvements des spins en ellipse selon la direction  $y$  (ellipse mangenta).

diffusée parallèle au vecteur de propagation de la cycloïde, et une deuxième série de pic (spectre magenta) qui est obtenue avec la polarisation de la lumière diffusée perpendiculaire à la polarisation de la lumière incidente et au vecteur de propagation de la cycloïde. Ces pics correspondent aux modes de propagation de l'onde de spin. Ils ont été identifiés par M. Cazayous *et al.* comme étant les modes d'oscillation des spins dans le plan de la cycloïde (modes  $\phi_n$  en turquoise), c'est-à-dire à un mouvement des spins en ellipse selon la direction  $y$  et hors du plan de la cycloïde (modes  $\psi_n$  en magenta), c'est-à-dire à un mouvement des spins en ellipse dans le plan  $xz$  perpendiculairement à chaque spin (Cazayous et al., 2008). Ici l'axe  $x$  correspond à la direction de propagation de la cycloïde soit  $\mathbf{q}$  (Fig. 4.6 a.) et l'axe  $z$  à la direction de la polarisation spontanée. D'après la théorie développée par R. de Sousa (chapitre 1.2.2.5), il s'agit des modes cyclon ( $\phi_n$ ) et extra-cyclon ( $\psi_n$ ) ayant pour énergie  $E_\phi = \epsilon_c n$  et  $E_\psi = \epsilon_c \sqrt{1 + n^2}$  ( $\epsilon_c$  énergie cyclon de valeur  $7,5 \text{ cm}^{-1}$ ).

Pour confirmer l'origine magnétique de ces pics par la mesure de leur comportement

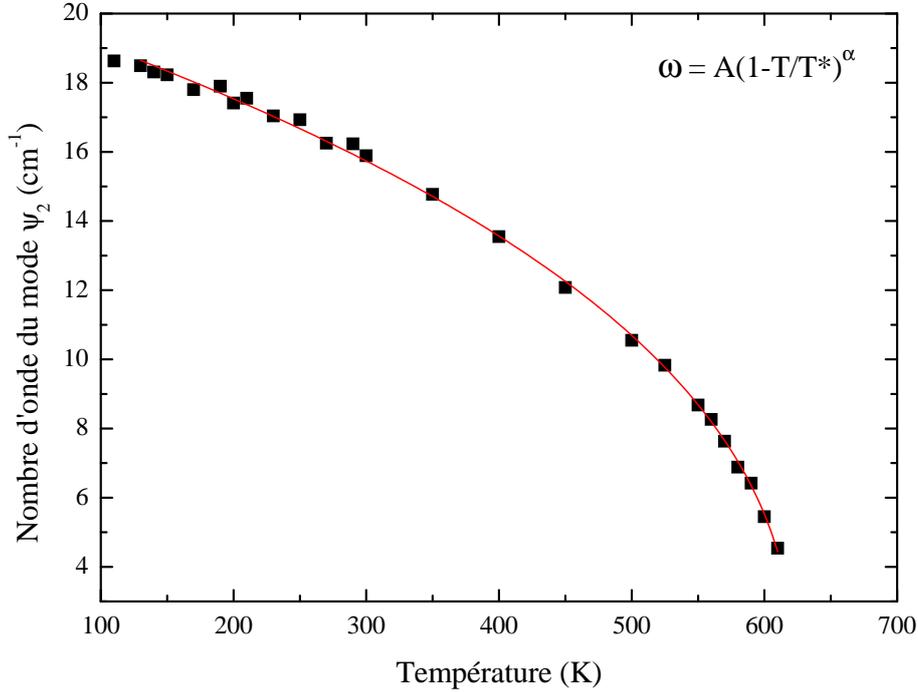


FIGURE 4.5: Fréquence du mode  $\psi_2$  en fonction de la température. La courbe est obtenue par l'Eq. 4.1.

de mode mou à la transition magnétique, nous avons suivi leurs comportements en température jusqu'à la température de Néel (640 K). Sur la Fig. 4.5 est reportée la fréquence du magnon  $\psi_2$  en fonction de la température de 100 à 620 K. La fréquence du mode diminue lorsque la température augmente avec une accélération de la décroissance lorsque l'on s'approche de la température de transition magnétique. Le magnon se comporte comme un mode mou dont la fréquence s'annule à  $T_N$ . Classiquement, la fréquence du mode mou de la transition magnétique suit la loi de puissance :

$$\omega = A\left(1 - \frac{T}{T^*}\right)^\alpha \quad (4.1)$$

où  $T^*$  est la température de transition de phase,  $\alpha$  correspond à l'exposant critique de la transition et  $A$  est un coefficient multiplicateur. Cette loi de puissance est déduite de l'expression de l'énergie libre magnétique de Ginzburg-Landau de manière similaire à l'expression de la susceptibilité magnétique.

L'ajustement de la courbe obtenue par l'Eq. 4.1 sur les données expérimentales donne  $T^*=625$  K et  $\alpha=0,46$ . La valeur de  $T^*$  est très proche de  $T_N$  (640 K) comme attendu et  $\alpha$  est proche de 0,5 valeur de l'exposant critique pour une transition anti-ferromagnétique dans un modèle de transition de phase de Landau.

Les mécanismes microscopiques à l'origine de la ferroélectricité et du magnétisme dans BiFeO<sub>3</sub> sont découplés, n'interdisant pas pour autant un couplage entre les ma-

gnons et les phonons (paragraphe 1.2.2.4). Afin de mettre en évidence ce couplage, j'ai effectué des mesures précises en température aussi bien sur les magnons que sur les phonons afin de révéler des anomalies concomitantes aux deux excitations. En effet, M. Cazayous *et al.* ont observé des anomalies sur les fréquences des modes de magnons en fonction de la température. Ces anomalies sont-elles présentes sur un ou plusieurs modes de phonon et en particulier sur les modes mous de la transition ferroélectrique ?

## 4.2 Couplage magnons-phonons

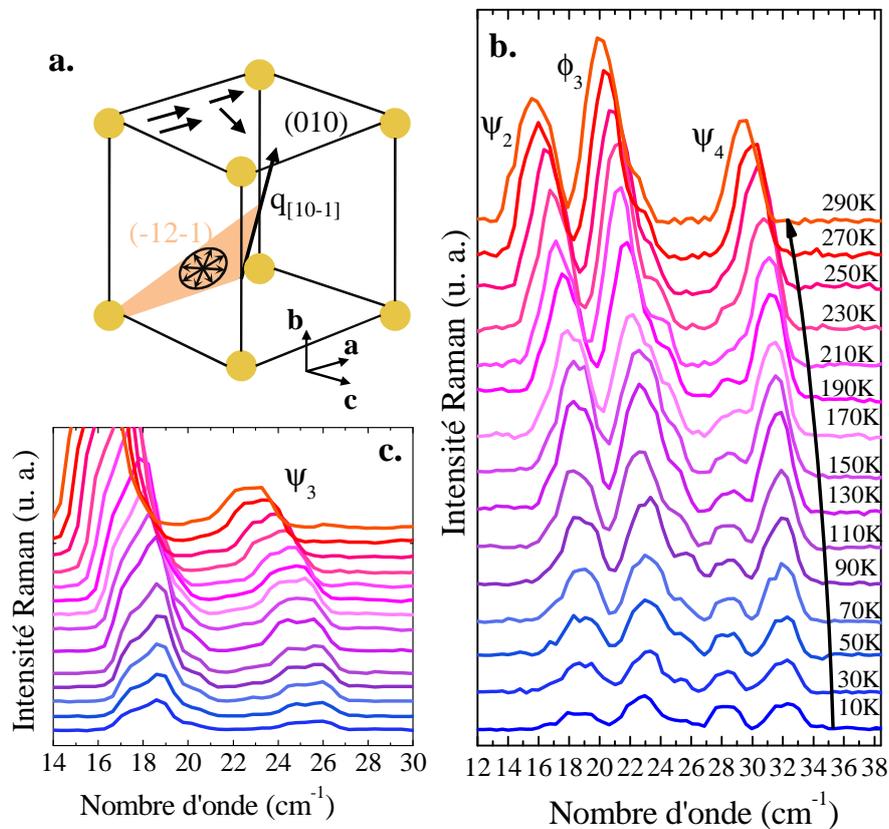


FIGURE 4.6: **a.** Structure pseudo cubique de BiFeO<sub>3</sub> montrant les configurations parallèles et croisées dans le plan (010). **b.** Spectres Raman en polarisation parallèle permettant d'observer les modes de spin  $\psi_2$ ,  $\phi_3$  et  $\psi_4$ . **c.** Spectres Raman en polarisation croisée donnant accès aux modes  $\psi_2$  et  $\psi_3$ .

La Figure 4.6 présente les spectres Raman des modes de magnon obtenus en polarisation parallèle (b.) (modes  $\psi_2$ ,  $\phi_3$  et  $\psi_4$ ) et croisée (c.) (mode  $\psi_2$  et  $\psi_3$ ) comme définie sur la Fig 4.6 a. . En principe, avec une polarisation de la lumière incidente et diffusée parallèle, seuls les modes  $\phi_n$  sont observés. La polarisation croisée de la lumière sélectionne uniquement les modes  $\psi_n$ . Cependant la géométrie de notre cristal ne nous permet pas d'obtenir de pur mode  $\phi$  en polarisation parallèle et on observe une forte

contribution des modes  $\psi_2$  et  $\psi_4$ .

Nous pouvons remarquer que les différents modes ont le même comportement lorsque la température augmente, leurs fréquences diminuent et leurs intensités augmentent. Contrairement à la fréquence, l'intensité n'a pas un comportement conventionnel dans la mesure où elle augmente avec la température. L'agitation thermique qui devrait induire la décroissance de l'intensité avec l'augmentation de la température n'est donc pas la seule responsable de l'intensité des magnons.

Sur la Fig. 4.7 a. est reportée la dépendance en température de la fréquence des quatre modes de magnon observés. La fréquence des modes diminue lorsque la température augmente. Nous pouvons remarquer que cette diminution ne se fait pas continuellement mais présente des anomalies à certaines températures. La fréquence du mode  $\psi_2$  (carré) présente un léger changement à 125 K (Fig. 4.7 a.). La fréquence des modes  $\psi_3$  (rond),  $\psi_3$  (triangle) et  $\psi_4$  (étoile) montrent des anomalies autour de 130 et 210 K. Les Figures 4.7 b.-e. représentent les intensités relatives de chaque mode de magnon en fonction de la température. L'intensité de ces modes présente également des accidents aux mêmes températures. Ces mesures complètent celles de M. Cazayous *et al.* qui n'avait observé qu'une seule anomalie à 130 K dans la fréquence et l'intensité des magnons.

Suivant l'interprétation de M. Cazayous *et al.* (2008) ces deux anomalies en température correspondraient à la signature d'une réorientation de spin.

En effet, les moments magnétiques Fe<sup>3+</sup> de BiFeO<sub>3</sub> sont couplés aux atomes d'oxygène via le mécanisme de superéchange. Un faible moment ferromagnétique résulte de la composante antisymétrique de cette interaction. Cette anisotropie magnétique dépend de la température et induit une rotation spontanée des spins dans une certaine gamme de température. Ce phénomène correspond à une transition de réorientation de spins. Ces transitions sont caractérisées par des anomalies dans la fréquence et dans l'intensité des magnons. De telles anomalies ont déjà été observées dans les orthoferrites RFeO<sub>3</sub> (*R* est une terre rare), mais dans ces composés, la rotation et le basculement des moments magnétiques Fe<sup>3+</sup> sont tels qu'il est nécessaire de modifier la polarisation de la lumière (modification des règles de sélection Raman) afin de suivre le signal des magnons par spectroscopie Raman.

Dans BiFeO<sub>3</sub>, les anomalies dans la Fig. 4.7 sont observées en utilisant toujours la même configuration de la polarisation. Cela indique que la réorientation des spins de Fe<sup>3+</sup> en dehors du plan de rotation (-1 2 -1) de la cycloïde est très faible en comparaison de celle observée dans les orthoferrites.

Cette interprétation a été remise en question par J. Herrero-Abillos *et al.* en 2010 qui, à la suite de nos mesures, ont réalisé des mesures de diffraction de neutrons. (Herrero-Abillos *et al.*, 2010) Ces mesures de diffraction de neutron de l'évolution de la structure magnétique des monocristaux de BiFeO<sub>3</sub> en fonction de la température n'ont montré aucune réorientation des spins dans la structure magnétique. J. Herrero-Abillos *et al.* suggèrent que les anomalies que présentent les modes de magnon seraient reliées à un comportement de mode mou n'altérant pas la projection moyenne des spins

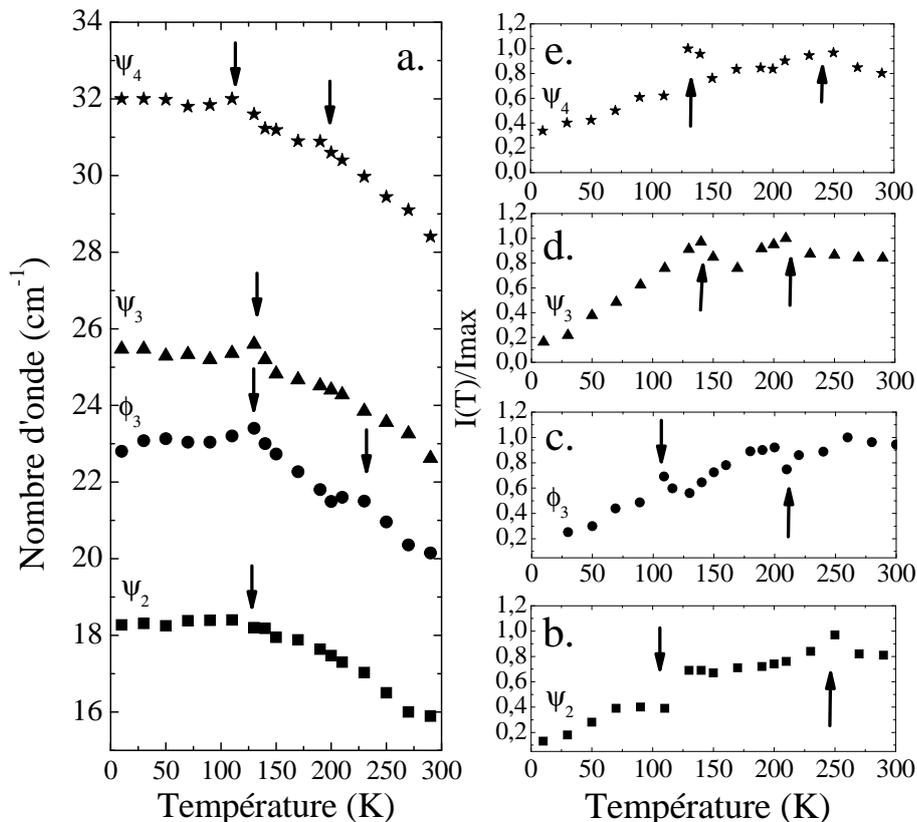


FIGURE 4.7: **a.** Evolution en température de la fréquence des modes de magnon  $\psi_2$  (carré),  $\phi_3$  (rond),  $\psi_3$  (triangle) et  $\psi_4$  (étoile). Intensité normalisée par l'intensité maximale en fonction de la température des modes de magnon  $\psi_2$  (**b.**),  $\phi_3$  (**c.**),  $\psi_3$  (**d.**) et  $\psi_4$  (**e.**). Les flèches indiquent les anomalies.

en dehors du plan de la cycloïde, comme reporté par Senff *et al.* (Senff et al., 2008) dans  $\text{TbMnO}_3$ .

Regardons à présent si ces anomalies se retrouvent sur les modes de phonons. Seul le mode  $E$  de plus basse fréquence à  $75 \text{ cm}^{-1}$  présente un comportement singulier. La Figure 4.8 a. présente les spectres Raman du phonon de plus basse énergie  $E$  ( $75 \text{ cm}^{-1}$ ) en fonction de la température. Les Figures 4.8 b. et c. représentent la dépendance en température de la fréquence et de l'intensité normalisée du phonon  $E$  à  $75 \text{ cm}^{-1}$  et d'un autre mode de phonon  $E$  à  $353 \text{ cm}^{-1}$  pour comparaison. Ce dernier mode de phonon montre un comportement classique, diminution de la fréquence et de l'intensité lorsque la température augmente. La fréquence du phonon à  $75 \text{ cm}^{-1}$ , associé aux liaisons Bi-O, présente un maximum à  $110 \text{ K}$  et un autre moindre autour de  $200 \text{ K}$ . Par contre, son intensité croît jusqu'à  $110 \text{ K}$  avant de décroître en présentant également une anomalie vers  $220 \text{ K}$ . Ces anomalies en fréquence et en intensité sont présentes aux mêmes températures que celles observées pour les modes de magnon.

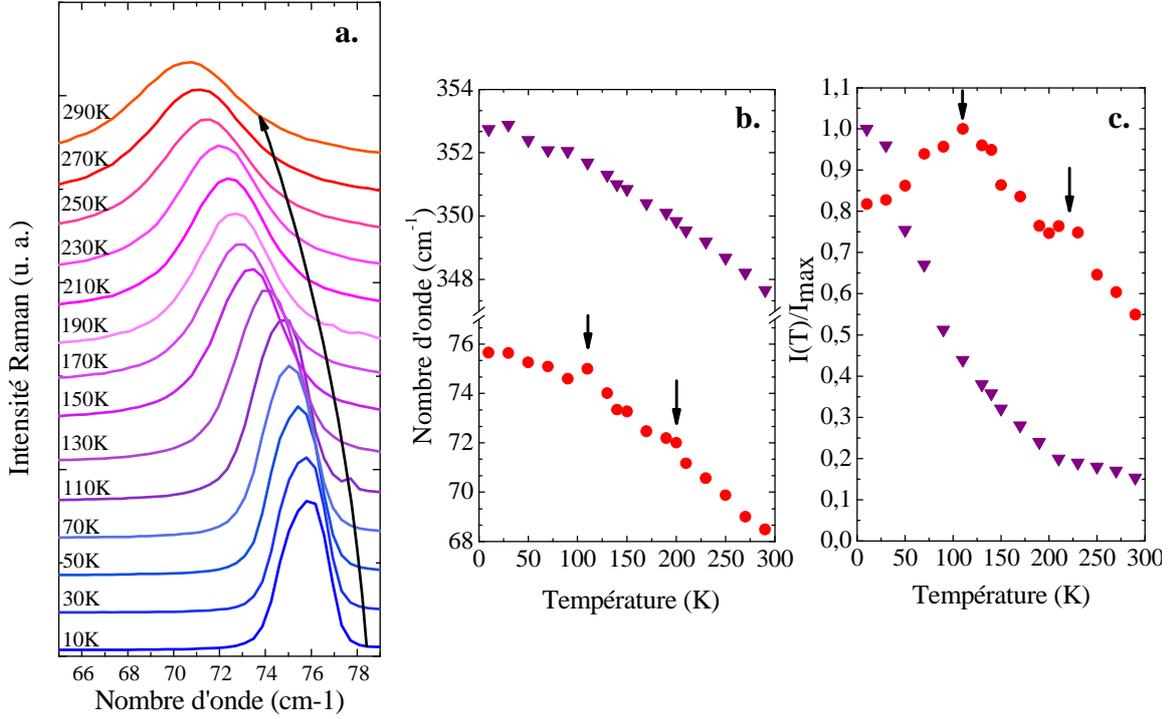


FIGURE 4.8: **a.** Spectres Raman du mode de phonon de plus basse fréquence à  $75 \text{ cm}^{-1}$  mesurés en polarisation croisée. Dépendance en température de **(b.)** la fréquence et de **(c.)** l'intensité normalisée par rapport à l'intensité maximum du phonon de plus basse fréquence. L'évolution en température d'un phonon typique à  $353 \text{ cm}^{-1}$  (triangle) est également reportée. Les flèches indiquent les anomalies.

Les anomalies détectées autour de 130 et 210 K en fréquence et en intensité aussi bien pour les modes de magnon et le phonon à  $75 \text{ cm}^{-1}$ , suggèrent un couplage de ce phonon avec les excitations de spin associées à la cycloïde magnétique. Comme nous l'avons vu précédemment ce mode de phonon est l'un des modes mous de la transition ferroélectrique. De plus, les mouvements ioniques du mode  $E$  sont dans le plan perpendiculaire à l'axe polaire, de ce fait le mécanisme permettant le couplage entre l'ordre antiferromagnétique et l'ordre ferroélectrique doit mettre en jeu une déformation ferroélastique du réseau.

Si ce mode de phonon est couplé aux ondes de spin que se passe-t-il lorsqu'on passe la transition ferromagnétique  $T_N=640 \text{ K}$  ?

Pour observer le comportement de ce phonon à la transition antiferromagnétique, la dépendance à haute température de la fréquence normalisée du magnon  $\psi_2$  (Fig. 4.5) et des phonons  $E$  à  $75 \text{ cm}^{-1}$  et  $A_1$  à  $145 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 4.2) sont superposées sur la Fig. 4.9. On remarque que le changement de comportement des modes  $E$  et  $A_1$  se produit à  $T_N$  lorsque la cycloïde disparaît. Cela montre que ces deux modes de phonon sont couplés aux spins, car lorsque l'ordre magnétique disparaît les phonons semblent

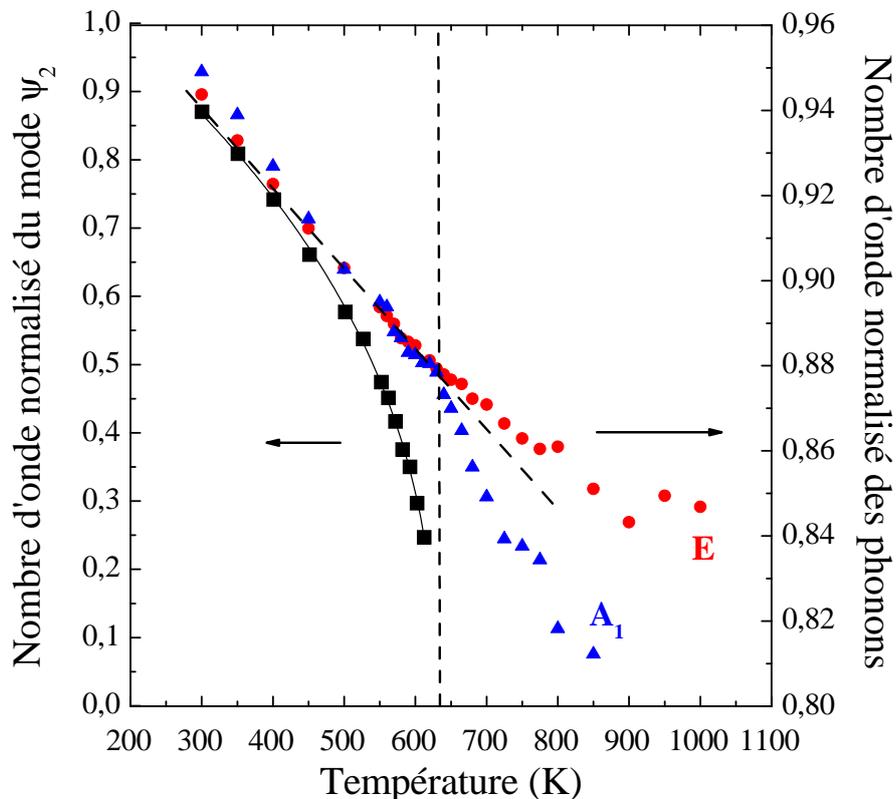


FIGURE 4.9: Dépendance en température de 300 à 1000 K de la fréquence normalisée aux valeurs respectives à 10 K du mode de magnon  $\psi_2$  (carré) et des modes de phonon de plus basses fréquences  $E$  (rond) et  $A_1$  (triangle). La ligne en pointillée indique la position de  $T_N$ .

se déconnecter de la cycloïde.

Par spectroscopie IR, Massa *et al.* observent également que la fréquence du mode mou (Fig. 4.3) présente un décrochement à  $T_N$  (Fig. 4.3 (Massa et al., 2010)).

## Conclusion

Tout d'abord, nous avons observé les modes mous de la transition ferroélectrique : un mode bidimensionnelle  $E$  et un mode unidimensionnelle  $A_1$  comme attendu pour une transition de phase displacive de la phase tétragonale. Ces modes ont leur fréquence qui diminue plus rapidement que celle liée à l'expansion thermique. Parmi ces deux modes mous le mode  $E$  a été identifié comme le mode polaire de la transition ferroélectrique. La fréquence de ces modes ne s'annule pas à la température de transition  $T_C$ , indiquant que la transition ferroélectrique n'est probablement pas complète.

Nous avons montré que les modes de magnon ont un comportement de mode mou, leurs fréquences s'annulent à la température de la transition antiferromagnétique. A cette même température, le comportement en fréquence des modes mous  $E$  et  $A_1$  est

modifié. Ils se décrochent de la cycloïde.

Les mesures en température ont montré que seul le phonon polaire  $E$  à  $75 \text{ cm}^{-1}$  présente les mêmes anomalies que les modes d'oscillation d'ondes de spin à 130 et 210 K (Rovillain et al., 2009a). Si, comme le prédit la théorie de R. de Sousa les électromagnons existent dans  $\text{BiFeO}_3$ , alors le caractère polaire des spins provient de ce mode polaire de vibration.

Pour sonder plus en avant l'interaction entre les ordres magnétique et ferroélectrique, nous avons appliqué un champ électrique extérieur sur le monocristal de  $\text{BiFeO}_3$ .

### 4.3 Mesures sous champ électrique

Pour sonder plus avant le couplage entre l'ordre magnétique et ferroélectrique, nous avons mesuré l'évolution des modes de propagation de l'onde de spin ( $\phi$  et  $\psi$ ) (Rovillain et al., 2010b) et des phonons en appliquant un champ électrique extérieur aux monocristaux de  $\text{BiFeO}_3$ . Le champ électrique nous permet également d'évaluer la réponse piézoélectrique de  $\text{BiFeO}_3$ . (Rovillain et al., 2009b)

Dans ce travail, nous démontrons le contrôle par un champ électrique de l'énergie des ondes de spin à température ambiante. Nos mesures montrent que  $\text{BiFeO}_3$  est un excellent candidat pour des applications dans le domaine de la magnonique.

#### 4.3.1 La magnonique

Actuellement, la réduction de la taille des transistors dans le domaine nanométrique se heurte à des problèmes de fabrication et de fonctionnement avec l'apparition de nouveaux phénomènes quantiques. Pour dépasser les problèmes d'échelle et de consommation d'énergie des technologies CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor), de nouvelles solutions pour le codage de l'information doivent être développées. Ainsi, la magnonique est une approche originale d'une nouvelle voie pour l'électronique de l'onde de spin (Kruglyak et al., 2010). D'un point de vue conceptuel, la magnonique est le pendant de la photonique pour les ondes électromagnétiques. En photonique, les cristaux sont développés pour contrôler et manipuler l'onde électromagnétique de la lumière. Dans les cristaux magnoniques, on utilise les excitations de l'onde de spin pour guider, contrôler et traiter l'information.

La magnonique a l'avantage de fonctionner dans le THz permettant ainsi la miniaturisation des dispositifs. En effet, comme la longueur d'onde des magnons est plusieurs ordres de grandeurs plus petites que celle de l'onde électromagnétique de même fréquence, les dispositifs magnoniques sont une solution très intéressante pour la fabrication de dispositif à micro-onde de taille nanométrique (Neusser & Grundler, 2009). Comme en spintronique, l'un des enjeux majeurs de la magnonique est de contrôler et

d'écrire de manière non volatile l'information en consommant peu d'énergie.

C'est pourquoi, le développement de la magnonique passe par l'élaboration de matériaux fonctionnels dans lesquels on peut contrôler l'onde de spin via un champ externe. Le contrôle externe se fait via un champ externe électrique ou magnétique. De tels matériaux existent déjà : les multiferroïques dans lesquels on peut contrôler les propriétés magnétiques via un champ électrique. Parmi les multiferroïques,  $\text{BiFeO}_3$  est le meilleur candidat pour des applications en magnonique car il présente un couplage magnétoélectrique à température ambiante. Cependant la faisabilité d'un tel dispositif n'a pas encore été prouvée. Afin d'explorer cette proposition nous avons appliqué un champ électrique au composé  $\text{BiFeO}_3$  et mesuré l'impact d'un tel champ sur les ondes de spin.

### 4.3.2 Contrôle des ondes de spin par un champ électrique à température ambiante

L'application d'un champ électrique extérieur nécessite un montage expérimental particulier décrit dans le paragraphe 3.3.2. Le schéma du montage expérimental est également reporté sur la Fig. 4.10 b.. Sur cette figure est également illustrée la direction de la polarisation  $\mathbf{P}$  dans le cristal lors de l'application du champ électrique. L'application d'un champ électrique positif dans la direction  $[010]$  renforce la polarisation  $\mathbf{P}$  dans la direction  $[111]$  tandis que l'application d'un champ négatif dans la direction  $[0-10]$  fait basculer la polarisation de  $71^\circ$  dans la direction  $[1-11]$ . (Lebeugle et al., 2008)

La Figure 4.10 c. montre l'effet du champ électrique sur les modes d'onde de spin à température ambiante. L'application d'un champ électrique dans la direction  $[010]$  de 0 à 75 kV/cm induit un décalage vers les basses fréquences des modes  $\phi_2$ ,  $\phi_3$  et  $\phi_4$  (mode cyclon, Fig. 4.10 a.) et un décalage vers les hautes fréquences des modes  $\psi_2$  et  $\psi_3$  (mode extra-cyclon, Fig. 4.10 a.). Le signe de la variation de la fréquence des modes dépend du type de modes ( $\phi$  ou  $\psi$ ). La fréquence ne varie pas linéairement avec le champ électrique et l'amplitude de la variation dépend également du mode. Le champ électrique a donc un effet complexe sur les ondes de spin dans  $\text{BiFeO}_3$ .

La question qui se pose à présent est : peut-on contrôler les modes d'onde de spin avec le cycle de polarisation  $P(E)$  (Fig. 4.11 c.) ?

Les Figures 4.11 a. et b. montrent le décalage en fréquence des modes  $\phi_2$  et  $\psi_2$  en fonction du champ électrique appliqué et du cycle de polarisation  $P(E)$ . Sur cette Fig. 4.11 nous montrons que les modes d'onde de spin sont directement reliés au cycle d'hystérésis  $P(E)$  (Fig. 4.11 c.). Le comportement des modes en fréquence suit les quatre "chemins" du cycle de polarisation (rouge, bleu, orange, vert). Concentrons nous sur le mode  $\phi_2$ .

- Chemin 1 : Au départ, le monocristal de  $\text{BiFeO}_3$  est dans son état initial avec

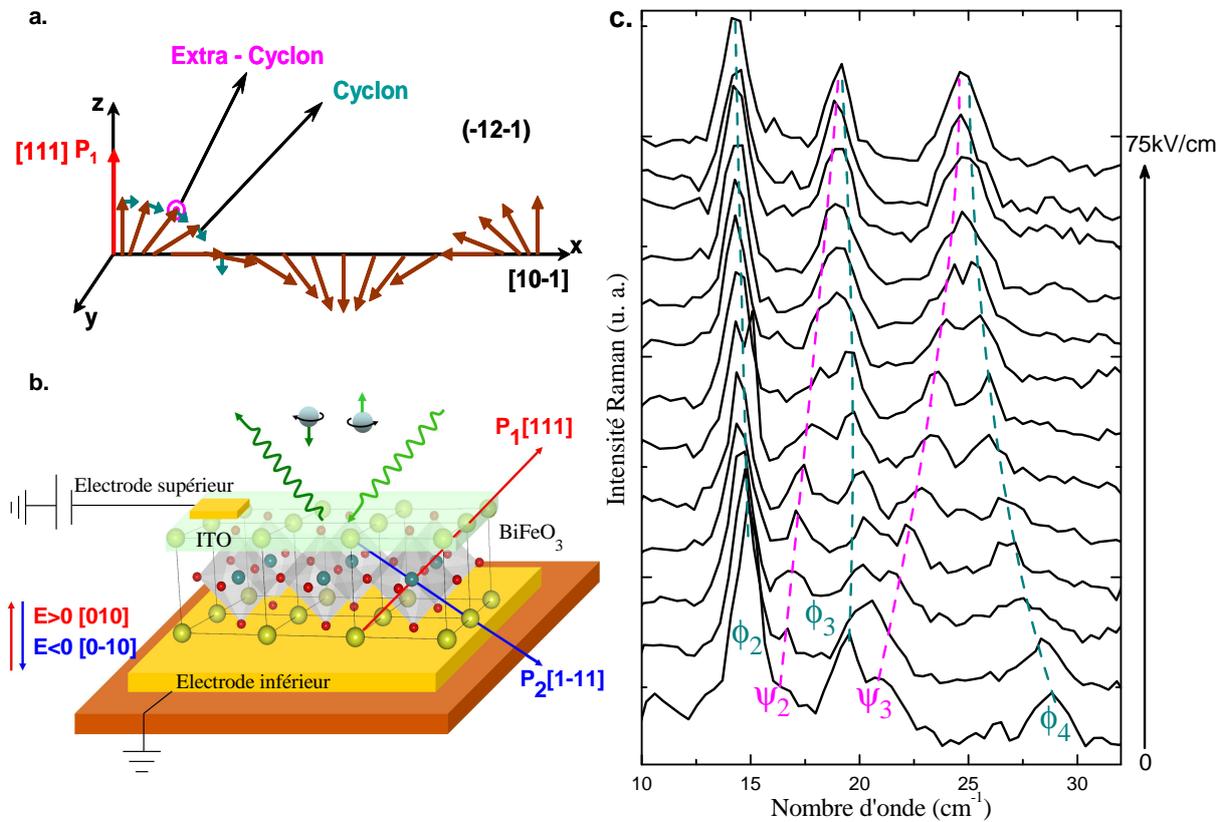


FIGURE 4.10: **a.** Cycloïde magnétique de BiFeO<sub>3</sub> représentant les excitations de spin avec la polarisation  $\mathbf{P} // [111]$ . Les excitations de spin correspondent aux modes d'oscillation  $\psi$  dans le plan (modes cyclons) et  $\phi$  hors du plan de la cycloïde (modes extra-cyclons). **b.** Schéma du montage expérimental pour l'application d'un champ électrique externe. Un champ électrique positif (négatif) dans la direction [010] ([0-10]) induit une orientation de la polarisation  $\mathbf{P}_1$  ( $\mathbf{P}_2$ ) le long de la direction [111] ([1-11]). **c.** Spectres Raman non polarisé des ondes de spin dans BiFeO<sub>3</sub> montrant le comportement des modes  $\phi_2$ ,  $\psi_2$ ,  $\phi_3$ ,  $\psi_3$  et  $\phi_4$  sous champ électrique de 0 à 75 kV/cm. Les lignes en pointillés sont des guides pour les yeux.

une polarisation spontanée  $\mathbf{P}_1$  ( $60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) dans la direction [111]. La diminution de la valeur du champ électrique appliqué dans la direction [010] selon le chemin 1 (rouge) du cycle de polarisation induit une augmentation de la fréquence du mode  $\phi_2$  (losange rouge Fig.4.11 a.) de  $14,2$  à  $15 \text{ cm}^{-1}$  à champ nul.

- Chemin 2 : La polarisation est toujours dans la direction [111] ( $\mathbf{P}_1$ ). L'application d'un champ négatif ( $\mathbf{E} || [0-10]$ ) continue à faire augmenter la fréquence du mode  $\phi_2$  (étoile bleue) de  $15 \text{ cm}^{-1}$  à champ nul à  $15,2 \text{ cm}^{-1}$  pour un champ critique  $-E_c \approx -35 \text{ kV}/\text{cm}$  où la polarisation bascule dans la direction [1-11],  $\mathbf{P}_2$ . Au delà de ce champ critique  $-E_c$ , la fréquence du mode diminue de  $15,2$  à  $14,4 \text{ cm}^{-1}$  pour  $E=150 \text{ kV}/\text{cm}$ .

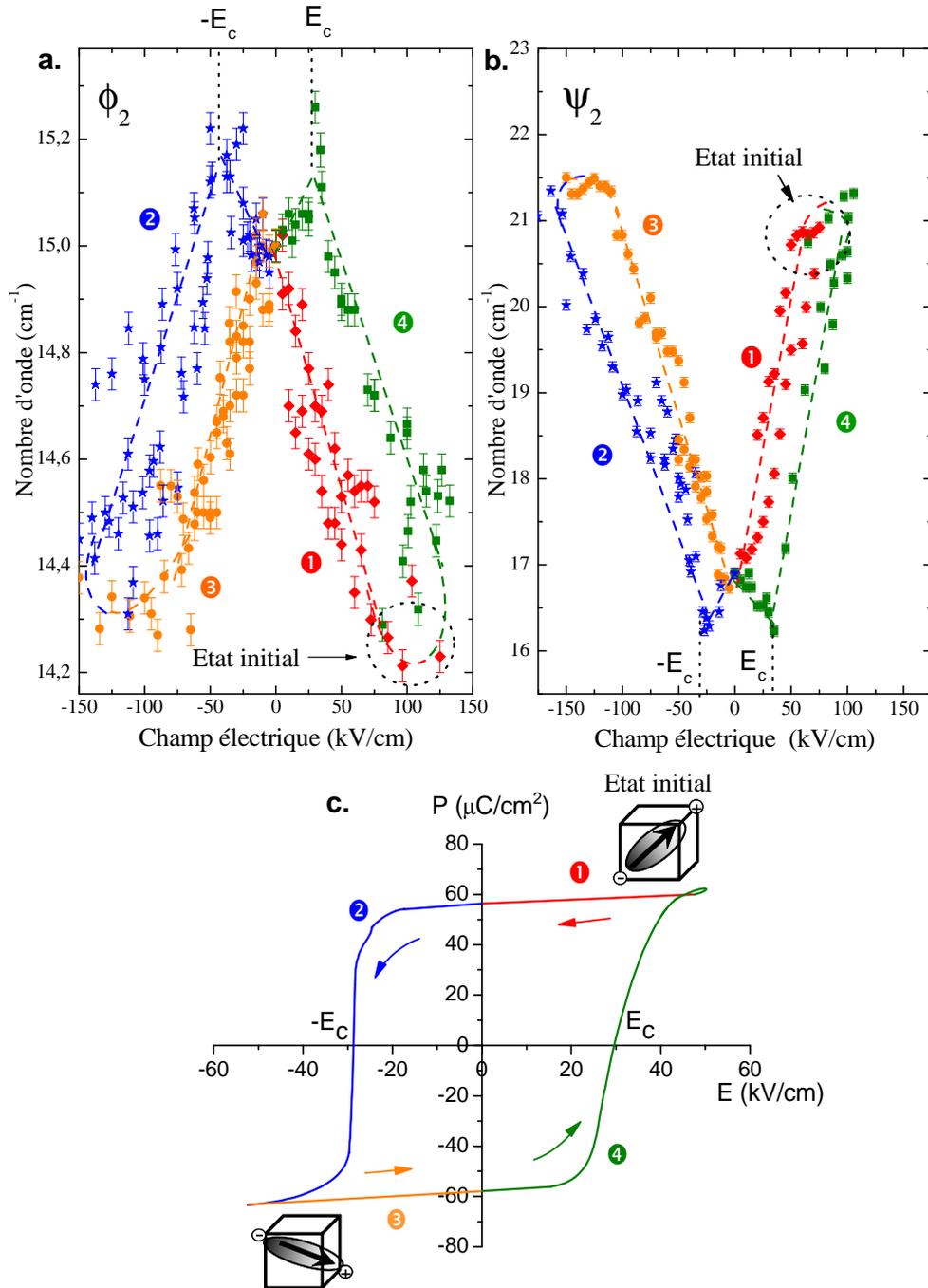


FIGURE 4.11: Dépendance en fonction du champ électrique de la fréquence des modes  $\phi_2$  (a.) et  $\psi_2$  (b.). c. Cycle d'hystérésis de la polarisation  $P(E)$  à température ambiante. Le décalage en fréquence des modes d'onde de spin suit le cycle de polarisation 1 (losange rouge), 2 (étoile bleue), 3 (rond orange) et 4 (carré vert). Les barres d'erreur ont été calculées pour chaque point à partir de la déviation standard de la position de chaque pic. Les lignes en pointillés sont des guides pour les yeux.

- Chemin 3 : La polarisation spontanée est maintenant selon la direction [1-11] ( $\mathbf{P}_2$ ). Le champ électrique négatif est ramené de -150 à 0 kV/cm. La fréquence du mode  $\phi_2$  augmente (rond orange) de 14,4 cm<sup>-1</sup> jusqu'à sa valeur de 15 cm<sup>-1</sup> à champ nul.

- Chemin 4 : La polarisation est dans la direction [1-11]. Lors de l'augmentation du champ électrique en valeur positive ( $\mathbf{E}||[010]$ ) selon le chemin 4, la fréquence du mode  $\phi_2$  (carré vert) continue à augmenter de 15 à 15,15 cm<sup>-1</sup> au champ électrique critique qui fait rebasculer la polarisation dans son état initial ( $\mathbf{P}_1||[111]$ ). Au delà de cette valeur de champ critique  $E_c$ , la fréquence du mode rediminue pour atteindre sa valeur de 14,2 cm<sup>-1</sup> dans l'état initial.

La fréquence du mode  $\psi_2$  est également directement reliée au cycle de polarisation mais présente le comportement inverse du mode  $\phi_2$  (Fig. 4.11 b.). Le mode extra-cyclon  $\psi_2$  a un décalage en fréquence sous champ électrique bien supérieur à celui du mode cyclon  $\phi_2$ . En effet, pour une valeur du champ électrique de 50 kV/cm le décalage en fréquence est de  $\Delta\omega_{\psi_2} = (+2,1 \pm 0,1)$  cm<sup>-1</sup> pour le mode  $\psi_2$  et de  $\Delta\omega_{\phi_2} = (-0,3 \pm 0,05)$  cm<sup>-1</sup> pour le mode  $\phi_2$  soit 6 fois moins. La variation en fréquence du mode  $\psi_2$  pour un champ électrique de 0 à 100 kV/cm est de 5 cm<sup>-1</sup> soit une variation de 30% par rapport à sa fréquence initiale.

Nos mesures peuvent être comparées à divers travaux sur le contrôle électrique de l'onde de spin. Un déplacement en fréquence de l'ordre de  $3.10^{-5}$  cm<sup>-1</sup>, soit un déplacement relatif de 0,01%, a été détecté dans de la ferrite de lithium sous l'application d'un champ électrique similaire au nôtre. (Rado et al., 1978) Plus récemment, un déplacement Doppler de l'ordre de  $10^{-3}$  cm<sup>-1</sup> (soit 0,3%) a été observé en utilisant un courant électrique. Dans cette expérience le système utilisé consiste en deux électrodes distantes de 7,7  $\mu\text{m}$  qui émettent et détectent des ondes de spin de longueur d'onde  $\lambda=0,8$   $\mu\text{m}$ . Un courant micro-onde est injecté dans une première électrode et génère un champ magnétique qui couple les modes d'onde de spin. Ces ondes de spin se propagent alors dans les deux directions planaires induisant un flux magnétique sur la première électrode (émettrice) et sur la seconde. La signature des ondes de spin correspond à une inductance magnétique entre les deux électrodes et une auto-inductance pour la première électrode. (Vlaminck & Bailleul, 2008) La variation en fréquence que nous avons pu générer sur BiFeO<sub>3</sub> à température ambiante est de 2 à 3 ordres de grandeurs supérieurs à ces mesures.

De ces données expérimentales, nous pouvons extraire la vitesse des modes de l'onde de spin à partir des équations de dispersion déterminées par R. de Sousa (de Sousa & Moore, 2008) pour le mode cyclon  $\omega_\phi = \nu_\phi k$  et pour le mode extra-cyclon  $\omega_\psi = \nu_\psi \sqrt{k^2 + Q^2}$ , où  $\nu_\phi$  et  $\nu_\psi$  sont les vitesses de propagation des modes  $\phi_n$  et  $\psi_n$  et  $Q$  le vecteur de propagation de la cycloïde. A champ électrique nul, la vitesse des modes de l'onde de spin est égale à :  $\nu_\phi = \nu_\psi = \nu_0 = 1,4.10^6$  cm.s<sup>-1</sup>. (Cazayous et al., 2008) Avec un champ électrique de 100 kV/cm la vitesse des modes  $\phi$  et  $\psi$  est respectivement modifiée de  $\Delta\nu_\phi = -6.10^4$  cm.s<sup>-1</sup> et de  $\Delta\nu_\psi = +4.10^5$  cm.s<sup>-1</sup>.

La vitesse de précession des spins des électrons est généralement fixée sous champ magnétique par des propriétés intrinsèques du matériau. Notre travail sous champ électrique, montre que dans  $\text{BiFeO}_3$  la vitesse de l'onde de spin peut être continument ajustée par un champ externe et de manière différenciée selon le mode de propagation de l'onde de spin considérés.

Les décalages en fréquence de l'onde de spin que nous observons, peuvent être interprétés théoriquement par une combinaison d'interactions magnétoélectriques. Ici, la composante du champ électrique  $\mathbf{E}$  le long de la polarisation  $\mathbf{P}$  notée  $E_z$  ne peut jouer aucun rôle à cause de la compétition avec le champ électrique interne parallèle à  $z$  induit par  $\mathbf{P}$ . Cette composante renforce uniquement la polarisation. Ainsi, nous considérons uniquement les interactions provenant de  $E_\perp = (E_x, E_y)$ . Premièrement, l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya (DM) qui couple  $\mathbf{E}$  à  $\mathbf{M} \times \mathbf{L}$  (paragraphe 1.2.2.4, Eq. 1.20) est présente dans les composés de symétrie  $R3c$  et donc dans  $\text{BiFeO}_3$ . A haut champ, cette interaction induit une transition magnétique d'un état cycloïdal vers un état homogène (état antiferromagnétique classique avec deux courbes de dispersion). (Sparavigna et al., 1994) A faible champ électrique, l'interaction DM produit des déplacements en fréquence des modes de spin qui sont indépendant de  $\mathbf{E}$ . Cette interaction ne peut donc pas expliquer nos mesures. Deuxièmement, une autre interaction influence la fréquence des ondes de spin sous champ électrique, il s'agit de l'interaction flexoélectrique. Cette interaction, de la forme  $\gamma E_z \sum_{j=i,j} L_j \nabla_j L_z$  ( $\gamma$  constante inhomogène relativiste), couple  $\mathbf{E}$  au gradient de  $\mathbf{L}$  (Sparavigna et al., 1994; Zvezdin & Pyatakov, 2009). L'interaction flexoélectrique dans un ferromagnétique homogène conduit à un état spiral et à un déplacement linéaire de la fréquence de l'onde de spin avec un champ électrique  $E_\perp$ . Dans notre cas,  $\text{BiFeO}_3$  a une structure magnétique cycloïdale qui est induite par le terme couplant  $\mathbf{P}$  au gradient de  $\mathbf{L}$  et ayant la même forme que l'interaction flexoélectrique.

Les calculs montrent que l'interaction flexoélectrique modifie linéairement la fréquence des modes de l'onde de spin en fonction du champ électrique. Or, on constate immédiatement sur la Fig 4.10 c. que le décalage en fréquence des modes n'est pas linéaire avec  $\mathbf{E}$ . Les interactions DM et flexoélectrique ne permettent donc pas de reproduire les résultats expérimentaux que nous avons obtenus.

Pour prendre en compte l'effet du champ électrique, il est nécessaire d'ajouter des termes supplémentaires à l'énergie libre de Landau. (Rovillain et al., 2010b) A l'énergie libre usuelle de  $\text{BiFeO}_3$  Eq. 1.25 ( $F_0$ ), deux termes d'interaction magnétoélectrique  $F_1$  et  $F_2$  induits par le champ électrique appliqué doivent être introduits. En effet, la symétrie  $R3c$  de  $\text{BiFeO}_3$  autorise la présence de ces deux termes d'interaction magnétoélectrique linéaire qui couple le paramètre d'ordre de Néel  $\mathbf{L}$  directement à  $E_\perp$ .

$$F_1 = \frac{1}{2} \kappa_1 E_\perp \cdot \mathbf{L}_\perp L_z \quad (4.2)$$

$$F_2 = \frac{1}{2} \kappa_2 E_\perp \cdot [(L_y^2 - L_x^2) \mathbf{x} + 2L_x L_y \mathbf{y}] \quad (4.3)$$

où  $\kappa_1$  et  $\kappa_2$  sont des constantes de couplage phénoménologique. Physiquement  $F_1$  et  $F_2$  modélisent l'énergie d'anisotropie magnétique supplémentaire induite par  $E_\perp$ . De ce fait, leur origine microscopique est liée au couplage spin-orbite. Les calculs montrent que la première interaction,  $F_1$ , produit un décalage vers les basses fréquences des deux modes  $\phi_n$  et  $\psi_n$  lorsque le champ électrique  $E_\perp$  augmente. De ce fait,  $F_1$  ne peut pas expliquer les résultats expérimentaux à bas champ. En effet, la fréquence des modes  $\psi_n$  augmente lorsque le champ augmente (Fig. 4.11 b.). L'interaction  $F_2$  induit un décalage vers les hautes fréquences des modes  $\psi_n$  et un décalage vers les basses fréquences des modes  $\phi_n$  lorsque  $n \geq 2$  et ceci en bon accord avec nos mesures. C'est donc le terme  $F_2$  qui va nous permettre de rendre compte de nos mesures.

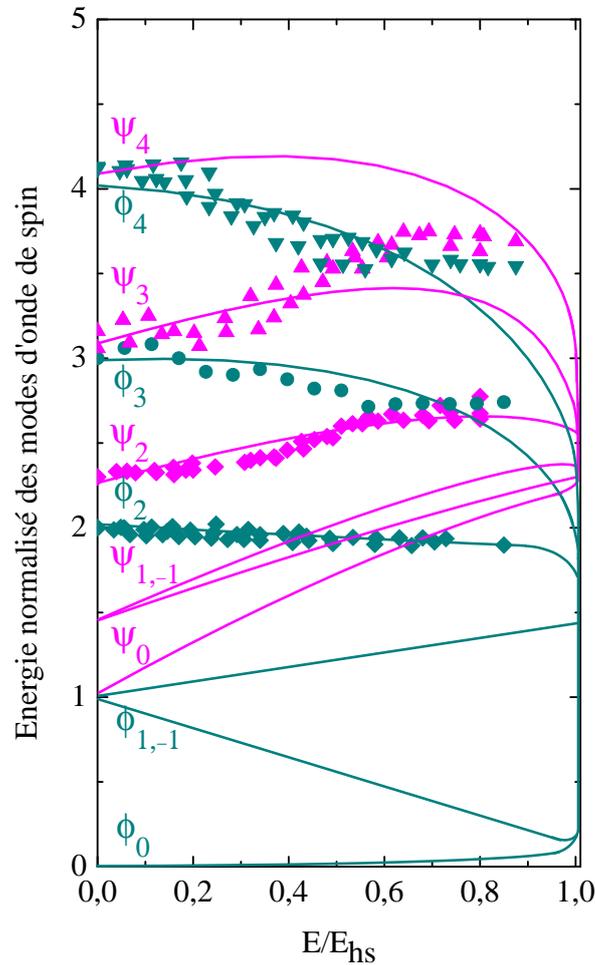


FIGURE 4.12: Dépendance en fonction du champ électrique normalisé par le champ critique homogène de l'énergie normalisée des modes de l'onde de spin. Les points correspondent aux valeurs expérimentales et les courbes aux calculs théoriques de l'énergie des modes d'onde de spin.

L'énergie libre totale du système  $F$  est donnée par l'expression  $F=F_0+F_1+F_2$  avec

$F_0$  l'énergie libre de  $\text{BiFeO}_3$  dans laquelle on néglige la contribution ferroélectrique car celle-ci ne joue aucun rôle dans notre cas. A champ nul, l'état fondamental du système magnétique est décrit par l'Eq. 1.24 établie dans le chapitre 1 au paragraphe 1.2.2.5. L'effet du champ électrique  $E_\perp$  est d'abaisser le niveau fondamental du vecteur de propagation de la cycloïde  $Q$ . Lorsque le champ  $E_\perp$  est égale à un champ critique  $E_{hs} = ((\pi\alpha_p P)^2/4c)(1/\kappa_2)$  alors le vecteur  $Q$  devient nul traduisant une transition vers un état homogène. Cet état homogène correspond à un état antiferromagnétique classique.

A champ nul, les énergies des modes  $\phi_n$  et  $\psi_n$  sont égales à  $E_{\phi_n} = n\nu_0 Q$  et  $E_{\psi_n} = \sqrt{1 + n^2\nu_0^2} Q$  ( $\nu_0$  vitesse cyclon des modes d'onde de spin). Sur la Fig. 4.12 est reportée l'énergie des modes d'onde de spin normalisée par  $\nu_0 Q$  en fonction du champ électrique appliqué normalisé par le champ électrique critique  $E_{hs}$ , champ électrique nécessaire pour détruire la cycloïde et atteindre un état homogène.

C'est l'interaction  $F_2$  qui conduit le système vers un état homogène lorsque le champ  $E_\perp$  devient supérieur au champ critique homogène  $E_{hs} \propto 1/\kappa_2$ . Les courbes calculées montrent que les fréquences des modes cyclon et extra-cyclon convergent vers deux points au champ critique  $E_{hs}$ . La comparaison entre la théorie et l'expérience a permis d'estimer la valeur du champ critique à  $E_{hs} \approx 160$  kV/cm.

Sur la Fig. 4.12, nous pouvons remarquer un bon accord entre les valeurs expérimentales et les courbes théoriques à bas champ. Une claire différence apparaît à plus haut champ vers  $E > 0,6E_{hs}$ . A cette valeur du champ, les modes cyclon et extra-cyclon mesurés convergent pour ne former plus qu'un seul mode, alors que les courbes théoriques ne suivent pas ce comportement. Elles convergent toutes en deux points à plus haut champ. Cette différence de comportement à fort champ électrique est probablement due à d'autres interactions magnétoélectriques qui doivent être prises en compte comme l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya et l'interaction flexoélectrique.

A la fin de chaque cycle de polarisation, la fréquence des modes revient à sa valeur initiale (sans champ électrique). Le champ électrique induit dans les matériaux comme  $\text{BiFeO}_3$  des tensions mécaniques conduisant à leur dégradation (Shieh et al., 2006). De ce fait, il n'est possible de faire que 3 à 4 cycles en champ électrique avant une trop grande dégradation de l'échantillon et la création de domaines ferroélectriques de taille inférieure à la taille de notre sonde optique (50  $\mu\text{m}$ ). De plus, il nous est impossible d'atteindre la valeur du champ critique homogène  $E_{hs} \approx 160$  kV/cm car au delà d'une valeur de champ dite "maximale"  $E = 125$  kV/cm l'échantillon se dégrade très fortement, des dislocations se créent et il se brise. Il nous est donc impossible pour l'instant de détruire la cycloïde avec un champ électrique et d'atteindre l'état homogène.

Cette étude est remarquable par plusieurs points :

- Nous avons démontré le contrôle à température ambiante de la fréquence et de la vitesse pour chaque mode de l'onde de spin, séparément, par l'application d'un champ électrique grâce au cycle de polarisation  $P(E)$ . Il est ainsi possible d'induire un

déplacement en fréquence de  $5 \text{ cm}^{-1}$  soit 30% de la fréquence initiale des modes. Cette valeur est largement supérieure aux mesures précédentes de la littérature.

- Le couplage entre les ondes de spin et l'ordre ferroélectrique de  $\text{BiFeO}_3$  a été clairement mis en évidence. De nouveaux termes d'interaction magnétoélectrique à bas champ ont été également mis en évidence.

Ces résultats représentent une grande avancée pour des applications en magnonique. En effet, nous avons montré que la fréquence des ondes de spin ( $>600 \text{ GHz}$ ) peut être modulée de 30% de façon non volatile à température ambiante dans le multiferroïque  $\text{BiFeO}_3$ . On peut envisager dès lors un dispositif magnonique basé sur notre travail. Il est possible de créer un dispositif constitué par l'alternance spatiale de deux domaines magnétiques de  $\text{BiFeO}_3$  dans une direction de l'espace (Fig. 4.13 a.). Cette périodicité spatiale induit une bande interdite dans la courbe de dispersion des ondes de spin (Fig. 4.13 b). Une onde de spin dont la fréquence se situe sur cette courbe de dispersion sera transmise par le dispositif. L'application d'une différence de potentiel aux bornes du dispositif décale la fréquence du mode dans la bande interdite. L'onde de spin n'est plus transmise. Nous venons ainsi de créer une porte logique.

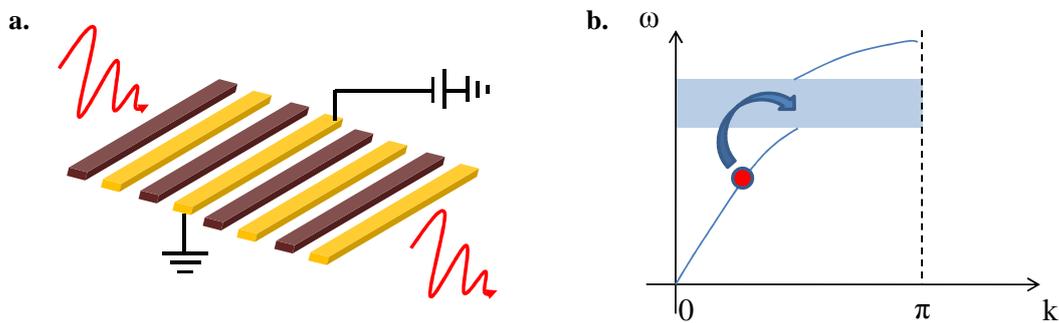


FIGURE 4.13: **a.** Possible dispositif expérimental formé par l'alternance spatiale de deux domaines magnétiques de  $\text{BiFeO}_3$ . **b.** Courbe de dispersion des ondes de spin et bande interdite induite par la périodicité spatiale du dispositif. L'application d'une différence de potentiel décale la fréquence du mode dans la bande interdite.

### 4.3.3 Les phonons sous champ électrique

Intéressons nous maintenant au comportement des phonons sous champ électrique et à la réponse piézoélectrique de  $\text{BiFeO}_3$ .

Parmi les treize modes de phonon actif en Raman, un seul mode est réellement sensible à l'application d'un champ électrique externe. Il s'agit du mode de phonon à  $75 \text{ cm}^{-1}$ , de plus basse énergie, correspondant au mode mou de la transition ferroélectrique. La Figure 4.14 a. montre les spectres Raman du phonon à  $75 \text{ cm}^{-1}$  obtenus à

basse température  $T=10$  K pour différentes valeurs de la tension du champ électrique, de  $-500$  à  $+500$  V. Nous observons un ramollissement de la fréquence de ce mode.

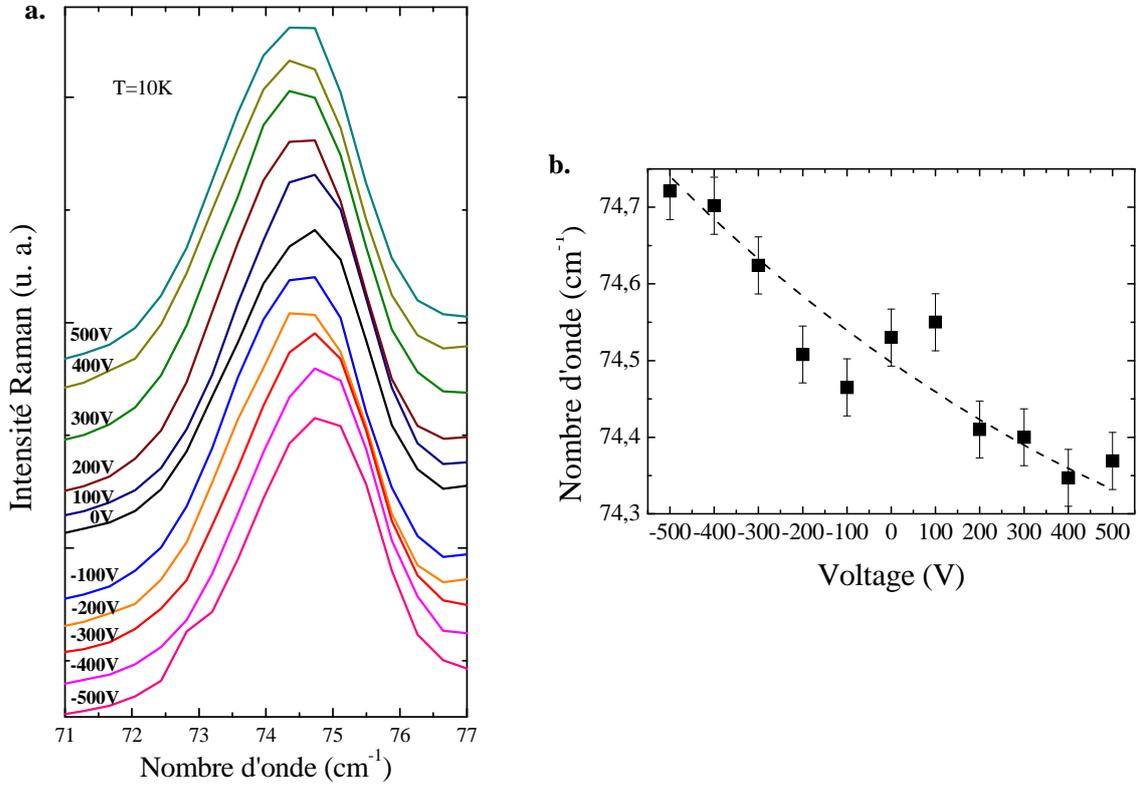


FIGURE 4.14: **a.** Spectres Raman du phonon de plus basses fréquences pour différentes valeurs de la tension du champ électrique appliqué. **b.** Fréquence de ce mode de phonon en fonction de la tension appliquée. La ligne en pointillé est un guide pour les yeux

La fréquence du mode  $E$  à  $75$  cm<sup>-1</sup> en fonction de la tension appliquée est reportée sur la Fig. 4.14 b. . On observe une marche symétrique entre  $-100$  et  $+100$  V probablement associée au basculement de la polarisation spontanée. Ce décalage en fréquence entre  $-500$  et  $+500$  V est de  $0,4$  cm<sup>-1</sup>. Cette variation de la fréquence du mode de phonon est due à la contrainte élastique induite par l'effet piézoélectrique généré par le champ électrique. Le déplacement Raman du mode de phonon  $E$  est une fonction de la contrainte et du potentiel de déformation du phonon :

$$\Delta\omega_E = \alpha(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + \beta\epsilon_{zz} + \gamma(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) \quad (4.4)$$

avec  $\epsilon_{xx}$ ,  $\epsilon_{yy}$  et  $\epsilon_{zz}$  les contraintes normales au plan le long de l'axe  $z$ .  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont les potentiels de déformation du phonon (Briggs & Ramdas, 1977; Felten et al., 2004). Cette équation n'est valable que pour des systèmes à structure trigonale ayant un réseau rhomboédrique. Il est donc possible de l'utiliser car BiFeO<sub>3</sub> a un réseau rhomboédrique (section 1.2.2.1). Pour simplifier l'Eq. 4.4 nous considérons que le champ appliqué le

long de l'axe  $z$  ne génère aucune contrainte dans le plan  $(xy)$ . L'Eq. 4.4 devient :

$$\Delta\omega_E = \beta\epsilon_{zz} \quad (4.5)$$

Le décalage en fréquence du phonon  $E$  de plus basse énergie est une fonction de la contrainte suivant  $z$  et du potentiel de déformation  $\beta$ . La contrainte dans la direction de l'axe  $c$ ,  $\epsilon_{zz}$  est une fonction du coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  et du champ électrique  $E(z)$  :

$$\epsilon_{zz} = d_{33}E(z) \quad (4.6)$$

En utilisant les Eq. 4.5 et 4.6, le potentiel de déformation du phonon  $\beta$  peut s'écrire :

$$\beta = \frac{\Delta\omega_E}{d_{33}E(z)} \quad (4.7)$$

Pour calculer  $\beta$  nous avons utilisé la valeur du coefficient piézoélectrique linéaire  $d_{33} = -16$  pm/V déterminée par Lebeugle et al. (2007) sur les mêmes monocristaux de BiFeO<sub>3</sub>. Le champ électrique appliqué est de 500 kV/cm. Le potentiel de déformation  $\beta$  du phonon  $E$  à 75 cm<sup>-1</sup> à 10 K a donc pour valeur  $\beta = -250 \pm 50$  cm<sup>-1</sup>/unité de contrainte. Cette valeur est proche de celle déterminée par M. Cazayous *et al.* ( $\beta = -200$  cm<sup>-1</sup>/unité de contrainte) pour ce même phonon mais à température ambiante (paragraphe 1.2.2.5). (Cazayous et al., 2007) De plus cette valeur du potentiel de déformation est du même ordre de grandeur que celle des composés piézoélectriques typiques tels que  $\alpha$ -quartz (-150 cm<sup>-1</sup>/unité de contrainte), CaFe<sub>2</sub> (-271 cm<sup>-1</sup>/unité de contrainte) et BaFe<sub>2</sub> (-281 cm<sup>-1</sup>/unité de contrainte). (Briggs & Ramdas, 1977)

Dans nos mesures et celles de M. Cazayous *et al.*, la distorsion de la liaison Bi-O n'est pas constante dans le volume sondé de part l'inhomogénéité du champ électrique appliqué sur l'échantillon. La valeur de  $\beta$  est donc sûrement sous estimée.

Les mesures de M. Cazayous et les miennes correspondent aux premières réalisées sous champ électrique sur BiFeO<sub>3</sub> dans l'équipe. Elles ont été réalisées avec un grand pas en tension ( $\Delta U = 100$  V) et sans la couche d'oxyde d'indium permettant d'appliquer un champ homogène sur toute la surface. Pour faire ces mesures, le spot laser a donc été placé très proche du contact électrique.

D'autres mesures sous champ électrique sur les phonons de BiFeO<sub>3</sub> ont été réalisées pour obtenir la précision des mesures réalisées sur les ondes de spin à température ambiante. Nous avons observé comme précédemment qu'un seul phonon a sa fréquence qui est modifiée sous l'application d'un champ électrique, il s'agit du mode  $E$  à 75 cm<sup>-1</sup>. De plus, la fréquence de ce mode suit le cycle de polarisation.

La Figure 4.15 a. représente la dépendance en fonction du champ électrique appliqué de la fréquence du phonon  $E$  à 75 cm<sup>-1</sup>. A champ nul, le mode de phonon est à 75 cm<sup>-1</sup> et la polarisation est dans la direction [111].

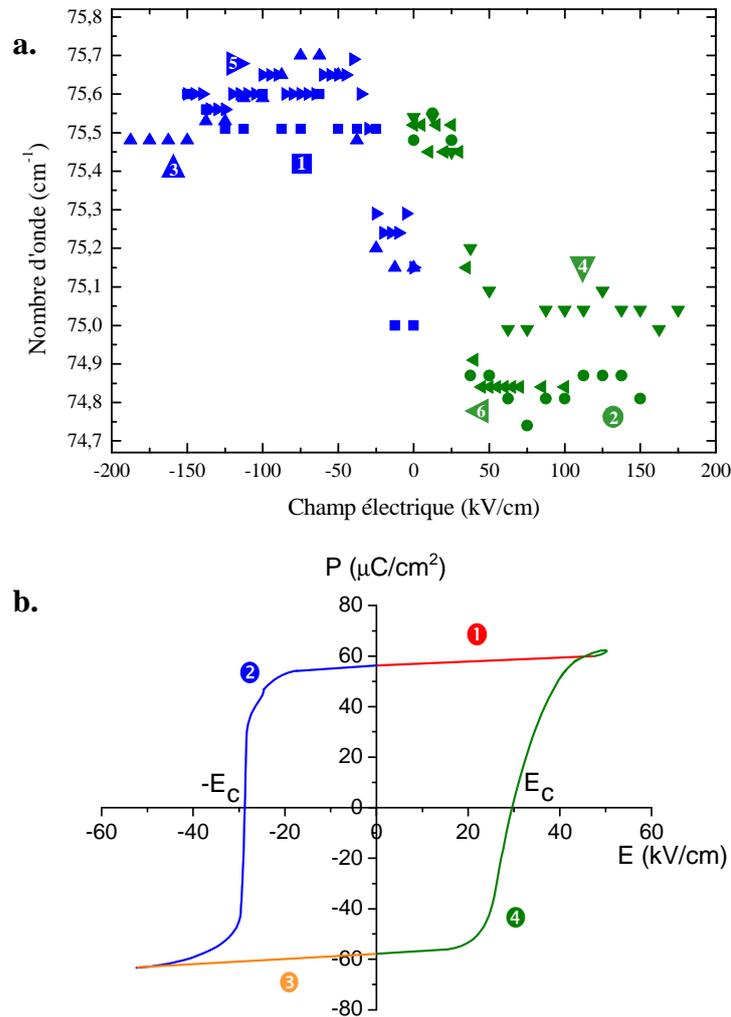


FIGURE 4.15: **a.** Fréquence du mode  $E$  à  $75 \text{ cm}^{-1}$  en fonction du champ électrique appliqué à température ambiante. **b.** Cycle de polarisation  $P(E)$ .

- Tout d'abord, la tension est appliquée négativement suivant le chemin 2 du cycle de polarisation (Fig 4.15 b.). La fréquence du mode augmente pour  $-E_c \approx -50 \text{ cm}^{-1}$  puis devient constante à une valeur de  $75,5 \text{ cm}^{-1}$  (carré (1)). Cette augmentation de la fréquence correspond au basculement de la polarisation dans la direction [1-11] au champ critique  $-E_c$ . Une fois que la polarisation a basculé, la fréquence du phonon ne varie plus.

- La valeur du champ électrique est remise à zéro, la polarisation reste dans la direction [1-11], la fréquence du phonon ne revient pas à sa valeur initiale, celle ci reste à la valeur atteinte lors du basculement de la polarisation ( $76,8 \text{ cm}^{-1}$ ).

- Un champ positif est appliqué en suivant le chemin 4 du cycle de polarisation (Fig 4.15 b.), la fréquence du mode diminue de  $75,5$  à  $74,8 \text{ cm}^{-1}$  (rond (2)) à  $E_c \approx 50 \text{ cm}^{-1}$ . Cette diminution de la fréquence correspond au basculement de la polarisation dans son état initial (direction [111]).

De même, lorsque l'on applique de nouveau un champ négatif (triangle haut (3), triangle droit (5)) puis positif (triangle bas (4), triangle gauche (6)).

On peut remarquer que la fréquence du phonon après basculement de la polarisation n'est pas toujours la même, car au bout de plusieurs cycles on observe une fatigue de l'échantillon et la polarisation ne bascule plus totalement. Au bout d'un certain nombre de cycles celle-ci se bloque dans un état.

Nos mesures montrent que la fréquence du phonon  $E$  à  $75 \text{ cm}^{-1}$  dépend de la direction de la polarisation  $\mathbf{P}$ . Le fait que le seul mode relatif à la liaison Bi-O soit sensible au champ électrique montre que les atomes de bismuth et d'oxygène jouent un rôle à l'échelle microscopique dans le couplage entre le champ électrique et les modes de l'onde de spin.

## 4.4 Effet d'un champ magnétique sur les phonons et les ondes de spin

### 4.4.1 Application d'un champ magnétique sur les magnons

L'onde de spin dans BiFeO<sub>3</sub> est, comme toutes excitations magnétiques, sensible à un champ magnétique externe. Le magnétisme dans ce composé est porté par les ions Fe<sup>3+</sup> de spin  $S=5/2$ . Le rapport gyromagnétique de BiFeO<sub>3</sub> est donc celui du fer :  $g_s \approx 2$ . Ainsi, nous pouvons vérifier le caractère magnétique des pics que nous avons observé à basses fréquences, en déterminant expérimentalement ce rapport gyromagnétique à partir de mesures faites sous champ magnétique sur les modes de magnon et à l'aide des équations établies par Benfatto *et al.* (Benfatto & Neto, 2006; Benfatto et al., 2006)

Le champ magnétique  $\mathbf{B}$  est appliqué perpendiculairement à la surface de l'échantillon dans la direction [010] de la structure pseudo-cubique de BiFeO<sub>3</sub> (Fig. 4.16). Le plan de la cycloïde forme un angle de  $54^\circ$  avec la surface de l'échantillon. Les modes d'onde de spin  $\phi_n$  sont contenus dans le plan de la cycloïde et forment donc un angle de  $36^\circ$  avec  $\mathbf{B}$ . Les modes  $\psi_n$  se propagent perpendiculairement au plan de la cycloïde et forment un angle de  $54^\circ$  avec  $\mathbf{B}$ . Les projections du champ magnétique dans les directions de propagation des modes  $\phi$  et  $\psi$  sont :

$$B_\phi = B \cos(36^\circ) \quad \text{et} \quad B_\psi = B \cos(54^\circ) \quad (4.8)$$

La Figure 4.17 a. montre les spectres Raman non polarisés des modes de magnons  $\phi_2$ ,  $\psi_3$  et  $\phi_4$  obtenus pour différentes valeurs du champ magnétique de 0 à 10 T. Nous observons un décalage vers les basses fréquences des modes  $\phi$  et vers les hautes fréquences des modes  $\psi$  lorsque le champ magnétique augmente. Sur la Fig. 4.17 est reportée la dépendance de la fréquence des modes  $\phi_2$  et  $\psi_3$  en fonction du champ ma-

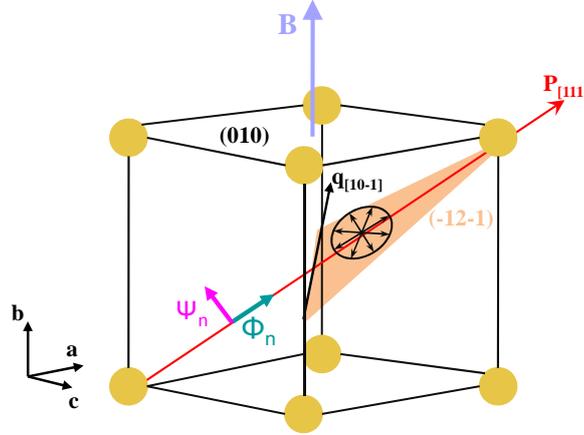


FIGURE 4.16: Structure pseudo-cubique de  $\text{BiFeO}_3$  dans laquelle est représentée l'orientation des modes de magnon dans  $(\phi_n)$  et hors du plan  $(\psi_n)$  de la cycloïde et la direction du champ magnétique appliqué  $\mathbf{H}/[010]$ .

gnétique appliqué. Ce comportement de la fréquence en fonction du champ magnétique peut être extrapolé par une équation établie par L. Benfatto *et al.*. (Benfatto & Neto, 2006; Benfatto et al., 2006)

L. Benfatto *et al.* ont étudié le comportement des spectres magnétiques dans des composés antiferromagnétiques anisotropes en présence de l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya (DM). Ils ont étudié l'ouverture d'un gap en  $\mathbf{k}=0$  sur les courbes de dispersion des modes de magnon, qui apparaît en présence d'une interaction spin-spin anisotrope (DM), dans les composés  $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$  et  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ . La dépendance de ce gap sous champ magnétique est décrite par l'équation :

$$\omega(B) = \sqrt{m^2 + (g_s \mu_B B)^2} \quad (4.9)$$

avec  $m$  le gap des modes de magnon, à champ nul  $\omega(0) = m$ ,  $g_s$  le rapport gyromagnétique et  $\mu_B = 0,4668 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$  le magnéton de Bohr.

Ici, nous n'observons pas le gap des magnons mais la dépendance en fonction du champ magnétique de leur fréquence. Nous pouvons adapter l'Eq. 4.9 à notre situation. En effet, dans l'équation de L. Benfatto à champ nul  $\omega(0) = m$ , considérons ici que  $m$  n'est plus la valeur du gap mais la valeur de la fréquence du mode de magnon sans champ magnétique ( $\omega_0$ ) alors l'Eq. 4.9 devient :

$$\omega(B) = \sqrt{\omega_0^2 + (g_s \mu_B B)^2} \quad (4.10)$$

Le champ magnétique n'étant pas parallèle aux modes de magnon, nous avons utilisé les expressions de  $B_\phi$  et  $B_\psi$  (Eq. 4.8) pour la valeur de  $B$ . On obtient les équations

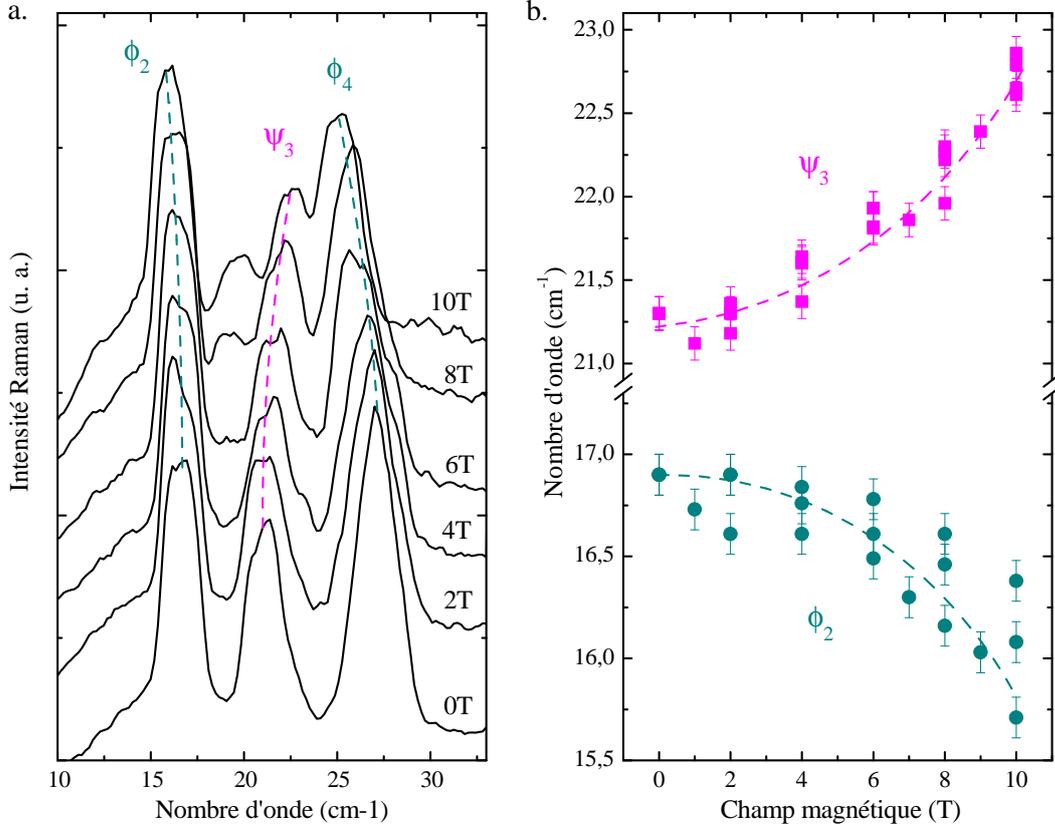


FIGURE 4.17: **a.** Spectres Raman non polarisés des modes de magnons  $\phi_2$ ,  $\psi_3$  et  $\phi_4$  en fonction du champ magnétique. Les lignes en pointillé sont des guides pour les yeux. **b.** Fréquences des modes  $\phi_2$  et  $\psi_3$  en fonction du champ magnétique appliqué. Les lignes en pointillé correspondent à l'ajustement des données par les équations de L. Benfatto *et al.*, Eq. 4.9.

suivantes :

$$\begin{aligned}\omega_\phi(B) &= \sqrt{\omega_{0_\phi}^2 + (g_s\mu_B B \cos(36^\circ))^2} \\ \omega_\psi(B) &= \sqrt{\omega_{0_\psi}^2 + (g_s\mu_B B \cos(54^\circ))^2}\end{aligned}\quad (4.11)$$

Avec ces équations nous avons ajusté la dépendance en champ magnétique de la fréquence des modes  $\phi_2$  et  $\psi_3$ . Ces équations ajustent correctement les données expérimentales pour une valeur du rapport gyromagnétique  $g_s = 2.07$  pour  $\phi_2$  et  $g_s = 2.05$  pour  $\psi_3$ . Ces valeurs expérimentales du rapport gyromagnétique sont en accord avec la valeur attendue pour un composé antiferromagnétique de spin  $S=5/2$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Pour ce type de composé  $g_s \approx 2$ .

### 4.4.2 Le champ magnétique a-t-il un effet sur les phonons ?

Nous avons vu qu'il existe un couplage entre les ordres magnétique et ferroélectrique dans  $\text{BiFeO}_3$ . Plus particulièrement, un couplage entre l'onde de spin et le mode de phonon  $E$  polaire de plus basse fréquence mis en jeu lors de la transition ferroélectrique. De part ce couplage ce mode doit être sensible à l'application d'un champ magnétique. En effet, parmi tous les modes de phonon seul ce phonon  $E$  polaire est sensible au champ magnétique.

La Figure 4.18 a. montre les spectres Raman du phonon  $E$  à  $75 \text{ cm}^{-1}$  obtenus pour différentes valeurs du champ magnétique appliqué de 0 à 10 T. On remarque que le mode se décale vers les hautes fréquences lorsque le champ magnétique augmente. Nous avons reporté sur la Fig. 4.18 b. la fréquence de ce mode de phonon en fonction du champ magnétique. La fréquence varie de  $\Delta\omega_p = 0,6 \text{ cm}^{-1}$ , il s'agit d'une faible variation mais supérieure à l'incertitude de la mesure qui est de  $\pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ . De plus, lorsque l'on compare la fréquence de ce phonon en fonction du champ magnétique à celle d'un phonon de plus haute fréquence à  $277 \text{ cm}^{-1}$  (4.18 b.), on remarque que pour ce dernier phonon la fréquence reste constante lorsque le champ magnétique augmente (même en valeurs normalisées).

La ligne en pointillé sur la Fig. 4.18 b. représente un ajustement des données expérimentales par une équation établie par P. A. Fleury *et al.* (Fleury & Worlock, 1968). P. A. Fleury et J. M. Worlock se basent sur un modèle phénoménologique d'expansion de Devonshire ((Devonshire, 1949)) de la densité d'énergie libre de Gibbs pour extrapoler la fréquence des modes mous parallèle ( $A_1$ ) et perpendiculaire ( $E$ ) à la direction de la polarisation. Via les équations suivantes :

$$\omega_{A_1}^2 = \omega_{A_1}^2(0) + \Lambda(3\xi P^2 + 5\zeta P^4) \quad (4.12)$$

$$\omega_E^2 = \omega_E^2(0) + \Lambda(\xi' P^2) \quad (4.13)$$

où  $\Lambda$ ,  $\xi$  et  $\xi'$  sont des constantes.

Déterminons maintenant l'expression de la polarisation  $P$  pour les différents modes de phonon ( $A_1$  et  $E$ ).

C. Tabares-Munoz *et al.* ont déterminé les valeurs des coefficients non-linéaire de l'effet magnétoélectrique quadratique  $\beta_{ijk}$  dans  $\text{BiFeO}_3$  (Tabares-Munoz et al., 1985). Pour cela, ils ont établi l'expression des différentes composantes  $P_1, P_2$  et  $P_3$  de la polarisation en fonction du champ magnétique suivant les axes  $[1]//[1-12]_r$ ,  $[2]//[1-10]_r$  et  $[3]//[111]_r$  en représentation rhomboédrique (Fig. 4.19) :

$$P_1 = \beta_{111}(B_1^2 - B_2^2) + \beta_{113}B_1B_3 \quad (4.14)$$

$$P_2 = \beta_{113}B_2B_3 - 2\beta_{111}B_1B_2 \quad (4.15)$$

$$P_3 = \beta_{311}(B_1^2 + B_2^2) + \beta_{333}B_3^2 \quad (4.16)$$

La Figure 4.19 représente la structure de  $\text{BiFeO}_3$  avec les axes rhomboédriques  $[1]$ ,

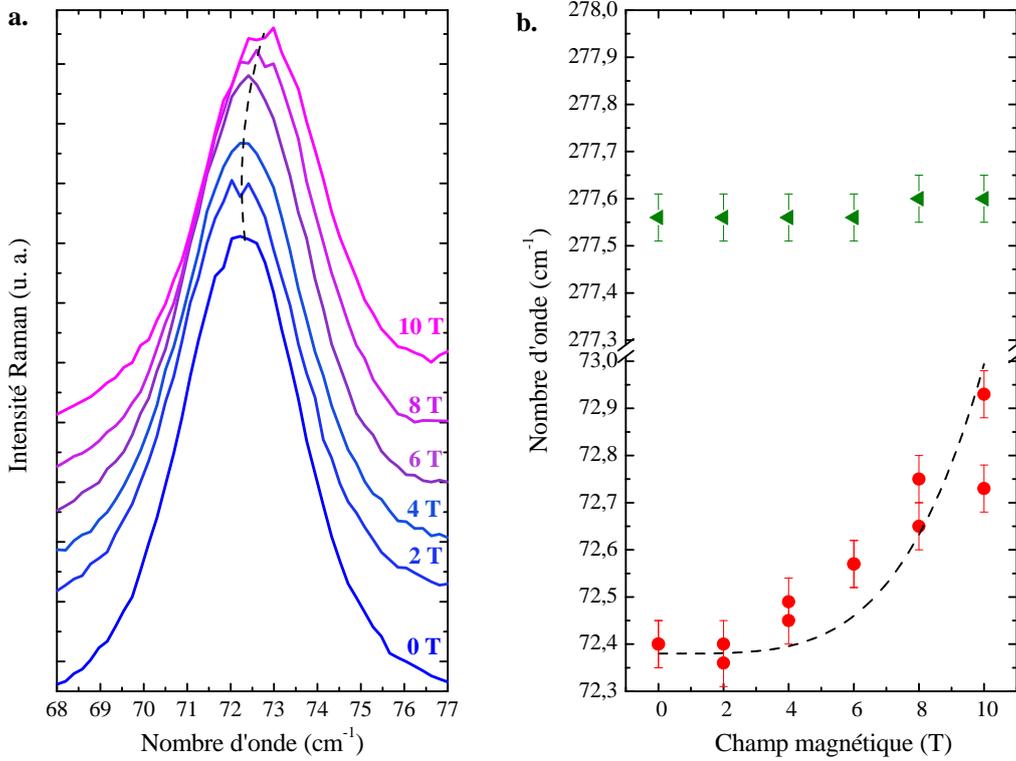


FIGURE 4.18: **a.** Spectres Raman du mode de phonon  $E$  à  $75 \text{ cm}^{-1}$  en fonction du champ magnétique. La ligne en pointillé est un guide pour les yeux. **b.** Fréquences du mode à  $75 \text{ cm}^{-1}$  en fonction du champ magnétique appliqué et du mode à  $277 \text{ cm}^{-1}$  pour comparaison. La ligne en pointillé correspond à l'ajustement des données par l'équations de Fleury et Worlock Eq. 4.13.

[2] et [3], la polarisation spontanée  $P$  parallèle à l'axe [3] formant un angle de  $54^\circ$  avec le plan du cristal. Il faut maintenant déterminer les composantes du champ magnétique  $\mathbf{B}$  dans cette représentation. Le champ est appliqué selon la direction  $\mathbf{B} // [110]$  ainsi dans cette représentation  $\mathbf{B}$  se décompose selon :

$$\mathbf{B} = -B \cos(36)[1] + B \cos(36)[3] \quad (4.17)$$

Avec cette expression de  $\mathbf{B}$ , les expressions de la polarisation (Eq. 4.14, 4.15 et 4.16) deviennent :

$$P_1 = 0,65B^2(\beta_{111} - \beta_{113}) \quad (4.18)$$

$$P_2 = 0 \quad (4.19)$$

$$P_3 = 0,65B^2(\beta_{311} + \beta_{333}) \quad (4.20)$$

avec  $\beta_{111} = 5.10^{-19} \text{ [s.A}^{-1}\text{]}$ ,  $\beta_{311} = 0,3.10^{-19} \text{ [s.A}^{-1}\text{]}$ ,  $\beta_{333} = 2,1.10^{-19} \text{ [s.A}^{-1}\text{]}$  et  $\beta_{113} = 8,1.10^{-19} \text{ [s.A}^{-1}\text{]}$ .

En injectant les expressions de  $P$  dans les équations 4.12 et 4.13 on obtient la

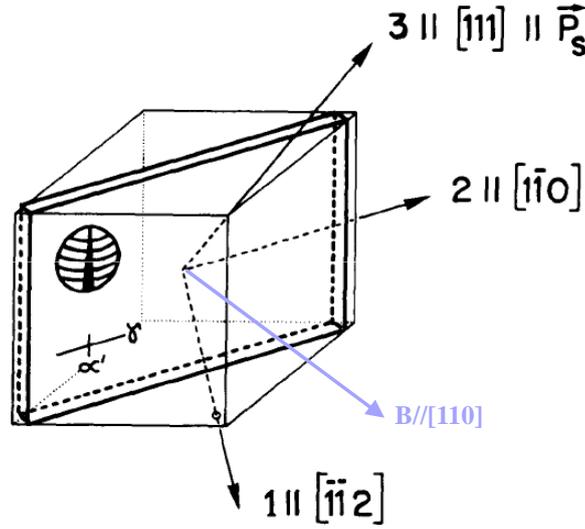


FIGURE 4.19: Représentation de la structure de  $\text{BiFeO}_3$  avec le système de coordonnées rhomboédrique [1], [2] et [3].

dépendance en champ magnétique des modes de phonon  $E$  et  $A_1$  de plus basse fréquence identifiés comme les modes mous de la transition ferroélectrique.

$$\omega_{A_1}^2 = \omega_{A_1}^2(0) + \Lambda\xi(7, 25 \cdot 10^{-38} B^4) \quad (4.21)$$

$$\omega_E^2 = \omega_E^2(0) + \Lambda\xi'(72, 1 \cdot 10^{-38} B^4) \quad (4.22)$$

Dans le composé  $\text{SrTiO}_3$ , P. A. Fleury *et al.* ont montré que  $\xi \approx 2\xi'$  (Fleury & Worlock, 1968).  $\text{SrTiO}_3$  a une structure équivalente à celle de  $\text{BiFeO}_3$  et présente le même type de mode mou à la transition de phase structurale (cubique/rhombédrique). On peut ainsi considérer pour  $\text{BiFeO}_3$  que  $\xi \approx 2\xi'$ . De ce fait, sous champ magnétique la variation de la fréquence de  $E$ ,  $\delta\omega_E$  est environ 5 fois supérieure à la variation de fréquence  $\delta\omega_{A_1}$  du mode  $A_1$ . Expérimentalement, lorsque le champ varie de 0 à 10 T, on trouve que  $\delta\omega_E = 0,6 \text{ cm}^{-1}$  et  $\delta\omega_{A_1} \approx 0,1 \text{ cm}^{-1}$ . La variation en fréquence du mode  $A_1$  est difficile à observer car celle-ci est de l'ordre de l'incertitude de mesure mais cette valeur correspond à ce qu'on attend pour ce mode.

En résumé, la variation en fréquence des modes d'onde de spin sous champ magnétique nous permet d'obtenir le rapport gyromagnétique de l'atome magnétique de  $\text{BiFeO}_3$  et confirme la nature magnétique des modes observés. De plus, l'application du champ magnétique sur  $\text{BiFeO}_3$  ne modifie la fréquence que d'un mode, le mode  $E$  de plus basse énergie. Il s'agit du mode de phonon polaire responsable du caractère polaire des modes d'oscillation d'onde de spin.

## 4.5 Conclusion

BiFeO<sub>3</sub> présente une transition displasive gouvernée par un ou plusieurs phonons présentant un caractère de mode mou. Les mesures en température nous ont permis d'identifier les deux modes mous de la transition ferroélectrique, il s'agit des modes  $E$  (75 cm<sup>-1</sup>) et  $A_1$  (145 cm<sup>-1</sup>) de plus basse énergie. Le phonon  $E$  est le phonon polaire de la transition ferroélectrique. Une dépendance en température de la fréquence et de l'intensité des modes d'onde de spin et de ce phonon a montré des anomalies à 130 et 210 K. Sur la base des calculs de R. de Sousa, les modes de l'onde de spin seraient des électromagnons. Le caractère polaire leur serait alors donné par le phonon  $E$  à 75 cm<sup>-1</sup>, seul mode sensible à l'application d'un champ électrique et magnétique.

L'application d'un champ électrique externe sur BiFeO<sub>3</sub> modifie la fréquence des modes d'oscillation des ondes de spin. De plus, nous avons montré le contrôle de ces modes via le cycle de polarisation  $P(E)$ . La fréquence et la vitesse des modes peuvent être également modulées électriquement et de façon différente selon le type de mode  $\phi_n$  ou  $\psi_n$ . La fréquence de l'onde de spin peut être modulée de plus de 30% à température ambiante. Les calculs théoriques à l'appui de ce travail indiquent que cet effet provient d'un couplage magnétoélectrique linéaire relatif au couplage spin-orbite. Ces mesures sont extrêmement prometteuses pour l'utilisation des ondes de spin en spintronique et le développement de la magnonique.

# Chapitre 5

## Les électromagnons dans $\text{TbMnO}_3$

$\text{TbMnO}_3$  est le multiferroïque de type II le plus étudié, car il présente un fort couplage magnétoélectrique. Ce couplage est induit par l'origine magnétique de la ferroélectricité (phase cycloïdale,  $T_C=28$  K). Une telle intrication entre les deux ordres donne naissance dans ce composé à un nouveau type d'excitation : l'électromagnon. Dans  $\text{TbMnO}_3$ , les électromagnons suscitent un grand intérêt car c'est dans ce composé que cette nouvelle pseudo-particule a été mise en évidence pour la première fois. De nombreuses mesures infrarouges, térahertz et de diffusion de neutrons ont été réalisées aussi bien en fonction de la température, que sous champ magnétique. Mais avant notre travail, les électromagnons dans  $\text{TbMnO}_3$  n'avaient jamais été observés par spectroscopie Raman. Seule une étude des phonons par diffusion Raman avait été réalisée sur les modes de symétrie  $A_g$  et  $B_{1g}$ .

Nous avons tout d'abord identifié tous les modes de phonon. Par la suite, nous avons mesuré pour la première fois les électromagnons par spectroscopie Raman (Rovillain et al., 2010a). Puis, nous avons révélé les composantes élémentaires constituant ces excitations hybrides.

### 5.1 Les phonons dans $\text{TbMnO}_3$

#### 5.1.1 Identification des modes de phonon

$\text{TbMnO}_3$  a une structure orthorhombique de symétrie  $Pbmn$ . Dans cette symétrie la théorie des groupes prédit 60 modes de phonon, soit :

$$\Gamma = 7A_g \oplus 7B_{1g} \oplus 5B_{2g} \oplus 5B_{3g} \oplus 8A_u \oplus 8B_{1u} \oplus 10B_{2u} \oplus 10B_{3u}.$$

En diffusion Raman, 24 modes de phonon sont actifs :  $\Gamma_{Raman} = 7A_g \oplus 7B_{1g} \oplus 5B_{2g} \oplus 5B_{3g}$ .

La Figure 5.1 représente les spectres Raman des phonons dans  $\text{TbMnO}_3$  que nous avons obtenus dans les configurations de polarisation parallèle et croisée de la lumière suivant les trois directions cristallographiques des échantillons ayant pour face  $ac$ ,  $ab$  et  $bc$ . Les modes  $A_g$  sont obtenus avec la polarisation de la lumière diffusée parallèle à celle incidente ( $XX$ ,  $YY$  ou  $ZZ$ ). Les modes  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  et  $B_{3g}$  sont obtenus avec une polarisation

du champ électrique de la lumière diffusée perpendiculaire à celle incidente ( $XY$ ,  $XZ$  et  $YZ$ , respectivement). La fréquence de chaque mode de phonon est reportée dans le Tab. 5.1.

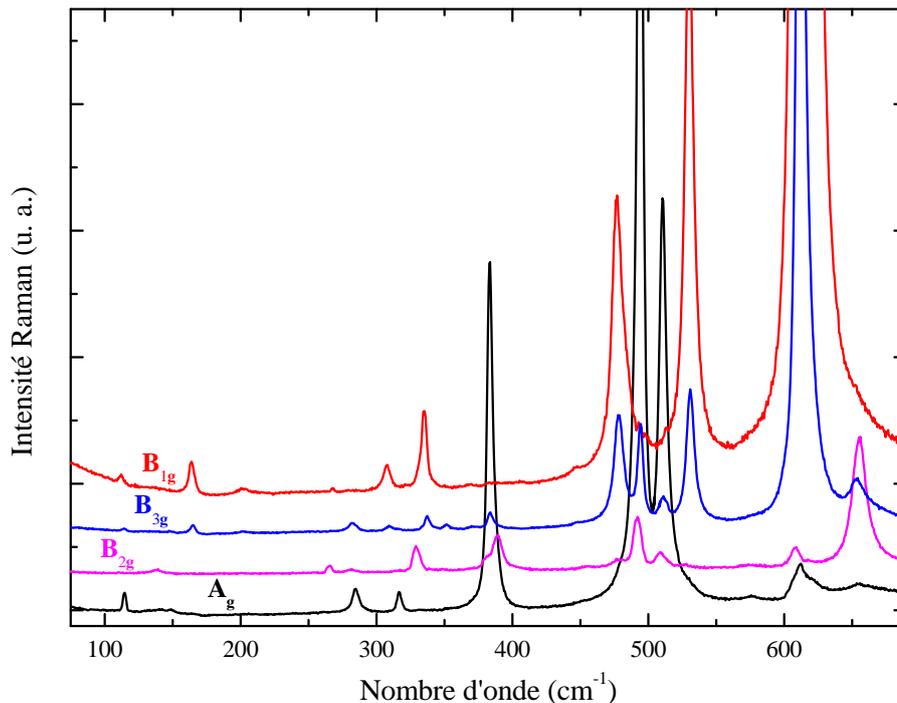


FIGURE 5.1: Spectres Raman des phonons dans  $TbMnO_3$  à 10 K. Les modes  $A_g$  sont obtenus en polarisation de la lumière incidente et diffusée parallèle ( $E_i^\omega // E_d^\omega$ ). Les modes  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  et  $B_{3g}$  sont obtenus en polarisation croisée  $E_i^\omega \perp E_d^\omega$  ( $XY$ ,  $XZ$  et  $YZ$  respectivement).

TABLE 5.1: Fréquences expérimentales des modes de phonon de symétrie  $A_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  et  $B_{3g}$  par spectroscopie Raman de  $TbMnO_3$  à 10 K.

$A_g$ ( $XX$ )		$B_{1g}$ ( $XY$ )		$B_{2g}$ ( $XZ$ )		$B_{3g}$ ( $ZY$ )	
Modes	Fréquences	Modes	Fréquences	Modes	Fréquences	Modes	Fréquences
R(x)	113	R(z)	165	R(y)	140	R(y)	165
R(z)	146	R(x)	309	$B_{2g}(4)$	280	$B_{3g}(4)$	309
$A_g(2)$	283	$B_{1g}(7)$	335	$B_{2g}(3)$	331	$B_{3g}(3)$	337
$A_g(7)$	315	$B_{1g}(4)$	369	$B_{2g}(2)$	389	$B_{3g}(2)$	351
$A_g(4)$	381	$B_{1g}(3)$	477	$B_{2g}(1)$	608	$B_{3g}(1)$	384
$A_g(1)$	492	$B_{1g}(2)$	530				
$A_g(3)$	509	$B_{1g}(1)$	613				

Sur les spectres obtenus en polarisation croisée, nous pouvons observer des modes de phonon de symétrie  $A_g$  dû fait que la polarisation de la lumière incidente et diffusée

n'est pas parfaitement parallèle aux axes du cristal. De même, dans les spectres  $XZ$  et  $YZ$  le phonon à  $612\text{ cm}^{-1}$  n'appartient pas aux symétries  $B_{2g}$  et  $B_{3g}$  mais est une fuite du phonon très intense à  $612\text{ cm}^{-1}$  présent en  $B_{1g}$ .

Les tableaux 5.2 et 5.3 reportent la fréquence des modes de phonon  $A_g$  et  $B_{1g}$  mesurés par différentes équipes par spectroscopie Raman. (Laverdiere et al., 2006a; Iliev et al., 2006; Kumar et al., 2010) On peut alors comparer les fréquences des modes  $A_g$  et  $B_{1g}$  que j'ai obtenues avec ces valeurs expérimentales et les calculs théoriques réalisés par H. C. Gupta *et al.* (Gupta & Tripathi, 2008) et R. Choithrani *et al.* (Choithrani et al., 2011) La fréquence expérimentale des modes de phonon que nous avons mesuré est proche des valeurs théoriques calculées par H. C. Gupta *et al.* et R. Choithrani *et al.*.

TABLE 5.2: Fréquences théoriques et expérimentales des modes de phonon  $A_g$  par spectroscopie Raman dans  $TbMnO_3$ .

Modes	Calculs		Mesures Raman		
	Gupta	Choithrani	Laverdière (5 K)	Kumar (5 K)	Iliev (300 K)
	79	108	-	-	-
	211	146	-	-	-
$A_g(2)$	269	236	284	-	280
$A_g(7)$	378	273	316	-	314
$A_g(4)$	402	338	384	385	378
$A_g(1)$	489	446	494	491	489
$A_g(3)$	509	510	511	514	509

TABLE 5.3: Fréquences théoriques et expérimentales des modes de phonon  $B_{1g}$  par spectroscopie Raman dans  $TbMnO_3$ .

Modes	Calculs		Mesures Raman		
	Gupta	Choithrani	Laverdière (5 K)	Kumar (5 K)	Iliev (300 K)
	96	100	-	-	-
	127	199	-	-	-
$B_{1g}(7)$	331	287	309	-	-
$B_{1g}(4)$	474	350	336	-	331
$B_{1g}(3)$	501	498	478	-	473
$B_{1g}(2)$	528	524	531	531	528
$B_{1g}(1)$	612	573	614	616	612

Les modes de phonon  $A_g$  et  $B_{1g}$  (Fig. 5.2) observés ont été assignés chacun à une distorsion au sein du cristal par J. Laverdière *et al.*, M. N. Iliev *et al.* et L. Martin-Carron *et al.*. Il existe trois distorsions principales : la rotation selon un axe, la distorsion Jahn-Teller et le déplacement de l'ion  $R = Tb$ . (Laverdiere et al., 2006b; Iliev et al.,

2006; Martin-Carron et al., 2002)

En comparant nos résultats avec ceux de J. Laverdière *et al.* et M. N. Iliev *et al.* nous avons obtenu les mêmes modes de phonon  $A_g$  et  $B_{1g}$  aux mêmes fréquences. Par contre, nous avons mesuré les modes de phonon de basses fréquences  $A_g$  (113 et 146  $cm^{-1}$ ) et  $B_{1g}$  (165  $cm^{-1}$ ) liés au déplacement des ions  $Tb^{3+}$  et un mode de phonon  $B_{1g}$  supplémentaire à 369  $cm^{-1}$ . Ces modes n'avaient pas été mis en évidence par les travaux précédents. Pour compléter ces mesures, nous avons également identifié la fréquence de tous les modes  $B_{2g}$  et  $B_{3g}$ .

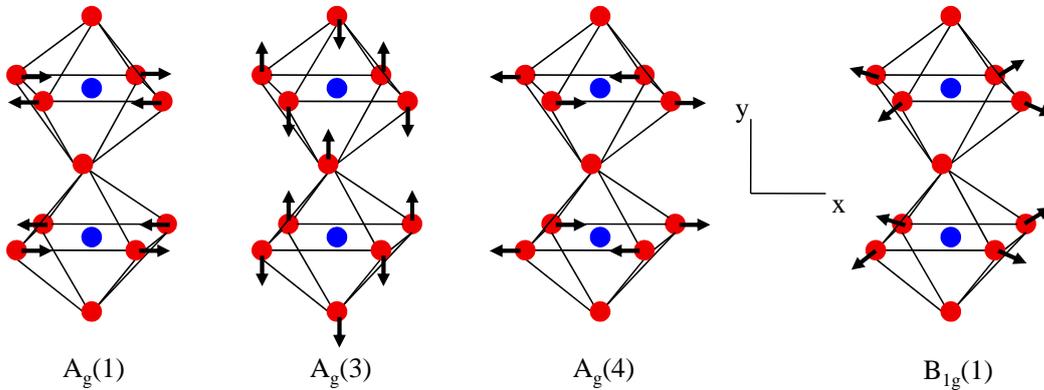


FIGURE 5.2: Principaux modes de vibration dans  $TbMnO_3$  :  $A_g(1)$ ,  $A_g(3)$ ,  $A_g(4)$  et  $B_{1g}(1)$ .

On peut remarquer que le mode  $B_{1g}$  à 612  $cm^{-1}$  est le mode le plus intense, il est lié à un déplacement des oxygènes de l'octèdre soit, à une distorsion Jahn-Teller. Une excitation non reportée en tant que phonon est observée à 654  $cm^{-1}$  en  $B_{2g}$  et  $B_{3g}$ . Cette excitation est également observée dans La, Nd, Pr, Sm et Y- $MnO_3$ . Elle serait associée au désordre induit par la densité d'état de phonon ou à une excitation de diffusion Raman du second ordre. (Laverdière et al., 2006a; Kumar et al., 2010)

### 5.1.2 $TbMnO_3$ présente-t-il un mode mou ?

Dans ce composé, la ferroélectricité naît du magnétisme. D'un point de vue théorique, deux approches différentes expliquent l'origine de la polarisation électrique. Cette polarisation aurait soit une origine purement magnétique, soit serait induite par un déplacement atomique dans la spirale. Dans la première approche, la polarisation est induite par un courant de spin entre deux atomes portant des spins non colinéaire (Katsura et al., 2005). Dans la deuxième approche, le déplacement ici de l'atome d'oxygène hors de sa position d'équilibre brise la symétrie d'inversion induisant une polarisation d'origine ionique. Il s'agit de l'interaction DM inverse entre les spins non colinéaires (Sergienko & Dagotto, 2006). Il existe encore un autre modèle, dans lequel le déplacement des atomes de  $Mn^{3+}$  induit par la spirale magnétique serait à l'origine de la polarisation ferroélectrique. (Xiang et al., 2008) Pour déterminer la nature et l'origine

de la transition ferroélectrique, il est important d'observer le comportement des phonons à la température de transition  $T_C$ .

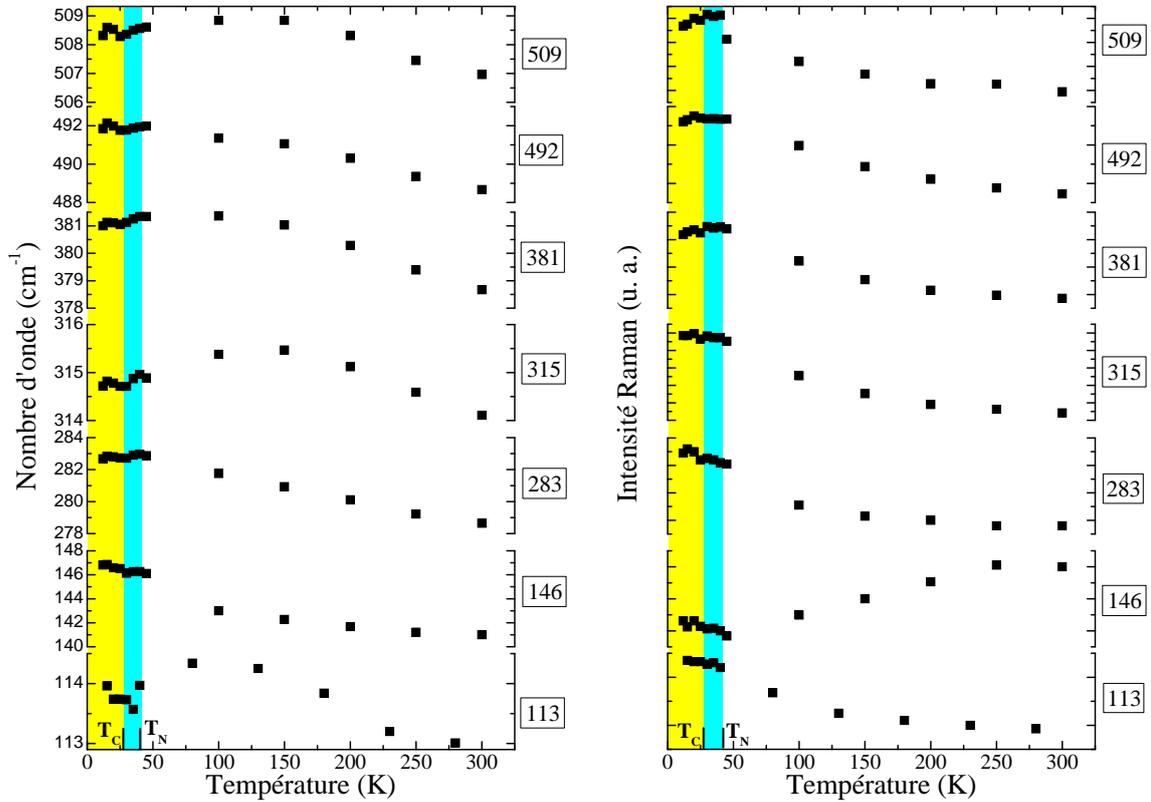


FIGURE 5.3: Fréquence et intensité des modes de phonon  $A_g$ .

La transition ferroélectrique (associé sûrement à une transition structurale) se traduit dans un spectre de phonon par le changement du nombre et de l'intensité des phonons à la transition mais également par la présence de mode mou. Pour observer cette transition et identifier le mode mou, nous avons effectué une dépendance en température de la fréquence des phonons.

Sur la Fig. 5.3 est reportée la fréquence de tous les phonons  $A_g$  en fonction de la température de 10 à 300 K. Ces modes sont obtenus avec le champ électrique de la lumière incidente et diffusée parallèle à l'axe  $c$  du cristal, axe correspondant à la direction de la polarisation spontanée. Cette direction est la plus susceptible de présenter un mode mou. La précision de la mesure est de  $\pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ . Les phonons à 283, 315, 381, 492 et 509  $\text{cm}^{-1}$  présentent un comportement classique en fréquence et en intensité lié à l'expansion et à l'agitation thermique entraînant un ramollissement de la fréquence des phonons et la diminution de leurs intensités. Par contre, les phonons à 113 et 146  $\text{cm}^{-1}$  liés aux déplacements des ions  $Tb^{3+}$  ne suivent pas un comportement classique. De 10 à 300 K, la fréquence du phonon à 146  $\text{cm}^{-1}$  diminue plus rapidement (5%) que celle des autres modes de phonon (1-2%) et son intensité diminue de 10 K à

$T_N$  puis augmente jusqu'à 300 K. Le comportement du phonon de plus basse fréquence à  $113 \text{ cm}^{-1}$  est également inhabituel. Sa fréquence présente un minimum à  $T_C$  (Fig. 5.4).

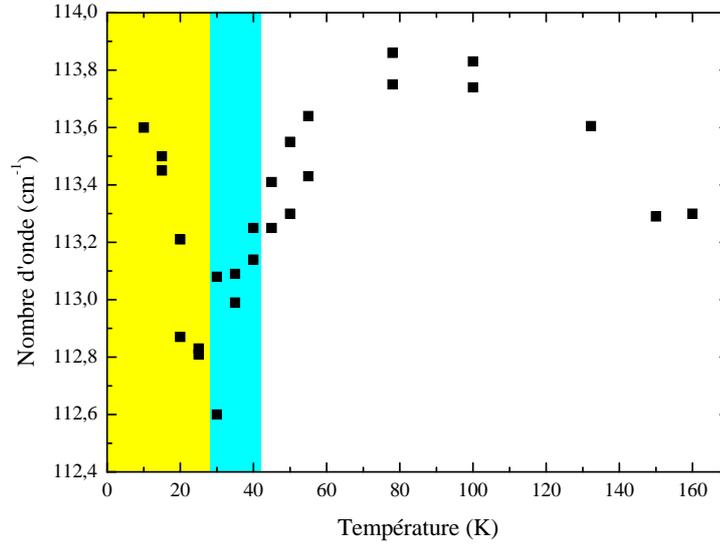
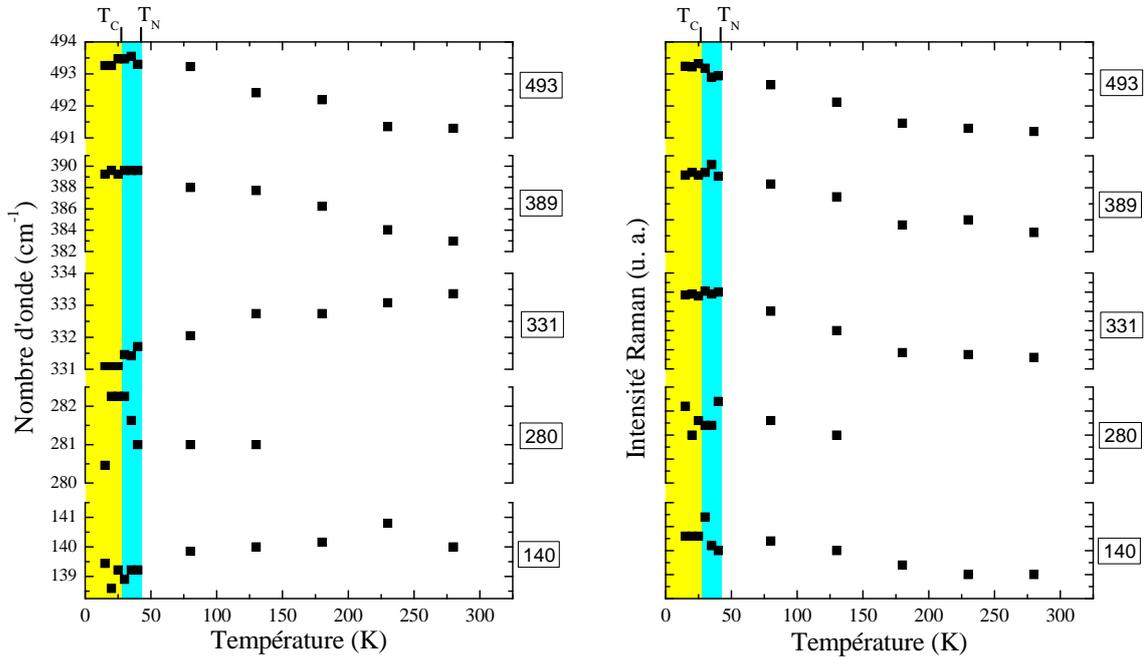


FIGURE 5.4: Dépendance en température de la fréquence du mode de phonon  $A_g$  de plus basse fréquence à  $113 \text{ cm}^{-1}$ .

La Figure 5.5 présente la fréquence et l'intensité des modes de phonon  $B_{2g}$  en fonction de la température. Dans cette symétrie où la polarisation de la lumière incidente ( $\mathbf{E}^\omega//a$ ) est perpendiculaire à celle diffusée ( $\mathbf{E}^\omega//c$ ) l'intensité des phonons est plus faible et ne nous permet pas d'obtenir la même précision de mesure sur la fréquence des modes, celle-ci est alors de  $\pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$ . Les modes de phonon présentent un comportement conventionnel avec un ramollissement de la fréquence lorsque la température augmente sauf pour les modes à  $140$  et  $331 \text{ cm}^{-1}$ . Ces modes de phonon ont leurs fréquences qui augmentent avec la température. Aucune anomalie n'est présente dans l'intensité des modes en fonction de la température. Le mode de phonon à  $331 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_{2g}(7)$ ) est lié à l'atome d'oxygène (O1) dans le plan ( $xz$ ), il provient du déplacement de l'ion  $Tb^{3+}$  dans la structure pérovskite idéal. (Iliev et al., 2006)

L'étude en température ne révèle aucun mode de phonon présentant un comportement de pur mode mou. Seul le phonon à  $113 \text{ cm}^{-1}$  lié aux atomes de  $Tb^{3+}$  présente un minimum dans sa fréquence à  $T_C$ . Ce mode de phonon subit une influence claire de la transition ferroélectrique. A la transition ferroélectrique nous n'observons aucun changement dans le nombre de phonon, seule une anomalie dans l'intensité est présente pour le mode à  $146 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_g$ ) mais celle-ci intervient à  $T_N$ .

Nos mesures peuvent être corrélées aux mesures IR de Schleck et al. (2010). Aucun

FIGURE 5.5: Fréquence et intensité des modes de phonon  $B_{2g}$ .

nouveau mode n'apparaît à  $T_C$  et aucun mode actif en Raman ne devient actif en IR et vice-versa indiquant l'absence de transition structurale à  $T_C$ . Les mesures IR ont montré une anomalie très faible ( $0,2 \text{ cm}^{-1}$ ) à la transition ferroélectrique sur la fréquence et la force d'oscillateur d'un phonon observé selon l'axe  $c$ . Il s'agit du phonon  $B_{1u}(2)$  provenant principalement des vibrations de  $Mn^{3+}$ . Ces mesures IR suggèrent que ce sont majoritairement les déplacements des atomes de manganèse qui sont fortement corrélés à l'apparition de la ferroélectricité, ceci tendant à appuyer l'hypothèse de H. J. Xiang *et al.*.

## 5.2 La découverte des électromagnons dans $TbMnO_3$

### 5.2.1 La découverte

Avant notre travail, les électromagnons avaient été mis en évidence par spectroscopie infrarouge (IR) et térahertz (THz) et par diffusion de neutrons. Ils ont été détectés entre  $20\text{-}25 \text{ cm}^{-1}$  et autour de  $60 \text{ cm}^{-1}$  uniquement avec un champ électrique de la lumière parallèle à l'axe  $a$  ( $\mathbf{E}^\omega // a$ ).

Nous avons réalisé des mesures à basse température (10 K) dans la phase cycloïdale (phase ferroélectrique et magnétique) sur trois échantillons présentant les faces  $ac$ ,  $ab$  et  $bc$ . Nous nous sommes focalisés sur les basses fréquences entre  $15$  et  $150 \text{ cm}^{-1}$ .

Les mesures Raman dans la phase cycloïdale ( $T < 28 \text{ K}$ ) montrent la présence de

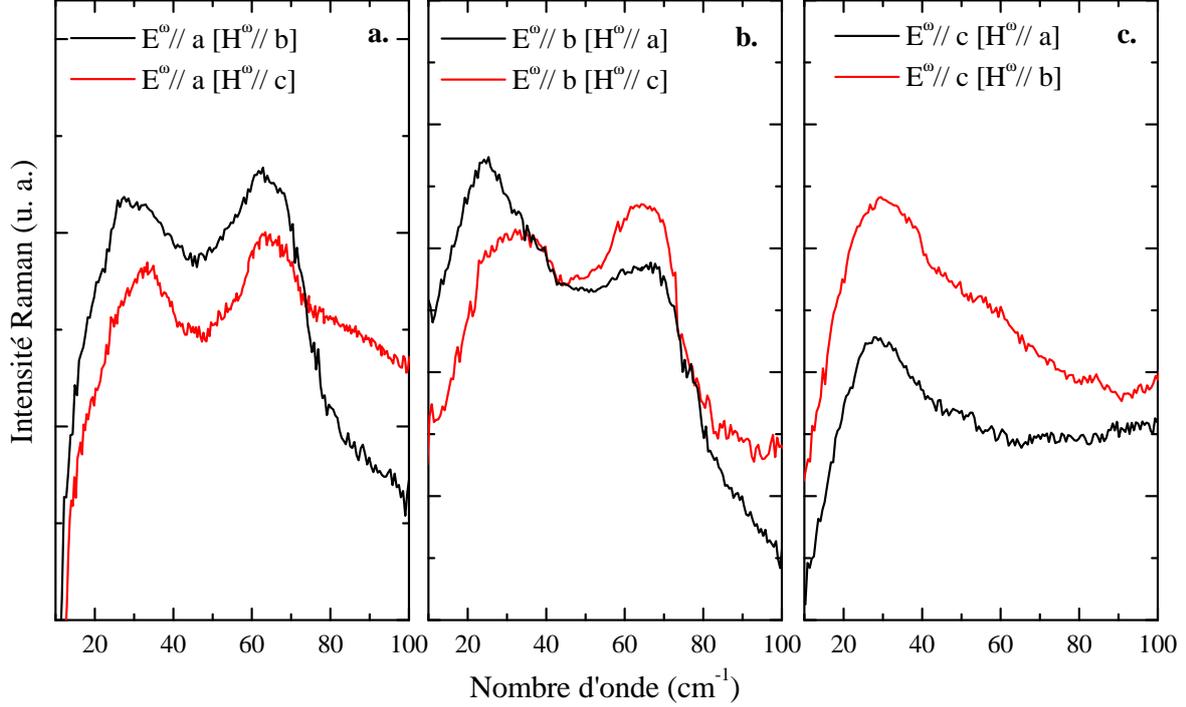


FIGURE 5.6: Spectres Raman à basses fréquences de  $TbMnO_3$  dans la phase cycloïdale ( $T < 28$  K). Electromagnons entre 25 et 30  $cm^{-1}$  et autour de 65  $cm^{-1}$  en polarisation  $\mathbf{E}^\omega//a$  et  $\mathbf{H}^\omega//b$  et  $\mathbf{H}^\omega//c$  (a.) et  $\mathbf{E}^\omega//b$  et  $\mathbf{H}^\omega//c$  et  $a$  (b.). c. Spectres obtenus en polarisation  $\mathbf{E}^\omega//c$  et  $\mathbf{H}^\omega//a$  et  $b$ .

pics très larges à basses fréquences dans différentes configurations de polarisations parallèles de la lumière incidente et diffusée où  $\mathbf{E}^\omega$  et  $\mathbf{H}^\omega$  sont respectivement le champ électrique et magnétique de la lumière (Fig. 5.6).

En  $\mathbf{E}^\omega//a$  [ $\mathbf{H}^\omega//b, c$ ] et  $\mathbf{E}^\omega//b$  [ $\mathbf{H}^\omega//a$  et  $c$ ] deux larges pics sont observés entre 25 et 30  $cm^{-1}$  et autour de 65  $cm^{-1}$  (Fig. 5.6 a. et b.).

En  $\mathbf{E}^\omega//c$  ( $\mathbf{H}^\omega//a$  et  $\mathbf{H}^\omega//b$ ) seul le pic à 30  $cm^{-1}$  est présent (Fig. 5.6 c.).

Aucun mode de phonon n'est attendu en dessous de 100  $cm^{-1}$ . Ces modes ont donc une origine magnétique et ils sont comparables par leur fréquence et leur forme à ceux observés par spectroscopie infrarouge ou térahertz. En effet, un électromagnon a été mesuré en IR entre 20 et 25  $cm^{-1}$  en  $\mathbf{E}^\omega//a$  et associé par des mesures neutrons à une excitation magnétique de centre de zone correspondant à une oscillation des spins perpendiculaire au plan de la cycloïde. Nous verrons au paragraphe 5.3.1.3 que cette association sera infirmée. Un autre électromagnon a été mesuré en IR et THz à 60  $cm^{-1}$  en  $\mathbf{E}^\omega//a$ . Les analyses neutrons ont montré que ce mode correspond à une excitation magnétique en bord de zone de Brillouin également associée au mode de vibration des spins perpendiculaires au plan de la cycloïde.

La spectroscopie Raman sondant des excitations en centre de zone, l'activation du

mode à 30 cm<sup>-1</sup> semble compréhensible. Il n'en est pas de même pour l'activation du mode en bord de zone de Brillouin qui doit être observée à deux fois son énergie (double magnon). Nous verrons au paragraphe 5.3.1.3 l'origine de cette activation.

On pourrait dès lors attribuer ces pics observés par spectroscopie Raman à des électromagnons. Cependant alors que l'IR est sensible aux excitations de charge permettant de sonder des excitations possédant un caractère polaire, la spectroscopie Raman est naturellement sensible aux excitations magnétiques. Ainsi, pour déterminer si ces pics sont des électromagnons ou non, des mesures en température et sous champ magnétique s'imposent.

## 5.2.2 Les mesures en température

Sur la Fig 5.7 a. est représentée la dépendance en température de 10 à 35 K des spectres Raman, avec  $\mathbf{E}^\omega//a$ . Les modes de magnon à 30 et 65 cm<sup>-1</sup> disparaissent clairement aux environs de  $T_C=28$  K. La fréquence des deux modes en fonction de la température est reportée sur les Fig. 5.7 b. et c. . La fréquence du magnon à 30 cm<sup>-1</sup> décroît lorsque la température augmente puis disparaît totalement à  $T_C$ . Ce mode n'est présent que dans la phase cycloïdale ferroélectrique. La fréquence du magnon à 65 cm<sup>-1</sup> (Fig. 5.7 c.) augmente entre 10 et 20 K dans un premier temps puis ensuite diminue avant de disparaître autour de 30 K. Ces deux excitations magnétiques ne sont présentes que dans la phase cycloïdale où la polarisation de TbMnO<sub>3</sub> existe. Si ces pics étaient associés à des excitations magnétiques pures, ils devraient être observés jusqu'à la température de Néel  $T_N=42$  K. Nos mesures montrent que ces deux excitations ne sont pas des excitations magnétiques pures mais sont intimement liées à la phase cycloïdale et donc à la ferroélectricité démontrant ainsi leur caractère d'électromagnons.

La Figure 5.8 présente la dépendance en température des spectres Raman de 10 à 45 K en  $\mathbf{E}^\omega//c$ . Le pic à 30 cm<sup>-1</sup> disparaît à  $T_C$  comme celui observé en  $\mathbf{E}^\omega//a$ . La dépendance en fréquence en fonction de la température du mode à 30 cm<sup>-1</sup> est identique quelque soit la polarisation utilisée. Ainsi, le pic observé en  $\mathbf{E}^\omega//c$  à 30 cm<sup>-1</sup> est le même que celui observé en  $\mathbf{E}^\omega//a$ . Or ce pic à 30 cm<sup>-1</sup> n'est observé en IR que lorsque  $\mathbf{E}^\omega//a$ . Plusieurs hypothèses peuvent alors être émises :

1. Il peut s'agir du même pic mais possédant des règles de sélection Raman et IR différentes.
2. Malgré un comportement similaire, le pic à 30 cm<sup>-1</sup> avec  $\mathbf{E}^\omega//c$  peut avoir une origine différente du pic observé à la même énergie avec  $\mathbf{E}^\omega//a$ . Nous allons voir par la suite que le pic en  $\mathbf{E}^\omega//a$  peut être expliqué via un modèle basé sur l'interaction de Heisenberg alors que le mode observé en  $\mathbf{E}^\omega//c$  semble directement connecté à la polarisation.

Intéressons nous tout d'abord aux règles de polarisation Raman. La diffusion Raman est induite par le vecteur du champ électrique de la lumière  $\mathbf{E}^\omega$  quelque soit la direction du vecteur du champ magnétique  $\mathbf{H}^\omega$ . De plus, aucun signal n'a été observé en polarisation croisée contrairement à ce qu'ont montré P. A. Fleury et R. Loudon. En effet, la réponse Raman d'un processus à un magnon existe uniquement en polarisation

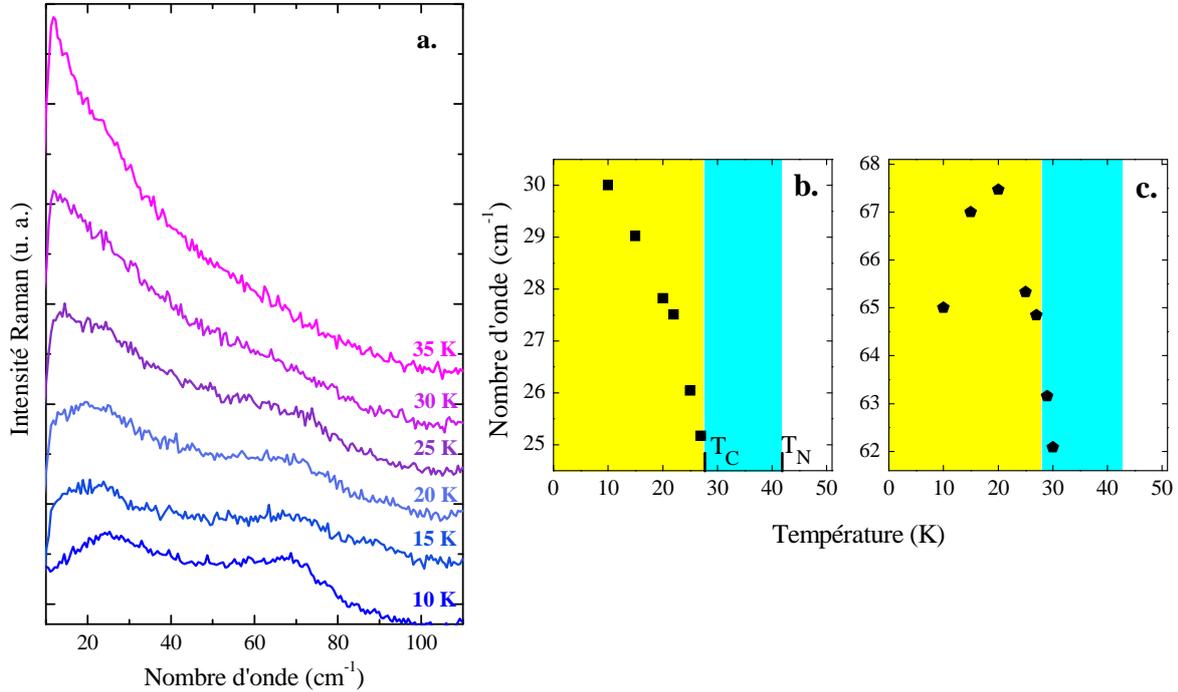
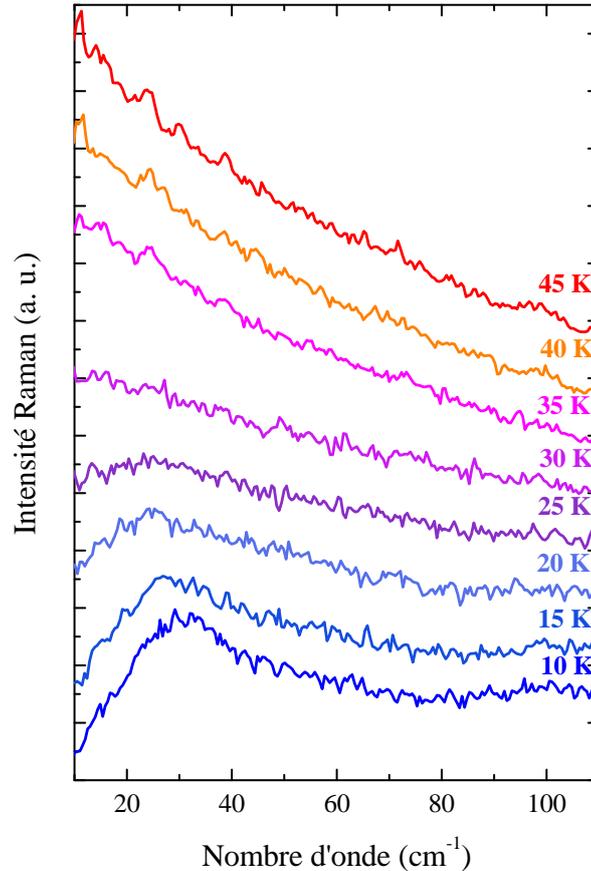


FIGURE 5.7: **a.** Spectres Raman en  $E^\omega//a$  à différentes températures. Dépendance en température de la fréquence du mode à 30 (**b.**) et 65  $cm^{-1}$  (**c.**).

croisée. Cette règle de sélection inhabituelle peut résulter de l'activité dipolaire électrique des modes de magnon dans  $TbMnO_3$ . On peut noter également que la fréquence du magnon que nous avons mesuré en Raman (32  $cm^{-1}$ ) a une fréquence supérieure à celle mesurée en IR (20-25  $cm^{-1}$ ). L'observation de cet électromagnon à plus basse fréquence en IR peut être expliquée par le fait que la spectroscopie IR est plus sensible à l'activité polaire que la spectroscopie Raman.

D'un point de vue théorique, l'interaction Dzyloshinskii-Moriya (théorie KNB) ne prédit qu'un électromagnon entre 20 et 25  $cm^{-1}$  avec un vecteur du champ électrique de la lumière le long de l'axe  $a$ . Un modèle plus récent basé sur le couplage entre la magnétostriction et l'interaction spin-orbite peut expliquer à la fois les modes entre 20 et 25 et vers 60  $cm^{-1}$ . Dans ce modèle le mode à 20-25  $cm^{-1}$  correspond à une excitation combinant le vecteur d'onde du magnon de centre de zone et deux fois le vecteur d'onde de la cycloïde. (Stenberg & de Sousa, 2009) Ce modèle sera développé au paragraphe 5.3.1.3

Pour déterminer les excitations pures dont l'hybridation donne naissance à des électromagnons, il faudrait pouvoir mesurer les excitations magnétiques pures dans la phase paraélectrique. Au delà de 30 K, il nous est impossible d'observer les basses fréquences à cause d'une remontée des spectres qui n'est pas expliquée. Pour pouvoir atteindre une phase paraélectrique, il faut alors appliquer un champ magnétique entre 8

FIGURE 5.8: Spectres Raman en  $\mathbf{E}^\omega//c$  de 10 à 45 K.

et 10 T à 10 K dans la direction de l'axe  $c$  (Fig. 1.34) comme détaillé au paragraphe 5.3.

### 5.2.3 Bande à $128\text{ cm}^{-1}$

Une intense bande à  $128\text{ cm}^{-1}$  est également observée uniquement en  $\mathbf{E}^\omega//c$  (Fig. 5.9 a.). Sur la Fig. 5.9 b. est reportée la fréquence de la bande à  $128\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la température obtenue à partir des spectres Raman de la Fig. 5.9 a. mais également la fréquence de ce mode observé par différentes techniques de mesure : les mesures infrarouges de Schmidt *et al.* (2009); Takahashi *et al.* (2008) et les mesures Raman de Barath *et al.* (2008). Cette bande décroît en fréquence entre 10 et 35 K puis augmente jusqu'à 45 K. Les mesures de Schmidt *et al.* et Barath *et al.* présentent la même diminution de la fréquence jusqu'à 35 K, par contre les mesures de Takahashi *et al.* sont légèrement différentes.

Cette bande disparaît à  $T_N$  ce qui souligne son caractère magnétique. Son origine a été discutée dans de précédents papiers : Schmidt *et al.* (2009); Takahashi *et al.* (2008); Barath *et al.* (2008) où différentes interprétations ont été proposées. Il s'agirait soit d'un magnon, d'un double magnon ou d'un processus magnon-phonon. Considérons les

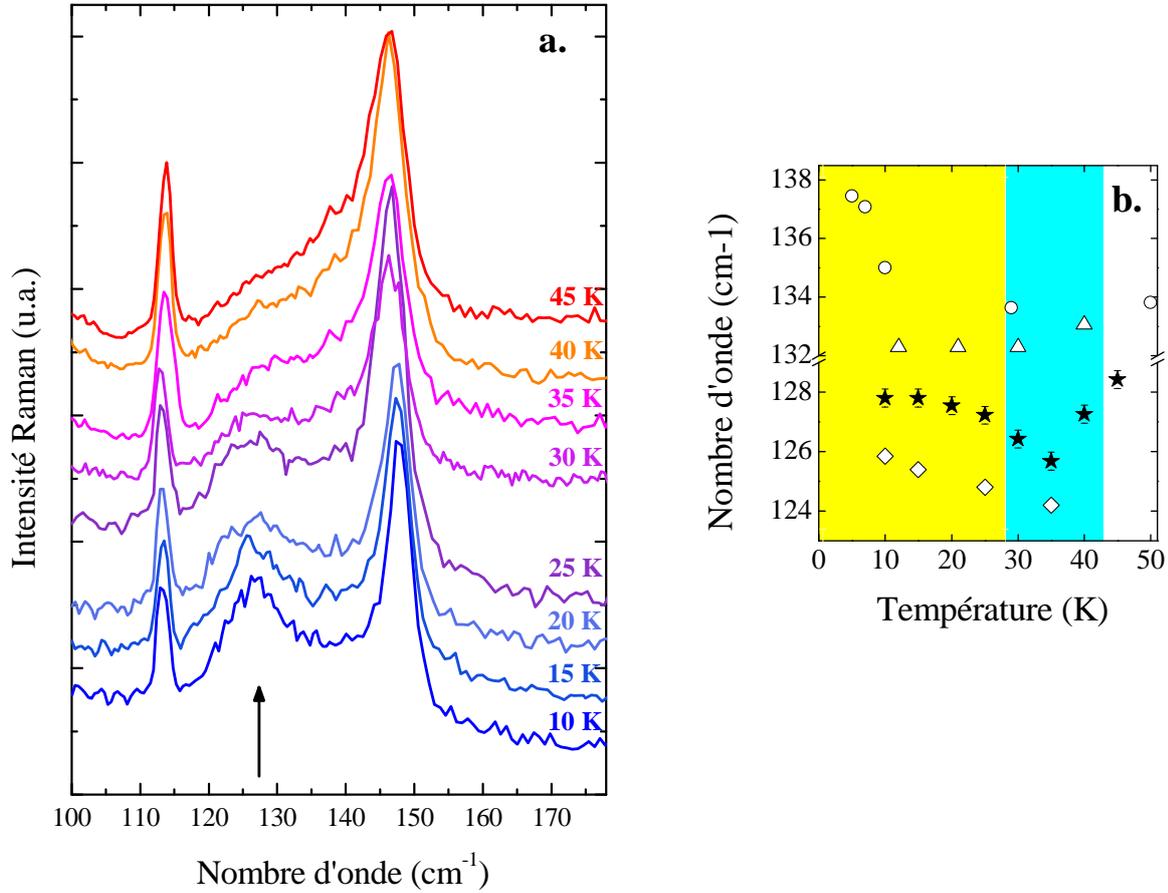


FIGURE 5.9: **a.** Spectres Raman en fonction de la température de la bande à  $128 \text{ cm}^{-1}$  obtenus en  $\mathbf{E}^\omega // c$ . **b.** Dépendance en température de la fréquence de la bande à  $128 \text{ cm}^{-1}$  (symbole plein). Les symboles vides correspondent aux mesures infrarouges de Schmidt *et al.* (cercle) et Takahashi *et al.* (triangle) et aux mesures Raman de Barath *et al.* (losange).

différentes explications.

Premièrement, cette bande ne peut pas être associée à un processus de simple magnon car nous avons mesuré le magnon de bord de zone à  $65 \text{ cm}^{-1}$ .

Deuxièmement, la bande pourrait être expliquée par un processus à double magnon, correspondant à deux fois l'énergie du magnon à  $65 \text{ cm}^{-1}$ . Dans un cristal parfait, une paire de magnon peut être créée avec un vecteur d'onde  $+q$  et  $-q$  donc son intensité est essentiellement proportionnelle à la densité d'état d'un double magnon. Le magnon de bord de zone est activé seulement en dessous de  $T_C$  via l'ordre magnétique cycloïdal ou l'ordre polaire alors que la bande à  $128 \text{ cm}^{-1}$  n'est pas influencée par la transition ferroélectrique et est donc observable jusqu'à  $T_N$ .

Troisièmement, considérons le scénario du processus un magnon + un phonon. (Takahashi *et al.*, 2002; Aguilar *et al.*, 2007) Un phonon est produit simultanément au déplacement de deux spins. La dépendance en température entre 10 et 45 K de

la fréquence de la bande à  $128\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 5.9 b.) est similaire à celle du mode de phonon à  $113\text{ cm}^{-1}$  (Fig.5.4). Cette observation suggère que cette bande proviendrait d'un processus de diffusion magnon-phonon mettant en jeu le magnon à  $30\text{ cm}^{-1}$  et le phonon à  $113\text{ cm}^{-1}$ .  $Eu_{0.75}Y_{0.25}MnO_3$  possède un magnon à  $25\text{ cm}^{-1}$  et un phonon à  $120\text{ cm}^{-1}$  mais cependant aucune bande autour de  $145\text{ cm}^{-1}$  résultant d'un processus magnon + phonon n'est observé. De plus, Lee *et al.* ont montré que le mode à  $128\text{ cm}^{-1}$  mesuré en IR apparaît uniquement lorsque le composé  $RMnO_3$  inclut l'ion  $Tb^{3+}$ . (Lee et al., 2009) Ainsi, la bande à  $128\text{ cm}^{-1}$  semble liée uniquement à l'ion  $Tb^{3+}$  donc aux composés à base de terbium. Cette observation n'est pas en faveur du processus un simple magnon + un phonon.

Une dernière interprétation peut être avancée. Cette bande semble reliée à l'ion  $Tb^{3+}$  et peut être attribuée à une transition de champ cristallin  $f - f$  de  $Tb^{3+}$ . Dans cette interprétation, la similarité entre la dépendance en température de la fréquence de la bande et du phonon à  $113\text{ cm}^{-1}$  peut être comprise par un couplage entre la transition de champ cristalline  $f - f$  de  $Tb^{3+}$  et le déplacement de l'ion  $Tb^{3+}$ .

### 5.3 $TbMnO_3$ sous champ magnétique

L'exploration des diagrammes de phase en champ magnétique va nous permettre de sonder les différents états magnétiques et ferroélectriques de  $TbMnO_3$ .

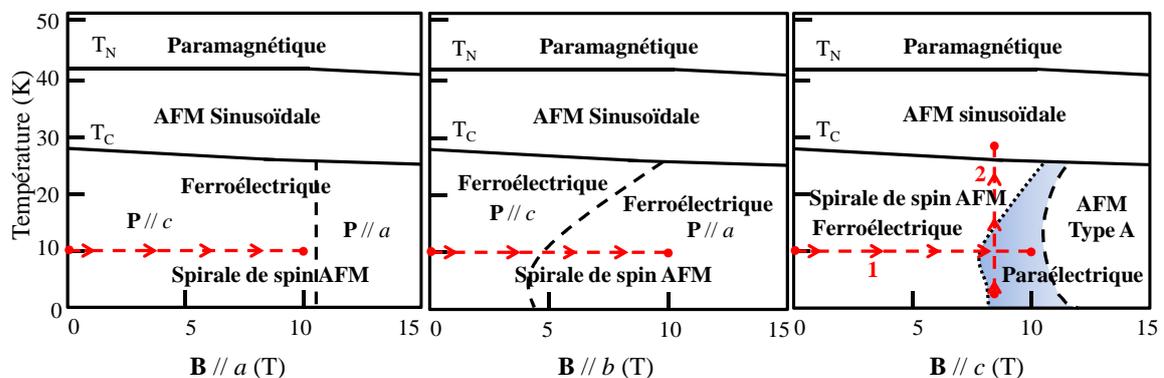


FIGURE 5.10: Diagrammes de phase magnétique de  $TbMnO_3$  avec un champ magnétique appliqué selon l'axe  $a$ ,  $b$  et  $c$  du cristal.

En appliquant un champ magnétique le long de l'axe  $b$  la polarisation bascule avec le plan de rotation des spins. En appliquant un champ magnétique le long de l'axe  $c$ ,  $TbMnO_3$  devient paraélectrique vers 8 T (Fig. 5.10). Ainsi, nous avons suivi le comportement des électromagnons lorsque la polarisation bascule ou disparaît. De plus, en suivant le comportement des phonons sous champ magnétique nous avons déterminé la vibration atomique probablement responsable de la polarisation et de l'activité polaire des électromagnons.

### 5.3.1 Electromagnons sous champ magnétique

#### 5.3.1.1 Champ magnétique appliqué selon l'axe $b$ en $\mathbf{E}^\omega // a$

L'application d'un champ magnétique selon l'axe  $b$  du cristal fait basculer le plan de la cycloïde  $bc \rightarrow ab$  mais également la polarisation  $P_c \rightarrow P_a$  à 4-5 T (10 K).

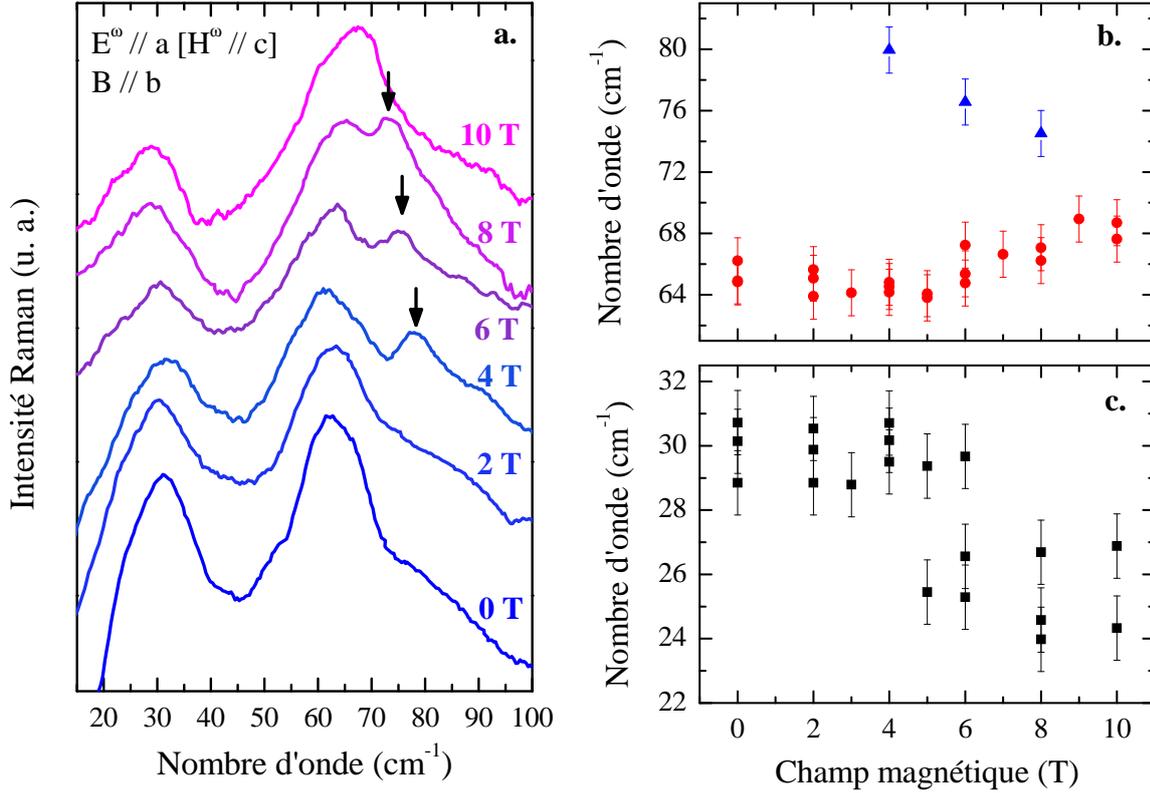


FIGURE 5.11: **a.** Spectres Raman  $\mathbf{E}^\omega // a$  en fonction du champ magnétique appliqué ( $\mathbf{B} // b$ ) de 0 à 10 T. Dépendance en fonction du champ magnétique de la fréquence des modes d'électromagnon à 30 (**b.**) et 65  $\text{cm}^{-1}$  (**c.**). A 4 T, apparition d'une nouvelle résonance à 78  $\text{cm}^{-1}$  lorsque le plan de la spirale bascule du plan  $bc$  au plan  $ab$ .

Sur la Fig. 5.11 a. sont reportés les spectres Raman obtenus avec le vecteur du champ électrique de la lumière incidente et diffusée parallèle à l'axe  $a$  du cristal  $ac$  en fonction du champ magnétique appliqué le long de l'axe  $b$  suivant le chemin rouge sur le diagramme de phase représenté sur la Fig. 5.10 ( $\mathbf{B} // b$ ). Jusqu'à 4 T les spectres Raman restent inchangés. A 4 T, nous observons l'apparition d'un nouveau pic à 78  $\text{cm}^{-1}$ . La fréquence de ce pic diminue jusqu'à 68  $\text{cm}^{-1}$  à 10 T et vient se confondre avec l'électromagnon à 65  $\text{cm}^{-1}$ .

D'après la théorie KNB, les électromagnons ne sont observés que pour un vecteur du champ électrique de la lumière incident perpendiculaire au plan de rotation des spins de la spirale magnétique. On s'attend donc à observer les électromagnons en  $\mathbf{E}^\omega // a$  lorsque le plan de rotation est le plan  $bc$  et en  $\mathbf{E}^\omega // a$  lorsque le plan de rotation est le plan  $ab$ . Or, ici les électromagnons sont toujours observés en  $\mathbf{E}^\omega // a$  après basculement

du plan de rotation des spins (4-5 T). Ces mesures Raman confortent les résultats obtenus par Valdès Aguilar (Aguilar et al., 2009) et confirment que ces électromagnons ne sont pas induits par l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya mais par une autre interaction de type Heisenberg comme nous allons le détailler ci-dessous.

Pour comprendre l'origine du pic additionnel à 78 cm<sup>-1</sup>, nous avons comparé nos résultats expérimentaux avec les calculs théoriques d'interaction d'Heisenberg de Masa Mochizuki. (Mochizuki et al., 2010)

Le modèle utilisé pour déterminer l'activité des électromagnons est un modèle classique d'Heisenberg qui contient l'interaction de superéchange, l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya, l'anisotropie ionique et l'interaction biquadratique :  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{ex} + \mathcal{H}_{sia}^D + \mathcal{H}_{sia}^E + \mathcal{H}_{DM} + \mathcal{H}_{biq}$ .

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_{ex} &= \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \\
 \mathcal{H}_{sia}^D &= D \sum_i S_{\zeta i}^2 \\
 \mathcal{H}_{sia}^E &= E \sum_i (-1)^{i_x+i_y} (S_{\xi i}^2 - S_{\eta i}^2) \\
 \mathcal{H}_{DM} &= \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{d}_{ij} (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \\
 \mathcal{H}_{biq} &= -B_{biq} \sum_{\langle i,j \rangle}^{ab} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

Le terme  $\mathcal{H}_{ex}$  correspond à l'interaction de superéchange entre deux spins d'ion plus proche voisin anti-parallèle, cette interaction a été développée au chapitre 1 paragraphe 1.1.2.3. Le terme  $\mathcal{H}_{sia}^D$  correspond à l'Hamiltonien d'anisotropie magnétocristalline (ionique) qui oriente les spins magnétiques le long de l'axe de difficile d'aimantation. Cette interaction est due à l'interaction électrostatique qui résulte de la non sphéricité de la cycloïde. Le terme  $\mathcal{H}_{sia}^E$  est également un terme d'interaction d'anisotropie ionique mais qui est dû à un alternement de l'orientation des spins magnétiques le long de l'axe de facile et de difficile d'aimantation. Le terme  $\mathcal{H}_{DM}$  est l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya développée au chapitre 1 dans le paragraphe 1.1.2.4. Le dernier terme correspond à l'interaction biquadratique  $\mathcal{H}_{biq}$  entre deux spins voisins ayant pour origine l'interaction spin-orbite.

Dans ce modèle est pris en compte la déformation elliptique de la cycloïde avec  $\mathcal{H}_{sia}^E$  et  $\mathcal{H}_{biq}$  et l'harmonicité de la spirale. Ces deux paramètres jouent un rôle crucial dans le repliement des courbes de dispersion des magnons et donc également dans le spectre des électromagnons (Fig. 5.12). (Mochizuki et al., 2010)

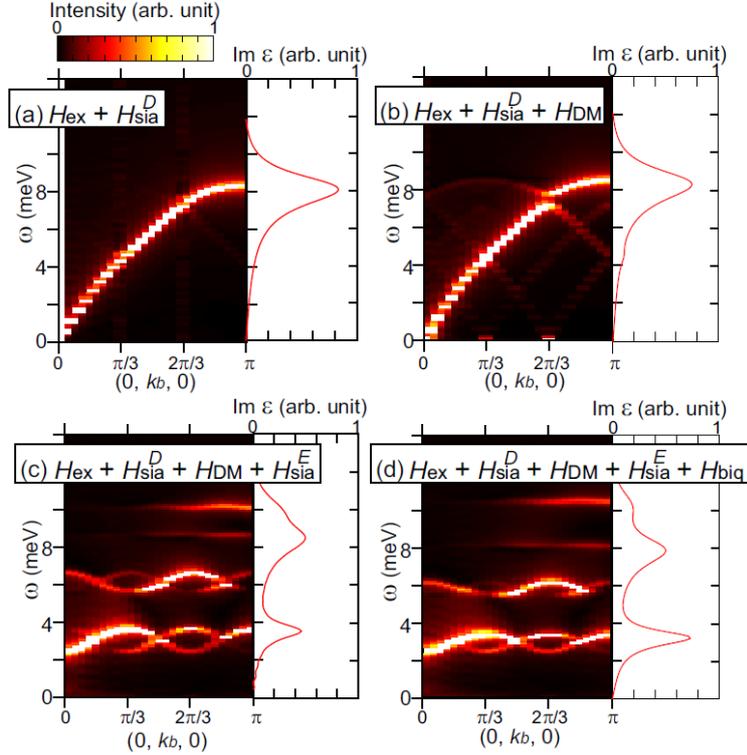


FIGURE 5.12: Carte de l'intensité calculée des magnons (panneau de gauche) et des électromagnons (panneau de droite) pour chaque Hamiltonien avec un ajout successif d'interaction. **(a)** Hamiltonien d'échange et d'anisotropie  $D$  donnant une spirale de spin avec un angle de rotation uniforme. **(b)** L'ajout de l'interaction DM induit un léger changement négligeable. **(c)** Puis l'ajout de l'anisotropie  $E$  cause une déformation elliptique et le repliement des courbes de magnon avec une apparition du pic de plus basse énergie dans le spectre. **(d)** Enfin l'ajout de l'interaction biquadratique renforce le pic de plus basse énergie. (Mochizuki et al., 2010)

La Figure 5.13 compare les spectres des calculs de poids spectral des électromagnons pour un champ magnétique  $B=0$  T (plan  $bc$ ) et  $B=8$  T (plan  $ab$ ). Ces calculs ont été réalisés par Masa Mochizuki (Mochizuki et al., 2010).

On voit clairement sur les spectres calculés l'apparition d'un nouveau pic vers  $80-90$   $\text{cm}^{-1}$  à  $8$  T (Fig. 5.13) lorsque le plan de la spirale bascule dans le plan  $ab$ . Ce pic provient des termes d'échange ( $\mathcal{H}_{ex}$ ) et de facile anisotropie ( $\mathcal{H}_{sia}^E$ ). Ce dédoublement de l'électromagnon à  $65$   $\text{cm}^{-1}$  est dû à la modulation de la structure de spin induite par le champ magnétique appliqué. En se basant sur le modèle d'Heisenberg, ce nouveau pic observé à  $78$   $\text{cm}^{-1}$  peut être interprété comme un nouvel électromagnon.

### 5.3.1.2 Champ magnétique appliqué selon l'axe $b$ et $a$ en $\mathbf{E}^\omega // c$

La Figure 5.14 montre les spectres Raman mesurés avec un champ électrique de la lumière parallèle à l'axe  $c$  du cristal  $ac$  en fonction du champ magnétique  $\mathbf{B} // b$ . Dans cette polarisation seul le pic à  $30$   $\text{cm}^{-1}$  est observé. L'application d'un champ

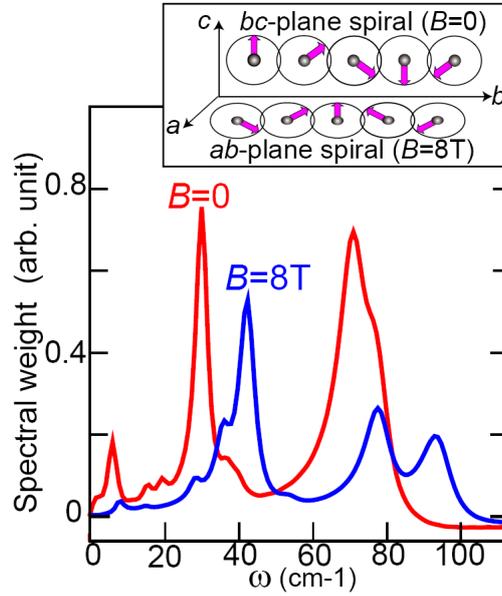


FIGURE 5.13: **a.** Spectres théoriques d'électromagnons calculés pour différentes valeurs de l'anisotropie  $E$  et de l'interaction biquadratique  $B_{biq}$ . Les inserts montrent l'ellipticité de la spirale en fonction des paramètres  $E$  et  $B_{biq}$ . **b.** Spectres du poids spectral calculés des électromagnons à  $B=0$  T (plan  $bc$ ) et à  $B=8$  T (plan  $ac$ ). En insert schéma de la spirale magnétique dans le plan  $bc$  et  $ab$ .

magnétique  $\mathbf{B} // b$  ne modifie que de  $2 \text{ cm}^{-1}$  la fréquence du mode ce qui n'est pas significatif vu la barre d'erreur sur les mesures. Par contre le champ magnétique a un important effet sur l'intensité de ce mode. L'augmentation du champ magnétique de 4 à 10 T fait diminuer l'intensité du mode de manière importante (environ 80%), ceci lors du basculement du plan de rotation des spins. Le comportement en fonction du champ magnétique de ce pic est différent de celui observé à la même fréquence en  $\mathbf{E}^\omega // a$ . Cela suggère que ces deux pics sont différents.

La diminution de l'intensité du pic à 4 T lors du basculement de la polarisation  $P_c \rightarrow P_a$  suggère que ce pic possède un couplage direct avec la polarisation. Une autre possibilité est que ce pic soit couplé avec un mode d'oscillation des spins parallèle à l'axe  $c$ . En effet, à 4 T le plan de rotation des spins bascule du plan  $bc$  vers le plan  $ab$ . Les spins présentent une composante selon l'axe  $c$  uniquement lorsque le plan de rotation est le plan  $bc$ . Cette disparition progressive du pic est connectée au un basculement progressif du plan de rotation des spins et de la polarisation.

Lors de l'application d'un champ magnétique le long de l'axe  $a$  la polarisation bascule de parallèle à l'axe  $c$  à parallèle à l'axe  $a$  vers 8-10 T. Sur la Fig. 5.15 sont représentés les spectres Raman  $\mathbf{E}^\omega // c$  en fonction du champ magnétique appliqué  $\mathbf{B} // a$  obtenus sur l'échantillon ayant la face  $bc$ . Le pic à  $30 \text{ cm}^{-1}$  observé, a son intensité qui diminue fortement lorsque la polarisation bascule vers 8-10 T comme observé lors de l'application d'un champ magnétique  $\mathbf{B} // b$  en  $\mathbf{E}^\omega // c$ . A 10 T, on a disparition du pic.

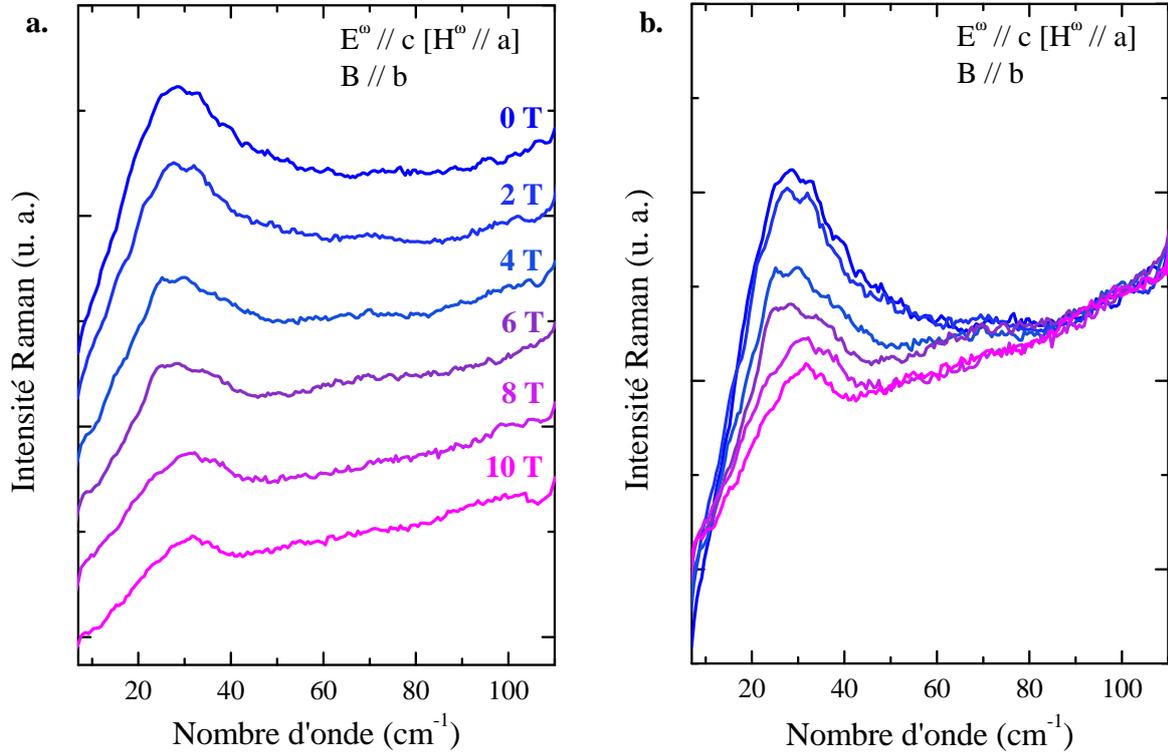


FIGURE 5.14: **a.** Spectres Raman avec  $\mathbf{E}^\omega // c$  en fonction du champ magnétique  $\mathbf{B} // b$ . **b.** Spectres Raman superposés.

Ces mesures confirment celles obtenues avec un champ magnétique  $\mathbf{B} // b$ . Le mode à  $30 \text{ cm}^{-1}$  observé en  $\mathbf{E}^\omega // c$  correspondrait donc à une excitation magnétique couplée soit à la polarisation, soit à la composante  $c$  d'oscillation des spins.

### 5.3.1.3 Champ magnétique appliqué selon l'axe $c$

En utilisant un échantillon ayant pour surface le plan  $ab$ , il nous est possible d'appliquer un champ magnétique selon l'axe  $c$ . En suivant le chemin 1 sur le diagramme de phase  $\mathbf{B} // c$  (Fig. 5.10) on peut sonder la phase paramagnétique de  $\text{TbMnO}_3$ . Des mesures de transport ont montré que la polarisation spontanée est rapidement supprimée au delà de 8 T et  $\text{TbMnO}_3$  devient paraélectrique. (Kimura et al., 2005) Des mesures neutrons ont montré que la structure incommensurable est déstabilisée entre 7 et 10 T. (Argyriou et al., 2007) Au dessus de 10 T,  $\text{TbMnO}_3$  devient un simple antiferromagnétique de type A.

La Figure 5.16 montre les spectres Raman obtenus en  $\mathbf{E}^\omega // a$  pour le faisceau incident et diffusé, en fonction du champ magnétique  $\mathbf{B} // c$  à 10 K. Des spectres similaires sont obtenus en  $\mathbf{E}^\omega // b$ .

En augmentant le champ magnétique de 0 à 10 T, nous observons une diminution

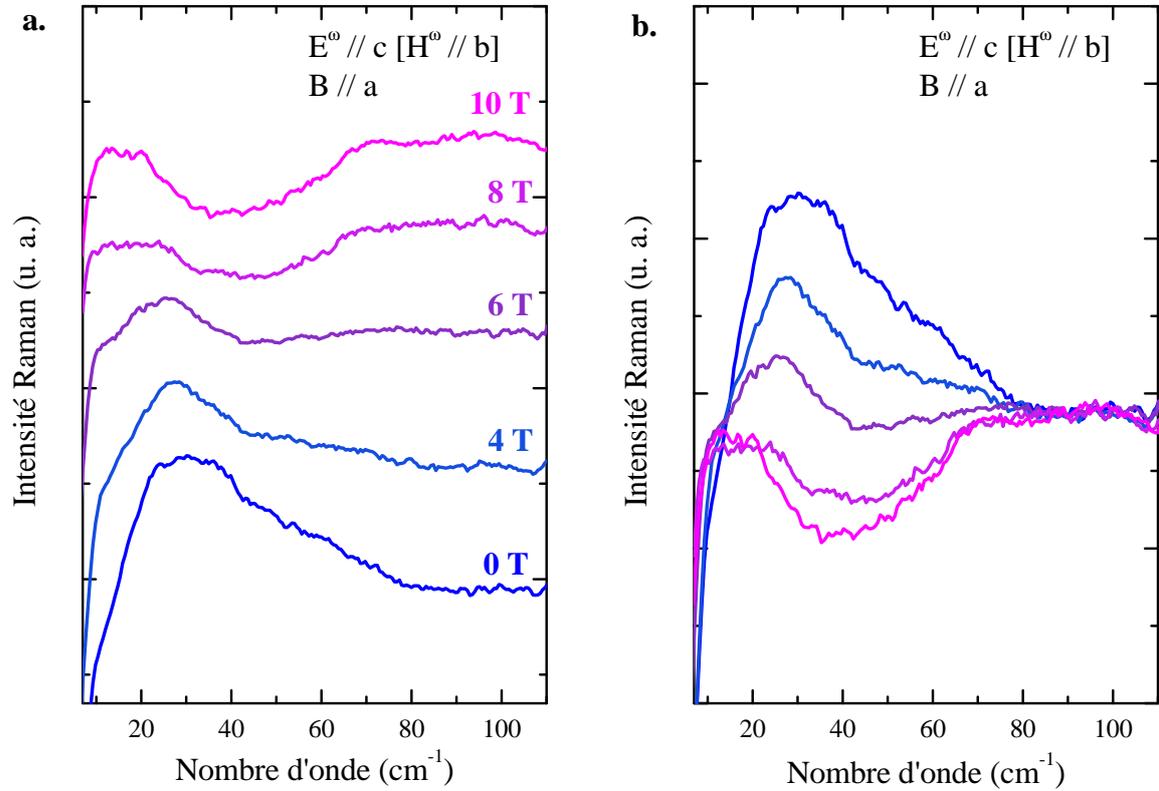


FIGURE 5.15: **a.** Spectres Raman en  $E^\omega // c$  en fonction du champ magnétique  $B // a$ . **b.** Spectres Raman superposés.

de la fréquence de l'électromagnon à  $30 \text{ cm}^{-1}$  ( $e_1$ ) et une augmentation de la fréquence de l'électromagnon à  $65 \text{ cm}^{-1}$  ( $e_2$ ). A 8 T, l'intensité des électromagnons diminue fortement jusqu'à disparaître à 10 T. Aux mêmes valeurs de champ, deux nouveaux pics, un à  $21 \text{ cm}^{-1}$  et un plus large à  $85 \text{ cm}^{-1}$  apparaissent (Fig. 5.16 a.). Sur la Fig. 5.16 b. nous observons également un nouveau pic assez large à  $140 \text{ cm}^{-1}$  à 8 T. Pour comprendre l'origine de ces nouveaux pics, nous avons comparé nos résultats expérimentaux avec les courbes de dispersion des ondes de spin mesurées par diffusion de neutrons (Fig. 5.17).

La Figure 5.17 représente les courbes de dispersion des ondes de spin le long de  $\mathbf{k}=(0, k_b, 0)$ . Les courbes de dispersion les plus basses correspondent à l'état antiferromagnétique en spiral de spin mesurées par diffusion de neutron (Senff et al., 2008). La courbe en gras correspond à la courbe de dispersion calculée pour l'état antiferromagnétique de type A apparaissant au delà de 10 T.

Le pic à  $21 \text{ cm}^{-1}$  peut être associé au simple magnon de centre de zone (1M) dans l'état spiral. Le pic à  $85 \text{ cm}^{-1}$  peut être attribué à une excitation de double magnon  $2M_{\text{spiral}}^1$  ayant une énergie deux fois l'énergie du bord de zone de Brillouin de la première courbe de dispersion dans l'état spiral. Il s'agit d'un double magnon de bord de zone. Un double magnon est formé par deux magnons de bord de zone avec des vecteurs d'onde opposés ( $+q, -q$ ). Le pic à  $140 \text{ cm}^{-1}$  est également un double magnon

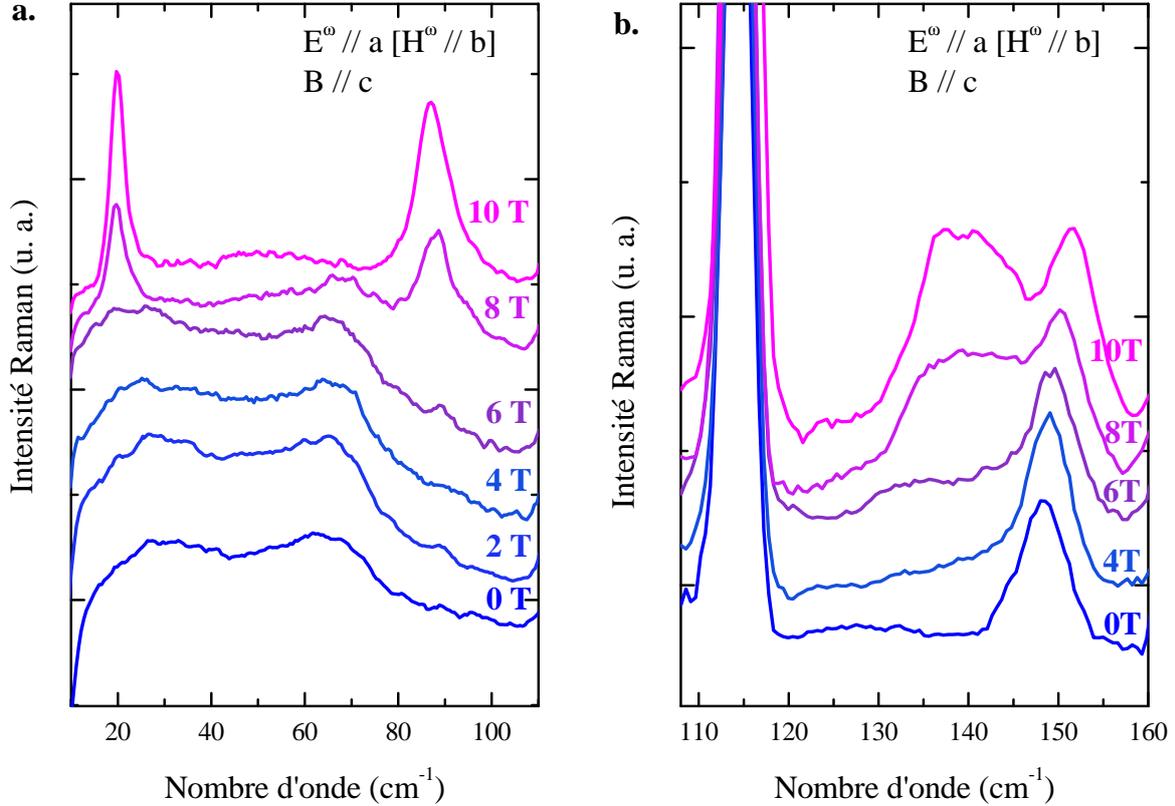


FIGURE 5.16: **a.** - **b.** Spectres Raman en  $E^\omega // a$  en fonction du champ magnétique  $B // c$  de 0 à 10 T.

de bord de zone ( $2M_{spiral}^2$ ) mais de la deuxième courbe de dispersion de l'état spiral.

A partir de ces observations, la transition ferroélectrique/paraélectrique se fait de manière continue car à 8 T nous avons coexistence des électromagnons à 30 et 65  $cm^{-1}$  ( $e_1$  et  $e_2$ ) avec le simple magnon et le double magnon à 21 et 85  $cm^{-1}$  (1M et  $2M_{spiral}^1$ ). La zone 8-10 T peut être interprétée comme une région d'hystérésis d'une transition de phase du premier ordre. En entrant dans la phase paraélectrique, les électromagnons  $e_1$  et  $e_2$  disparaissent petit à petit alors que le magnon (1M) et les doubles magnons ( $2M_{spiral}^1$  et  $2M_{spiral}^2$ ) apparaissent. Expérimentalement, on devrait voir apparaître le double magnon appartenant à la courbe de dispersion AFM de type A vers 200  $cm^{-1}$  (en gras sur la Fig. 5.17). Or ce n'est pas le cas. Ainsi, à 10 T, nous n'avons pas encore atteint la phase AFM de type A.

En entrant dans la phase paraélectrique les électromagnons  $e_1$  et  $e_2$  disparaissent rapidement alors que le simple magnon 1M et les doubles magnons  $2M_{spiral}^1$  et  $2M_{spiral}^2$  apparaissent. On peut observer une importante différence entre les modes de magnon et les électromagnons. En effet, ces excitations n'ont ni la même fréquence ni la même largeur. De plus, on observe un transfert de poids spectral des électromagnons vers les excitations magnétiques pures (Fig. 5.16 a.).

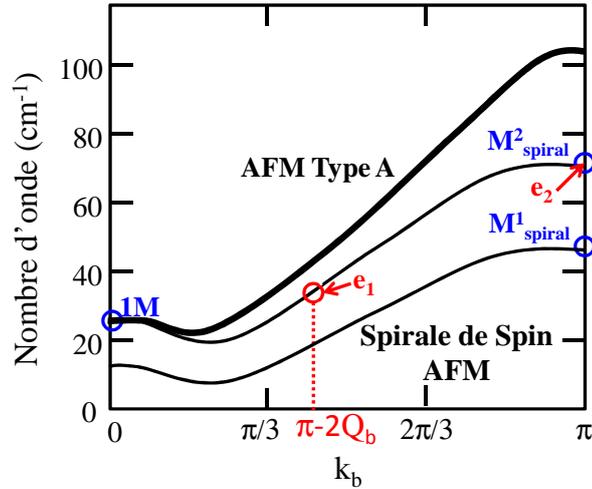


FIGURE 5.17: Courbes de dispersion des ondes de spin dans l'état antiferromagnétique en spirale de spin et dans l'état antiferromagnétique de type A (en gras). 1M,  $M^1_{spiral}$  et  $M^2_{spiral}$  correspondent au centre et bord de zone de brillouin dans l'état en spirale de spin.  $e_1$  et  $e_2$  correspondent respectivement aux électromagnons ayant pour vecteur d'onde  $\pi - 2Q_b$  et  $\pi$  (bord de zone de Brillouin).

Rappelons qu'en spectroscopie IR et THz deux excitations sont observées à 25 et  $60 \text{ cm}^{-1}$  associées aux électromagnons  $e_1$  et  $e_2$ . De plus, les mesures infrarouges ont également mis en évidence la résonance antiferromagnétique (AFMR) équivalente à l'excitation 1M à la même énergie que l'électromagnon  $e_1$  ( $25 \text{ cm}^{-1}$ ). Les mesures de diffusion de neutrons ont alors attribué l'électromagnon  $e_1$  à une excitation magnétique en centre de zone de Brillouin et en particulier à la résonance antiferromagnétique. L'électromagnon  $e_2$  lui fut associé à une excitation magnétique en bord de zone de Brillouin.

D'un point de vue théorique, R. de Sousa *et al.* développèrent un modèle pour expliquer l'origine de l'électromagnon  $e_1$  (Stenberg & de Sousa, 2009). Ce modèle se base sur l'Hamiltonien suivant :  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_s + \mathcal{H}_{ph} + \mathcal{H}_{me}$ . Le premier terme ( $\mathcal{H}_s$ ) décrit la frustration de spin dans les composé  $RMnO_3$  en prenant en compte l'interaction de superéchange et l'anisotropie ionique dans la direction de l'axe  $a$ . Le deuxième terme ( $\mathcal{H}_{ph}$ ) correspond aux fluctuations du réseau mettant en jeu les déplacements relatif entre cations et anions. Enfin le troisième terme ( $\mathcal{H}_{me}$ ) traduit le couplage entre les degrés de liberté de spin et du réseau. Cet Hamiltonien est similaire à celui déterminé par Valdès Aguilar Eq. 1.31 qui couple les spins non collinéaire avec le champ électrique de la lumière explicité au paragraphe 1.3.4.5 (Aguilar et al., 2009). La minimisation de  $\mathcal{H}_{ph}$  donne l'expression de la polarisation locale par cellule unité. Il faut noter que  $TbMnO_3$  a une modulation magnétique du réseau ayant pour vecteur d'onde  $2Q$  ( $Q$  le vecteur d'onde de la cycloïde). Cette modulation du réseau est liée à la polarisation locale et cette dernière est reliée au poids spectral de l'électromagnon. En ne gardant que les termes quadratiques de l'Hamiltonien (expansion en champ moyen) on obtient

quatre équations du mouvement pour les spins et la polarisation. On obtient les équations de dispersion des deux modes de propagation de l'onde de spin : les modes cyclons (Fig 5.18 a.) correspondant à l'oscillation des spins dans le plan de la cycloïde et les modes extra-cyclons (Fig 5.18 a.) associés à l'oscillation des spins hors du plan de la cycloïde. Ces équations montrent que seul le mode cyclon en bord de zone est couplé à la polarisation. Ce mode donne naissance à deux électromagnons possédant un vecteur d'onde  $q = k_0$  ( $e_1$  rond sur la Fig 5.18 a.) et  $q = k_0 - 2Q$  ( $e_2$  carré sur la Fig 5.18 a.) où  $\mathbf{k}_0 = \frac{2\pi}{b}\mathbf{b}$ .

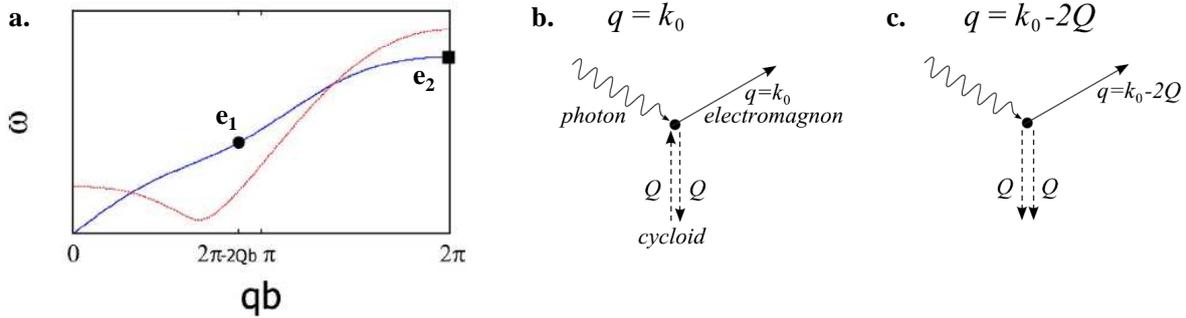


FIGURE 5.18: **a.** Courbes de dispersion des modes cyclon (en bleu) et extra-cyclon (en rouge). La position des deux électromagnons est représenté sur la courbe cyclon, le rond correspond au mode  $e_1$  en  $q = k_0 - 2Q$  et le carré au mode  $e_2$  en  $q = k_0$ . Diagramme d'excitation par la lumière des électromagnons cyclons (**b.**) de bord de zone  $q = k_0$  et (**c.**) à  $q = k_0 - 2Q$ . (Stenberg & de Sousa, 2009)

Le bord de zone ( $q = k_0$ ) est une excitation correspondant à un processus de diffusion en  $+Q$  et  $-Q$  (Fig. 5.18 a). L'autre électromagnon cyclon à  $q = k_0 - 2Q$  correspond à une excitation combinant le vecteur d'onde du magnon de bord de zone ( $q = k_0$ ) avec deux fois le vecteur d'onde de la cycloïde  $Q$  (Fig. 5.18 b).

Ainsi, l'électromagnon  $e_1$  de plus basse énergie correspond à une excitation non pas en centre de zone mais possédant un vecteur d'onde égale à  $\pi - 2Q_b$ ,  $Q_b$  étant le vecteur de propagation de la spirale magnétique égal à 0,28 dans la direction de l'axe  $b$ .

Notons qu'une excitation à  $\pi - 2Q_b$  sur la courbe de dispersion AFM en spirale a une énergie de  $30 \text{ cm}^{-1}$  ce qui correspond à l'énergie de l'électromagnon que nous avons observé ( $e_1$ ), alors que nous avons observé le simple magnon de centre de zone à  $21 \text{ cm}^{-1}$  ( $k=0$ ). En conclusion, l'électromagnon  $e_1$  observé par spectroscopie Raman semble être associé à une excitation magnétique en  $k=\pi - 2Q_b$  et non en  $k=0$ . En accord avec les mesures IR et THz, l'électromagnon  $e_2$  est associé au bord de zone de Brillouin de la seconde courbe de dispersion de l'état AFM spiral et donc à une excitation en  $k=\pi$ .

La diffusion Raman n'est pas sensible à une excitation de bord de zone ou à une excitation en  $k=\pi - 2Q_b$  mais aux excitations ayant un vecteur d'onde ou résultat d'une somme de vecteur d'onde voisin de 0. Comment expliquer alors que l'on observe ces excitations ? En réalité les électromagnons  $e_1$  et  $e_2$  sont actifs en Raman grâce au

repliement des courbes de dispersion en centre de zone. Le mode à plus haute énergie  $e_2$  possède un vecteur d'onde  $q_{e_2}=(0,\pi,0)$ . Ce mode est activé grâce au repliement en centre de zone, du bord de zone de Brillouin, de part de la double périodicité du réseau (Fig. 5.19 a.). L'électromagnon  $e_2$  devient ainsi une excitation au point Gamma ( $k=0$ ). Pour l'électromagnon de plus basse énergie  $e_1$  en  $q_{e_1}=(0,\pi-2Q_b,0)$ , la périodicité de la structure magnétique en spirale induit le repliement en centre de zone avec un vecteur d'onde égal à  $Q_b$  de la zone de Brillouin magnétique (Fig. 5.19 b.). L'électromagnon  $e_1$  devient ainsi également une excitation au point Gamma. Les repliements de la zone de Brillouin sont dus aux périodicités magnétique et de réseau. Ces périodicités sont cruciales pour l'activation des électromagnons.

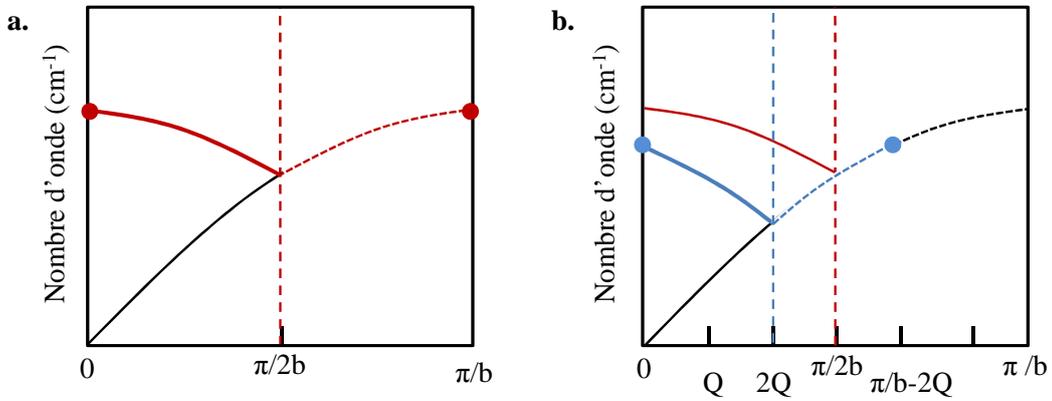


FIGURE 5.19: **a.** Repliement de la courbe de dispersion à  $\pi/b$  suite au doublement de la maille (double périodicité du réseau). Le bord de zone de Brillouin est replié en centre de zone. **b.** La modulation de  $2Q$  de la cycloïde induit un repliement de la courbe de dispersion à  $2Q$ , le point de la courbe en  $\pi/b-2Q$  est replié en centre de zone.

La Figure 5.20 montrent les spectres Raman obtenus en augmentant la température de 5 à 35 K le long du chemin 2 (Fig. 5.10) avec  $B=8$  T. Les pics du simple magnon et du  $2M_{spiral}^1$  disparaissent entre 10 et 15 K lorsque  $TbMnO_3$  devient ferroélectrique (Fig. 5.20). Le pic  $2M_{spiral}^2$  disparaît également à la même température. Au même moment les électromagnons  $e_1$  et  $e_2$  apparaissent puis disparaissent à 25 K en entrant dans la deuxième phase paraélectrique, comme mesurée précédemment (paragraphe 5.2.2). Cette mesure confirme que les électromagnons ne sont présents que dans la phase ferroélectrique et que les excitations purement magnétiques n'existent que dans la phase paraélectrique.

### 5.3.2 L'effet du champ magnétique sur les phonons

Après avoir identifié la composante magnétique des électromagnons, nous nous sommes intéressés à la composante polaire de ces excitations. D'un point de vue structural, les mesures IR suggèrent que le déplacement des atomes  $Mn^{3+}$  à l'origine de le

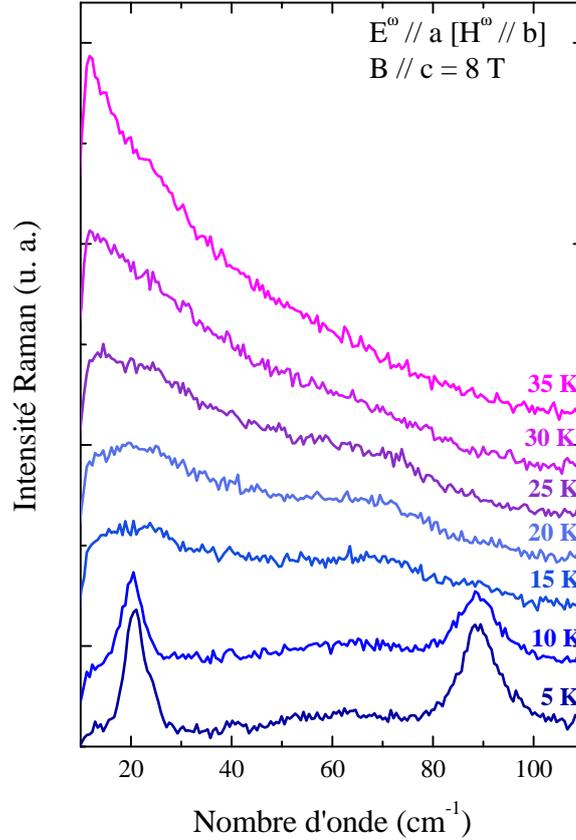


FIGURE 5.20: Spectres Raman en  $\mathbf{E}^\omega // a$  avec un champ magnétique  $\mathbf{B} // c$  de 8 T en fonction de la température de 5 à 35 K.

ferroélectricité est induit par l'interaction DM. (Schleck et al., 2010) Le poids spectral, c'est-à-dire le nombre total d'électrons transférés observés en IR des phonons vers les électromagnons montre que l'activité polaire des électromagnons provient essentiellement des phonons. Cependant l'origine structurale de la ferroélectricité et de l'activité polaire des électromagnons n'est pas encore déterminée.

En observant les phonons de  $TbMnO_3$  sous champ magnétique à la transition ferroélectrique/paraélectrique par diffusion Raman, nous avons pu mettre en évidence les vibrations probablement à l'origine de la ferroélectricité et de l'activité polaire des électromagnons.

L'application d'un champ magnétique dans les trois directions induit un décalage de la fréquence des modes de phonon  $A_g$  (Fig. 5.21) et des modes  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  et  $B_{3g}$  inférieur à  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ . Ce léger déplacement est dû à une légère déformation de la structure par le champ magnétique. La Figure 5.21 montre les spectres Raman des sept modes de phonon  $A_g$  à 0 et 10 T ( $\mathbf{B} // c$  et  $\mathbf{E}^\omega // a$ ). Avec un champ magnétique le long de l'axe  $c$ , le mode de phonon  $A_g(2)$  se divise en deux modes de phonon (insert Fig. 5.21) et la fréquence du mode  $B_{1g}(1)$  diminue de  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

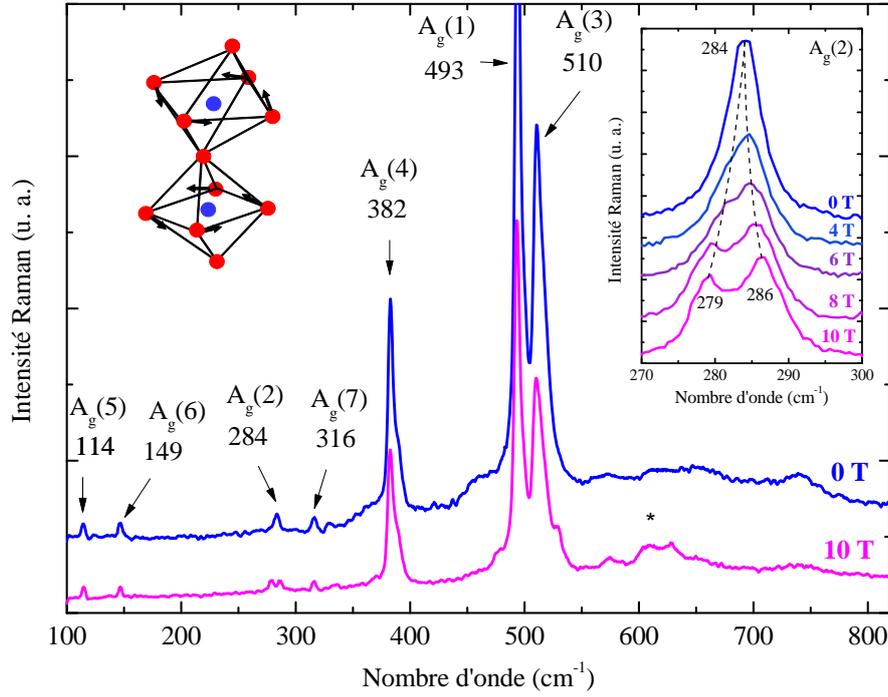


FIGURE 5.21: Spectres Raman des modes de phonon  $A_g$  à 0 et 10 T avec  $\mathbf{B} // a$ . L'insert montre le dédoublement du phonon  $A_g(2)$  à  $284 \text{ cm}^{-1}$  en deux modes à  $279$  et  $286 \text{ cm}^{-1}$  en fonction du champ magnétique.

Le mode  $A_g(2)$  est associé à la rotation des octaèdres  $MnO_6$  autour de l'axe  $y$  (Fig. 5.21). La fréquence du mode  $A_g(2)$  est proportionnelle à l'angle de rotation du bloc  $MnO_6$  par un facteur de  $23,5 \text{ cm}^{-1}/\text{deg}$ . (Iliev et al., 2006) La division du mode  $A_g(2)$  à  $284 \text{ cm}^{-1}$  en deux modes à  $279$  et  $286 \text{ cm}^{-1}$  est équivalente à une rotation du bloc  $MnO_6$  de  $-0,2^\circ$  et de  $+0,08^\circ$ , respectivement. De plus, la rotation  $\alpha$  du bloc  $MnO_6$  est reliée à la variation de la position de l'atome d'oxygène ( $x_O - z_O$ ) par :  $\alpha = \arctan(2|x_O - z_O|)$ . La rotation du bloc  $MnO_6$  mesurée peut être associée à une variation de la position de l'atome d'oxygène de  $1,5\%$  par rapport à sa position initiale. Notons que la symétrie de la phase paraélectrique est plus haute que celle de la phase ferroélectrique. De ce fait, le nombre de mode Raman attendu dans la phase paraélectrique doit être moindre, or ce n'est pas le cas. En effet,  $TbMnO_3$  n'est pas un ferroélectrique standard.

Le mode de phonon  $B_{1g}(1)$  correspond à la vibration élastique des atomes d'oxygène dans le plan  $xz$  et est déterminé par la distance Mn-O ( $d$ ). Ce mode est un mode de distorsion Jahn-Teller. La fréquence de ce mode est proportionnelle à  $d_{Mn-O}^{3/2}$  (Iliev et al., 2006). Le décalage en fréquence de  $2 \text{ cm}^{-1}$  du phonon  $B_{1g}(1)$  correspond à une augmentation de la distance Mn-O de  $0,1\%$ . A champ nul, cette distance est de  $2,063 \text{ \AA}$  dans  $TbMnO_3$  et à 10 T cette distance vaut  $2,065 \text{ \AA}$ .

Uniquement, lorsqu'on applique un champ magnétique suivant l'axe  $c$ , nous mesu-

rons une forte renormalisation des fréquences de ces deux modes. Cette renormalisation a lieu lorsque  $\text{TbMnO}_3$  devient paraélectrique et que l'activité polaire des électromagnons disparaît à 8 T. Ces résultats, nous laisse penser que la ferroélectricité et l'activité polaire des électromagnons sont liées à la modification de la position de l'atome d'oxygène et corrélées à l'augmentation de la taille de la liaison Mn-O.

## 5.4 Conclusion

Nous avons observé pour la première fois les électromagnons à 30 et 65  $\text{cm}^{-1}$  par spectroscopie Raman dans  $\text{TbMnO}_3$  (Rovillain et al., 2010a). Des mesures en fonction de la température nous ont montré que ces modes ne sont présents que dans la phase ferroélectrique, conformément à leur attribution. L'application d'un champ magnétique nous a permis de dévoiler les excitations élémentaires qui s'hybrident pour créer les électromagnons (Rovillain et al., 2011). En effet, lors de l'application d'un champ magnétique de 8 T le long de l'axe  $c$   $\text{TbMnO}_3$  devient paraélectrique et l'activité polaire des électromagnons disparaît. Les électromagnons sont déshybridés et les excitations magnétiques pures qui les constituent apparaissent. Nos mesures révèlent également un transfert de poids spectral des électromagnons vers les magnons.

Les modes de phonon sont également fortement impactés par le champ magnétique le long de l'axe  $c$ . La distance Mn-O apparaît aussi comme un paramètre crucial pour la compréhension de la ferroélectricité et de l'activité polaire des électromagnons.

# Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse a abouti à de nombreux résultats expérimentaux sur le couplage magnétoélectrique dans les composés multiferroïques  $\text{BiFeO}_3$  (type I) et  $\text{TbMnO}_3$  (type II).

Tout d'abord, nous avons travaillé sur le composé  $\text{BiFeO}_3$ , le seul multiferroïque à température ambiante. Les premières mesures ont consisté à étudier le comportement des modes de phonon en température pour identifier les modes mous participant à la transition ferroélectrique de type displacive.  $\text{BiFeO}_3$  présente deux modes mous, les phonons  $E$  et  $A_1$  de plus basses fréquences, qui voient leur fréquence diminuer rapidement proche de  $T_C$  mais sans s'annuler. De ce fait, la transition ferroélectrique est incomplète. Nous avons montré également, que les modes de magnon ont un comportement de mode mou, leur fréquence s'annulant à la transition magnétique. A cette transition la fréquence des modes mous phononiques présente un décrochement. Lorsque la cycloïde disparaît, ces modes de phonon se déconnectent donc de la cycloïde. Ces mesures en fonction de la température montrent également des anomalies dans la fréquence et l'intensité de ces modes de phonon. Ces anomalies sont concomitantes avec celles observés également sur les modes d'oscillation d'onde de spin. Nos résultats montrent ainsi que les phonons polaires ( $E$  et  $A_1$ ) sont couplés aux spins. Les phonons polaires et les excitations magnétiques sont sensibles à l'ordonnement des spins à basse et haute température.

Afin de mieux comprendre ce couplage magnon-phonon, nous avons étudié le comportement des modes d'oscillation d'onde de spin et des phonons sous l'application d'un champ magnétique et électrique. Le champ magnétique a modifié la fréquence des modes de magnon comme attendu mais le champ modifie aussi la fréquence du mode de phonon polaire  $E$  à  $75 \text{ cm}^{-1}$ . Ayant montré au préalable un couplage entre ce phonon et les modes d'oscillation d'onde de spin, cet effet du champ magnétique sur ce mode de phonon se fait via le couplage magnétoélectrique.

Parallèlement, nous avons pu contrôler les modes d'oscillation des ondes de spin par un champ électrique via le cycle de polarisation. Par l'application du champ électrique nous avons réussi à moduler la fréquence des modes d'oscillation d'onde de spin de 30% soit trois ordres de grandeur de plus par rapport à ce qui était possible dans les métaux. Cette modulation de la fréquence se fait de manière non volatile et sans dissipation de puissance à température ambiante. Un tel résultat, offre de grandes possibilités d'applications dans le domaine de la magnonique pour le transport, le traitement et

le contrôle de l'information pour pallier le problème d'utilisation de fortes puissances pour contrôler et écrire l'information.

Maintenant, il serait intéressant d'appliquer un champ électrique sur les couches minces de  $\text{BiFeO}_3$  afin d'y sonder le couplage entre les ordres magnétique et ferroélectrique. Ce couplage est différent de celui mis en jeu dans les monocristaux de par l'absence à priori de cycloïde magnétique dans les films. Il serait également intéressant de suivre le comportement de la signature magnétique des films en fonction de l'épaisseur des couches minces et de différentes contraintes exercées par le substrat.

Nous avons également travaillé sur  $\text{TbMnO}_3$  le multiferroïque de type II le plus étudié pour son fort couplage magnétoélectrique. Nous avons mis en évidence pour la première fois par diffusion inélastique de la lumière les électromagnons  $e_1$  et  $e_2$  à 30 et  $65 \text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{TbMnO}_3$ . L'électromagnon  $e_2$  est associé à une excitation en bord de zone de Brillouin. En appliquant un champ magnétique de 8 T le long de l'axe  $c$ , il est possible de faire transiter  $\text{TbMnO}_3$  d'un état ferroélectrique à un état paraélectrique tout en préservant la structure de spin. Ce champ magnétique permet ainsi de dévoiler les excitations magnétiques pures à 21 et  $85 \text{ cm}^{-1}$  en déshabillant les électromagnons  $e_1$  et  $e_2$  de leur dipôle électrique. Ces mesures permettent de dévoiler les composantes élémentaires à l'origine des électromagnons et de montrer que l'électromagnon  $e_1$  est associé à une excitation en  $\pi - 2Q_b$ .

Pour pousser plus loin cette étude sur  $\text{TbMnO}_3$ , il faudra mesurer le comportement des électromagnons sous champ électrique. Ces mesures nous permettraient de mieux comprendre le mécanisme du couplage magnétoélectrique dans  $\text{TbMnO}_3$ . Ensuite, il faudra observer les électromagnons dans des composés voisins à  $\text{TbMnO}_3$ , tels que  $\text{DyMnO}_3$ ,  $\text{GdMnO}_3$  et comparer leur règle de sélection et leur comportement en température et sous champ magnétique à fin de mieux comprendre l'origine des électromagnons.

# Bibliographie

- Aguilar, R. V., Mostovoy, M., Sushkov, A. B., Zhang, C. L., Choi, Y. J., Cheong, S.-W., & Drew, H. D. (2009). Origin of electromagnon excitations in multiferroic RMnO<sub>3</sub>. *Physical Review Letters*, **102**, 047203.
- Aguilar, R. V., Sushkov, A. B., Zhang, C. L., Choi, Y. J., Cheong, S.-W., & Drew, H. D. (2007). Colossal magnon-phonon coupling in multiferroic Eu<sub>0.75</sub>Y<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub>. *Physical Review B*, **76**, 060404.
- Aliouane, N., Argyriou, D. N., Stremper, J., Zegkinoglou, I., Landsgesell, S., & Zimmermann, M. v. (2006). Field-induced linear magnetoelastic coupling in multiferroic TbMnO<sub>3</sub>. *Physical Review B*, **73**, 020102.
- Aliouane, N., Schmalzl, K., Senff, D., Maljuk, A., Prokes, K., Braden, M., & Argyriou, D. N. (2009). Flop of electric polarization driven by the flop of the Mn spin cycloid in multiferroic TbMnO<sub>3</sub>. *Physical Review Letters*, **102**, 207205.
- Alonso, J. A., Martinez-Lope, M. J., Casai, M. T., & Fernandez-Diaz, M. T. (2000). 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**, 917.
- Anderson, P. W. (1950). Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction. *Physical Review*, **79**, 350.
- Argyriou, D. N., Aliouane, N., Stremper, J., Zegkinoglou, I., Bohnenbuck, B., Habicht, K., & Zimmermann, M. v. (2007). Melting of incommensurate-ferroelectric phase with magnetic field in multiferroic TbMnO<sub>3</sub>. *Physical Review B*, **75**, 020101.
- Arima, T., Goto, T., Yamasaki, Y., Miyasaka, S., Ishii, K., Tsubota, M., Inami, T., Murakami, Y., & Tokura, Y. (2005). Magnetic-field-induced transition in the lattice modulation of colossal magnetoelectric GdMnO<sub>3</sub> and TbMnO<sub>3</sub> compounds. *Physical Review B*, **72**, 100102.
- Arnold, D. C., Knight, K. S., Catalan, G., Redfern, S. A. T., Scott, J. F., Lightfoot, P., & Morrison, F. D. (2010). The  $\beta$ -to- $\gamma$  transition in BiFeO<sub>3</sub> : a powder neutron diffraction study. *Advanced functional materials*, **20**, 2116.

- Ascher, E., Rieder, H., Schmid, H., & Stössel, H. (1966). Some properties of ferro-magnetoelectric nickel-iodine boracite,  $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ . *Journal of Applied Physics*, **37**, 1404.
- Ashcroft, N. W. & Mermin, N. D. (1987). *Solid state Physics*. Saunders college, CBS Publishing Asia.
- Astrov, D. N. (1960). The magnetoelectric effect in antiferromagnetics. *Soviet Physics JETP*, **11**, 708.
- Barath, H., Kim, M., Cooper, S. L., Abbamonte, P., Fradkin, E., Mahns, I., Rubhausen, M., Aliouane, N., & Argyriou, D. N. (2008). Domain fluctuations near the field-induced incommensurate-commensurate phase transition of  $\text{TbMnO}_3$ . *Physical Review B*, **78**, 134407.
- Bary'akhtar, V. G. & Chupis, I. E. (1970). *Soviet Physics Solid State*, **11**, 2628.
- Benfatto, L. & Neto, M. B. S. (2006). Field dependence of the magnetic spectrum in anisotropic and Dzyaloshinskii-Moriya antiferromagnets. I. Theory. *Physical Review B*, **74**, 024415.
- Benfatto, L., Neto, M. B. S., Gozar, A., Dennis, B. S., Blumberg, G., Miller, L. L., Komiya, S., & Ando, Y. (2006). Field dependence of the magnetic spectrum in anisotropic and Dzyaloshinskii-Moriya antiferromagnets. II. Raman spectroscopy. *Physical Review B*, **74**, 024416.
- Blasco, J., Ritter, C., Garcia, J., de Teresa, J. M., Perez-Cacho, J., & Ibarra, M. R. (2000). Structural and magnetic study of  $\text{Tb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  perovskites. *Physical Review B*, **62**, 5609.
- Briggs, R. J. & Ramdas, A. K. (1977). Piezospectroscopy of the Raman spectrum of  $\alpha$ -quartz. *Physical Review B*, **16**, 3815.
- Brink, J. V. D. & Khomskii, D. I. (2008). Multiferroicity due to charge ordering. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **20**, 434217.
- Catalan, G. & Scott, J. F. (2009). Physics and applications of bismuth ferrite. *Advanced Materials*, **21**, 2463.
- Cazayous, M., Gallais, Y., Sacuto, A., de Sousa, R., Lebeugle, D., & Colson, D. (2008). Possible observation of cycloidal electromagnons in  $\text{BiFeO}_3$ . *Physical Review Letters*, **101**, 037601.
- Cazayous, M., Malka, D., Lebeugle, D., & Colson, D. (2007). Electric field effect on  $\text{BiFeO}_3$  single crystal investigated by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, **91**, 71910.
- Choi, Y. J., Yi, H. T., Lee, S., Huang, Q., Kiryukhin, V., & Cheong, S.-W. (2008). Ferroelectricity in an ising chain magnet. *Physical Review Letters*, **100**, 047601.

- Choithrani, R., Rao, M. N., Chaplot, S., Gaur, N., & Singh, R. (2011). Structural and phonon dynamical properties of perovskite manganites : (Tb,Dy,Ho)MnO<sub>3</sub>. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **323**, 1627.
- Cohen, R. E. (1992). Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. *Nature*, **358**, 136.
- de Sousa, R. & Moore, J. E. (2008). Optical coupling to spin waves in the cycloidal multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. *Physical Review B*, **77**, 012406.
- Devonshire, A. F. (1949). Theory of barium titanate. 1. *Philosophical Magazine*, **40**, 1040.
- Dzyaloshinskii, I. E. (1958). A thermodynamic theory of "weak" ferromagnetism of antiferromagnetics. *Journal of physics and Chemistry of solids*, **4**, 241.
- Dzyaloshinskii, I. E. (1959). On the magneto-electrical effect in antiferromagnet. *Soviet Physics JETP*, **10**, 628.
- Ederer, C. & Fennie, C. J. (2008). Electric-field switchable magnetization via the Dzyaloshinskii-Moriya interaction : FeTiO<sub>3</sub> versus BiFeO<sub>3</sub>. *Journal of physics : Condensed Matter*, **20**, 434219.
- Eerenstein, W., Mathur, N. D., & Scott, J. F. (2006). Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, **442**, 759–765.
- Efremov, D., Van den Brink, J., & Khomskii, D. (2004). Bond-versus site-centred ordering and possible ferroelectricity in manganites. *Nature Materials*, **3**, 853–856.
- Elliott, R. J. & Loudon, R. (1963). The possible observation of electronic Raman transitions in crystals. *Physics Letters*, **3**, 189.
- Feder, J. & Pytte, E. (1970). Theory of a structural phase transition in perovskite-type crystals. II. Interaction with elastic strain. *Physical Review B*, **1**, 4803.
- Felten, F., Schneider, G. A., Saldaña, J. M., & Kalinin, S. V. (2004). Modeling and measurement of surface displacements in BaTiO<sub>3</sub> bulk material in piezoresponse force microscopy. *Journal of Applied Physics*, **96**, 563.
- Fleury, P. & Loudon, R. (1968). Scattering of light by one- and two-magnon excitations. *Physical Review*, **166**, 514.
- Fleury, P. & Porto, S. (1968). Light scattering by spin waves. *Journal of Applied Physics*, **39**, 1035.
- Fleury, P. A., Scott, J. F., & Worlock, J. M. (1968). Soft phonon modes and the 110 K phase transition in SrTiO<sub>3</sub>. *Physical Review Letters*, **21**, 16.
- Fleury, P. A. & Worlock, J. M. (1968). Electric-field-induced Raman scattering in SrTiO<sub>3</sub> and KTaO<sub>3</sub>. *Physical Review*, **174**, 613.

- Fukumura, H., Harima, H., Kisoda, K., Tamada, M., Noguchi, Y., & Miyayama, M. (2007). Raman scattering study of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> single crystal. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **310**, 367.
- Fukumura, H., Matsui, S., Harima, H., Takahashi, T., Itoh, T., Kisoda, K., Tamada, M., Noguchi, Y., & Miyayama, M. (2007). Observation of phonons in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> single crystals by Raman scattering. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **19**, 365224.
- Goodenough, J. B. (1955). Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [La, M(II)]MnO<sub>3</sub>. *Physical Review*, **100**, 564.
- Goto, T., Kimura, T., Lawes, G., Ramirez, A. P., & Tokura, Y. (2004). Ferroelectricity and giant magnetocapacitance in perovskite rare-earth manganites. *Physical Review Letters*, **92**, 257201.
- Gozar, A. M. (2004). *Inelastic light scattering in low dimensional quantum spin systems*. PhD thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign.
- Gupta, H. & Tripathi, U. (2008). Zone center phonons of the orthorhombic RMnO<sub>3</sub> (R = Pr, Eu, Tb, Dy, Ho) perovskites. *Physic Math Central : Physics B*, **1**, 9.
- Haumont, R., Kornev, I. A., Lisenkov, S., Bellaiche, L., Kreisel, J., & Dkhil, B. (2008). Phase stability and structural temperature dependence in powdered multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. *Physical Review B*, **78**, 134108.
- Haumont, R., Kreisel, J., Bouvier, P., & Hippert, F. (2006). Phonon anomalies and the ferroelectric phase transition in multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. *Physical Review B*, **73**, 132101.
- Hayes, W. & Loudon, R. (1978). *Scattering of light by cristal*. Wiley, New-York.
- Hermet, P., Goffinet, M., Kreisel, J., & Ghosez, P. (2007). Raman and infrared spectra of multiferroic bismuth ferrite from first principles. *Physical Review B*, **75**, 220102.
- Herrero-Albillos, J., Catalan, G., Rodriguez-Velamazán, J. A., Viret, M., Colson, D., & Scott, J. F. (2010). Neutron diffraction study of the BiFeO<sub>3</sub> spin cycloid at low temperature. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **22**, 256001.
- Hill, N. A. (2000). Why are there so few magnetic ferroelectrics? *Journal of Physical Chemistry B*, **104**, 6694.
- Hlinka, J., Pokorný, J., Karimi, S., & Reaney, I. M. (2011). Angular dispersion of oblique phonon modes in BiFeO<sub>3</sub> from micro-Raman scattering. *Physical Review B*, **83**, 020101.
- Hu, C. D. (2008). Relationship between ferroelectricity and Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroics and the effect of bond-bending. *Physical Review B*, **77**, 174418.

- Hur, N., Park, S., Sharma, P. A., Ahn, J. S., Guha, S., & Cheong, S.-W. (2004). Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields. *Nature*, **429**, 392–395.
- Iliev, M. N., Abrashev, M. V., Laverdiere, J., Jandl, S., Gospodinov, M. M., Wang, Y.-Q., & Sun, Y.-Y. (2006). Distortion-dependent Raman spectra and mode mixing in  $\text{RMnO}_3$  perovskites ( $\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y}$ ). *Physical Review B*, **73**, 064302.
- Kadomtseva, A. M., Zvezdin, A. K., Popov, Y. F., Pyatakov, A. P., & Vorobev, G. P. (2004). Space-time parity violation and magnetoelectric interactions in antiferromagnets. *JETP Letter*, **79**, 571.
- Kajimoto, R., Sagayama, H., Sasai, K., Fukuda, T., Tsutsui, S., Arima, T., Hirota, K., Mitsui, Y., Yoshizawa, H., Baron, A. Q. R., Yamasaki, Y., & Tokura, Y. (2009). Unconventional ferroelectric transition in the multiferroic compound  $\text{TbMnO}_3$  revealed by the absence of an anomaly in c-polarized phonon dispersion. *Physical Review Letters*, **102**, 247602.
- Kajimoto, R., Yoshizawa, H., Shintani, H., Kimura, T., & Tokura, Y. (2004). Magnetic structure of  $\text{TbMnO}_3$  by neutron diffraction. *Physical Review B*, **70**, 012401.
- Kamba, S., Nuzhnyy, D., Savinov, M., Sebek, J., Petzelt, J., Prokleska, J., Haumont, R., & Kreisel, J. (2007). Infrared and terahertz studies of polar phonons and magnetodielectric effect in multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  ceramics. *Physical Review B*, **75**, 024403.
- Katsura, H., Balatsky, A. V., & Nagaosa, N. (2007). Dynamical magnetoelectric coupling in helical magnets. *Physical Review Letters*, **98**, 027203.
- Katsura, H., Nagaosa, N., & Balatsky, A. V. (2005). Spin current and magnetoelectric effect in noncollinear magnets. *Physical Review Letters*, **95**, 057205.
- Kenzelmann, M., Harris, A. B., Jonas, S., Broholm, C., Schefer, J., Kim, S. B., Zhang, C. L., Cheong, S. W., Vajk, O. P., & Lynn, J. W. (2005). Magnetic inversion symmetry breaking and ferroelectricity in  $\text{TbMnO}_3$ . *Physical Review Letters*, **95**, 087206.
- Kimura, T., Goto, T., Shintani, H., Ishizaka, K., Arima, T., & Tokura, Y. (2003). Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*, **426**, 55–58.
- Kimura, T., Lawes, G., Goto, T., Tokura, Y., & Ramirez, A. P. (2005). Magnetoelectric phase diagrams of orthorhombic  $\text{RMnO}_3$  ( $\text{R} = \text{Gd, Tb, and Dy}$ ). *Physical Review B*, **71**, 224425.
- Kittel, C. (2007). *Physique de l'état solide*. Dunod.
- Kobayashi, S., Osawa, T., Kimura, H., Noda, Y., Kagomiya, I., & Kohn, K. (2004). Reinvestigation of simultaneous magnetic and ferroelectric phase transitions in  $\text{YMn}_2\text{O}_5$ . *Journal of Physical Society of Japan*, **73**, 1593.

- Komandin, G. A., Torgashev, V. I., Volkov, A. A., Porodinkov, O. E., Spektor, I. E., & Bush, A. A. (2010). Optical properties of BiFeO<sub>3</sub> ceramics in the frequency range 0.3-30.0 THz. *Physics of the Solid State*, **52**, 734.
- Kruglyak, V. V., Demokritov, S. O., & Grundler, D. (2010). Magnonics. *Journal of Physics D : Applied Physics*, **43**, 264001.
- Kumar, P., Saha, S., Muthu, D. V. S., Sahu, J. R., Sood, A. K., & Rao, C. N. R. (2010). Raman evidence for orbiton-mediated multiphonon scattering in multiferroic TbMnO<sub>3</sub>. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **22**, 115403.
- Landau, L. D. & Lifshitz, E. M. (1980). *Statistical Physics*. Pergamon Press.
- Laverdiere, J., Jandl, S., Mukhin, A. A., & Ivanov, V. Y. (2006a). Raman study of orbital mediated multiphonons in RMnO<sub>3</sub> (R = Pr,Sm,Eu,Tb,Y). *European Physical Journal B*, **54**, 67.
- Laverdiere, J., Jandl, S., Mukhin, A. A., Ivanov, V. Y., Ivanov, V. G., & Iliev, M. N. (2006b). Spin-phonon coupling in orthorhombic RMnO<sub>3</sub> (R = Pr,Nd,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Y) : A Raman study. *Physical Review B*, **73**, 214301.
- Lawes, G., Kenzelmann, M., Rogado, N., Kim, K. H., Jorge, G. A., Cava, R. J., Aharony, A., Entin-Wohlman, O., Harris, A. B., Yildirim, T., Huang, Q. Z., Park, S., Broholm, C., & Ramirez, A. P. (2004). Competing magnetic phases on a kagome staircase. *Physical Review Letters*, **93**, 247201.
- Lebeugle, D. (2007). *Etude de la coexistence du magnétisme et de la ferroélectricité dans les composés multiferroïque BiFeO<sub>3</sub> et Bi<sub>0.45</sub>Dy<sub>0.55</sub>FeO<sub>3</sub>*. PhD thesis, Université Paris XI.
- Lebeugle, D., Colson, D., Forget, A., Viret, M., Bataille, A. M., & Gukasov, A. (2008). Electric-field-induced spin flop in BiFeO<sub>3</sub> single crystals at room temperature. *Physical Review Letters*, **100**, 227602.
- Lebeugle, D., Colson, D., Forget, A., Viret, M., Bonville, P., Marucco, J. F., & Fusil, S. (2007). Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO<sub>3</sub> single crystals. *Physical Review B*, **76**, 024116.
- Lee, J. S., Kida, N., Miyahara, S., Takahashi, Y., Yamasaki, Y., Shimano, R., Furukawa, N., & Tokura, Y. (2009). Systematics of electromagnons in the spiral spin-ordered states of RMnO<sub>3</sub>. *Physical Review B*, **79**, 180403.
- Lobo, R. P. S. M., Moreira, R. L., Lebeugle, D., & Colson, D. (2007). Infrared phonon dynamics of a multiferroic BiFeO<sub>3</sub> single crystal. *Physical Review B*, **76**, 172105.
- Loudon, R. (1964). The Raman effect in crystals. *Advances in Physics*, **13**, 423.

- Martin-Carron, L., de Andres, A., Martinez-Lope, M. J., Casais, M. T., & Alonso, J. A. (2002). Raman phonons as a probe of disorder, fluctuations and local structure in doped and undoped orthorhombic and rhombohedral manganites. *Physical Review B*, **66**, 174303.
- Massa, N. E., del Campo, L., de Souza Meneses, D., Echegut, P., Fabbri, G. F. L., de M. Azevedo, G., Martínez-Lope, M. J., & Alonso, J. A. (2010). High temperature emissivity, reflectivity, and x-ray absorption of BiFeO<sub>3</sub>. *Journal of Applied Physics*, **108**, 084114.
- Mochizuki, M., Furukawa, N., & Nagaosa, N. (2010). Theory of electromagnons in the multiferroic mn perovskites : The vital role of higher harmonic components of the spiral spin order. *Physical Review Letters*, **104**, 177206.
- Moreau, J., Michela, C., Gersona, R., & Jamesa, W. (1971). Ferroelectric BiFeO<sub>3</sub> X-ray and neutron diffraction study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **32**, 1315.
- Moriya, T. (1960). Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Physical Review*, **120**, 91.
- Mostovoy, M. (2006). Ferroelectricity in spiral magnets. *Physical Review Letters*, **96**, 067601.
- Naganuma, H. & Okamura, S. (2007). Structural, magnetic, and ferroelectric properties of multiferroic bifeo<sub>3</sub> film fabricated by chemical solution deposition. *Journal of Applied Physics*, **101**, 09M103.
- Neaton, J., Ederer, C., Waghmare, U., Spaldin, N., & Rabe, K. (2005). First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. *Physical Review B*, **71**, 014113.
- Neusser, S. & Grundler, D. (2009). Magnonics : Spin waves on the nanoscale. *Advanced Materials*, **21**, 2927.
- Palai, R., Katiyar, R. S., Schmid, H., Tissot, P., Clark, S. J., Robertson, J., Redfern, S. A. T., Catalan, G., & Scott, J. F. (2008).  $\beta$  phase and  $\gamma - \beta$  metal-insulator transition in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> . *Physical Review B*, **77**, 014110.
- Palai, R., Schmid, H., Scott, J. F., & Katiyar, R. S. (2010). Raman spectroscopy of single-domain multiferroic BiFeO<sub>3</sub> . *Physical Review B*, **81**, 064110.
- Picozzi, S. & Ederer, C. (2009). First principles studies of multiferroic materials. *Journal of Physics-Condensed Matter*, **21**, 303201.
- Pimenov, A., Loidl, A., Mukhin, A. A., Travkin, V. D., Ivanov, V. Y., & Balbashov, A. M. (2008). Terahertz spectroscopy of electromagnons in Eu<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>. *Physical Review B*, **77**, 014438.

- Pimenov, A., Mukhin, A., Ivanov, V., Travkin, V., Balbashov, A., & Loidl, A. (2006). Possible evidence for electromagnons in multiferroic manganites. *Nature Physics*, **2**, 97–100.
- Popov, Y. F., Kadomtseva, A. M., Krotov, S. S., Belov, D. V., Vorob'ev, G. P., Makhov, P. N., & Zvezdin, A. K. (2001). Features of the magnetoelectric properties of BiFeO<sub>3</sub> in high magnetic fields. *Low Temperature Physics*, **27**, 478.
- Popov, Y. F., Zvezdin, A. K., Vorob'ev, G. P., Kadomtseva, A. M., Murashev, V. A., & Rakov, D. N. (1993). Linear magnetoelectric effect and phase transitions in bismuth ferrite, BiFeO<sub>3</sub>. *JETP Letter*, **57**, 69.
- Porto, S. P. S., Giordmaine, J. A., & Damen, T. C. (1966). Depolarization of raman scattering in calcite. *Physical Review*, **147**, 608.
- Poulet, H. & Mathieu, J. P. (1970). *Spectres de vibrations et symétrie des cristaux*. Gordon Breach.
- Pytte, E. & Feder, J. (1969). Theory of a structural phase transition in perovskite-type crystals. *Physical Review*, **187**, 1077.
- Quezel, S., Tcheou, F., Rossat-Mignod, J., Quezel, G., & Roudaut, E. (1977). Magnetic structure of the perovskite-like compound TbMnO<sub>3</sub>. *Physica*, **86-88B**, 916.
- Rado, G. T., Vittoria, C., Ferrari, J. M., & Remeika, J. P. (1978). Linear electric field shift of a ferromagnetic resonance : Lithium ferrite. *Physical Review Letters*, **41**, 1253.
- Ridley, B. K. (1993). *Quantum process in semiconductors*. Oxford University Press, New-York.
- Rovillain, P., Cazayous, M., Gallais, Y., Measson, M.-A., Sacuto, A., Sakata, H., & Mochizuki, M. (2011). Magnetic field induced dehybridization of the electromagnons in multiferroic TbMnO<sub>3</sub>. *Physical Review Letters*, **107**, 027202.
- Rovillain, P., Cazayous, M., Gallais, Y., Sacuto, A., Lobo, R. P. S. M., Lebeugle, D., & Colson, D. (2009a). Polar phonons and spin excitations coupling in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> crystals. *Physical Review B*, **79**, 180411.
- Rovillain, P., Cazayous, M., Gallais, Y., Sacuto, A., Measson, M.-A., & Sakata, H. (2010a). Magnetoelectric excitations in multiferroic TbMnO<sub>3</sub> by Raman scattering. *Physical Review B*, **81**, 054428.
- Rovillain, P., Cazayous, M., Sacuto, A., Lebeugle, D., & Colson, D. (2009b). Piezoelectric measurements on BiFeO<sub>3</sub> single crystal by Raman scattering. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **321**, 1699. Selected papers from the Symposium F of the E-MRS Conference.

- Rovillain, P., de Sousa, R., Gallais, Y., Sacuto, A., Measson, M. A., Colson, D., Forget, A., Bibes, M., Barthelemy, A., & Cazayous, M. (2010b). Electric-field control of spin waves at room temperature in multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. *Nature Materials*, **9**, 975.
- Schleck, R., Moreira, R. L., Sakata, H., & Lobo, R. P. S. M. (2010). Infrared reflectivity of the phonon spectra in multiferroic TbMnO<sub>3</sub>. *Physical Review B*, **82**, 144309.
- Schmid, H. (1994). Multi-ferroic magnetoelectrics. *Ferroelectrics*, **162**, 317.
- Schmidt, M., Kant, C., Rudolf, T., Mayr, F., Mukhin, A. A., Balbashov, A. M., Deisenhofer, J., & Loidl, A. (2009). Far-infrared optical excitations in multiferroic TbMnO<sub>3</sub>. *European Physical Journal B*, **71**, 411.
- Scott, J. F. (1974). Soft-mode spectroscopy : Experimental studies of structural phase transitions. *Review of Modern Physics*, **46**, 83.
- Selbach, S. M., Tybell, T., Einarsrud, M. A., & Grande, T. (2008). The Ferroic Phase Transitions of BiFeO<sub>3</sub>. *Advanced Materials*, **20**, 3692.
- Senff, D., Aliouane, N., Argyriou, D. N., Hiess, A., Regnault, L. P., Link, P., Hradil, K., Sidis, Y., & Braden, M. (2008). Magnetic excitations in a cycloidal magnet : the magnon spectrum of multiferroic TbMnO<sub>3</sub>. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **20**, 434212.
- Senff, D., Link, P., Hradil, K., Hiess, A., Regnault, L. P., Sidis, Y., Aliouane, N., Argyriou, D. N., & Braden, M. (2007). Magnetic excitations in multiferroic TbMnO<sub>3</sub> : evidence for a hybridized soft mode. *Physical Review Letters*, **98**, 137206.
- Sergienko, I. A. & Dagotto, E. (2006). Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites. *Physical Review B*, **73**, 094434.
- Shieh, J., Huber, J. E., & Fleck, N. A. (2006). Fatigue crack growth in ferroelectrics under electrical loading. *Journal of the European Ceramic Society*, **26**, 95.
- Singh, M. K., Katiyar, R. S., & Scott, J. F. (2008). New magnetic phase transitions in BiFeO<sub>3</sub>. *Journal of Physics-Condensed Matter*, **20**, 25.
- Smolenskii, G. A. & Chupis, I. E. (1982). Ferroelectromagnets. *Soviet Physics Uspekhi*, **25**, 475.
- Sosnowska, I., Neumaier, T. P., & Steichele, E. (1982). Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, **15**, 4835.
- Sparavigna, A., Strigazzi, A., & Zvezdin, A. (1994). Electric-field effects on the spin-density-wave in magnetic ferroelectrics. *Physical Review B*, **50**, 2953.
- Spitzer, W. G., Miller, R. C., Kleinman, D. A., & Howarth, L. E. (1962). Far infrared dielectric dispersion in BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, and TiO<sub>2</sub>. *Physical Review*, **126**, 1710.

- Stenberg, M. P. V. & de Sousa, R. (2009). Model for twin electromagnons and magnetically induced oscillatory polarization in multiferroic  $\text{RMnO}_3$ . *Physical Review B*, **80**, 094419.
- Sushkov, A. B., Mostovoy, M., Aguilar, R. V., Cheong, S.-W., & Drew, H. D. (2008). Electromagnons in multiferroic  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  compounds and their microscopic origin. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **20**, 434210.
- Tabares-Munoz, C., Rivera, J. P., Bezinges, A., Monnier, A., & Schmid, H. (1985). Measurement of the quadratic magnetoelectric effect on single crystalline  $\text{BiFeO}_3$ . *Japanese Journal of Applied Physics*, **24S2**(Supplement 24-2), 1051.
- Takahashi, J., Hagita, K., Kohn, K., Tanabe, Y., & Hanamura, E. (2002). Anomalous broad Raman scattering spectrum due to two-magnon excitation in hexagonal  $\text{YMnO}_3$ . *Physical Review Letters*, **89**, 076404.
- Takahashi, Y., Kida, N., Yamasaki, Y., Fujioka, J., Arima, T., Shimano, R., Miyahara, S., Mochizuki, M., Furukawa, N., & Tokura, Y. (2008). Evidence for an electric-dipole active continuum band of spin excitations in multiferroic  $\text{TbMnO}_3$ . *Physical Review Letters*, **101**, 187201.
- Talbayev, D., Trugman, S. A., Lee, S., Yi, H. T., Cheong, S.-W., & Taylor, A. J. (2011). Long-wavelength magnetic and magnetoelectric excitations in the ferroelectric anti-ferromagnet  $\text{BiFeO}_3$ . *Physical Review B*, **83**, 094403.
- Taniguchi, K., Abe, N., Takenobu, T., Iwasa, Y., & Arima, T. (2006). Ferroelectric polarization flop in a frustrated magnet  $\text{MnWO}_4$  induced by a magnetic field. *Physical Review Letters*, **97**, 097203.
- Teague, J. R., Gerson, R., & James, W. J. (1970). Dielectric hysteresis in single crystal  $\text{BiFeO}_3$ . *Solid State Communications*, **8**, 1073.
- Tutuncu, H. M. & Srivastava, G. P. (2008). Electronic structure and zone-center phonon modes in multiferroic bulk  $\text{BiFeO}_3$ . *Journal of Applied Physics*, **103**, 083712.
- van Aken, B., Palstra, T., Filippetti, A., & Spaldin, N. (2004). The origin of ferroelectricity in magnetoelectric  $\text{YMnO}_3$ . *Nature Materials*, **3**, 164–170.
- Venugopalan, S., Dutta, M., Ramdas, A., & Remeika, J. (1985). Magnetic and vibrational excitations in rare-earth ortho-ferrites - a Raman-scattering study. *Physical Review B*, **31**, 1490.
- Vlaminck, V. & Bailleul, M. (2008). Current-induced spin-wave doppler shift. *Science*, **322**, 410.
- Vogt, H., Sanjurjo, J. A., & Rossbroich, G. (1982). Soft-mode spectroscopy in cubic  $\text{BaTiO}_3$  by hyper-Raman scattering. *Physical Review B*, **26**, 5904.

- 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., & Ramesh, R. (2003). Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> multiferroic thin film heterostructures. *Science*, **299**, 1719–1722.
- Xiang, H. J., Wei, S.-H., Whangbo, M. H., & Da Silva, J. L. F. (2008). Spin-orbit coupling and ion displacements in multiferroic TbMnO<sub>3</sub>. *Physical Review Letters*, **101**, 037209.
- Yamasaki, Y., Sagayama, H., Goto, T., Matsuura, M., Hirota, K., Arima, T., & Tokura, Y. (2007). Electric control of spin helicity in a magnetic ferroelectric. *Physical Review Letters*, **98**, 147204.
- Yu, P. Y. & Cardona, M. (1999). *Fundamentals of semiconductors*. Springer-Verlag, Berlin.
- Zhang, S. T., Lu, M. H., Wu, D., Chen, Y. F., & Ming, N. B. (2005). Larger polarization and weak ferromagnetism in quenched BiFeO<sub>3</sub> ceramics with a distorted rhombohedral crystal structure. *Applied Physics Letters*, **87**, 262907.
- Zhao, T., Scholl, A., Zavaliche, F., Lee, K., Barry, M., Doran, A., Cruz, M. P., Chu, Y. H., Ederer, C., Spaldin, N. A., Das, R. R., Kim, D. M., Baek, S. H., Eom, C. B., & Ramesh, R. (2006). Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> films at room temperature. *Nature Materials*, **5**, 823.
- Zvezdin, A. K. & Pyatakov, A. P. (2009). Flexomagnetoelectric effect in bismuth ferrite. *Physica status solidi b*, **249**, 1956.