



HAL
open science

Etude de composés magnétoélectriques et multiferroïques

Mickael Loire

► **To cite this version:**

Mickael Loire. Etude de composés magnétoélectriques et multiferroïques. Physique [physics]. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENY078 . tel-00685005

HAL Id: tel-00685005

<https://theses.hal.science/tel-00685005>

Submitted on 3 Apr 2012

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : Physique de la matière condensée et du rayonnement

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Mickaël Loire

Thèse dirigée par **Rafik Ballou** et
codirigée par **Virginie Simonet**

préparée au sein de l'**institut Néel**
dans l'**École Doctorale de physique de Grenoble**

Étude de composés magnéto- électriques et multiferroïques : Langasites au fer et thiophosphate de manganèse

Thèse soutenue publiquement le **15 novembre 2011**,
devant le jury composé de :

Françoise Hippert

Professeur à l'INP Grenoble (Grenoble), présidente

Bertrand Roessli

Senior scientist à l'institut Paul Scherrer (Villigen, Suisse), rapporteur

Laurent Chapon

Senior scientist à l'institut Laue Langevin (Grenoble), rapporteur

Charles Simon

Directeur de recherche au CRISMAT (Caen), examinateur

Eric, Ressouche

Chercheur-ingenieur au CEA (Grenoble), membre invité

Virginie, Simonet

Chargée de recherche à l'institut Néel (Grenoble), co-directrice de thèse

Rafik, Ballou

Directeur de recherche à l'institut Néel (Grenoble), directeur de thèse



Remerciements

Il n'est pas toujours facile de faire des remerciements sans oublier quelqu'un. Cher lecteur, ne soit donc pas vexé si ton nom a échappé à mon clavier. La recherche a cela de formidable qu'elle permet de rencontrer un grand nombre de personnes, que ce soit lors des expériences réalisées dans les différents laboratoires de recherche ou dans les conférences. Ce travail de thèse, même s'il m'est associé en particulier, restera dans ma tête le fruit d'un travail collectif et contient un petit peu de chaque personne que j'ai rencontrée pendant ces trois dernières années. Parmi toutes ces personnes, je souhaite tout particulièrement remercier :

Le jury Je voudrais tout d'abord remercier Bertrand Roessli et Laurent Chapon d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse et d'avoir pris le temps de jeter un regard critique sur ce manuscrit. Naturellement, ils ne sauraient être tenus responsables des quelques coquilles qui, probablement, existent encore dans ce manuscrit. Je remercie également chaleureusement Françoise Hippert d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je remercie aussi Charles Simon et Eric Ressouche d'avoir accepté de faire partie de mon jury. Enfin je remercie encore une fois l'ensemble de ce jury pour toutes leurs questions pointues et pertinentes.

Rafik Ballou Je voulais te remercier pour toutes les fantastiques discussions que nous avons pu avoir, qu'elles se soient déroulées à l'institut Néel, ou pendant une manip à l'ILL. Ce fut toujours un vrai plaisir, même si des fois j'étais un petit peu perdu dans les discussions sur les tchoukas mathématiques, pour ne citer qu'un exemple... J'ai vraiment apprécié ton honnêteté intellectuelle et ta patience qui t'a permis de débattre avec moi pendant de longs moments sur une définition ou un point de détail d'une démonstration.

Virginie Simonet Je te remercie pour ces trois années passées à travailler ensemble (et même un petit peu plus, si on compte mon stage de master 2). Tu as été une directrice de thèse très présente et extrêmement dynamique qui a su me remettre dans le droit chemin quand nos discussions avec Rafik se perdaient trop dans les détails. Tu as également su me remotiver dans les moments de doute mais également me faire confiance en me donnant la chance d'assister et de participer à différentes conférences où j'ai pu présenter ce travail de thèse. J'ai été impressionné par ton dynamisme et toutes les nouvelles idées que tu as su apporter à mon travail de thèse, pour tout ça merci.

Eric Ressouche Nous avons partagé de longs moments ensemble sur les différents spectromètres et diffractomètres de l'ILL. Je garderai le souvenir d'une ambiance des plus détendus en toutes circonstances. Tu as su m'initier entre autres au maniement de D23 et du pont de D3 mais également au dépouillement de données expérimentales avec IGOR. En tout cas ce fut un vrai plaisir de travailler avec toi, merci.

Jean Christophe Toussaint Merci à toi de m'avoir initié à Comsol et plus généralement aux calculs par éléments finis, tout ça dans un très très bon esprit.

A l'institut Néel Toutes les personnes avec qui j'ai pu interagir à l'institut Néel : J. Balay, P. Bordet, S. de Brion, B. Canals, C. Colin, C. Darie, J. Debray, D. Dufeu, E. Eyraud, F. Levy-Bertrand, A. Hadj-Hazzem, O. Isnard, P. Lejay, J. Marcus, A. Ralko, J.C. Toussaint, B. Zawilski...

Ainsi que pour diverses raisons : M. Ahmara, G. Bouzerar, O. Fruchart, R.M. Galera, A. Kimouche (pour avoir été ma voisine de bureau), E. Lhotel, P. Molho, L. Ranno, P. Toulemonde, J. Michel et P. Belmain pour mes problèmes d'ordinateurs et Cécile pour avoir imprimé mes divers posters avec les bons logos.

A l'institut Laue Langevin A. Cano, M. Enderle, E. Kats, J. Ollivier, B. Ouladdiaf, P. Steffens, A. Stunaud, A. Wildes ...

Autres laboratoires B. Kundys, K. Marty, S. Petit, C. Simon, V. Skumryev ...

Arnaud Ralko Il y aurait beaucoup à dire sur mon second colocataire du bureau K211 avant qu'il décide de déménager ! En vrac, merci pour les dépannages sur latex et mathematica, les discussions scientifiques diverses et variées qui déviaient régulièrement sur tout autre chose : l'actu du moment, l'enseignement à l'UJF etc et qui se terminaient souvent par un fou rire... Un grand merci pour toutes les découvertes musicales que j'ai pu faire grâce à toi, je connais dorénavant la différence entre le P-funk et le jazz funk ! Ça me sert pour briller en société maintenant et plus sérieusement, je crois que je vois la vie différemment depuis « cette coloc » ;-).

La team du 12h05 Merci à vous tous pour tous ces repas de midi où on s'est bien marré. Je crois que cette table est une des plus sympas de H2 ! Merci à Benjamin, Edouard, David, Laurent, Sandrine, Anne et Michael, Johann, Valérie, Nicolas, Jan

Les thésards du labo Sam, Camille, Audrey, Laetitia, Ahmad, Sylvain, Aurelien, Claire, Alexia et Fab, Valentin, la w^2 team : Raoul, Sergent, Matias dit Bifle, Antoine...

Mes proches Merci à ma famille de m'avoir donné le goût des études et de m'avoir permis d'en arriver là. Merci à mes potes de m'avoir soutenu pendant ces durs mois de rédaction où j'ai été un petit peu coupé du monde. Et enfin merci à Sylvie (ma vie ne serait pas ce qu'elle est sans toi).

Un grand merci à tous !

Ce rapport, produit avec *LaTeX2e*, a été compilé en PDFLaTeX.

Table des matières

Remerciements	i
Introduction	1
1 Frustration magnétique et chiralité magnétique	2
1.1 La frustration magnétique	2
1.2 La chiralité magnétique	4
2 Multiferroïsme et couplages magnétoélectriques	9
2.1 Les composés multiferroïques	9
2.2 La ferrotoroïdité, un des quatre états multiferroïques	14
2.3 Description thermodynamique	16
2.4 Le couplage magnétoélectrique linéaire	18
3 Motivations de nos études	20
3.1 Les langasites au fer	20
3.2 Le tri-sulfure de phosphore de manganèse $MnPS_3$	20
Bibliographie	22
I Techniques expérimentales	27
A Caractérisation macroscopique	29
A.1 Mesure macroscopique d'aimantation	31
A.1.1 Magnétomètre « maison » BS2	31
A.1.2 Magnétomètre commercial à SQUID MPMS-XL	32
A.1.3 Mesure macroscopique d'aimantation induite par un champ électrique	33
A.2 Principe des mesures diélectriques et calculs par éléments finis	36
A.2.1 Principe des mesures diélectriques	36
A.2.2 Méthode de calcul par éléments finis	39
A.2.3 Quelques éléments de théorie	39
A.2.4 Application à la géométrie de la canne de mesure du laboratoire	40
A.3 Mesure macroscopique de caractérisation diélectrique	43
A.3.1 La canne de mesure	43
A.3.2 Électrodes de contact	45
A.3.3 Mesure de susceptibilité électrique	45
A.3.4 Mesure de polarisation électrique	45
A.3.5 Test du dispositif de caractérisation diélectrique.	48
Bibliographie	50
B Diffusion de Neutrons : méthodes et instrumentation	51
B.1 Les Neutrons ; pour quoi faire ?	53
B.1.1 Le neutron	53
B.1.2 Interaction avec la matière : section efficace	54

B.2	Diffusion de neutrons non polarisés	55
B.2.1	Contribution nucléaire à la section efficace	55
B.2.2	Contribution du spin nucléaire à la section efficace	57
B.2.3	Contribution magnétique à la section efficace	57
B.2.4	Sections efficaces inélastiques	59
B.2.5	Section efficace élastique	59
B.3	Diffusion de neutrons polarisés	60
B.3.1	Utiliser la polarisation des neutrons	60
B.3.2	Analyse de polarisation sphérique	61
B.3.3	Analyse de polarisation longitudinale	63
B.4	Aspects expérimentaux	65
B.4.1	Diffractomètres	65
B.4.2	Spectromètres	65
B.4.3	CRYOPAD	67
	Bibliographie	71
II	Systèmes magnétoélectriques et multiferroïques	73
C	Ferrotorroidicité et couplage magnétoélectrique linéaire dans le composé MnPS₃	75
C.1	Le composé MnPS ₃ : état de l'art	77
C.1.1	Un bref historique	77
C.1.2	Structure cristalline	77
C.1.3	Synthèse des échantillons	79
C.2	Propriétés magnétiques de MnPS ₃	80
C.2.1	Caractérisations magnétiques macroscopiques	80
C.2.2	Structure magnétique en champ nul	82
C.2.3	Structure magnétique en fonction du champs magnétique	85
C.3	Approche par les symétries	87
C.3.1	Invariants du système	87
C.3.2	Énergie libre de MnPS ₃	90
C.3.3	Approche à partir de l'enthalpie libre : tenseurs d'ordre supérieurs.	95
C.3.4	Conclusion	97
C.4	Ferrotorroidicité dans le composé MnPS ₃	97
C.4.1	Moment toroïdal en champ nul.	98
C.4.2	Domaines magnétiques.	98
C.4.3	Évolution du moment toroïdal en fonction du champ magnétique appliqué.	98
C.4.4	Conclusion	99
C.5	Couplage magnétoélectrique linéaire et ferrotorroidicité	99
C.5.1	Mise en évidence : effet sur la population de domaine antiferromagnétique	99
C.5.2	Mesures directes	105
C.6	Conclusion et perspectives	105
	Bibliographie	107
D	Les langasites au fer : un système magnétique chiral et potentiellement multiferroïque	109
D.1	Les langasites au fer	111
D.1.1	La grande famille des Langasites	111
D.1.2	Structure cristalline et synthèse des échantillons	112

D.1.3	Propriétés magnétiques	116
D.2	Propriétés multiferroïques et substitutions dans les langasites au fer	125
D.2.1	Effet des substitutions sur les paramètres de mailles	126
D.2.2	Effet des substitutions sur les propriétés magnétiques	126
D.2.3	Propriétés multiferroïques	132
D.3	Carte de densité d'aimantation	138
D.3.1	Technique du rapport de flipping	138
D.3.2	Modèle Paramagnétique	139
D.3.3	Résultats et interprétation	141
D.4	Ondes de spin	142
D.4.1	Comment étudier les excitations magnétiques ?	143
D.4.2	Résultats expérimentaux	148
D.4.3	Interprétations	154
D.4.4	Résultats des autres équipes	160
D.5	Fluctuations magnétiques dans la phase paramagnétique	161
D.5.1	Mise en évidence expérimentale	162
D.5.2	Résultats des autres équipes	166
D.6	Conclusion et perspectives	167
	Bibliographie	169

Introduction

1 Frustration magnétique et chiralité magnétique

Le magnétisme est un domaine extrêmement important de la physique du point de vue théorique et expérimental. En effet ce domaine a constitué pendant très longtemps une réserve de systèmes modèles pour la physique statistique et a conduit à de nombreuses applications : principalement utilisant les composés ferromagnétiques (électronique de puissance, stockage d'information, spintronique etc). Le domaine du magnétisme frustré est né dans la seconde moitié du 20^{ème} siècle avec les travaux de Wannier [Wan50]. Le terme de frustration magnétique a été utilisé pour la première fois, dans la littérature, par G. Toulouse dans le contexte de la physique des verres de spin. En pratique, l'état fondamental de ces systèmes résulte de compétitions entre différentes interactions qui vont se « contrarier », et être « frustrées ».

1.1 La frustration magnétique

Un système magnétique est décrit par un Hamiltonien faisant intervenir entre autres des termes d'interaction de paires par exemple pour des spins de type Heisenberg (à 3 degrés de liberté) qui sont couplés par une interaction d'échange isotrope :

$$H = \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1)$$

où J_{ij} est l'interaction d'échange liant les spins i et j .

Trouver l'état fondamental du système revient à trouver l'arrangement des spins qui minimisera ce Hamiltonien ¹

Un système magnétique sera dit frustré si la minimisation simultanée de toutes les interactions de paires est impossible.

La compétition entre interactions va contrarier la mise en ordre magnétique. Celle-ci va donc se faire à une température plus basse que la température de Curie-Weiss θ_{CW} qui est la température qui reflète la force des interactions magnétiques. Ainsi la température de Néel T_N , qui est la température d'ordre, pourra être bien inférieure à la température de Curie-Weiss.

La frustration magnétique est généralement classée en deux catégories : **la frustration d'interaction** et **la frustration géométrique**. Naturellement, un système physique peut présenter ces deux types de frustration.

La frustration d'interaction concerne les composés pour lesquels il y a une compétition entre interactions. Elle se manifeste par exemple sur un réseau carré dont les interactions premiers voisins J_1 sont ferromagnétiques et les interactions seconds voisins J_2 antiferromagnétiques. La figure 1 représente cette situation : l'arrangement des moments magnétiques dans la figure de gauche permet de satisfaire les interactions ferromagnétiques. Il en résulte que les interactions antiferromagnétiques sont frustrées. Pour la figure de droite, c'est l'inverse. Lorsque des systèmes avec compétition d'interactions s'ordonnent, l'état fondamental est généralement un ordre magnétique complexe du type non collinéaire, hélicoïdale, cycloïdale ... et peut éventuellement présenter des propriétés de chiralité magnétique (voir chapitre 1.2). Ce type de composé est aussi intéressant puisque un ordre magnétique complexe est susceptible de briser de nombreuses symétries et donc d'autoriser des propriétés physiques intéressantes (multiferroïcité etc.).

1. La tâche peut s'avérer ardue, le hamiltonien dépendant de la dimension du système, du nombre de voisins et de la nature des interactions magnétiques (ferromagnétique ou antiferromagnétique, courte portée de type superéchange ou longue portée de type dipolaire ou RKKY). C'est surtout un prototype de problème à N corps généralement appréhendé dans des approches en champ moyen (initié pour la première fois et dans sa formulation la plus simple par P. Weiss [Wei07]).

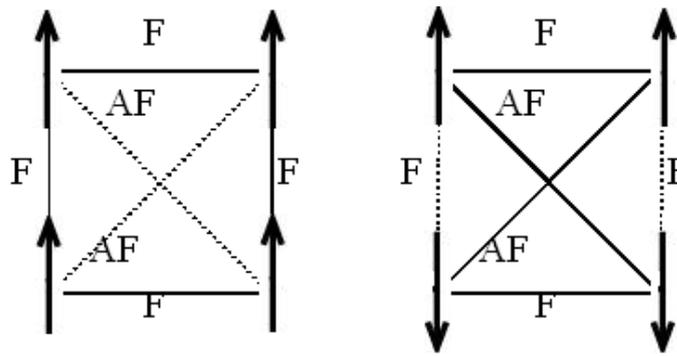
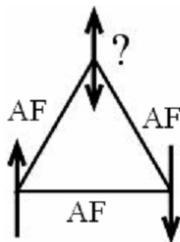


FIGURE 1: Frustration d'interaction dans le cas de spins Ising sur un réseau carré. L'interaction J_1 est ferromagnétique et J_2 est antiferromagnétique. Les interactions satisfaites sont en trait plein et les interactions frustrées en pointillé.

La frustration géométrique intervient à cause de la topologie du réseau d'atomes magnétiques. Elle se rencontre par exemple pour des moments magnétiques sur un réseau triangulaire siège d'interactions antiferromagnétiques entre premiers voisins. L'unité triangulaire est représentée dans la figure 2.

L'état fondamental du triangle dépend du type de spins : pour des spins de type Ising, l'état fondamental est dé-

Spins Ising



Spins XY ou Heisenberg

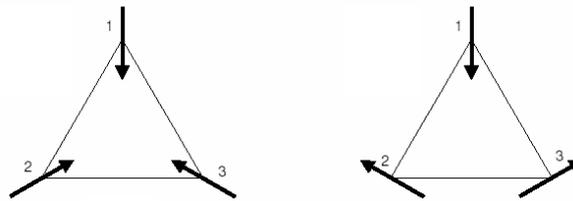


FIGURE 2: Frustration géométrique dans le cas de spins Ising (a gauche) et XY ou Heisenberg (a droite) sur un triangle. L'interaction premier voisin est antiferromagnétique. .

généralisé six fois puisque les positions up et down du spin du haut correspondent à la même énergie². Par contre si les spins sont du type XY ou Heisenberg, l'état fondamental correspond à des moments magnétique à 120° les uns des autres. Cet état fondamental est un compromis car aucune interaction n'est pleinement satisfaite mais aucune n'est complètement frustrée. Ce type de frustration apparaît donc dans des systèmes à base de triangles sièges d'interactions antiferromagnétiques tels que le réseau triangulaire (triangle liés par les arêtes) [Wan50], le réseau kagomé (triangle liés par les sommets) [Iti51] ainsi que le réseau pyrochlore (tétraèdre liés par un sommet) [And56] (figure 3). La frustration géométrique peut induire différentes conséquences, par exemple, une dégénérescence extensive de l'état fondamental. C'est le cas de spins Ising portés par un réseau triangulaire où chaque triangle porte 2 spins up et un spin down ou 2 spins down et un spin up. Wannier [Wan50] a calculé l'entropie par site de ce

2. L'état fondamental correspond à deux spins up et un spin down ou l'inverse, deux spins down et un spin up. Dans le premier cas le spin down peut se trouver sur chacun des trois sites. Dans le second cas le spin up peut aussi se trouver sur chacun des trois sites. L'état fondamental d'un triangle qui porte des spins Ising présente donc une dégénérescence de $3 + 3 = 6$.

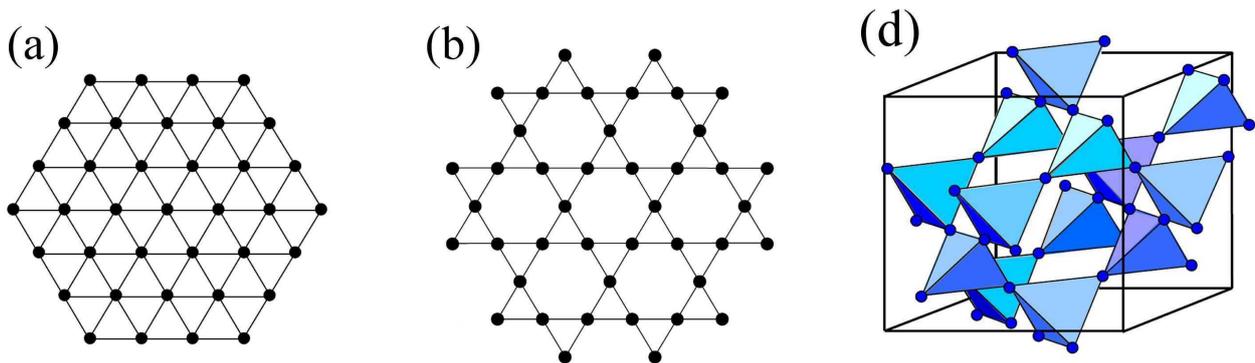


FIGURE 3: Réseaux donnant lieu à de la frustration géométrique dans le cas où l'interaction premier voisin est antiferromagnétique. (a) Réseau triangulaire. (b) Réseau Kagomé. (d) Réseau Pyrochlore.

système : $S = 0.323 k_B$. L'entropie du système est **finie à température nulle**. Notons que pour des spins XY ou Heisenberg, la dégénérescence est levée (ce ne serait pas le cas pour un réseau kagomé). Une autre conséquence importante de l'arrangement à 120° des moments magnétiques au sein d'un triangle est qu'une telle structure magnétique est **chirale**. Ce résultat sera discuté dans la partie 1.2.

Les recherches actuelles dans le domaine du magnétisme frustré concernent principalement l'étude des liquides de spin, des glaces de spin, des cristaux à liaison de valence (« Valence Bond Crystal ») et de manière générale la recherche de nouvelles phases thermodynamiques [inc11]. Je ne rentrerai pas plus dans les détails car ce n'est pas l'objet de cette thèse.

1.2 La chiralité magnétique

La chiralité dans la nature

La notion de chiralité a été formulée pour la première fois par Lord Kelvin [Tho04] :

« I call any geometrical figure, or group of points, chiral, and say that it has chirality if its image in a plane mirror, ideally realized, cannot be brought to coincide with itself. »

En réalité cette notion avait déjà été effleurée au XIX siècle avec les travaux de Pasteur sur le pouvoir rotatoire des cristaux et des solutions³. Dans notre parcours scolaire, le terme de chiralité apparaît généralement pour la première fois en cours de chimie ou en cours de grec⁴ mais cette notion est tout à fait générale et a son importance en chimie (cristallographie et chimie organique), mathématique et physique (physique des particules et magnétisme). On définit usuellement la chiralité de la manière suivante :

Un objet sera dit chiral s'il n'est pas superposable à son image dans un miroir.

On peut citer de nombreux exemples de la vie de tous les jours : une main, un dé à 6 faces, un tire bouchon, sont des objets tridimensionnels chiraux, la lettre « d » est un objet bidimensionnel chiral dans un espace à deux dimensions. Par contre, la lettre « d » n'est plus un objet chiral dans un espace tridimensionnel. En réalité ce résultat est tout à

3. Le pouvoir rotatoire d'un composé est la propriété de celui-ci de faire tourner l'axe de polarisation de la lumière. Deux composés énantiomères présentent des pouvoirs rotatoires opposés. Pasteur [Pas95] est le premier à avoir utilisé cette propriété physique pour séparer deux énantiomères. Il s'agissait des énantiomères de l'acide tartrique.

4. Cela dépend de la personne que vous interrogez. Plus sérieusement, le mot chiral tire son origine du grec et fait référence à la main.

fait général [Pet10] et **un objet bidimensionnel n'est pas chiral dans un espace tridimensionnel.**⁵ On appellera énantiomère l'image d'un objet chiral dans un miroir.

Dans le domaine de la chimie et de la biochimie, la notion de symétrie est centrale que ce soit en cristallographie ou en chimie organique où la notion d'isomère⁶ est extrêmement importante. En effet la réactivité d'une molécule vis à vis d'une autre peut dépendre fortement de sa chiralité. L'importance de ce domaine a d'ailleurs été reconnue en 2001 avec le prix Nobel de W.S. Knowles, R. Noyori et K.B. Sharpless récompensant leurs travaux sur la catalyse chirale de réaction chimique. La notion de chiralité et d'énantiomère joue peut-être même un rôle encore plus important en biologie et biochimie puisqu'il a été établi que l'immense majorité des acides-aminés présents dans le corps humain ne le sont que par un seul énantiomère, ce résultat est assez général en biologie et a pour conséquence que l'effet d'une substance chimique, un aliment (par exemple le glucose...), un médicament (par exemple la thalidomide [IAS⁺10]), etc. dépendra de sa chiralité.

Dans le domaine des mathématiques, La notion de chiralité va être liée à la notion de groupe de symétrie. Pour le mathématicien, la définition d'un objet chiral (dans un espace euclidien 3D) est la suivante [Pet10] :

Un objet chiral est un objet dont le groupe de symétrie ne contient pas d'isométrie négative⁷.

Cette définition constitue une extension de celle donnée par les chimistes puisque le terme isométrie négative inclut les plans de symétrie mais également les centres de symétrie, par exemple. La notion de chiralité a été discutée du point de vue mathématique dans des espaces à métrique quelconque, euclidienne ou non mais ce n'est pas l'objet de cette thèse.

La chiralité en physique

Nous utiliserons comme définition de la chiralité la définition précédente « des mathématiciens » : un objet chiral est un objet dont le groupe de symétrie ne contient pas d'isométrie négative. Nous appellerons énantiomère l'image d'un objet chiral par un centre de symétrie ou un plan de symétrie comme les chimistes.

La notion de chiralité magnétique a été abordée pour la première fois par J. Villain [Vil77] en 1977 à propos de 4 moments magnétiques tournant sur une plaquette carrée. Cette notion faisait pour lui référence aux deux sens de rotation des spins sur la plaquette. La signification donnée à la chiralité magnétique dans l'esprit de J. Villain est donc différente de la définition historique des chimistes (ainsi que de la définition des mathématiciens). Cette définition est basée sur la notion de vecteur chiralité qui sera plus développé dans la partie 1.2. Néanmoins, il s'agit de la définition adoptée par les physiciens du magnétisme.

Une autre vision a été apportée plus récemment par L.D. Barron [Bar86]. L.D. Barron a proposé d'appeler « vraie chiralité » uniquement la propriété d'un objet qui ne serait pas superposable à son image par un plan de symétrie, un centre de symétrie même si on prend en considération le renversement du temps combiné avec des rotations. Quand le renversement du temps combiné à une isométrie positive permet la superposition, il a proposé de parler de « fausse chiralité ».

5. Il suffit de considérer le plan contenant l'objet. Ce plan est forcément un plan de symétrie donc l'objet n'est pas chiral. Ce résultat est généralisable à un espace à n dimensions.

6. La notion d'isométrie fait référence à deux molécules qui ont la même formule semi-développée mais qui ne sont pas superposables. Les isomères se répartissent en deux catégories : les isomères de configuration et les stéréoisomères. Ces derniers se divisent encore en deux catégories : les diastéréoisomères et les énantiomères qui correspondent à deux isomères image l'un de l'autre dans un miroir mais qui ne sont pas superposables.

7. Une isométrie est un endomorphisme d'un espace vectoriel qui conserve la norme euclidienne de cette espace, on parle aussi d'endomorphisme orthogonal. Le déterminant d'une telle application est forcément égal à 1 ou -1 . Les applications de déterminant égale à -1 sont appelées isométries négatives. Il s'agit par exemple des plans de symétries, des centres de symétrie et de toute combinaison d'une rotation avec un de ces éléments...

Chiralité et énantiométrie dans le domaine du magnétisme Dans le domaine du magnétisme les objets considérés sont des moments magnétiques associés à un réseau. Ces systèmes présentent deux particularités :

- Tous les moments magnétiques que nous côtoierons dans ce manuscrit « vivront » dans un espace tridimensionnel (x, y, z) . Il faudra donc toujours, indépendamment de la dimension du réseau (1D, 2D, 3D), considérer la question de la chiralité par rapport à l'espace tridimensionnel (x, y, z) .
- Les moments magnétiques sont des pseudo-vecteurs ou vecteurs axiaux ⁸.

Nous pouvons maintenant chercher différents objets chiraux.

Un moment magnétique seul n'est pas un objet chiral. Un système de spins colinéaire n'est pas non plus un objet chiral.

Des moments à 120° portés par un triangle forment un objet chiral. Un tel triangle est représenté dans la figure 4. Un triangle seul n'est pas un objet chiral, **ce sont les moments magnétiques non colinéaires portés**

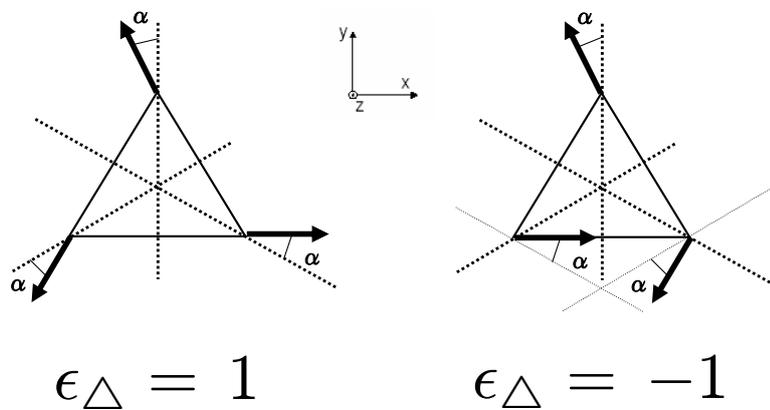


FIGURE 4: Objets chiraux formés par un arrangement à 120° de moments magnétiques sur un triangle. Le paramètre $\epsilon_\Delta = \pm 1$ sert à nommer les arrangements de moments magnétiques correspondants aux deux sens de rotation possibles $\pm 120^\circ$ entre deux moments successifs. L'angle α sert uniquement à repérer la position des moments dans le plan.

par le triangle qui sont à l'origine de sa chiralité. Par contre, il est important de noter que les deux triangles de cette figure n'ont absolument aucune relation d'énantiométrie entre eux ⁹. L'effet d'un centre de symétrie ou d'un plan de symétrie, qui sera uniquement de retourner la composante des spins parallèle au plan, ne va en aucun cas changer le sens de rotation d'un spin par rapport à son voisin et donc changer le triangle de gauche en son voisin de droite. La chiralité de ce système est due aux moments magnétiques non colinéaires et n'est donc pas liée au sens de rotation des moments magnétiques ($\pm 120^\circ$) ni même à l'angle de rotation. Il n'est donc pas rigoureux de parler de chiralité gauche ou droite, ou positive ou négative, pour désigner les deux sens de rotation des moments car ces termes font référence à la notion d'énantiomères (et ces triangles ne sont pas énantiomères). Enfin notons que pour $\alpha = 0$, au sens de L.D. Barron, cet objet constitue un exemple de « fausse chiralité ».

Considérons maintenant le cas d'un système ordonné hélicoïdalement. Il s'agit d'un système chiral dont les deux énantiomères sont représentés dans la figure 5. L'image par un plan de symétrie d'une hélice gauche de moment magnétique est une hélice droite de moment magnétique et vice-versa pour l'image d'une hélice droite. Si on considère une hélice infinie, les hélices droites et gauches sont deux énantiomères, on peut donc parler

8. Un pseudo-vecteur ou vecteur axial est un vecteur qui se transforme comme l'opposé d'un vrai vecteur par l'action d'une isométrie négative et comme un vrai vecteur par l'action d'une isométrie positive.

9. Il forme par contre un exemple de symétrie Z_2 .

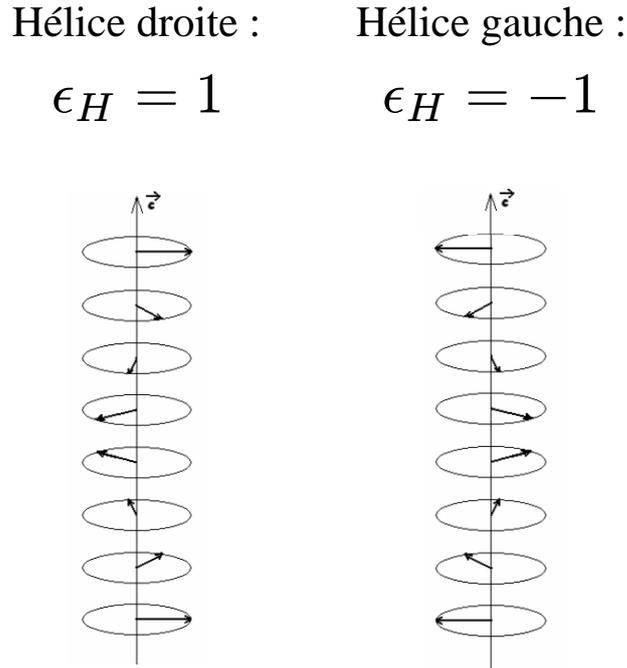


FIGURE 5: Objets chiraux formés à partir d'un arrangement hélicoïdale de moments magnétiques. Le paramètre $\epsilon_H = \pm 1$ sert ici à distinguer les deux sens de rotation possible pour un ordre hélicoïdale. (A gauche) Les moments tournent vers la droite lorsqu'on se déplace dans le sens de \vec{c} : $\epsilon_H = 1$. (A droite) Les moments tournent vers la gauche lorsqu'on se déplace dans le sens de \vec{c} : $\epsilon_H = -1$.

de chiralité hélicoïdale droite ou gauche pour désigner chacune des hélices. En pratique, on emploiera le terme hélicité.

Cette liste d'exemple de systèmes chiraux est naturellement non exhaustive puisqu'on peut imaginer une infinité de systèmes magnétiques chiraux. Dans les systèmes pour lesquels la chiralité est due au magnétisme, une condition nécessaire mais non suffisante est un arrangement non colinéaire de moments magnétiques. L'usage a été pris de définir un vecteur de chiralité \vec{C} .

Le vecteur chiralité magnétique. Le vecteur chiralité magnétique traduit la notion de chiralité telle que l'a définie J. Villain : la chiralité du système est un vecteur (ou un scalaire) traduisant le sens de rotation des moments magnétiques le long d'une ligne orientée. Cette définition reflète une brisure de symétrie Z_2 , et constitue une extension de la notion de chiralité. Elle est telle que conçue par les chimistes et mathématiciens pour l'hélice mais pas pour les triangles. On peut définir le vecteur de chiralité magnétique pour deux moments magnétiques successifs i et $i + 1$:

$$\vec{C}_i = \vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1} \tag{2}$$

ou pour un ensemble de moments magnétiques. Dans ce cas on considère généralement le vecteur chiralité moyen défini comme :

$$\vec{C} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1} \tag{3}$$

où la somme se fait sur les N moments magnétiques \vec{S}_i .

L'orientation de la ligne est arbitraire, et un changement d'orientation renverse le vecteur chiralité.

Il faut prendre garde au fait que le sens à donner au vecteur chiralité magnétique est limité.

- Un objet peut être chiral alors que son vecteur chiralité magnétique est nul. En effet, l'objet (a) de la figure 6 est chiral mais présente un vecteur de chiralité nul.
- Un composé peut être non chiral et présenter un vecteur chiralité non nul. En effet, l'objet (b) de la figure 6 est non chiral car il présente un plan de symétrie (le plan (y, z)) mais présente un vecteur de chiralité moyen non nul : $\vec{C} = -\frac{1}{2} m^2 \sin(\alpha) (1 + \cos(\alpha)) \vec{u}_z$ où m est la valeur des moments magnétiques et α l'angle indiqué dans la figure.
- Deux objets de vecteur de chiralité opposée ne sont pas forcément énantiomères. Exemple des moments à 120° portés par un triangle.
- Par ailleurs le vecteur chiralité pourrait constituer le paramètre d'ordre associé aux transition magnétiques chirales [Kaw98]; il peut donc être un paramètre thermodynamique très important pour un système qui s'ordonne magnétiquement. Cet aspect sera plus amplement développé dans la partie D.5.

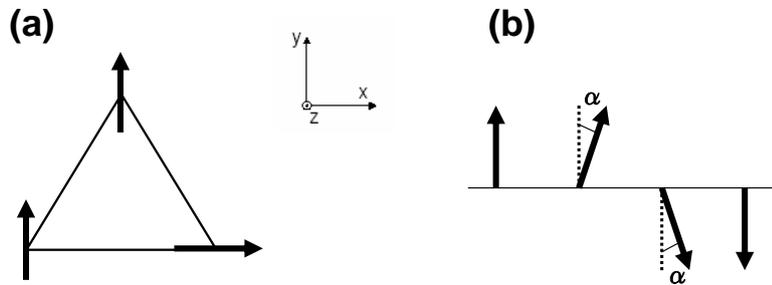


FIGURE 6: Objets planaires dont les moments magnétiques sont dans le plan. (a) L'objet est chiral (fausse chiralité au sens de L.D. Barron) mais présente un vecteur chiralité nul. (b) L'objet est non chiral mais présente un vecteur chiralité non nul $\vec{C} = -\frac{1}{2} m^2 \sin(\alpha) (1 + \cos(\alpha)) \vec{u}_z$.

Pour des moments à 120° sur un triangle comme représenté dans la figure 4, en orientant les triangles dans le sens direct, le vecteur chiralité moyen \vec{C}_Δ vaut :

$$\vec{C}_\Delta = \frac{\sqrt{3}}{2} m^2 \epsilon_\Delta \vec{u}_z \quad \text{avec } \epsilon_\Delta = \pm 1 \quad (4)$$

m : moment magnétique

Le vecteur chiralité magnétique des deux triangles s'écrit à partir de l'expression ci-dessus avec $\epsilon_\Delta = 1$ pour le triangle de gauche et $\epsilon_\Delta = -1$ pour le triangle de droite.

Pour un ordre magnétique hélicoïdal tel que représenté dans la figure 5 en numérotant les moments magnétiques dans le sens du vecteur \vec{c} , il vient :

$$\vec{C}_H = m^2 \sin(2\pi\tau) \epsilon_H \frac{\vec{c}}{|\vec{c}|} \quad \text{avec } \epsilon_H = \pm 1 \quad (5)$$

m : moment magnétique (6)

τ : vecteur de propagation décrivant l'hélice

Le vecteur chiralité magnétique s'écrit à partir de l'expression ci-dessus avec $\epsilon_H = 1$ pour une hélicité droite (figure de gauche) et $\epsilon_H = -1$ pour une hélicité gauche (figure de droite).

Les deux exemples ci-dessus justifient le fait que nous utiliserons les paramètres ϵ_Δ et ϵ_H pour désigner les configurations magnétiques des figures 4 et 5 qui seront présentes dans les langasites au fer. Notons que l'hélicité ainsi que les domaines d'hélicité droite et gauche peuvent être sondés par diffraction de neutrons polarisés avec analyse de polarisation sphérique. Cet aspect sera développé dans la partie B.3

2 Multiferroïsme et couplages magnétoélectriques

2.1 Les composés multiferroïques

La notion de composé multiferroïque a été introduite pour la première fois par K. Aizu en 1970 [Aiz70] :

« A crystal is provisionally referred to as being ferroic when it has two or more orientation states in the absence of magnetic field, electric field, and mechanical stress and can shift from one to another of these states by means of a magnetic field, electric field, a mechanical stress, or a combination of these »

Par les termes « orientation states », K. Aizu fait référence aux états ferromagnétique, ferroélectrique et ferroélastique. Plus récemment, H. Schmid [VARSF07] a proposé une classification des états ferroïques basée sur la brisure, ou non, des symétries suivantes : l'inversion spatiale et le renversement du temps. Cette classification a poussé H. Schmid à ajouter la ferrotoroïdité aux trois ordres ferroïques précédents comme étant l'ordre qui brise simultanément ces deux symétries (voir chapitre 2.2). Ces quatre états ferroïques sont qualifiés de « primary ferroics » et sont représentés dans la figure 7. A l'heure actuelle, la notion de composés multiferroïques a même été étendue

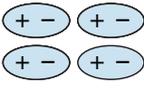
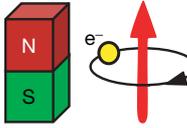
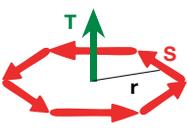
Time \ Space	Invariant	Change
Invariant	Ferroelastic 	Ferroelectric 
Change	Ferromagnetic 	Ferrotoroidic 

FIGURE 7: Représentations des quatre états ferroïques primaires et des symétries brisées associées. Extrait de [VARSF07].

aux composés anti-ferroïques : antiferromagnétiques et antiferroélectriques.

Les composés multiferroïques ont également été classés en deux catégories vis à vis de la hiérarchisation des transitions de phase :

- **Les composés multiferroïques propres.** Il s'agit des composés pour lesquels les transitions de phases des différents ordres ferroïques se font de manière indépendante. Cela concerne les composés pour lesquels les

paramètres d'ordres primaires associés aux transitions sont faiblement couplés et ceci conduit à des températures de transition généralement très différentes. Dans ce cas l'étude de ces composés est similaire à celle de composés non multiferroïques et revient à étudier les différentes transitions de phases de manière indépendante. On peut citer comme exemples de composé les perovskites $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_3$ [GBF⁺07], BiFeO_3 etc.

- **Les composés multiferroïques impropres.** Il s'agit de composés pour lesquels les transitions de phase des différents ordres ferroïques sont liées. Dans ce cas l'étude de la transition de phase est plus compliquée puisqu'elle fait intervenir deux paramètres d'ordre primaire et secondaire (voir partie 2.1) fortement couplés entre eux. Ceci conduit à des températures de transition très proches voire identiques. On peut citer comme exemples de composé, les manganites orthorhombiques RMnO_3 [KMM⁺01]

Le point commun de tous ces états ferroïques, outre le nom, est la notion de domaine. En effet, lors de la transition de phase, le paramètre d'ordre devient non nul et ce faisant il brise microscopiquement certaines symétries ; des domaines apparaissent simultanément. Ceci restaure, à l'échelle macroscopique, les symétries brisées à l'échelle microscopique.

Il faut également noter que des couplages peuvent intervenir entre les différents paramètres d'ordres. On peut citer par exemple le couplage piezoélectrique qui va coupler la polarisation électrique et le tenseur des déformations. Le composé PZT ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$), dont le couplage piézoélectrique dépasse largement celui du quartz, est utilisé industriellement pour cette propriété. Un autre exemple est le couplage magnétoélectrique linéaire qui va relier la polarisation électrique et l'aimantation (chapitre 2.4). Ce couplage va traduire en pratique la possibilité d'induire une aimantation par application d'un champ électrique et vice versa. Les notions de couplages et de domaines sont des notions fondamentales pour envisager des applications impliquant des composés multiferroïques dans le domaine du stockage d'information puisque les domaines sont le support de l'information stockée. Les composés multiferroïques vers lesquels se dirigent les recherches sont très majoritairement les composés ferromagnétiques/ferroélectriques mais il n'y a, à ce jour, encore aucune application industrielle commercialisée. Les recherches se font dans différentes directions :

- Dans le cas où les paramètres d'ordre sont indépendants, on pourrait envisager de stocker l'information sur des bits à 4 états [GBF⁺07] : deux états de polarisation électrique plus deux états d'aimantation.
- L'autre idée est de continuer à utiliser un stockage binaire magnétique (par les deux états d'aimantation) mais d'utiliser le couplage magnétoélectrique pour faciliter l'écriture. Ce type de mémoire a été baptisée MERAM (Magnetoelectric random access memory) et permettrait d'allier les avantages des MRAM et FeRAM¹⁰. Un prototype composite utilisant le composé magnétoélectrique non multiferroïque Cr_2O_3 a été proposé [CHBK06]. La figure 8 montre comment le couplage magnétoélectrique est utilisé afin de modifier la population de domaine antiferromagnétique du composé Cr_2O_3 et donc le décalage d'échange au sein des couches magnétiques ainsi que la résistance du système. Il a ainsi été formé un bit de stockage d'information qui peut être lu en mesurant cette dernière.

Même si l'avenir sera probablement basé sur des composés magnétoélectriques ou/et multiferroïques composites, il est nécessaire d'étudier des composés massifs de manière à comprendre les fondements microscopiques déterminant la physique des composés magnétoélectriques ou/et multiferroïques pour pouvoir orienter intelligemment les recherches futures dans ce domaine.

Un renouveau : état de l'art

En réalité l'étude des composés multiferroïques a commencé pendant les années 50 avec les travaux de Smolensky et ses collaborateurs sur des perovskites pseudo-cubiques [ea59]. Ces travaux ont été suivis de ceux de

10. Les MRAM correspondent à des mémoires magnétiques non volatiles et les FeRAM sont des mémoires non volatiles basées sur un composé ferroélectrique à la place du composé ferromagnétique utilisé pour les MRAM.

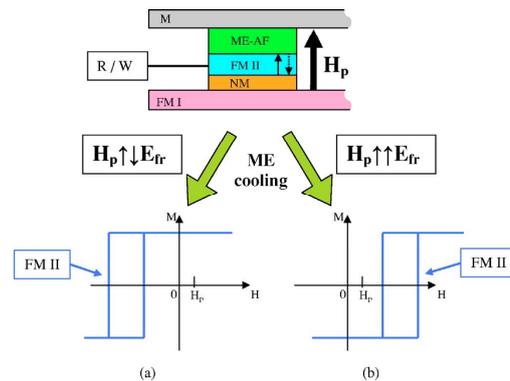


FIGURE 8: Schéma d'une cellule élémentaire d'une MERAM, formée en particulier d'une couche de Co ferromagnétique et d'une couche de Cr_2O_3 . La cellule MERAM a été refroidie sous champ magnétique et électrique, avec une tension électrique (a) négative ou (b) positive, constituant ainsi un bit de stockage d'information. Extrait de [CHBK06].

Ascher *et al.* en 1966 [ARSS66] qui ont montré que l'on pouvait renverser la polarisation électrique de la boracite ferroélectrique $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ avec un champ magnétique. Les recherches dans ce domaine se sont ensuite essouffées à cause du faible nombre de composés connus à cette époque. Le renouveau est venu en partie de la famille des perovskites avec la découverte d'un effet magnétoélectrique géant dans le composé TbMnO_3 [KGS⁺03]. Depuis d'autres familles de composé ont été étudiées, on peut citer par exemple : les manganites hexagonaux RMnO_3 où $\text{R}=\{\text{Y}, \text{Yb}, \text{Lu}\}$ [KMM⁺01] et les manganites orthorhombiques RMnO_3 où $\text{R}=\{\text{Dy}, \text{Tb}, \text{Gd}\}$ [KGS⁺03], MnWO_4 [HHK⁺06], RMn_2O_5 où R est une terre rare [HPAC04, CRB⁺06, Har07], Les vanadates $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ et $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [LKB08, MIK⁺10] etc. Il faut garder à l'esprit que le nombre de familles de composés multiferroïques connues est encore assez restreinte bien que de nouvelles familles soient découvertes régulièrement. En effet, les différents ordres ferroïques ont tendance à s'exclure mutuellement notamment pour les composés multiferroïques ferroélectriques-ferromagnétiques. Les composés ferromagnétiques nécessitent en générale des ions de transition avec des couches de valence à moitié remplies tels que des ions Fe^{3+} de configuration $3d^5$. Par contre les composés ferroélectriques nécessitent généralement des déplacements asymétriques du nuage électronique d'ions $3d^0$ [Hil00].

Une grande partie de l'activité actuelle est aussi issue des possibilités offertes par les techniques actuelles de nano-fabrication qui permettent un grand contrôle des croissances de couches minces : on peut soumettre des composés à des contraintes structurales, on peut envisager de synthétiser des sandwichs composites etc. L'éventail des possibilités reste donc encore extrêmement vaste.

Quelques éléments de théorie

Comme énoncé dans ce chapitre, les composés multiferroïques font intervenir plusieurs paramètres d'ordre nommés paramètres d'ordre primaire et secondaire. Le paramètre d'ordre primaire est celui qui provoque la brisure spontanée de symétrie et détermine les symétries de la phase ordonnée qui apparaît à haute température. Il est associé à une ou plusieurs représentations irréductibles du groupe de symétries de la phase de haute symétrie. Tout autre paramètre d'ordre sera qualifié de secondaire.

Dans le cas des multiferroïques propres, les différents états ferroïques sont quasiment indépendants les uns

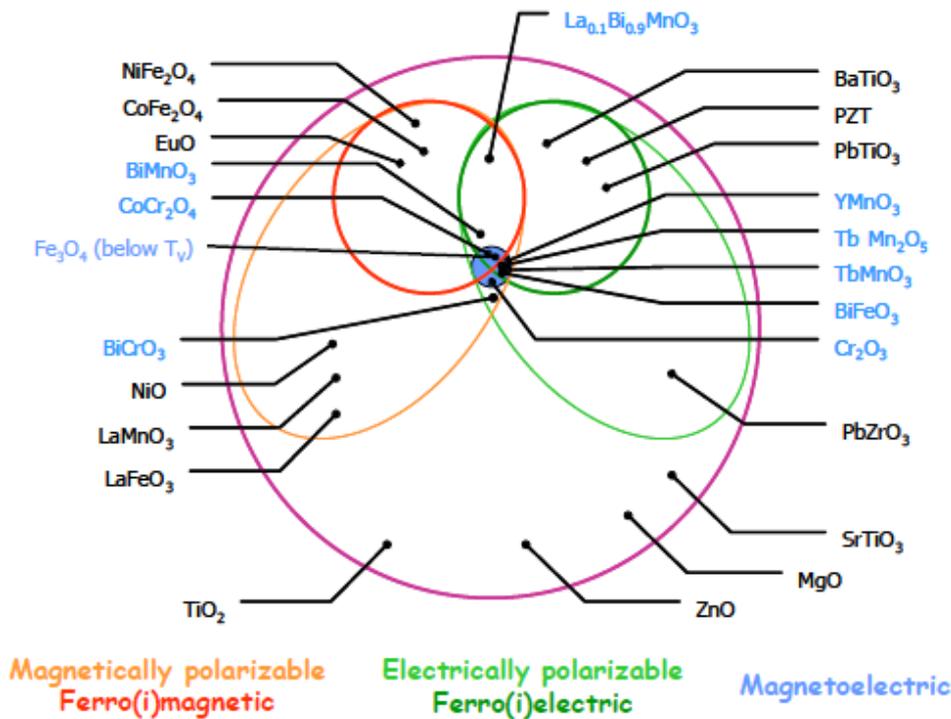


FIGURE 9: Propriétés magnétiques et diélectriques de quelques composés multiferroïques. Adapté de [EMS06].

des autres. Les différentes transitions de phase impliquent en général des ions différents et non couplés entre eux¹¹ et résultent donc de mécanisme différents.

L'ordre magnétique est dû aux interactions d'échange existant entre les cations porteurs d'un moment magnétique qui provoquent la stabilisation d'un état magnétique ordonné en dessous de la température d'ordre.

Pour la ferroélectricité, deux mécanismes principaux ont été proposés pour expliquer l'apparition de la polarisation électrique :

- Le composé multiferroïque peut-être le siège d'une transition displacive qui a lieu à la température de transition ferroélectrique : il s'agit du déplacement d'un ion ou/et d'un polyèdre de coordination entourant un cation, par exemple les polyèdres d'oxygène dans les oxydes. Ce déplacement des charges ioniques et/ou électroniques crée une asymétrie et la séparation des barycentres des charges positives et négatives et donc un moment électrique.
- L'autre possibilité concerne les composés paraélectriques pour lesquels un moment électrique est polarisable¹² L'origine de ce moment est la présence de paires d'électrons isolés qui créent une asymétrie dans le nuage électronique. Il s'agit de la paire d'électron $6s^2$ du bismuth pour le composé BiFeO_3 [SH01]. Cette paire peut être portée par d'autres types d'atomes, par exemple le plomb dans le multiferroïque $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ [CM07].
- L'ordre ferroélectrique peut aussi être dû à une transition d'onde de densité de charge.

Dans le cas des multiferroïques impropres, les différents états ferroïques sont liés, c'est le couplage entre le paramètre d'ordre primaire et le paramètre d'ordre secondaire qui provoque l'apparition de ce dernier ou dit au-

11. Du point de vue magnétoélectrique, en ce qui nous concerne.

12. Moment électrique \vec{P} qui présente une moyenne nulle $\langle \vec{P} \rangle = \vec{0}$ en l'absence de champ appliqué mais dont le module $|\vec{P}|$ est non nul.

trement l'existence du paramètre d'ordre secondaire est conditionnée à la présence du paramètre d'ordre primaire. Dans la suite, je ne discuterai que le cas des multiferroïques (anti-)ferromagnétiques/ferroélectriques. Les études théoriques et expérimentales ont conduit à proposer différents mécanismes [CM07] :

- **Les mécanismes basés sur des effets de striction et de déplacement géométrique.** Un champ magnétique ou l'ordre magnétique va produire par effet magnétostrictif (striction d'échange ou couplage magnétoélastique) le déplacement de certains atomes de la maille cristalline, ce qui va permettre de produire une polarisation électrique. La déformation est ainsi le médiateur du couplage magnétoélectrique. Cet effet est surtout notable pour les matériaux composites mais a également été proposé pour expliquer la ferroélectricité dans les composés massifs tels que les manganites hexagonaux RMnO_3 [VAPFS04], etc.
- **Les mécanismes faisant intervenir un état d'ordre de charge** peut aussi résulter de la transition magnétique. Cet ordre de densité de charge va notamment briser l'inversion spatiale (si la phase non ordonnée était centrosymétrique) et peut induire une polarisation électrique [BGvdb07]. Ce serait le cas du composé LuFe_2O_4 [IOO+05] et des perovskites rhomboédriques dopées $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ [FTL03] et $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ [DARCPG+02]. La polarisation électrique résulte alors de la différence de charges portées par les cations du cristal : les cations $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ pour LuFe_2O_4 et les cations $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ pour $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$.
- **Les mécanismes suggérés par des descriptions phénoménologiques de composés ferroélectrique à magnétisme inhomogène.** Dans une approche à la Landau, l'énergie libre fait apparaître un terme de la forme [Mos06] :

$$f_{ME} = \gamma \vec{P} \cdot ((\vec{M} \cdot \text{grad}) \vec{M} - \vec{M} \text{div}(\vec{M})) \quad (7)$$

où γ est une constante, \vec{M} l'aimantation et \vec{P} la polarisation. Cela concerne les composés dont le paramètre d'ordre primaire est magnétique et qui présentent un ordre magnétique complexe (spiral, hélice etc.) de manière à ce que l'ordre magnétique soit caractérisé par des variations spatiales non nulles de l'aimantation. Cet ordre magnétique est à l'origine de la ferroélectricité. L'origine microscopique de cette expression est encore discutée à l'heure actuelle.

- Simultanément, Katsura [KNB05] et Sergienko [SD06] ont proposé une origine possible, purement électronique via le couplage spin-orbite relativiste pour les premiers ou suivant un via un mécanisme du type Dzyaloshinskii-Moriya inverse pour les seconds. Pour un ordre magnétique spiral : la polarisation \vec{P} s'écrit comme :

$$\vec{P} \propto \vec{e}_{ij} \times (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) \quad (8)$$

où les indices i et j font références à deux spins et \vec{e}_{ij} est un vecteur reliant les spins i et j . Notons que ce mécanisme conduit à une polarisation électrique nulle pour des composés présentant un ordre magnétique hélicoïdal tel que les langasites au fer. Ce mécanisme a été appliqué avec succès, par exemple au composé TbMnO_3 par Kenzelmann [KHJ+05] pour prédire la direction de la polarisation électrique (voir figure 10). Plus récemment, Mourigal et ses collaborateurs [MEK+11] ont mis en évidence que la multiferroïcité du composé LiCuVO_4 serait due à un mécanisme de type super-courant en accord avec Katsura et collaborateurs car LiCuVO_4 ne présente ni interaction de Dzyaloshinskii-Moriya statique ni magnétostriction.

- Des mécanismes liés à la chiralité magnétique et de manière générale aux ordres magnétiques non colinéaires. On peut citer par exemple le composé $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ [KLH+07]. Ce composé présente un ordre à 120° sur un réseau triangulaire et une modulation hélicoïdale perpendiculairement suivant la direction \vec{c} . Le composé a un groupe d'espace centrosymétrique ($P\bar{3}m1$) et le vecteur de propagation est $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, q_z)$. la polarisation apparaissant dans la phase ordonnée est maximale lorsque la chiralité magnétique triangulaire est maximale. D'après une analyse phénoménologique, Kenzelmann suggère même que ce résultat est complètement général :

« trigonal stacked triangular antiferromagnets with a 120° spin structure are multiferroic. »

Alternativement, on peut penser aussi aux travaux de T. Arima [Ari07] qui s'est intéressé au delafossite $\text{Cu}(\text{Fe},\text{Al})\text{O}_2$ et qui propose que l'ordre magnétique hélicoïdal induise l'ordre ferroélectrique dans des composés tricliniques, monocliniques ou trigonal grâce à la variation de l'hybridisation métal-ligand due au couplage spin-orbite.

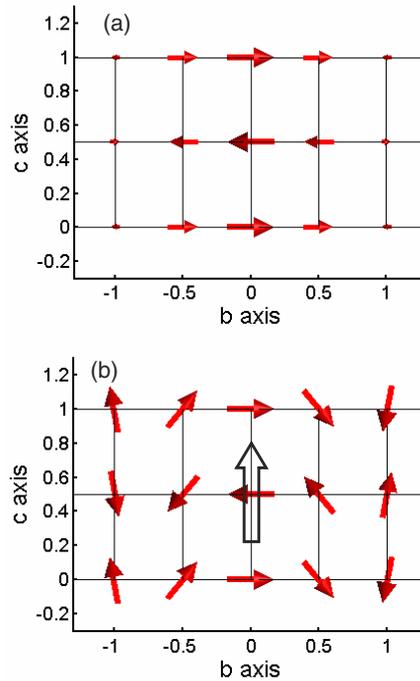


FIGURE 10: Schéma dans le plan (\vec{b}, \vec{c}) représentant l'ordre magnétique de TbMnO_3 à la température de (a) 35 K (b) 15 K [KHJ⁺05]. La transition magnétique à 28 K qui entraîne l'apparition de l'ordre magnétique spiral (b) coïncide avec l'apparition de l'ordre ferroélectrique avec une polarisation $\vec{P} // \vec{a}$ (flèche noire).

Nous voyons donc, avec ce petit aperçu non exhaustif des théories débattues à l'heure actuelle, que la question de l'origine microscopique de la ferroélectricité et du couplage magnétoélectrique dans les multiferroïques propres est encore loin d'être tranchée.

2.2 La ferrotoroïdité, un des quatre états multiferroïques

La ferrotoroïdité apparait, dans la classification de Schmid basée sur les symétries brisées, comme étant l'ordre magnétique associé à la brisure spontanée de symétrie conjointe du renversement du temps et du centre d'inversion de l'espace. Le paramètre d'ordre associé à la ferrotoroïdité est le moment toroïdal ou la toroïdisation. La manière la plus simple de former ce paramètre d'ordre (brisant les deux symétries citées) est de définir le moment toroïdal \vec{t} par rapport à une origine O de l'espace comme :

$$\vec{t}(O) = \frac{1}{2} \sum_{\vec{r}} \vec{r} \times \vec{m}(\vec{r}) \quad (9)$$

où la somme se fait sur tous les moments magnétiques du cristal. Comme on préfère souvent travailler avec des densités de variables thermodynamiques, on définit donc la toroïdisation \vec{T} comme étant égale au moment toroïdal par unité de volume :

$$\vec{T}(O) = \frac{1}{2V} \sum_{\vec{r}} \vec{r} \times \vec{m}(\vec{r}) \tag{10}$$

où V est le volume sur lequel est fait la somme¹³. Notons que le moment toroïdal est indépendant de l'origine O choisie, uniquement pour une configuration antiferromagnétique¹⁴.

Un moment toroïdal non nul n'est pas la seule possibilité de briser ces symétries. Dans un composé ferro-magnétique/ferroélectrique, les deux symétries sont également brisées macroscopiquement mais de manière indépendante, pour le centre d'inversion spatial, par le paramètre d'ordre électrique et pour le renversement du temps, par le paramètre d'ordre magnétique. Pour distinguer les composés dans lesquels la brisure de symétrie résulte purement de l'ordre ferrotoroïdique, on dira qu'**un composé ferrotoroïdique sera considéré comme « pur » si aucun autre ordre ferroïque ne coexiste avec la ferrotoroïdité (à l'exception de l'antiferromagnétisme qui est obligatoirement présent).**

La ferrotoroïdité peut être observée dans différents systèmes magnétiques ordonnés antiferromagnétiquement ; quelques exemples de motifs magnétiques (la liste n'est pas du tout exhaustive) ont été représentés dans la figure 11. L'ordre de grandeur des toroïdisations mesurées est d'environ $10^{-3} \mu_B \cdot \text{Å}^{-2}$ comme par exemple dans les composés LiCoPo4 et GaFeO3 [ES07].

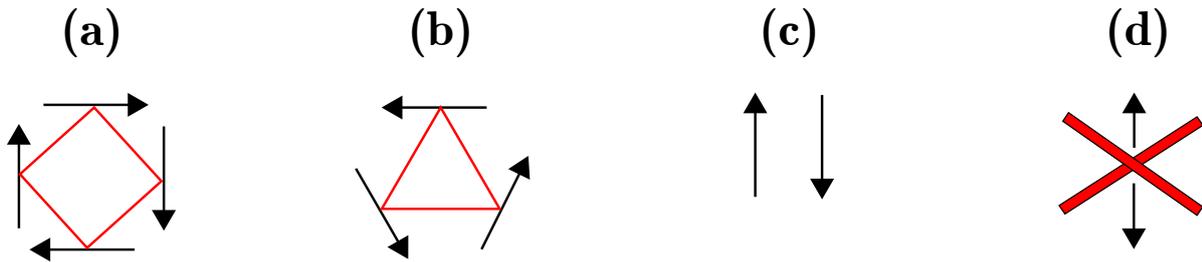


FIGURE 11: (a,b,c) Motifs magnétiques de composés ferrotoroïdiques avec (a) 4 moments magnétiques, (b) 3 moments magnétique à 120°, (c) 2 moments magnétiques colinéaires. (d) 2 moments magnétiques colinéaires non ferrotoroïdiques.

13. Dans le cas d'un système commensurable, on peut réduire cette somme aux moments de la maille magnétique, le volume V désigne alors le volume de la maille magnétique.

14. Démonstration :
Choisissons arbitrairement deux points de l'espace O et O' .

$$\begin{aligned} \vec{T}(O') &= \frac{1}{2V} \sum_{\vec{r}} \vec{r}(O') \times \vec{m}(\vec{r}) = \frac{1}{2V} \sum_{\vec{r}} (\vec{O'O} + \vec{r}(O)) \times \vec{m}(\vec{r}) \\ &= \frac{1}{2V} \left(\vec{O'O} \times \sum_{\vec{r}} \vec{m}(\vec{r}) + \sum_{\vec{r}} \vec{r}(O) \times \vec{m}(\vec{r}) \right) \end{aligned}$$

Ainsi on a : $\vec{T}(O') = \frac{1}{2V} \vec{O'O} \times \sum_{\vec{r}} \vec{m}(\vec{r}) + \vec{T}(O)$

Pour une configuration antiferromagnétique de moments, on a $\sum_{\vec{r}} \vec{m} = \vec{0}$, ainsi $\vec{T}(O) = \vec{T}(O')$

2.3 Description thermodynamique

Les composés multiferroïques sont des systèmes intéressants du point de vue thermodynamique puisqu'ils présentent différentes transitions de phase, des couplages importants entre différentes variables thermodynamiques... Ces transitions sont généralement du second-ordre, au sens de Landau [LL59] : une variable thermodynamique, appelée paramètre d'ordre (qui sera noté η), devient non nulle dans la phase ordonnée et ainsi provoque une brisure spontanée de symétrie. Bien évidemment, le paramètre d'ordre dépend de la température T , ainsi que de la pression σ à travers l'équation d'état du système. Une description statistique « directe » est extrêmement complexe et non calculable analytiquement. J'ai appréhendé les problèmes posés par les composés multiferroïques étudiés de manière plus phénoménologique, en utilisant une « approche à la Landau » et ses dérivations en présence de champs extérieurs.

Le but recherché est d'obtenir une description complète du système thermodynamique considéré. Pour cela la fonction thermodynamique adaptée est l'énergie libre $F(T, \sigma, \eta)$ ¹⁵ fonction de la température T , de la pression σ et du paramètre d'ordre η . Dans le cas d'un composé multiferroïque, si plusieurs paramètres d'ordre coexistent, l'énergie libre s'exprimera alors comme $F(T, \sigma, \eta_1, \eta_2, \dots)$ où η_1, η_2, \dots représentent les différents paramètres d'ordre. On peut citer comme exemples de paramètres d'ordre, l'aimantation pour un ferromagnétique, la polarisation électrique pour un ferroélectrique, la déformation pour la ferroélasticité, la toroïdisation pour un composé ferrotoroïdique... Un état d'équilibre sera décrit par la donnée des valeurs des différentes variables thermodynamiques du système ; celles-ci sont les valeurs qui minimisent l'énergie libre du système.

L'approche « à la Landau » consiste à développer l'énergie libre $F(T, \sigma, \eta)$ du système en puissance du paramètre d'ordre¹⁶. Par exemple pour un composé magnétique (ferromagnétique, ou antiferromagnétique) ou ferroélectrique uniforme et colinéaire, il vient :

$$F(T, \sigma, \eta) = F(T, \sigma, 0) + C_2 (T_C - T) \eta^2 + C_3 \eta^3 + C_4 \eta^4 + \dots \quad (11)$$

$$\text{avec } C_2 \text{ une fonction de } \sigma \text{ positive} \quad (12)$$

$$C_3, C_4 \text{ des fonctions de } \sigma \text{ et } T$$

$$T_C \text{ la température de transition}$$

Pour dire simplement trois mots de cette expression et des puissances du paramètre d'ordre qui la constitue :

- **Terme en η** : Son absence est une signature de la brisure spontanée de symétrie à la transition.
- **Terme en η^2** : Le coefficient en $T_C - T$ est nécessaire pour que le minimum de F corresponde à $\eta = 0$ pour $T > T_C$ et $\eta \neq 0$ pour $T < T_C$
- **Terme en η^n d'ordre supérieurs** : La présence, ou l'absence, de ces termes est déterminée par des considérations de symétries (principe de Neumann¹⁷). Notons que le développement doit toujours se terminer par une puissance positive de manière à éviter toute divergence non physique du paramètre d'ordre.

Pour une discussion bien plus complète et une justification plus rigoureuse de ces différents termes, je conseille au lecteur de se référer aux ouvrages de référence des spécialistes du domaine, par exemple : *Physique Statistique* de Landau-Lifschitz [LL59] et l'ouvrage de J.C. et P. Tolédano [TT87].

Dans la suite nous considérerons des paramètres d'ordre $\vec{\eta}$ tridimensionnels, tels que la polarisation électrique, l'aimantation... Nous savons que la variable thermodynamique $\vec{\eta}$ peut être induite par son champs conjugué \vec{H} tel que $\delta W = -\vec{\eta} \cdot d\vec{H}$. Quelques exemples sont résumés ci-dessous :

15. Obtenue par une transformée de Legendre de l'énergie interne $U(S, V, \eta)$: $F = U - TS - \sigma V$ où S est l'entropie, σ la pression et V le volume.

16. Attention, dans le cas général η est une fonction de l'espace, il s'agira donc du développement de Taylor de F considéré comme une fonctionnelle.

17. Le principe de Neumann stipule que les propriétés physiques d'un cristal doivent être inchangées par l'application de toutes les opérations de symétries du groupe ponctuel. Ici dans le cas qui nous concerne, l'énergie libre du système doit être inchangée par application des opérations de symétrie du système, donc chacun des termes du développement en puissance du paramètre d'ordre aussi.

Variable thermodynamique	Champ conjugué
Aimantation ferromagnétique \vec{M}	Champ magnétique $\mu_0 \vec{H}$
Polarisation électrique \vec{P}	Champ électrique \vec{E}
Toroïdisation \vec{T}	Vecteur de Poynting $\vec{E} \times \vec{H}$ Courant $\text{rot}(\vec{H})$

Le cas de la toroïdisation n'est pas du tout trivial [DT90, SFM08]. Le champ conjugué $\text{rot}(\vec{H})$ apparaît naturellement dans les calculs d'électromagnétisme basés sur les équations de Maxwell¹⁸. Alternativement, il a été proposé de construire un champ conjugué à partir de considérations de symétrie. Le champ conjugué doit se transformer de la même façon que le moment toroïdal (pour que l'énergie $W = -\vec{\eta} \cdot \vec{H}$ soit invariante par symétrie) et être un vecteur tridimensionnel (par définition du champ conjugué) constitué d'une combinaison des champs électrique et magnétique. L'expression de plus bas degré en champs qui convient est le vecteur de Poynting $\vec{\Pi} = \vec{E} \times \vec{H}$. Pour des raisons d'homogénéité nous avons introduit le tenseur λ_{ij} ce qui conduit à $W = \sum_{i \in \{x,y,z\}} \lambda_i T_i \Pi_i$ où $\lambda_i T_i$ a la dimension d'un couplage magnétoélectrique linéaire (voir la partie 2.4), soit des s.m^{-1} dans le système international d'unité.

Considérons maintenant le cas du système soumis à des champs extérieurs contrôlés par l'expérimentateur, tel que le champ électrique \vec{E} , le champ magnétique \vec{H} etc. Dans ce cas, l'énergie libre n'est plus la bonne fonction d'état pour le système. Il faut donc considérer l'enthalpie libre définie comme la transformée de Legendre de l'énergie libre :

$$g(T, \sigma, \vec{E}, \vec{H}) = g(T, \sigma, \vec{P}, \vec{M}) + \mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H} + \vec{P} \cdot \vec{E} \quad (13)$$

Cette fonction thermodynamique n'est pas accessible analytiquement¹⁹. Néanmoins, elle sera très utile car elle permet de calculer facilement les expressions de la polarisation électrique P_j et de l'aimantation M_i en dérivant l'enthalpie libre volumique par rapport aux champs conjugués :

$$M_i = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial g}{\partial H_i} \quad P_j = -\frac{\partial g}{\partial E_j} \quad (14)$$

Nous pourrions alors, en supposant qu'on puisse développer l'enthalpie libre en puissances des champs électrique et magnétique, obtenir l'expression des différents tenseurs de susceptibilités par des considérations de symétrie. Il s'agit de l'approche suivie par Schmid [Sch73]. Par exemple, pour rendre compte d'un monodomaine d'un composé ferromagnétique/ferroélectrique présentant différents couplages magnétoélectriques, il faudrait écrire l'enthalpie libre volumique comme :

$$-g(\vec{E}, \vec{H}) = g_0 + P_{si} E_i + \mu_0 M_{si} H_i + \epsilon_0 \chi_{ij}^{EE} E_i E_j + \mu_0 \chi_{ij}^{HH} H_i H_j + \chi_{ij}^{EH} E_i H_j + \chi_{ijk}^{EEH} E_i E_j H_k + \chi_{ijk}^{EHH} E_i H_j H_k + \chi_{ijkl}^{EEHH} E_i E_j H_k H_l + \dots \quad (15)$$

Ce qui conduit à une aimantation :

$$\mu_0 M_l = \mu_0 M_{sl} + \mu_0 \chi_{il}^{HH} H_i + \chi_{il}^{EH} E_i + \chi_{ijkl}^{EEHH} E_i E_j H_k + \dots \quad (16)$$

Et une polarisation électrique P_i :

$$P_i = P_{si} + \epsilon_0 \chi_{ij}^{EE} E_j + \chi_{ij}^{EH} H_j + \chi_{ijkl}^{EEHH} E_j H_k H_l + \dots \quad (17)$$

18. Le moment toroïdal apparaît dans le développement quadrupolaire de la densité de courant utilisée pour calculer le potentiel vecteur. Comme le travail à fournir pour induire un potentiel vecteur \vec{A} est $W = -\vec{j} \cdot \vec{A}$, il apparaît naturellement que $\text{rot}(\vec{H})$ est le champ conjugué de \vec{T} [DT90, Jac62].

19. Ce résultat n'est pas surprenant. Il découle du fait que l'énergie libre n'est pas non plus accessible analytiquement.

Les expressions ci-dessus font apparaître les vecteurs M_{sl} et P_{si} qui rendent compte respectivement d'une aimantation et d'une polarisation macroscopique non nulles.

Le tenseur de rang 2 χ_{ij}^{EH} est appelé tenseur magnétoélectrique linéaire ; il traduit une dépendance linéaire de la polarisation électrique en champ magnétique et une dépendance linéaire de l'aimantation en champ électrique.

Les tenseurs d'ordres supérieurs, traduisent des dépendances d'ordres supérieurs en champ ; ils sont appelés tenseurs magnétodiélectriques²⁰.

Naturellement, on aurait pu imaginer d'autres termes de couplage dans l'expression de l'enthalpie libre, par exemple le couplage piezoélectrique $\chi_{ijk}^{\sigma E} \sigma_{ij} E_k$ qui traduit l'apparition d'une polarisation électrique $P_k = \chi_{ijk}^{\sigma E} \sigma_{ij}$ sous l'effet d'une contrainte extérieure σ_{ij} et donc l'apparition d'une déformation $x_{ij} = \chi_{ijk}^{\sigma E} E_k$ en présence d'un champ électrique²¹. On peut aussi rencontrer les termes de magnétostrictions, linéaires $\chi_{ijk}^{\sigma H} \sigma_{ij} H_k$, et souvent quadratiques en champ magnétique $\chi_{ijkl}^{\sigma HH} \sigma_{ij} H_k H_l$.

Une zoologie de ces couplages a été faite par Schmid [Sch73]. Il est important de noter que, comme les composés cristallins présentent un certain nombre de symétries, tous ces couplages ne sont pas permis. On peut citer, à titre d'exemple, que le couplage magnétoélectrique linéaire est exactement nul dans les composés centrosymétriques²². Une classification et une discussion des couplages autorisés pour chaque groupe ponctuel de symétries et groupes de Schubnikov²³ est visible dans [Sch73] et [BRG06].

2.4 Le couplage magnétoélectrique linéaire

historique

Un article de revue sur le couplage magnétoélectrique linéaire a été proposé récemment par M. Fiebig [Fie05]. Pierre Curie énonça en premier en 1894 [Cur94] la possibilité d'un couplage magnétoélectrique linéaire :

« Les conditions de symétries nous permettent d'imaginer qu'un corps à molécules dissymétriques se polarise peut être magnétiquement lorsqu'on le place dans un champ électrique. »

Il fallut ensuite attendre de nombreuses années avec son lot de tentatives infructueuses avant que Dzyaloshinskii ne propose en 1959 [Dzy59] le composé Cr_2O_3 comme candidat pour présenter un couplage magnétoélectrique linéaire car il présente une transition magnétique vers un état antiferromagnétique particulier : l'ordre magnétique brise explicitement le renversement du temps et il brise également le centre d'inversion spatial, mais pas la combinaison des deux. Un couplage magnétoélectrique linéaire est alors permis, caractérisé par un tenseur magnétoélectrique diagonal (ceci exclut la ferrotoroïdité, voir section suivante). Les premières mesures expérimentales de ce couplage sont dues à Astrov [Ast60, Ast61] et Follen et Rado [RF61, FRS61].

Ultérieurement, d'autres composés magnétoélectriques ont été découverts : LiCoPO_4 [Riv94] avec $\chi_{yx}^{EH} = 30.6 \text{ ps.m}^{-1}$, TbPO_4 [RFM84] qui détient le record avec un maximum de $\chi_{aa}^{EH} = 420 \text{ ps.m}^{-1}$ à 1.92 K. Bien d'autres exemples ont été rassemblés dans la Table 1.5.8.2 page 138 des tables internationales de cristallographie [BRG06]. On peut remarquer que tous les cristaux magnétoélectriques recensés sont des oxydes. Les auteurs

20. En effet pour les puristes, seul le tenseur de rang 2 χ_{ij}^{EH} a le droit d'être nommé magnétoélectrique, tous les autres tenseurs d'ordre supérieur χ_{ijk}^{EEH} , χ_{ijkl}^{EEHH} etc sont nommés tenseurs magnétodiélectriques. Le terme tenseur magnétoélectrique linéaire devient donc un pléonasme

21. Couplage très utilisé industriellement dans les transducteurs du même nom à base de quartz

22. Démo :

Par l'effet d'un centre d'inversion toutes les composantes du champ électrique sont inversées : $E_i \rightarrow -E_i$, le champ magnétique est inchangé. Ainsi, $\chi_{ij}^{EH} E_i H_j \rightarrow -\chi_{ij}^{EH} E_i H_j$. Or, en vertu du principe de Curie, pour un système centrosymétrique, l'enthalpie libre doit être inchangée, ainsi $\chi_{ij}^{EH} E_i H_j = -\chi_{ij}^{EH} E_i H_j$ donc $\chi_{ij}^{EH} = 0$.

23. Les groupes de Schubnikov sont des groupes ponctuels de symétries dans lesquels certains éléments de symétrie sont combinés avec le renversement du temps. Le renversement du temps renverse les moments magnétiques et les champs magnétiques. Il laisse inchangé un champ électrique, un dipôle électrique, une déformation etc. Ces groupes sont extrêmement utiles pour décrire les symétries d'un système magnétique ordonné colinéaire.

du chapitre des tables de cristallographie A. S. Borovik-Romanov et H. Grimmer [BRG06] font aussi remarquer que les composés à base de terre rare présentent généralement des couplages plus importants que les composés à base de fer (ou d'éléments de transition 3d) : 1 à 10² ps.m⁻¹ pour les terres rares contre 10⁻² à 10² ps.m⁻¹ pour les composés au fer.

Etat de l'art

Le renouveau dans l'étude des composés magnétoélectriques linéaires peut être lié au renouveau de l'étude des composés multiferroïques. En effet, un composé ferroélectrique-ferromagnétique brise explicitement le renversement du temps et le centre d'inversion, il présentera donc un couplage magnétoélectrique linéaire.

Il a été montré [BHS68], que le tenseur magnétoélectrique χ_{ij}^{EH} est majoré par la susceptibilité électrique χ_{ij}^{EE} et magnétique χ_{ij}^{HH} du matériau selon la formule :

$$\chi_{ij}^{EH} < \sqrt{\chi_{ii}^{EE} \chi_{jj}^{HH}} \quad (18)$$

Cette majoration du tenseur magnétoélectrique limite donc grandement le couplage magnétoélectrique pour les composés antiferromagnétiques ou/et antiferroélectriques pour lesquels les susceptibilités sont faibles par rapport aux composés multiferroïques ferromagnétiques et ferroélectriques. Dans ces systèmes, des couplages magnétoélectriques d'ordres supérieurs peuvent néanmoins être très importants.

Un autre lien entre le couplage ME et les composés multiferroïques fait intervenir la ferrotoroïdité. Un composé non centrosymétrique brisant le renversement du temps autorise un ordre ferrotoroïdique et un couplage magnétoélectrique linéaire : ces deux phénomènes physiques nécessitent les mêmes conditions de symétries. Maintenant supposons qu'un composé soit ferrotoroïdique, Une approche « à la Landau » de l'énergie libre dans ce composé fera apparaître un terme en $g_{TEH} = \lambda_k T_k \Pi_k$ avec $\vec{\Pi} = \vec{E} \times \vec{H}$. De part sa forme, en $E_i H_j$ ce terme est homogène à une contribution magnétoélectrique linéaire ; on peut montrer²⁴ que ce terme induit une

24. Considérons un système magnétique non centrosymétrique brisant le renversement du temps. Supposons que ce système soit ferrotoroïdique. Ainsi, dans une approche « à la Landau », il apparait un terme « toroïdo-magnéto-électrique » $g_{TEH} = \sum_{k \in \{x,y,z\}} \lambda_k \vec{T}_k \cdot (\vec{E} \times \vec{H})$ dans le développement de l'enthalpie libre en puissance des champs. En développant le terme « toroïdal » dans la base orthonormé directe (x,y,z), il vient :

$$g_{TEH} = \sum_{\substack{i,j,k \in \{x,y,z\} \\ \text{tel que } u_k = u_i \times u_j}} \frac{\lambda'_k}{2} T_k (E_i H_j - E_j H_i) \quad \text{avec } \{\lambda'_x, \lambda'_y, \lambda'_z\} = \{\lambda_x, -\lambda_y, \lambda_z\}$$

Je rappelle que si un composé est magnétoélectrique linéaire cela correspond à un terme de la forme $g_{ME} = \sum_{i,j \in \{x,y,z\}} \chi_{ij}^{EH} E_i H_j$. Ce terme peut se réécrire sous la forme d'une somme de tenseur symétrique et antisymétrique :

$$\begin{aligned} g_{ME} &= \sum_{i,j \in \{x,y,z\}} \left(\frac{\chi_{ij}^{EH} + \chi_{ji}^{EH}}{2} E_i H_j + \frac{\chi_{ij}^{EH} - \chi_{ji}^{EH}}{2} E_i H_j \right) \\ &= \sum_{i,j \in \{x,y,z\}} \left(\frac{\chi_{ij}^{EH} + \chi_{ji}^{EH}}{2} E_i H_j + \frac{\chi_{ij}^{EH} - \chi_{ji}^{EH}}{4} (E_i H_j - E_j H_i) \right) \end{aligned}$$

Ainsi, on peut identifier la contribution toroïdale à un effet magnétoélectrique linéaire antisymétrique à condition que :

$$\frac{\chi_{ij}^{EH} - \chi_{ji}^{EH}}{2} = \lambda'_k T_k \quad \text{avec } \vec{u}_k = \vec{u}_i \times \vec{u}_j$$

$$\text{et } \{\lambda'_x, \lambda'_y, \lambda'_z\} = \{\lambda_x, -\lambda_y, \lambda_z\}$$

composante antisymétrique au tenseur magnétoélectrique linéaire selon la relation :

$$\frac{\chi_{ij}^{EH} - \chi_{ji}^{EH}}{2} = \sum_{k=\{x,y,z\}} \epsilon_{ijk} \lambda'_k T_k \quad \text{avec } \{\lambda'_x, \lambda'_y, \lambda'_z\} = \{\lambda_x, -\lambda_y, \lambda_z\}$$

et où ϵ_{ijk} est le tenseur antisymétrique : $\epsilon_{ijk} = 1$ pour une permutation cyclique des indices, $\epsilon_{ijk} = -1$ pour une permutation anticyclique et $\epsilon_{ijk} = 0$ autrement. Notons qu'un composé magnétoélectrique linéaire peut avoir une composante symétrique non nulle et être ferrotoroïdique. Également, une composante antisymétrique au tenseur magnétoélectrique linéaire ne garantit pas la présence d'un moment toroïdal non nul [Sch08].

Mécanismes

Les mécanismes microscopiques expliquant le couplage magnétoélectrique linéaire ne sont pas encore clairs à l'heure actuelle. Différentes thèses ont été proposées, notamment à la suite des mesures sur le composé Cr_2O_3 , qui reste à ce jour un des composés magnétoélectriques les mieux caractérisés expérimentalement. Les premières interprétations se sont basées sur des approches phénoménologiques. On peut citer Rado [Rad61, Rad62] qui a proposé d'écrire les composantes diagonales du tenseur magnétoélectrique de Cr_2O_3 comme étant proportionnelles à un champ effectif égal au produit de l'aimantation d'un sous-réseau par la susceptibilité magnétique correspondante. Ceci lui a permis de rendre compte des variations thermiques des deux composantes indépendantes du tenseur magnétoélectrique. L'origine de ce champ effectif serait, dans une théorie de perturbation au 4^{ème} ordre du hamiltonien de l'ion libre, lié à la dépendance en champ électrique du couplage spin-orbite. Des approches basées sur la théorie de Landau [Tol11] ont été proposées ; plus récemment, des approches mêlant calcul ab-initio, symétrie et simulation Monte-Carlo ont été proposées [In08, MSSD10].

De manière plus générale les autres mécanismes proposés pour expliquer l'origine du couplage magnétoélectrique linéaire ou non correspondent aux mécanismes déjà discutés dans la partie 2.1.

3 Motivations de nos études

3.1 Les langasites au fer

Nous allons voir que les langasites au fer présentent un ordre magnétique complexe qui résulte de la frustration magnétique qui sera ici induite à la fois par la géométrie du réseau : un réseau triangulaire de triangles (porteurs de moments magnétiques), mais également par la compétition entre différentes interactions antiferromagnétiques. Un ordre magnétique est stabilisé qui est constitué d'hélices de moments magnétiques orientés à 120° les uns des autres au sein d'un triangle. Cet état fondamental magnétique va exhiber des propriétés de chiralité. Par ailleurs, la structure cristalline est non-centrosymétrique ce qui est une condition nécessaire à la présence de ferroélectricité. Tous ces ingrédients sont à l'origine des deux motivations principales de l'étude des langasites au fer :

- L'étude de la chiralité magnétique sous toutes ses formes (statique et dynamique).
- La recherche d'un éventuel ordre ferroélectrique, l'étude des éventuels couplages magnétodiélectriques (linéaires ou non linéaires) et plus généralement des propriétés multiferroïques éventuelles existants au sein de ce composé.

3.2 Le tri-sulfure de phosphore de manganèse MnPS_3

Ce composé présente un ordre magnétique antiferromagnétique colinéaire qui brise simultanément le renversement du temps et l'inversion spatiale mais pas la combinaison des deux, et donc autorise un ordre ferrotoroïdique et un couplage magnétoélectrique linéaire. Des mesures préliminaires à ma thèse effectuées par E. Ressouche avaient suggéré qu'un couplage magnétoélectrique était présent dans ce composé. Les deux motivations de l'étude du composé MnPS_3 étaient les suivantes :

- Étudier l'ordre toroïdal éventuel dans le composé MnPS_3 et les variations de la toroïdisation avec le champ magnétique.
- Confirmer la présence d'un couplage magnétoélectrique linéaire au sein du composé MnPS_3 et le caractériser. Enfin étudier le lien existant avec un éventuel ordre toroïdal à travers les variations thermiques et en champ magnétique des composantes du tenseur magnétoélectrique linéaire et du moment toroïdal.
- Utiliser le couplage magnétoélectrique linéaire pour manipuler les domaines antiferromagnétiques du composé.

Bibliographie

- [Aiz70] Kêitsiro Aizu. Possible species of ferromagnetic, ferroelectric, and ferroelastic crystals. *Phys. Rev. B*, 2(3) :754–772, Aug 1970.
- [And56] P. W. Anderson. Ordering and antiferromagnetism in ferrites. *Phys. Rev.*, 102(4) :1008–1013, May 1956.
- [Ari07] T. Arima. Ferroelectricity induced by proper-screw type magnetic order. *Journal of the Physical Society of Japan*, 76(7) :073702, 2007.
- [ARSS66] E. Ascher, H. Rieder, H. Schmid, and H. Stössel. Some properties of ferromagnetoelectric nickel-iodine boracite, $\text{ni}_3\text{b}_7\text{o}_{13}\text{i}$. *Journal of Applied Physics*, 37 :1404–1405, mar 1966.
- [Ast60] D.N. Astrov. *Sov. Phys. JETP*, 11 :708, 1960.
- [Ast61] D.N. Astrov. *Sov. Phys. JETP*, 13 :729, 1961.
- [Bar86] L. D. Barron. True and false chirality and absolute asymmetric synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, 108(18) :5539–5542, 1986.
- [BGvdB07] Joseph J. Betouras, Gianluca Giovannetti, and Jeroen van den Brink. Multiferroicity induced by dislocated spin-density waves. *Phys. Rev. Lett.*, 98(25) :257602, Jun 2007.
- [BHS68] W. F. Brown, R. M. Hornreich, and S. Shtrikman. Upper bound on the magnetoelectric susceptibility. *Phys. Rev.*, 168(2) :574–577, Apr 1968.
- [BRG06] A.S. Borovik-Romanov and H. Grimmer. *Magnetic properties*, volume D. 2006.
- [CHBK06] Xi Chen, A. Hochstrat, P. Borisov, and W. Kleemann. Magnetoelectric exchange bias systems in spintronics. *Applied Physics Letters*, 89(20) :202508, 2006.
- [CM07] S-W. Cheong and M. Mostovoy. Multiferroics : a magnetic twist for ferroelectricity. *Nature Materials*, 6 :13–20, 2007.
- [CRB⁺06] L. C. Chapon, P. G. Radaelli, G. R. Blake, S. Park, and S.-W. Cheong. Ferroelectricity induced by acentric spin-density waves in ymn_2o_5 . *Phys. Rev. Lett.*, 96(9) :097601, Mar 2006.
- [Cur94] Pierre Curie. *Oeuvres de Pierre Curie*. Société française de physique, 1894.
- [DARCPG⁺02] A. Daoud-Aladine, J. Rodríguez-Carvajal, L. Pinsard-Gaudart, M. T. Fernández-Díaz, and A. Revcolevschi. Zener polaron ordering in half-doped manganites. *Phys. Rev. Lett.*, 89(9) :097205, Aug 2002.
- [DT90] V.M. Dubovik and V.V. Tugushev. Toroid moments in electrodynamics and solid-state physics. *Physics Reports*, 187(4) :145–202, 1990.
- [Dzy59] I.E. Dzyaloshinskii. *Sov. Phys. JETP*, 10 :628, 1959.
- [ea59] Smolensky et al. Titre inconnu. *Sov. Phys. Solid State*, 1 :149, 1959.
- [EMS06] W. Eerenstein, N.D. Mathur, and J.F. Scott. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, 442 :759, 2006.
- [ES07] C. Ederer and N.A. Spaldin. Towards a microscopic theory of toroidal moments in bulk periodic crystals. *Phys. Rev. B*, 76(21) :214404, Dec 2007.
- [Fie05] M. Fiebig. Revival of the magnetoelectric effect. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 38(8) :R123, 2005.
- [FRS61] V. J. Folen, G. T. Rado, and E. W. Stalder. Anisotropy of the magnetoelectric effect in cr_2o_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 6(11) :607–608, Jun 1961.
- [FTL03] V. Ferrari, M. Towler, and P. B. Littlewood. Oxygen stripes in $\text{la}_{0.5}\text{ca}_{0.5}\text{mno}_3$ from ab initio calculations. *Phys. Rev. Lett.*, 91(22) :227202, Nov 2003.

- [GBF⁺07] M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthelemy, and A. Fert. Tunnel junctions with multiferroic barriers. *Nature Materials*, 6 :296–302, 2007.
- [Har07] A. B. Harris. Landau analysis of the symmetry of the magnetic structure and magnetoelectric interaction in multiferroics. *Phys. Rev. B*, 76(5) :054447, Aug 2007.
- [HHK⁺06] O. Heyer, N. Hollmann, I. Klassen, S. Jodlauk, L. Bohat, P. Becker, J.A. Mydosh, T. Lorenz, and D. Khomskii. A new multiferroic material : Mnwo₄. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18(39) :L471, 2006.
- [Hil00] Nicola A. Hill. Why are there so few magnetic ferroelectrics ? *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(29) :6694–6709, 2000.
- [HPAC04] N. Hur, P. A. Park, S. and Sharma, S. Ahn, J. S. and Guha, and S-W. Cheong. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields. *Nature*, 429 :392–395, 2004.
- [IAS⁺10] Takumi Ito, Hideki Ando, Takayuki Suzuki, Toshihiko Ogura, Kentaro Hotta, Yoshimasa Ima-mura, Yuki Yamaguchi, and Hiroshi Handa. Identification of a primary target of thalidomide teratogenicity. *Science*, 327(5971) :1345–1350, 2010.
- [In08] Jorge Íñiguez. First-principles approach to lattice-mediated magnetoelectric effects. *Phys. Rev. Lett.*, 101(11) :117201, Sep 2008.
- [inc11] Auteur inconnu. *Introduction to frustrated magnetism*, volume 164 of *Springer Series in Solid-State Sciences*. Springer, 2011.
- [IOO⁺05] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe, and H. Kitô. Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system luf₂o₄. *Nature*, 436 :1136–1138, aug 2005.
- [Iti51] Syozi Itiro. Statistics of kagome lattice. *Progress of Theoretical Physics*, 6(3) :306–308, 1951.
- [Jac62] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. Wiley, 1962.
- [Kaw98] H. Kawamura. Universality of phase transitions of frustrated. *J. Phys. Cond. Matt.*, 10 :4707–4754, 1998.
- [KGS⁺03] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura. Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*, 426 :55–58, 2003.
- [KHJ⁺05] M. Kenzelmann, A. B. Harris, S. Jonas, C. Broholm, J. Schefer, S. B. Kim, C. L. Zhang, S.-W. Cheong, O. P. Vajk, and J. W. Lynn. Magnetic inversion symmetry breaking and ferroelectricity in tbmno₃. *Phys. Rev. Lett.*, 95(8) :087206, Aug 2005.
- [KLH⁺07] M. Kenzelmann, G. Lawes, A. B. Harris, G. Gasparovic, C. Broholm, A. P. Ramirez, G. A. Jorge, M. Jaime, S. Park, Q. Huang, A. Y. Shapiro, and L. A. Demianets. Direct transition from a disordered to a multiferroic phase on a triangular lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 98(26) :267205, jun 2007.
- [KMM⁺01] T. Katsufuji, S. Mori, M. Masaki, Y. Moritomo, N. Yamamoto, and H. Takagi. Dielectric and magnetic anomalies and spin frustration in hexagonal rmno₃ (r=y, yb, and lu). *Phys. Rev. B*, 64(10) :104419, Aug 2001.
- [KNB05] Hosho Katsura, Naoto Nagaosa, and Alexander V. Balatsky. Spin current and magnetoelectric effect in noncollinear magnets. *Phys. Rev. Lett.*, 95(5) :057205, Jul 2005.
- [LKB08] G. Lawes, M. Kenzelmann, and C. Broholm. Magnetically induced ferroelectricity in the buckled kagome antiferromagnet ni₃v₂o₈. *Journal of Physics : Cond. Matt.*, 20(43) :434205, 2008.
- [LL59] L.D. Landau and E.M. Lifshitz. *Statistical Physics third edition*, volume 5. 1959.

- [MEK⁺11] M. Mourigal, M. Enderle, R. K. Kremer, J. M. Law, and B. Fåk. Ferroelectricity from spin supercurrents in LiCuVO_4 . *Phys. Rev. B*, 83(10) :100409, Mar 2011.
- [MIK⁺10] A. Mukhin, V. Ivanov, A. Kuz'menko, A. Prokhorov, A. Pronin, S. Barilo, G. Bychkov, and S. Shiryayev. Magnetic and ferroelectric properties of exchange-frustrated multiferroics $(\text{Ni}_{1-x}\text{Tx})_3\text{V}_2\text{O}_8$ ($t = \text{Co, Mn, Zn}$). *JETP Letters*, 91 :147–154, 2010. 10.1134/S0021364010030100.
- [Mos06] M. Mostovoy. Ferroelectricity in spiral magnets. *Phys. Rev. Lett.*, 96(6) :067601, Feb 2006.
- [MSSD10] Maxim Mostovoy, Andrea Scaramucci, Nicola A. Spaldin, and Kris T. Delaney. Temperature-dependent magnetoelectric effect from first principles. *Phys. Rev. Lett.*, 105(8) :087202, Aug 2010.
- [Pas95] Louis Pasteur. Oeuvres de pasteur. tome 1 / réunies par pasteur vallery-radot,... (1822-1895).
- [Pet10] Michel Petitjean. Chirality in metric spaces. *Symmetry : Culture and Science*, 21(1–3) :27–36, 2010.
- [Rad61] G.T. Rado. Mechanism of the magnetoelectric effect in an antiferromagnet. *Phys. Rev. Lett.*, 6(11) :609–610, Jun 1961.
- [Rad62] George T. Rado. Statistical theory of magnetoelectric effects in antiferromagnetics. *Phys. Rev.*, 128(6) :2546–2556, Dec 1962.
- [RF61] G. T. Rado and V. J. Folen. Observation of the magnetically induced magnetoelectric effect and evidence for antiferromagnetic domains. *Phys. Rev. Lett.*, 7(8) :310–311, Oct 1961.
- [RFM84] G. T. Rado, J. M. Ferrari, and W. G. Maisch. Magnetoelectric susceptibility and magnetic symmetry of magnetoelectrically annealed tBPO_4 . *Phys. Rev. B*, 29(7) :4041–4048, Apr 1984.
- [Riv94] J.P. Rivera. *Ferroelectrics*, 161 :165, 1994.
- [Sch73] H. Schmid. On a magnetoelectric classification of materials. *Int. J. of Mag.*, 4 :337–361, 1973.
- [Sch08] H. Schmid. Some symmetry aspects of ferroics and single phase multiferroics. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20(43) :434201, 2008.
- [SD06] I. A. Sergienko and E. Dagotto. Role of the dzyaloshinskii-moriya interaction in multiferroic perovskites. *Phys. Rev. B*, 73(9) :094434, Mar 2006.
- [SFM08] N.A. Spaldin, M. Fiebig, and M. Mostovoy. The toroidal moment in condensed-matter physics and its relation to the magnetoelectric effect. *Journal of Physics : Cond. Matt.*, 20(43) :434203, 2008.
- [SH01] Ram Seshadri and Nicola A. Hill. Visualizing the role of Bi 6s lone pairs in the off-center distortion in ferromagnetic BiMnO_3 . *Chemistry of Materials*, 13(9) :2892–2899, 2001.
- [Tho04] W. Thomson. Baltimore lectures on molecular dynamics and the wave theory of light. page 619, 1904.
- [Tol11] P. Tolédano. Magnetoelectric symmetry and the Landau theory of phase transitions. *Ferroelectrics*, 161 :257–273, 2011.
- [TT87] J.C. Toledano and P. Toledano. *The Landau Theory of phase transitions : Application to structural, incommensurate, magnetic, and liquid crystal systems*. World Scientific, 1987.
- [VAPFS04] Bas B. Van Aken, T.M. Palstra, A. Filippetti, and N.A. Spaldin. The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO_3 . *Nat. Mater.*, 3 :1476–1122, Mar 2004.
- [VARSF07] B.B. Van Aken, J.P. Rivera, H. Schmid, and M. Fiebig. Observation of ferrotoroidic domains. *Nature letters*, 449 :702–705, 2007.
- [Vil77] J. Villain. Spin glass with non-random interactions. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 10(10) :1717–1734, 1977.

- [Wan50] G. H. Wannier. Antiferromagnetism. the triangular ising net. *Phys. Rev.*, 79(2) :357–364, Jul 1950.
- [Wei07] P. Weiss. *J. Phys. Rad.*, 4, 1907.

Première partie

Techniques expérimentales

Chapitre A

Caractérisation macroscopique

Sommaire

1	Frustration magnétique et chiralité magnétique	2
1.1	La frustration magnétique	2
1.2	La chiralité magnétique	4
2	Multiferroïsme et couplages magnétoélectriques	9
2.1	Les composés multiferroïques	9
2.2	La ferrotoroïdité, un des quatre états multiferroïques	14
2.3	Description thermodynamique	16
2.4	Le couplage magnétoélectrique linéaire	18
3	Motivations de nos études	20
3.1	Les langasites au fer	20
3.2	Le tri-sulfure de phosphore de manganèse $MnPS_3$	20
	Bibliographie	22

DANS ce chapitre, nous allons présenter brièvement le principe de fonctionnement des différents dispositifs de caractérisation qui ont été utilisés durant cette thèse ainsi que les protocoles de mesure associés. Ma thèse fut aussi l'occasion de développer des dispositifs de caractérisation diélectrique et magnétoélectrique indispensables à l'étude de composés multiferroïques et magnétoélectriques. Le dispositif de caractérisation diélectrique permet dorénavant des mesures de polarisation électrique et de capacité électrique en fonction de la température et des champs électriques et magnétiques. Le dispositif de mesure d'aimantation permet des mesures de moments magnétiques induits par un champ électrique. Le « recouvrement » existant entre tous ces dispositifs de caractérisation permet ainsi de discriminer les artefacts de mesures extrêmement courants dans les mesures diélectriques : c'est un atout précieux pour étudier les composés multiferroïques et magnétoélectriques. Nous détaillerons les protocoles de mesure adoptés pour ces deux nouveaux dispositifs de caractérisation et nous proposerons aussi quelques pistes pour corriger les artefacts inhérents à ce type de mesure.

A.1 Mesure macroscopique d'aimantation

Pour pouvoir déterminer les propriétés magnétiques d'un composé, et sa structure magnétique, la démarche habituelle consiste à commencer par caractériser ses propriétés magnétiques macroscopiques. Expérimentalement, on utilise des magnétomètres qui nous permettent d'accéder au moment magnétique $m(\vec{H}, T)$. Dans la suite, je décrirai brièvement le principe de fonctionnement et les caractéristiques des magnétomètres de l'Institut Néel utilisés durant mon travail de thèse : le magnétomètre construit à l'Institut Néel BS2 et le magnétomètre à SQUID commercial Quantum Design. Ces deux magnétomètres sont des magnétomètres à extraction, mais se distinguent par la méthode de mesure du flux du champ magnétique.

A.1.1 Magnétomètre « maison » BS2

Le magnétomètre BS2 a été construit à l'Institut Néel par P. Lethuillier. Ce magnétomètre permet de réaliser des mesures dans une gamme de température comprise entre 1.6 K et 300 K. L'échantillon est placé dans un anti-cryostat qui permet de l'isoler physiquement du cryostat qui est rempli d'hélium liquide. L'anti-cryostat est pompé de sorte que la pression d'hélium gazeux soit imposée dans l'environnement échantillon. Un capillaire, liant le cryostat à l'anti-cryostat, permet de vaporiser un débit fixe d'hélium liquide en provenance du cryostat selon un procédé du type détente de Joule-Thomson. Le flux gazeux résultant permet d'assurer un refroidissement de l'échantillon¹. Un chauffage contrôlé par un asservissement permet de réguler la température de l'échantillon dans toute la gamme de température. Un champ magnétique statique, $\mu_0 H < 11$ T, peut être appliqué à l'échantillon. Ce champ est créé par une bobine supraconductrice à axe vertical. Ce magnétomètre ne permet que des mesures de la composante parallèle au champ magnétique de l'aimantation de l'échantillon. Néanmoins, la mesure des trois composantes de l'aimantation d'un monocristal est possible en utilisant le magnétomètre BS1 de l'Institut Néel qui est équipé de trois paires de bobines de détection anti-Helmoltz². Son support échantillon est par ailleurs équipé d'une tête rotative [DEL00]. L'ensemble du magnétomètre est contrôlé par une interface informatique programmée en Labview.

La mesure du moment magnétique se fait à l'aide de deux bobines de détection identiques placées en série-opposition ce qui permet de compenser tout biais de mesure induit par un champ magnétique extérieur parasite. L'échantillon va être extrait du centre de la bobine de détection B_1 vers le centre de la bobine de détection B_2 tel que représenté dans la figure A.1. Le flux du champ magnétique à travers les bobines de détection va alors varier au cours du temps : les bobines de détection vont être le siège d'un phénomène d'induction qui va se traduire par l'apparition d'une tension induite aux bornes des bobines. On peut montrer que le moment magnétique de l'échantillon va être proportionnel à la tension intégrée sur une période (qui correspond à l'extraction de l'échantillon du centre d'une bobine de détection vers la seconde) selon la relation :

$$m \propto \frac{1}{2K} \int_0^T e(t) dt \quad (\text{A.1})$$

Où $K = \Phi_{\text{éch} \rightarrow \text{Bob}}$ est le flux du champ magnétique créé par l'échantillon à travers une bobine de détection lorsque ce dernier est placé au centre de la bobine de détection considérée. Cette constante K a été calculée à partir de la géométrie du système : porte échantillon, bobines de détection etc. Elle est régulièrement calibrée au moyen d'échantillon test (billes de nickel, YIG...). La sensibilité du magnétomètre est d'environ $5 \cdot 10^{-6} \text{ A.m}^2 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ uem}$.

1. Comme l'environnement échantillon est sous une pression réduite, on peut atteindre la température de 1.6 K bien inférieure à la température d'évaporation de l'hélium 4 à pression ambiante : 4.2 K.

2. Il s'agit de bobine de Helholtz placée en série opposition.

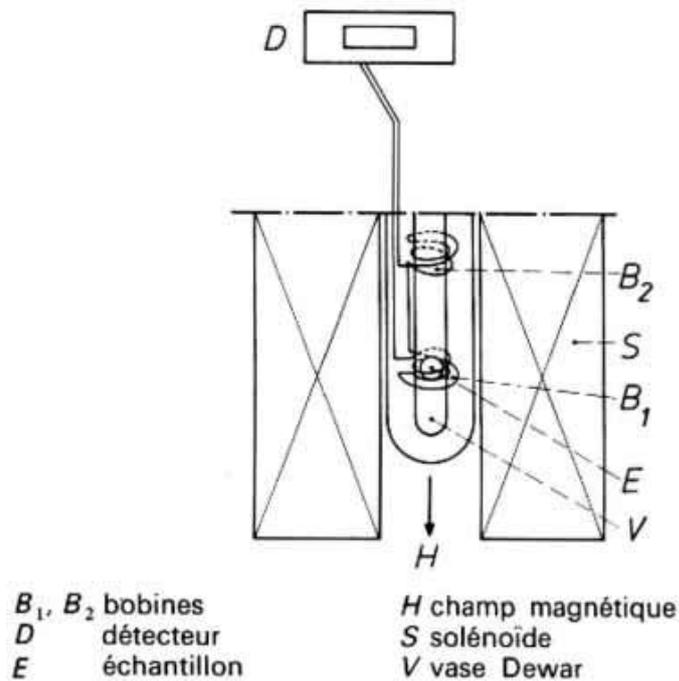


FIGURE A.1: Schéma du montage de mesure des bobines de détection de champ magnétique du magnétomètre BS2. Le Dewar est en réalité un anti-cryostat.

Une mesure typique va consister à mesurer des courbes isothermes de moment magnétique $m(\vec{H})$ pour une température fixée T et la variation thermique du moment magnétique $m(T)$ pour un champ magnétique fixé \vec{H} . Afin d'extraire le moment magnétique de l'échantillon, une mesure du porte-échantillon vide est faite systématiquement, ce qui permet de corriger le signal total de sa contribution.

A.1.2 Magnétomètre commercial à SQUID MPMS-XL

Le magnétomètre à SQUID de l'Institut Néel est un magnétomètre commercial de marque *Quantum Design* modèle *MPMS-XL*[®]. Les caractéristiques de ce magnétomètre sont relativement proches de celles du magnétomètre BS2.

- La régulation en température est permise par un dispositif similaire : cryostat, anti-cryostat et capillaire.
- Un champ magnétique vertical peut être appliqué à l'aide d'une bobine supraconductrice. L'intensité maximum est de 5 T.

La mesure du flux du champ magnétique est par contre différente. L'élément clef de mesure du flux du champ magnétique créé par l'échantillon est le SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) qui est un anneau supraconducteur interrompu par deux jonctions Josephson. Lorsqu'un flux magnétique ϕ traverse l'anneau, un courant critique I_C circule dans l'anneau. En l'absence de différence de potentiel appliquée, ce courant vaut : $I_C = I_0 |\sin(\frac{\pi\phi}{\phi_0})|$ avec $\phi_0 = \frac{h}{2e}$ le quantum de flux. La mesure de ce courant critique permet de détecter le flux traversant la boucle avec une résolution bien meilleure que ϕ_0 , ce qui fait du SQUID un détecteur de flux extrêmement sensible. En pratique le flux magnétique créé par l'échantillon ne traverse pas directement le SQUID ; ce flux est capté par un premier jeu de bobines placées en séries oppositions puis il est transmis par des bobines supraconductrices d'isolement et de couplage au SQUID. Le courant parcourant le SQUID est mesuré via le couplage avec un circuit oscillant radio-fréquence. C'est la tension mesurée aux bornes de ce circuit oscillant qui

donne accès au flux magnétique de l'échantillon.

Le mouvement de l'échantillon au sein des bobines de détection peut se faire suivant différents protocoles. Le protocole *DC*, qui consiste en une extraction simple entre les bobines comme pour le magnétomètre BS2, ou le protocole *RSO*, qui consiste à faire osciller l'échantillon entre les deux bobines de détection autour de la position la plus sensible à une fréquence connue.

L'échantillon est supporté par une paille en plastique emboîtée à l'extrémité de la canne de mesure. Les corrections du signal du porte-échantillon sont donc très faibles à condition que la paille soit suffisamment homogène sur la longueur de l'extraction. La sensibilité de ce magnétomètre est extrêmement bonne puisqu'elle est voisine de $2 \cdot 10^{-11} \text{ A.m}^2 = 2 \cdot 10^{-8} \text{ uem}$.

En conclusion, ce magnétomètre est plus adapté à la mesure de moments magnétiques faibles à condition de ne pas avoir besoin de champ magnétique important et le magnétomètre maison BS2 est plus adapté pour la mesure de moments magnétiques plus grands en présence éventuellement d'un champ magnétique plus important (mais inférieur à 11 T).

A.1.3 Mesure macroscopique d'aimantation induite par un champ électrique

Nous avons besoin, dans le cadre de l'étude de composés magnétoélectriques, de mesurer l'aimantation induite par un champ électrique :

$$\mu_0 M_l(\vec{E}, \vec{H}) = \mu_0 M_{0l} + \mu_0 \chi_{il}^{HH} H_i + \chi_{il}^{EH} E_i + \chi_{ijl}^{EEH} E_i E_j + \chi_{ijl}^{EHH} E_i H_j + \chi_{ijkl}^{EEHH} E_i E_j H_k + \dots \quad (\text{A.2})$$

où dans la somme implicite ci-dessus $i, j, k, l = x, y, z$. \vec{M}_0 représente l'aimantation spontanée du composé. Les différents tenseurs apparaissant dans ces expressions représentent respectivement les contributions de la susceptibilité magnétique, du couplage magnétoélectrique linéaire et des couplages magnétoélectriques d'ordres supérieurs. Tous ces tenseurs dépendent de la température et de la pression, à priori, mais ces variables n'ont pas été notées pour alléger les expressions. Les tenseurs d'ordres supérieurs χ_{ijl}^{EHH} et χ_{ijkl}^{EEHH} peuvent être obtenus à partir de la mesure de susceptibilité magnétique $\chi_{ij}^m = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{dM_i}{dH_j}$:

$$\chi_{kl}^m = \chi_{jkl}^{EHH} E_j + \chi_{ijkl}^{EEHH} E_i E_j + \dots \quad (\text{A.3})$$

Naturellement toutes ces mesures devront être mises en regard avec les mesures « réciproques » de polarisation électrique et susceptibilité diélectrique en fonction du champ magnétique.

Le développement de ce dispositif de caractérisation a été fait durant le passage de Vassil Skumryev³ en tant que chercheur invité à l'Institut Néel. La problématique qui s'est posée à nous était double : il s'agissait d'une part d'appliquer un champ électrique sur l'échantillon via deux électrodes métalliques et d'autre part de mesurer le moment magnétique induit par ce champ électrique. Nous avons retenu un système qui demanderait le moins de modification possible du magnétomètre à SQUID commercial *Quantum Design* modèle *MPMS-XL*, même si d'autres choix plus invasifs, utilisant la détection synchrone du magnétomètre, peuvent permettre des mesures avec une plus grande sensibilité [BHSK07]. Il n'y a ainsi aucune connexion électrique entre le circuit amenée de tension électrique et le magnétomètre à SQUID de mesure : le magnétomètre est ainsi complètement protégé de tout court-circuit ou décharge électrique qui pourrait se produire autour de l'échantillon. La canne de mesure ainsi que le magnétomètre ont été représentés dans la figure A.2.

3. Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats (ICREA), and Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Spain.

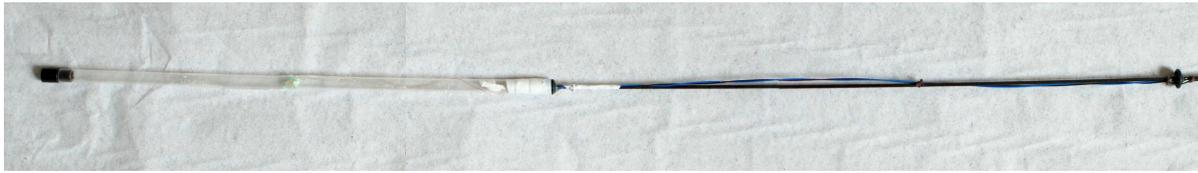


FIGURE A.2: Partie basse de la canne de support porte-échantillon modifiée pour permettre des mesures en fonction du champ magnétique. Les fils bleu et noir permettent la liaison électrique entre le générateur de tension et l'échantillon.

Le tenseur qui nous intéresse le plus est le tenseur magnétoélectrique linéaire χ_{il}^{EH} qui peut se calculer comme :

$$\chi_{il}^{EH} = \frac{\mu_0 m_l}{SU} \quad \text{avec } m_l : \text{composante } l \text{ du moment magnétique} \quad (\text{A.4})$$

U : tension appliquée dans la direction i

S : Surface des électrodes déposées sur les deux faces en regard de l'échantillon.

Il est intéressant de noter que la mesure est indépendante de l'épaisseur de l'échantillon⁴. En pratique on modélisera la courbe $m(U)$ par une droite pour obtenir la contribution magnétoélectrique linéaire à partir de la pente de la courbe. En tenant compte de la sensibilité du magnétomètre $m = 2 \cdot 10^{-11} \text{ A.m}^2$ et de la plus haute tension applicable 100 V, cela correspond, pour un échantillon de surface $S = 25 \text{ mm}^2$, à une sensibilité magnétoélectrique théorique de 0.001 ps.m^{-1} . En pratique, la principale source d'erreur est due aux phénomènes de dérives en temps inexpliqués que nous avons observées sur toutes les mesures faites jusqu'à présent.

Nous avons testé ce dispositif de caractérisation avec un cristal de Cr_2O_3 de dimension $S = 9 \text{ mm}^2$ et d'épaisseur (suivant l'axe \vec{c}) $e = 1.5 \text{ mm}$. Ce cristal a été gentiment prêté par P.J. Brown⁵. Le protocole de mesure adopté fut le suivant :

- Refroidissement sous champs électrique et magnétique orientés par rapport aux axes cristallographiques de l'échantillon de façon à favoriser la stabilisation d'un monodomaine magnétique via le couplage magnétoélectrique linéaire.
- Pour la suite, le protocole va différer suivant que l'on mesure la variation du moment magnétique en fonction de la température ou du champ électrique. On peut alors régler le champ électrique à la valeur désirée et la valeur du champ magnétique à $\mu_0 H \approx 20 \cdot 10^{-4} \text{ T}$ ⁶, (sauf si on souhaite faire des mesures en présence d'un champ magnétique conséquent).
- Il faut ensuite attendre suffisamment longtemps (quelques heures) afin que les champs se soient stabilisés.
 - On peut alors soit stabiliser la température à la valeur désirée puis réaliser des mesures pour différentes tensions $m(T = \text{cst}, E)$. Il faut bien évidemment réaliser des mesures aller-retour de manière à identifier une éventuelle dérive pour pouvoir corriger les données.
 - Ou on peut lancer une rampe en température afin de mesurer $m(T, E = \text{cst})$

Le principal problème relevé a été une dérive temporelle du signal qui est difficilement corrigable dans les mesures en fonction de la température⁷. Le résultat des mesures en fonction du champ électrique a été représenté dans la

4. Démo :

Par définition du couplage magnétoélectrique linéaire, nous avons $\chi_{il}^{EH} = \frac{\mu_0 M_l}{E_i}$ or $M_l = \frac{m_l}{V} = \frac{m_l}{eS}$ et $E_i = \frac{U}{e}$ ainsi $\chi_{il}^{EH} = \frac{\mu_0 m_l}{SU}$.

5. Institut Laue Langevin. Grenoble

6. Il vaut mieux, pour ce magnétomètre commercial, conserver un petit champ magnétique, car cela permet de toujours centrer correctement l'échantillon par rapport aux bobines ce qui est impossible à faire si le signal est trop faible.

7. Une possibilité peut être d'acquérir autant de points de mesure (et pendant la même durée) avant la rampe en température, pendant la rampe en température et après. Cela facilite une modélisation précise de la dérive. Celle-ci est généralement du type « exponentielle décroissante ».

figure A.3.

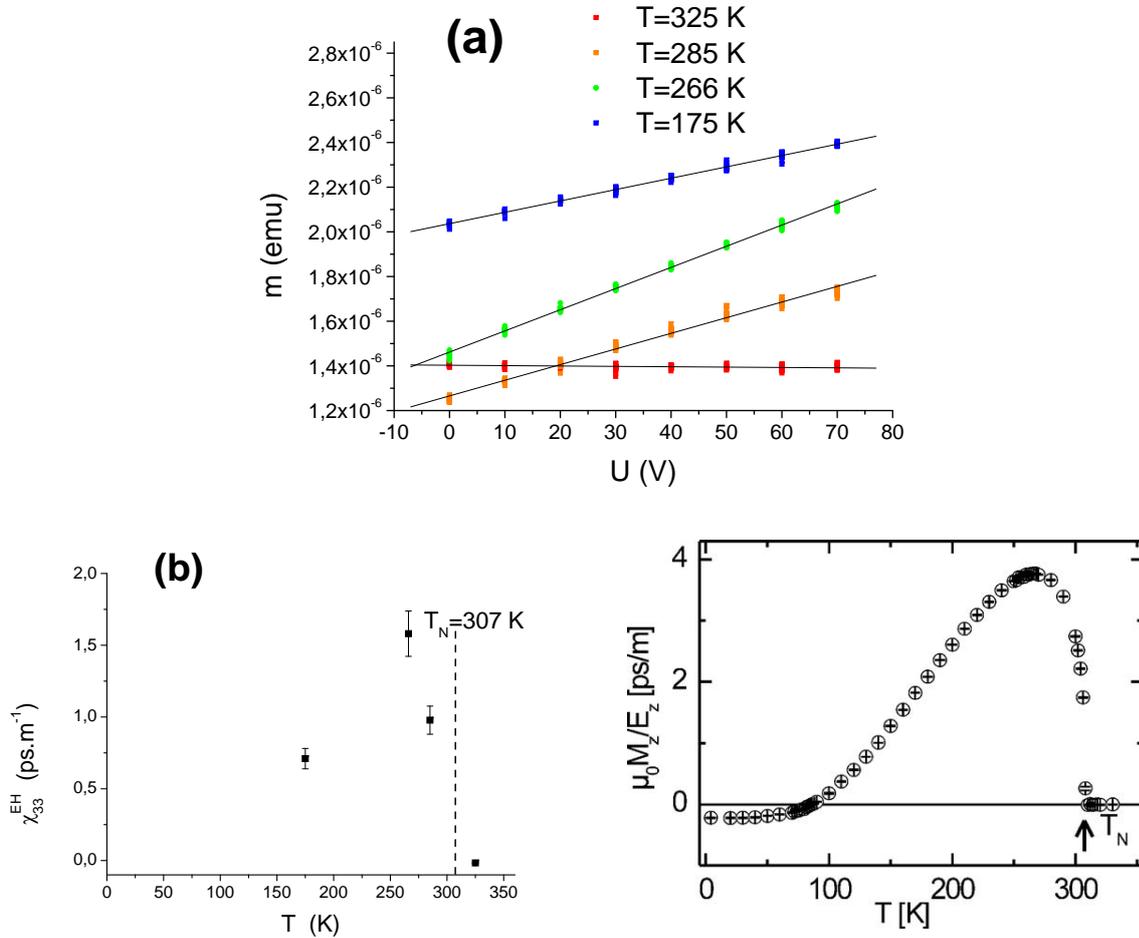


FIGURE A.3: Mesure de la composante χ_{33}^{EH} du tenseur magnétoélectrique linéaire de Cr_2O_3 après un refroidissement en présence d'un champ magnétique ($\mu_0 H = 0.6$ T) et d'un champ électrique de $E = 33$ kV.m, appliqués dans la direction \vec{c} . Les figures (a) et (b) représentent les mesures faites avec le dispositif de caractérisation que nous avons développé à l'Institut Néel :
 (a) Courbes $m(\vec{E})$ pour différentes températures. $S_{\text{éch}} = 25$ mm 2
 (b) Composante χ_{33}^{EH} du tenseur magnétoélectrique en fonction de la température, extraite des tracés de la figure (a), et comparée à :
 (c) Variation de χ_{33}^{EH} en fonction de la température ($f = 1$ Hz et $E = 63.4$ kV.m) après un refroidissement sous un champ $E = 300$ kV.m. Extrait de [BHSK07].

Nous avons mesuré, avec le dispositif de caractérisation développé à l'institut Néel, la composante χ_{33}^{EH} du tenseur magnétoélectrique de Cr_2O_3 pour différentes températures. On observe que l'ordonnée à l'origine des différentes courbes est non nulle. Comme expliqué précédemment, les mesures se sont déroulées en présence d'un faible champ appliqué qui induit un moment magnétique non nul $m_i = V \chi_{il}^m H_l$. La pente des courbes nous donne accès à la composante χ_{33}^{EH} . Malgré le nombre réduit de point de mesure, il semble que la variation de χ_{33}^{EH} en fonction de la température est cohérente avec la mesure de Borisov et de ses collaborateurs (figure A.3 graphique

(c)). Le maximum de χ_{33}^{EH} , qui se trouve à 266 K, a été mesuré $\chi_{33}^{EH}(266\text{ K}) = 1.6\text{ ps.m}^{-1}$. Les mesures tabulées conduisent plutôt à des valeurs de $\chi_{33}^{EH}(266\text{ K})$ de 3.8 à 5.1 ps.m^{-1} [BHSK07, WJW⁺94, Kit]. Les mesures faites à l'Institut Néel présentent un facteur 2.5 d'écart avec les mesures faites par Borisov et ses collaborateurs 3.8 ps.m^{-1} qui provient certainement du fait que l'échantillon de Cr_2O_3 n'était pas monodomaine⁸. En effet, nous avons utilisé un champ électrique de polarisation égale à $E = 33\text{ kV.m}$ au lieu de $E = 300\text{ kV.m}$ pour l'équipe de Borisov.

En conclusion, je pense qu'on peut valider le dispositif de caractérisation sous réserve de refaire un test avec le cristal d'oxyde de chrome Cr_2O_3 et notamment de mesurer la variation complète en température du tenseur magnétoélectrique. Il faudrait de plus, mesurer le couplage magnétoélectrique d'un monocristal de TbMnO_3 ce qui permettrait d'explorer une autre gamme de température complémentaire. Il est aussi important de noter que la pente mesurée pour obtenir les composantes du tenseur magnétoélectrique linéaire fait intervenir la surface de l'échantillon. Si l'échantillon présente une magnétostriction importante, cet effet produira des variations dans les mesures puisque la surface de l'échantillon sera modifiée (quelques pourcents).

A.2 Principe des mesures diélectriques et calculs par éléments finis

Cette partie a pour vocation de présenter brièvement les fondements théoriques liés aux mesures de caractérisations diélectriques. Les aspects thermodynamiques et électromagnétiques seront brièvement rappelés et nous discuterons la pertinence des modèles utilisés dans le cadre de calculs de type éléments finis.

A.2.1 Principe des mesures diélectriques

Mesures de susceptibilité électrique.

La susceptibilité électrique est une grandeur thermodynamique importante pour caractériser un matériau diélectrique puisqu'elle nous donne une image des corrélations existant entre les dipôles (ou les multipôles) électriques du système. La susceptibilité électrique est définie par :

$$\chi_{ij}^e = \frac{1}{\epsilon_0} \lim_{E \rightarrow 0} \frac{dP_i}{dE_j} \quad (\text{A.5})$$

Cette susceptibilité est reliée à la permittivité diélectrique relative ϵ_R par la relation

$$\epsilon_{Rij} = \delta_{ij} + \chi_{ij}^e \quad (\text{A.6})$$

Un moyen de mesurer la susceptibilité électrique d'un échantillon et de mesurer la capacité électrique du condensateur formé par deux électrodes métalliques entourant l'échantillon qui forme une lame à faces parallèles tel que représenté dans la figure A.4 en vue de côté.

En effet, dans l'approximation du condensateur plan infini, la capacité électrique s'écrit :

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_R S}{e} \quad \text{avec } S : \text{surface des électrodes} \quad (\text{A.7})$$

$$e : \text{épaisseur de la lame} \quad (\text{A.8})$$

Cette expression est valable dans la limite où $S \gg e^2$. Ainsi une mesure de capacité électrique nous donne accès à la susceptibilité électrique $\chi^e = \frac{eC}{\epsilon_0 S} - 1$.

8. Le tenseur magnétoélectrique mesuré correspond en réalité à $\frac{V_1 - V_2}{V_1 + V_2} \times \chi_{33}^{EH}$ où V_1 et V_2 sont les volumes des domaines 1 et 2. En effet, les domaines à 180° présentent des composantes opposées du tenseur magnétoélectrique linéaire car ces domaines sont images l'un de l'autre par le renversement du temps.

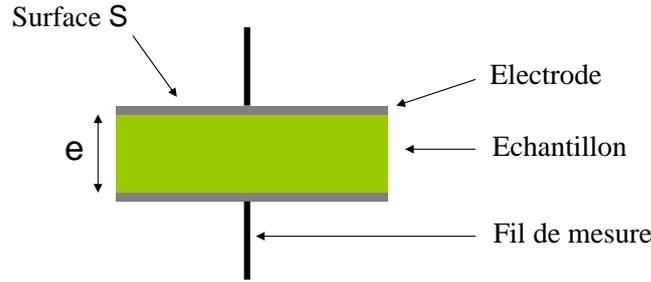


FIGURE A.4: Condensateur formé par l'application de deux électrodes sur les deux faces de l'échantillon étudié découpé en forme de lame à faces parallèles. Pour les mesure de capacité électrique, les fils sont doublés (montage 4 fils).

Il existe de nombreux dispositifs permettant de mesurer des capacités électriques. Dans les expériences, nous avons utilisé un LCR-meter. L'impédance complexe du système $\underline{Z} = \frac{U}{I}$ a été mesurée. Pour cela, l'appareil de mesure applique à la capacité électrique une tension sinusoïdale $U(t) = \bar{U}_0 \cos(\omega t)$ et mesure le courant électrique $I(t) = I_0 \cos(\omega t + \phi)$ qui circule dans le circuit. Pour extraire la valeur de la capacité électrique, un modèle de l'impédance du système est nécessaire.

On peut, par exemple, considérer que le condensateur mesuré est représenté par une capacité idéale placée en parallèle d'une résistance idéale (qui modélise les courants de fuite). Un tel système présente une impédance complexe :

$$\underline{Z} = \frac{R}{1 + jRC\omega} \quad \text{de module } |\underline{Z}| = \frac{R}{\sqrt{1 + (RC\omega)^2}} \quad (\text{A.9})$$

$$\text{et de phase } \tan(\phi) = -RC\omega \quad (\text{A.10})$$

Il est alors aisé de calculer R et C à partir des mesures de phase ϕ et de module de l'impédance $|\underline{Z}|$. Ce calcul est fait automatiquement par le dispositif de mesure. Ce modèle est celui que nous avons utilisé dans toutes les mesures présentées ici. Naturellement, des modèles plus compliqués, choisis au cas par cas, peuvent être utilisés pour rendre compte de l'impédance du condensateur.

Mesures de polarisation électrique.

Les mesures de polarisation électrique sont plus complexes à réaliser car on ne peut pas mesurer directement une polarisation électrique. Nous ne pouvons mesurer que des variations de polarisation électrique. Dans le cas général, la polarisation électrique \vec{P} peut dépendre de la température T , des contraintes σ_{ij} , du champ électrique \vec{E} et du champ magnétique \vec{H} :

$$dP_i = \left. \frac{\partial P_i}{\partial T} \right|_{\sigma_{kl}, E, H} dT + \left. \frac{\partial P_i}{\partial \sigma_{kl}} \right|_{T, E, H} d\sigma_{kl} + \left. \frac{\partial P_i}{\partial E_j} \right|_{T, \sigma_{kl}, H} dE_j + \left. \frac{\partial P_i}{\partial H_j} \right|_{T, \sigma_{kl}, E} dH_j \quad (\text{A.11})$$

La variation d'un de ces paramètres va donc induire une variation de polarisation de l'échantillon par l'intermédiaire des couplages et susceptibilités associés : courant pyroélectrique $\left. \frac{\partial P_i}{\partial T} \right|_{\sigma_{kl}, E, H}$, le couplage piezoélectrique

$\left. \frac{\partial P_i}{\partial \sigma_{kl}} \right|_{T, E, H}$, la susceptibilité électrique $\left. \frac{\partial P_i}{\partial E_j} \right|_{T, \sigma_{kl}, H}$ et le couplage magnétoélectrique $\left. \frac{\partial P_i}{\partial H_j} \right|_{T, \sigma_{kl}, E}$.

Comme seuls des tensions et courants électriques peuvent être mesurés directement, la détermination de la polarisation électrique nécessite de mettre en forme l'échantillon comme pour une mesure de capacité électrique (voir la figure A.4) et à fermer le circuit sur un ampèremètre. Des charges libres vont alors s'accumuler sur les électrodes des faces en regard de manière à compenser la polarisation électrique de l'échantillon. Une variation de la polarisation électrique de l'échantillon entrainera la circulation d'un courant selon la relation⁹ :

$$\frac{d \langle P_{\perp} \rangle}{dt} = \frac{I}{S} \quad (\text{A.12})$$

où $\langle P_{\perp} \rangle$ fait référence à la moyenne sur l'échantillon de la composante perpendiculaire aux électrodes de la polarisation électrique. On peut donc réécrire l'équation (A.11) comme :

$$\frac{I}{S} = \frac{d \langle P_{\perp} \rangle}{dt} = \frac{\partial \langle P_{\perp} \rangle}{\partial T} \Big|_{\sigma_{kl}, E, H} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial \langle P_{\perp} \rangle}{\partial \sigma_{kl}} \Big|_{T, E, H} \frac{d\sigma_{kl}}{dt} + \frac{\partial \langle P_{\perp} \rangle}{\partial E_j} \Big|_{T, \sigma_{kl}, H} \frac{dE_j}{dt} + \frac{\partial \langle P_{\perp} \rangle}{\partial H_j} \Big|_{T, \sigma_{kl}, E} \frac{dH_j}{dt} \quad (\text{A.13})$$

Ainsi, en faisant varier un paramètre à la fois : T ou σ_{kl} ou E ou H , on pourra accéder à toutes les dérivées partielles de la polarisation électrique. Notons que le courant mesuré sera d'autant plus grand que la variation temporelle de ces paramètres sera grande.

Exemple de mesure de la polarisation ferroélectrique. Une transition d'un état paraélectrique à un état ferroélectrique à une température T_C va se manifester par l'apparition d'une polarisation électrique en dessous de T_C . Pour mettre en évidence cette polarisation, il suffit alors de mesurer le courant pyroélectrique du composé (rendu monodomaine en appliquant une tension électrique sur l'échantillon au cours du refroidissement) en fonction du temps avec une rampe en température croissante à vitesse de balayage constante : $I dt = S \frac{dP_i}{dT} dT = S dP_i$. On aura pris soin à basse température de court-circuiter l'échantillon pour éliminer au maximum les charges libres avant la mesure. Il suffit alors d'intégrer le courant par rapport au temps pour obtenir la valeur de la variation de polarisation. Pour deux températures T et T_0 quelconques, il vient $P(t(T)) = P(t(T_0)) + \int_{t'(T_0)}^{t'(T)} \frac{I}{S} dt'$. En théorie, pour $T_0 > T_C$, $P(t(T_0)) = 0$ car $P(T)$ est nulle dans la phase paramagnétique mais en pratique on imposera cette valeur à zéro en post-traitement ce qui permettra de corriger une erreur systématique éventuelle. La correction des erreurs systématiques et dérives sera discutée dans la partie A.3.

Exemple des autres types de mesure. Pour les mesures de polarisation électrique induite par une contrainte mécanique (effet piezoélectrique) ou un champ magnétique (effet magnétoélectrique ou magnétodiélectrique), le principe est exactement le même que pour les mesures pyroélectriques en remplaçant « le paramètre température » par « le paramètre contrainte » ou « le paramètre champ magnétique ».

Par contre, dans le cas de mesures de polarisation électrique en fonction du champs électrique, par exemple pour mettre en évidence un cycle d'hystérésis, la tâche est plus compliquée. L'échantillon est dorénavant soumis à un champ électrique non-nul imposé par l'utilisateur. Le courant circulant dans le circuit est donc la résultante du courant dû à la polarisation ferroélectrique I_{ferro} , du courant dû à la conductivité du condensateur formé par l'échantillon I_{cond} et des courants parasites et de fuites I_p qui reflètent des erreurs systématiques et du bruit. La difficulté de ce type de mesure est alors de séparer la contribution ferroélectrique des deux autres. Cette tâche peut s'avérer extrêmement difficile dans le cas où la polarisation spontanée est faible ; nous discuterons plus en détail cet aspect dans la partie A.3.4.

9. Le circuit étant fermé, la différence de potentiel aux bornes de l'échantillon est nulle donc le champ électrique \vec{E} est nul dans tout le circuit. Ainsi, dans l'échantillon on a $\vec{D} = \vec{P}$ et dans le circuit électrique $\vec{D} = \vec{0}$. Concrètement, les charges libres vont s'accumuler sur les électrodes des faces en regard de manière à compenser la polarisation électrique de l'échantillon. Finalement, en utilisant le théorème de Gauss en négligeant les effets de bord, et en posant $P_{\perp} = \vec{P} \cdot \vec{n}$ où \vec{n} est un vecteur unitaire normal orienté vers l'intérieur de l'échantillon, il vient $P_{\perp} = \sigma$ où σ est la densité de charge surfacique portée par les électrodes. En moyennant cette relation sur toute la surface de l'électrode, il vient $\langle P_{\perp} \rangle = \frac{Q}{S}$ ou Q est la charge totale portée par une électrode de surface S .

A.2.2 Méthode de calcul par éléments finis

Dés que l'on s'intéresse à des échantillons réels, par exemple pour aller au delà de l'approximation du condensateur plan infini, il est nécessaire de faire appel à des méthodes numériques de calcul. La densité de charge présente à la surface des électrodes, la capacité électrique du système C , le potentiel V et le vecteur déplacement électrique \vec{D} ne peuvent plus se calculer facilement par des méthodes analytiques. Notre choix s'est porté sur une approche du type éléments finis dans le cadre d'une formulation faible avec multiplicateur de Lagrange. Nous commencerons par présenter brièvement l'esprit des calculs par éléments finis en justifiant les choix effectués puis nous présenterons les résultats obtenus avec la géométrie de la canne de mesure du laboratoire.

A.2.3 Quelques éléments de théorie

Cette partie a été effectuée en collaboration avec Jean Christophe Toussaint¹⁰ et est essentiellement basée sur le cours qu'il donne en 2nd année à Grenoble-INP PHELMA [TD10] et également sur les ouvrages de D. Braess [Bra01] et de B. Lucquin et O. Pironneau [LP96]. Je me restreindrai dans la suite aux applications de la méthode des éléments finis au domaine de l'électrostatique.

Elle est basée, comme toutes les méthodes numériques discrètes, sur une discrétisation de l'espace : le maillage. Le maillage consiste à découper l'espace tridimensionnel en volumes élémentaires dans lesquels le potentiel est interpolé à partir de ses valeurs aux noeuds du maillage. Dans le cas d'un problème physique de diélectrique, les densités de charge, le vecteur déplacement électrique \vec{D} etc. seront obtenus après résolution du potentiel électrique. Le choix du maillage est une étape importante puisque la taille du maillage doit être adaptée aux variations locales de l'inconnue considérée et de ses dérivées. Par exemple il doit être plus resserré dans un gap entre deux électrodes (comme dans la géométrie que nous allons considérer). Le maillage doit aussi suivre, autant que faire ce peut, la géométrie du système de manière à limiter les biais dans les calculs. Il est d'ailleurs souvent nécessaire de mener plusieurs simulations avec des mailles de plus en plus fines.

Il s'agit maintenant de résoudre les équations aux dérivées partielles de la physique considérée auxquelles sont associées les conditions aux limites posées par le problème. Dans notre cas, il s'agit de résoudre l'équation de Maxwell-Gauss. Nous nous placerons dans le cas simplifié d'un milieu linéaire homogène (par morceaux) et isotrope¹¹ :

$$\operatorname{div}(\vec{D}) = \rho \tag{A.14}$$

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_R \vec{E} = -\epsilon_0 \epsilon_R \overrightarrow{\operatorname{grad}} V \tag{A.15}$$

Les conditions aux limites associés sont de type :

- **Dirichlet.** Le potentiel électrique V est imposé dans les électrodes et sur la surface.
- **Neumann homogène.** $\vec{D} \cdot \vec{n} = 0$ sur les plans de symétrie de normale \vec{n} . Cette condition aux limites revient à imposer la densité de charges surfacique locale.

Les conditions de Neumann homogène n'ont pas été utilisées ici pour résoudre directement les équations différentielles linéaires du second ordre en potentiel électrique car nous avons choisi d'utiliser une formulation faible avec multiplicateur de Lagrange. Il s'agit de rendre stationnaire le potentiel :

$$\begin{aligned} \Pi(V, \lambda) &= \Pi_1 + \iint_{S_\tau} \lambda (V - V_S) \, dS \\ \text{avec} \quad \Pi_1 &= \frac{1}{2} \int_\tau \epsilon (\overrightarrow{\nabla} V)^2 \, d^3r + \frac{1}{2} \iint_{S_\tau} V D_n \, dS - \frac{1}{2} \int_\tau \rho_l V \, d^3r \end{aligned} \tag{A.16}$$

10. Institut Néel, Grenoble.

11. Dans le cas non isotrope ϵ_R est un tenseur de rang 2.

Où τ est le volume de la zone de l'espace étudié et S_τ la surface de ce volume. Dans cette équation, le potentiel $\Pi(V, \lambda)$, appelé potentiel de Ritz, représente l'intégrale fonctionnelle à rendre stationnaire et Π_1 l'équation stationnaire issue de l'équation de Maxwell-Gauss que nous cherchons à résoudre. λ est le multiplicateur de Lagrange que nous avons introduit pour la condition aux limites de Dirichlet $0 = V - V_S$ sur la surface du conducteur. On peut montrer que le multiplicateur de Lagrange est associé, dans cette équation, à la charge surfacique présente sur les conducteurs : $\lambda = -\vec{D} \cdot \vec{n} = \sigma$ ¹²

Les avantages de cette approche par rapport aux techniques classiques sont multiples. L'approche classique consiste à estimer par dérivation numérique de V la densité de charge aux armatures $\sigma = \vec{D} \cdot \vec{n}$. Cette approche est donc fortement sensible à la densité de maillage au voisinage des électrodes de contact et n'est donc malheureusement pas très précise. Au contraire la méthode des multiplicateurs de Lagrange va permettre d'éviter le problème des dérivées à calculer. De plus la densité surfacique de charge σ va pouvoir être déterminée facilement puisqu'elle est égale en module au multiplicateur de Lagrange.

L'inconvénient de la technique des multiplicateurs de Lagrange résulte dans le fait que le problème n'est plus ramené à la minimisation d'une fonctionnelle comme dans l'approche classique mais à la détermination du point selle dans l'espace des phases $\{V, \lambda\}$. Sa détermination peut alors se faire de différentes manières : par une méthode directe de résolution, mais dans ce cas le contrôle du bon déroulement du calcul va se faire à posteriori. Ou en utilisant un algorithme plus élaboré tel que l'algorithme d'Uzawa, basé sur une méthode itérative, qui permet de traiter des systèmes d'équation de plus grande taille et de contrôler la convergence pas à pas.

A.2.4 Application à la géométrie de la canne de mesure du laboratoire

Géométrie du système

Le système considéré a été représenté dans la figure A.5. Cette figure présente la canne de mesure ouverte (sans capot) ce qui permet de montrer l'environnement échantillon. Pendant les mesures, le capot, qui est un cylindre de 20 mm de diamètre qui entoure l'échantillon est vissé.

- **L'électrode inférieure** est constituée du support sur lequel repose l'échantillon et de la partie supérieure du capot. Cette électrode a été assimilée pour les calculs à un demi-cylindre fermé.
- **L'électrode supérieure** est uniquement composée de l'électrode déposée sur la surface supérieure de l'échantillon.

On remarquera que la géométrie expérimentale est assez différente de la géométrie du condensateur plan infini puisque la surface des deux électrodes est dissymétrique. Comme la distance entre électrodes est de l'ordre de 1 mm pour les surfaces en regard de l'échantillon contre environ 1 cm pour la distance entre l'échantillon et le capot supérieur, on peut espérer que les corrections au modèle du condensateur plan infini seront relativement faibles mais comme la surface de l'électrode inférieure est très grande il est difficile d'en dire plus. Il était donc important de quantifier cet écart afin de pouvoir évaluer la pertinence du modèle du condensateur plan infini pour cette géométrie. Les dimensions des échantillons à considérer sont résumées dans la table A.1.

Calcul de la capacité du système

Nous avons calculé la capacité électrique du système pour différentes géométries de l'échantillon et une représentation simplifiée de la canne : le support porte échantillon inférieur a été assimilé à un rectangle. Dans tous

12. En effet, la variation infinitésimale du potentiel de Ritz $\delta\Pi(V, \lambda) = \Pi(V + \delta V, \lambda + \delta\lambda) - \Pi(V, \lambda)$ s'écrit :

$$\delta\Pi = \int_D \epsilon \vec{\nabla} \delta V \cdot \vec{\nabla} V \, d^3r + \iint_{\delta D} (\lambda + D_n) \delta V \, dS + \iint_{\delta D} (V - V_S) \delta\lambda \, dS - \int_D \rho_l \delta V \, d^3r \quad (\text{A.17})$$

La minimisation de cette fonctionnelle conduit entre autres à $\lambda + D_n = 0$ soit $\lambda = \sigma$ ainsi que $0 = V - V_S$ la condition de Dirichlet introduite initialement (heureusement).

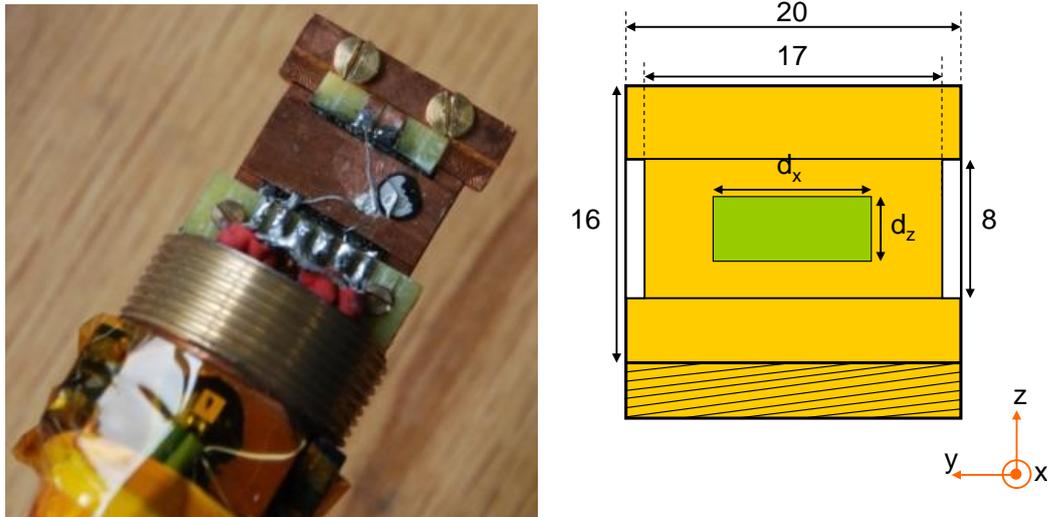


FIGURE A.5: Géométrie du système de mesure de capacité électrique. (A gauche) photo de la canne de mesure. Le capot de protection de l'environnement échantillon a été ôté pour permettre de voir l'échantillon. (A droite) Représentation schématique de l'échantillon (en vert) et de la canne avec les distance associées (exprimées en mm).

TABLE A.1: Paramètres géométriques extrêmes des échantillons considérés pour les calculs.

Paramètres	Valeur min	Valeur max
e	0.1 mm	2 mm
d_x	2 mm	10 mm
d_z	2 mm	5 mm
$S = d_x d_z$	4 mm ²	50 mm ²
ϵ_R	1	100

les calculs les échantillons étaient centrés sur l'électrode de support du bas. Les calculs ont été faits dans le cadre de la formulation faible avec les multiplicateurs de Lagrange. La dimension de l'échantillon, le potentiel des électrodes ainsi que la permittivité diélectrique relative forment les paramètres de départ pour que le logiciel *Comsol* calcule la capacité électrique associée. Une représentation des courbes iso-potentiel calculées pour un environnement échantillon donné est visible dans la figure A.6. Dans cette figure le potentiel varie fortement dans la zone de l'espace localisée autour de l'échantillon et plus faiblement autour. Cette constatation indique donc que la majorité des charges sera localisée autour des faces en regard de l'échantillon et donc que la modélisation du système par un condensateur plan infini ne sera pas totalement incongrue.

Les valeurs de capacité électrique calculées sont rassemblées dans la table A.2. Les calculs ont été faits pour des géométries proches et très éloignées du cas idéal du condensateur plan infini. Il ressort de ces calculs que l'erreur faite en approximant le système à un condensateur plan infini pour calculer la permittivité diélectrique relative n'est jamais négligeable puisque d'au minimum 3 % dans le cas de la géométrie proche du cas du condensateur plan infini et jusqu'à 16 % pour une géométrie défavorable (échantillon cubique de 2 mm de coté).

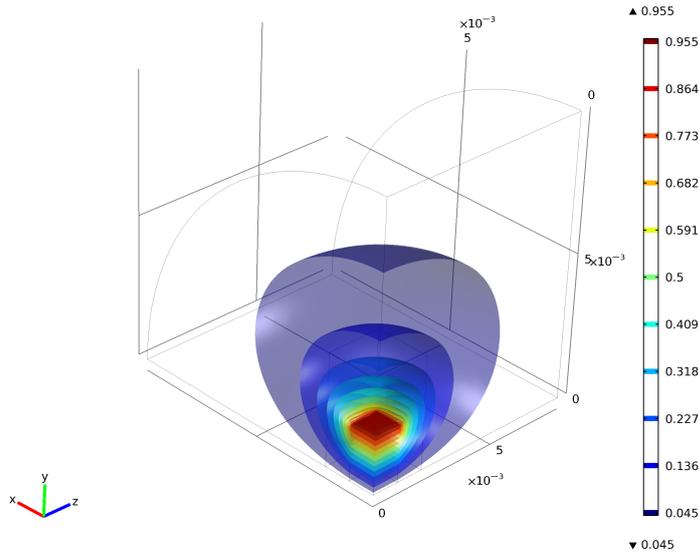


FIGURE A.6: Courbes iso-potentiel représentées en échelle colorimétrique pour la géométrie utilisée dans les simulations Comsol. Seul un quart de l’environnement échantillon a été représenté : le reste de l’environnement échantillon est déterminé par symétrie. Ces calculs ont été fait pour un échantillon de dimension : $e = 2 \text{ mm}$, $d_x = d_z = 2 \text{ mm}$.

TABLE A.2: Capacité électrique calculées pour différentes géométries de l’échantillon. 1^{re} ligne : géométrie proche du cas idéal ; 2nd ligne : géométrie la plus fréquente ; 3^{eme} ligne : géométrie très éloignée du cas idéal.

e	Paramètres			Capacité	Capacité « infinie » $C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_R S}{e}$	Écart
	d_x	d_z	ϵ_R			
0.2 mm	10 mm	5 mm	35	$8.0152 \cdot 10^{-11} \text{ F}$	$7.7474 \cdot 10^{-11} \text{ F}$	3.3 %
1 mm	5 mm	5 mm	35	$8.2156 \cdot 10^{-12} \text{ F}$	$7.7474 \cdot 10^{-12} \text{ F}$	5.7 %
2 mm	2 mm	2 mm	35	$7.3564 \cdot 10^{-13} \text{ F}$	$6.1979 \cdot 10^{-13} \text{ F}$	15.7 %

La correction au cas idéal du condensateur plan infini est donc pertinente.

Des calculs ont également été faits pour une géométrie fixée : $e = 1 \text{ mm}$ et $d_x = d_z = 5 \text{ mm}$ pour différentes valeurs de la permittivité diélectrique (voir figure A.7). Une modélisation par une droite des variations de la capacité électrique en fonction de ϵ_R est relativement satisfaisante (coefficient de corrélation $R = 1$). On pourra donc, en première approximation et pour cette géométrie, considérer que la capacité électrique C est proportionnelle à ϵ_R . Ainsi, si la variation de capacité électrique est uniquement due à la variation de ϵ_R causée par une variation d’un paramètre extérieur h , il sera alors pertinent de tracer les variations relatives de la capacité électrique $\frac{\Delta C}{C} = \frac{C(h) - C(h_0)}{C(h_0)}$ puisqu’on aura alors $\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta \epsilon_R}{\epsilon_R} = \frac{\epsilon_R(h) - \epsilon_R(h_0)}{\epsilon_R(h_0)}$

Comme le programme Comsol ne permet pas de calculer directement la permittivité diélectrique relative ϵ_R en

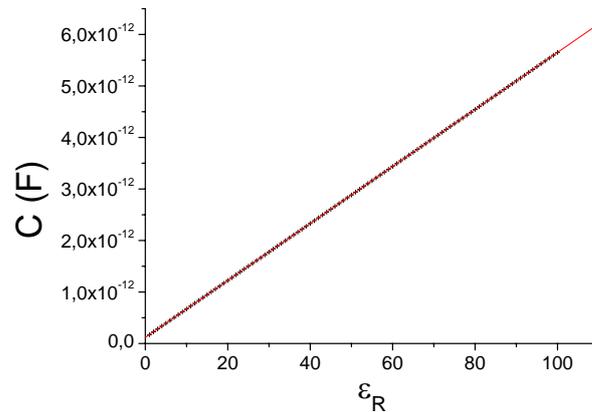


FIGURE A.7: Capacité électrique calculée en fonction de la permittivité électrique relative de l'échantillon ϵ_R . $e = 1$ mm, $d_x = d_z = 5$ mm. La ligne rouge correspond à un ajustement par une droite des données calculées (coefficient de corrélation $R = 1$).

fonction de la capacité électrique, nous proposons de suivre l'algorithme suivant pour déterminer la permittivité diélectrique d'un échantillon.

1. Calculer la valeur de ϵ_R correspondant à la capacité électrique mesurée, dans l'approximation du condensateur plan infini. Ce calcul nous donnera l'ordre de grandeur de ϵ_R .
2. Calculer maintenant, en utilisant le logiciel Comsol, la capacité électrique associée pour différentes valeurs de permittivité électrique entourant de $\pm 25\%$ (≈ 50 points ce qui correspond à ≈ 1 minute de calcul).
3. Il suffit alors de lire sur la courbe calculée par Comsol la valeur de ϵ_R associée à la capacité mesurée.

Naturellement cet algorithme ne pourra pas s'adapter au cas où la variation d'un paramètre extérieur entraîne une variation des paramètres géométriques du système. De plus, si on veut déterminer ϵ_R pour un grand nombre de mesures, il sera nécessaire de calculer la fonction $C(\epsilon_R)$ pour un très grand nombre de points puis de modéliser la courbe $\epsilon_R(C)$ par une fonction, affine ou polynomiale par exemple, de manière à extraire la permittivité électrique des mesures de capacité électrique.

A.3 Mesure macroscopique de caractérisation diélectrique

Le but de cette partie est de présenter les aspects expérimentaux ayant trait aux mesures diélectriques : les protocoles de mesures utilisés, les erreurs systématiques ainsi que les artefacts observés.

A.3.1 La canne de mesure

Les premières mesures de caractérisations diélectriques faites à l'Institut Néel ont utilisé un dispositif créé par J. Marcus et B. Zawilski. Le nouveau dispositif de mesure a été conçu, optimisé et développé par B. Zawilski, P. Plaindoux, V. Simonet, S. de Brion, C. Colin et moi même. Une comparaison des deux dispositifs de mesure est visible dans la figure A.8. La décision de développer un nouveau dispositif de mesure avait plusieurs origines : la volonté de créer une expérience autonome du point de vue logistique (l'ancien rack de mesure et les cryostats/bonbonnes d'hélium étaient partagées entre trois expériences différentes) ; et surtout la nécessité d'améliorer la qualité des mesures. L'ancien dispositif de mesure souffrait de défauts qui ont été en partie corrigés dans la conception de la nouvelle canne :



FIGURE A.8: (A gauche) Ancienne canne de mesure diélectrique. L'échantillon est fixé sur une plaquette placée au centre du cylindre formant le chauffage. Un dewar (non représenté) entoure l'ensemble de la plaquette centrale.
(A droite) Nouvelle canne de mesure. Le cylindre en laiton fermant le calorimètre n'apparaît pas sur la photo. Une photo sans le capot de protection est visible dans la figure A.5.

- L'échantillon est maintenant isolé physiquement du bain d'hélium par un calorimètre en laiton qui est fermé par un joint silicone.
- Cela garantit une régulation parfaite de la température notamment pour les paliers en température.
- L'environnement de l'échantillon est maintenant homogène et identique à toutes les températures constitué uniquement de gaz d'échange : hélium gazeux.
- Cela permet également une diminution de la consommation d'hélium et donc la possibilité de faire un plus grand nombre de mesures sans recharger le cryostat en hélium liquide.
- Par contre, la capacité calorifique de l'environnement de l'échantillon est plus grande qu'auparavant ce qui diminue légèrement les vitesses maximums de variation en température.
- Dans le calorimètre, un capot protège maintenant l'échantillon. Ce capot permet de ne pas perdre l'échantillon en cas de décollement, de protéger l'échantillon de tout choc éventuel pouvant intervenir pendant la manipulation de la canne et enfin, de protéger l'environnement proche de chocs électriques en cas de surtensions éventuelles.
- L'isolation électromagnétique de l'échantillon est renforcée avec la présence de trois barrières : la bonbonne d'hélium ou le cryostat, le calorimètre et le capot de protection sur la canne de mesure.
- La nouvelle géométrie de l'environnement échantillon est par contre plus éloignée du cas idéal du condensateur plan infini. Les simulations numériques discutées dans la partie A.2.2 ont permis d'estimer l'écart des valeurs de capacité électrique mesurées par rapport au cas idéal.

Le refroidissement étant assuré par un bain d'hélium, la température minimale atteinte est de 4 K. La température maximale de mesure est la température ambiante ($\approx 20^\circ\text{C}$). La régulation en température a été assurée par un asservissement de marque Lakeshore.

Un champ magnétique peut être appliqué par l'intermédiaire d'une bobine supraconductrice alimentée par une alimentation de courant continue dipolaire. La bobine est horizontale ce qui permet de sonder des directions relatives différentes pour les champs électriques et magnétiques. Le champ maximum appliqué est 7 T.

Le pilotage de l'ensemble du dispositif de caractérisation a été informatisé. La régulation de la température, du champ magnétique et le paramétrage et la récupération des données mesurées par les appareils de mesure (impédancemètre et ampéremètre) est assurée par une interface informatique écrite par B. Zawilski en utilisant le logiciel Labview.

A.3.2 Électrodes de contact

La nature des électrodes de contact joue un rôle important dans la qualité des mesures. En effet les interfaces de contact échantillon/électrode peuvent créer de nombreux artefacts : par exemple une jonction métal/semi-conducteur va créer une capacité supplémentaire en série de l'échantillon. La capacité électrique associée peut présenter des variations thermiques du même ordre de grandeur que les signaux mesurés. De manière générale, il est préférable d'utiliser des électrodes déposées par évaporation métallique ou pulvérisation cathodique radio-fréquence car ces électrodes présenteront une pureté supérieure à, par exemple, des électrodes faites en laque d'argent. Il semblerait aussi que des électrodes d'or soient conseillées pour les mesures magnétoélectriques et qu'il faille éviter autant que possible les électrodes faites à la laque d'argent car elles présenteraient une moins bonne qualité et créeraient des contraintes mécaniques locales à basse température [Riv09].

Pour conclure, il n'existe malheureusement pas de règle universelle permettant de trancher parmi les différentes électrodes possibles. La meilleure attitude est de mesurer des échantillons munis de différentes natures d'électrodes afin de tenter de discriminer un éventuel effet extrinsèque.

A.3.3 Mesure de susceptibilité électrique

Les mesures de capacité électrique ont été faites dans la configuration 4 fils sur la plaquette. Ce sont quatre câbles coaxiaux qui lient l'impédancemètre à l'échantillon¹³. La liaison fil de mesure/électrode de l'échantillon a été assurée par de la laque d'argent et les électrodes de mesures sont en argent (en laque d'argent ou déposées par évaporation métallique). Le choix des câbles coaxiaux a été guidé par la nécessité d'avoir un bon comportement pour des signaux de moyenne fréquence (≈ 50 kHz) ; des fils de cuivre n'auraient pas eu le bon comportement dans cette gamme de fréquence.

L'impédancemètre est un LCR-metter commercial de marque *Agilent* modèle 4234A. Cet appareil a une gamme de fonctionnement 20 Hz à 2 MHz et une précision de mesure de l'ordre du 0.1%. Une mesure nécessite de fixer au minimum 2 paramètres : La tension U et la fréquence f de mesure choisies de façon à ce que le signal soit reproductible et le moins bruité possible.

Choix de la fréquence de mesure. La fréquence de mesure doit être suffisamment grande pour que l'impédance du système soit principalement capacitive mais elle ne doit pas être trop grande pour éviter l'augmentation du bruit et tout risque de phénomène de résonance. La détermination de la fréquence de travail est faite de manière empirique en cherchant une gamme de fréquence pour laquelle la permittivité diélectrique du système varie peu. Pour les échantillons que j'ai pu mesurer : langasites au fer, MnPS_3 , TbMnO_3 etc., une fréquence comprise entre 30 kHz et 100 kHz convenait parfaitement.

Choix de la tension de mesure. Le choix de la tension de mesure est guidé par deux contraintes : une tension suffisamment grande pour que le rapport signal sur bruit soit correct mais une tension suffisamment faible pour que la réponse de l'échantillon soit linéaire. Une tension $U = 1$ V est généralement adaptée.

L'ordre de grandeur des capacités que nous avons mesurées était le pF ; la résolution relative typique dans cette gamme de mesure est de 0.1%.

A.3.4 Mesure de polarisation électrique

Les mesures de polarisation électrique ont été faites dans la configuration 2 fils. Il est important pour les mesures de polarisation que les fils soient parfaitement isolés afin de limiter tous les courants de fuites, car les

13. Ce montage permet d'éliminer de la mesure l'impédance des fils. Dans notre cas elle aurait probablement été importante puisque les câbles électriques de type coaxiaux présentent généralement une impédance d'environ 50 pF.m^{-1} ce qui correspond à une capacité électrique $C_{\text{fil}} \approx 150 \text{ pF.m}^{-1}$ ce qui est du même ordre de grandeur que les impédance mesurées.

courants associés aux variations de polarisation sont extrêmement faibles. Contrairement aux mesures de capacité électrique le comportement en fréquence n'est pas un critère de choix. Des fils de cuivre isolés ont donc été choisis.

Comme décrit dans la partie A.2.1, la difficulté expérimentale des mesures de polarisation va être de distinguer la contribution intrinsèque I_{ch} due à l'échantillon des contributions extrinsèques I_{cond} et I_p .

Correction de la conductivité du condensateur.

Cette conductivité intervient uniquement si l'échantillon est soumis à un champ électrique extérieur ce qui sera le cas, par exemple dans les mesures de cycles d'hystérésis. Dans ce type de mesure, l'échantillon va généralement être soumis à une tension triangulaire de maximum U_0 et de fréquence f . Le courant I_{cond} résultant de la conductivité non nulle du circuit peut-être calculé en fonction de la tension excitatrice triangulaire $U(t)$ de période T , de tension maximal U_0 :

$$U(t) = \begin{cases} 4 U_0 \frac{t}{T} & \text{pour } t \in [0, \frac{T}{4}] \\ 4 U_0 (\frac{1}{2} - \frac{t}{T}) & \text{pour } t \in [\frac{T}{4}, \frac{3T}{4}] \\ 4 U_0 (-1 + \frac{t}{T}) & \text{pour } t \in [\frac{3T}{4}, \frac{5T}{4}] \end{cases}$$

Supposons que le circuit puisse se modéliser, en première approximation, par un condensateur idéal (de capacité C) associé à une résistance en parallèle R . Calculons maintenant le courant I_{cond} circulant dans le circuit et la charge électrique associée $Q(t) = \int I_{cond} dt$. En réinjectant l'expression de $t(U)$ il vient :

$$Q(U) = \begin{cases} \frac{U_0 T}{8 R} \left(\frac{8 R C}{T} \frac{U}{U_0} + \left(\frac{U}{U_0} \right)^2 \right) & \text{pour la branche inférieure} \\ \frac{U_0 T}{8 R} \left(2 + \frac{8 R C}{T} \frac{U}{U_0} - \left(\frac{U}{U_0} \right)^2 \right) & \text{pour la branche supérieure} \end{cases}$$

Cette charge serait interprétée à tort comme une polarisation $P(t) = \frac{Q}{S}$ ce qui serait faux. Les deux courbes précédentes ont été tracées dans la figure A.9. On remarque que la charge Q forme un cycle. Ce cycle se distingue d'un

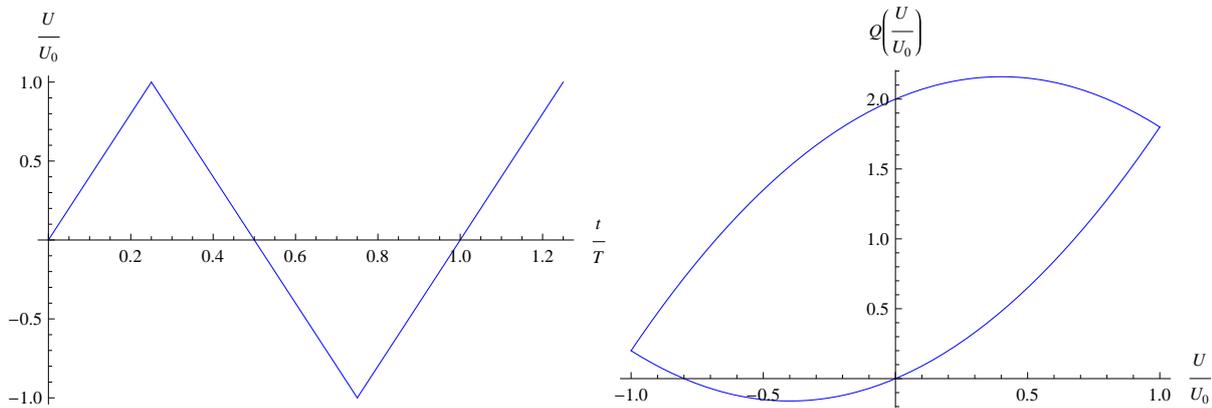


FIGURE A.9: (A gauche) Tension excitatrice triangulaire U d'amplitude U_0 et de période T . (A droite) Charge Q calculée pour un système capacito-résistif en fonction de la tension appliquée $\frac{U}{U_0}$ pour $\frac{RC}{T} = 0.1$. Q est exprimée en unité de $\frac{U_0 T}{8 R}$.

cycle d'hystérésis par sa forme : il ne présente pas de changement de concavité. En effet, un cycle d'hystérésis ferroélectrique traduit le renversement brutal et macroscopique des domaines ferroélectriques lorsque le champ électrique devient supérieur au champ coercitif : le cycle présente donc un changement de concavité. Un cycle

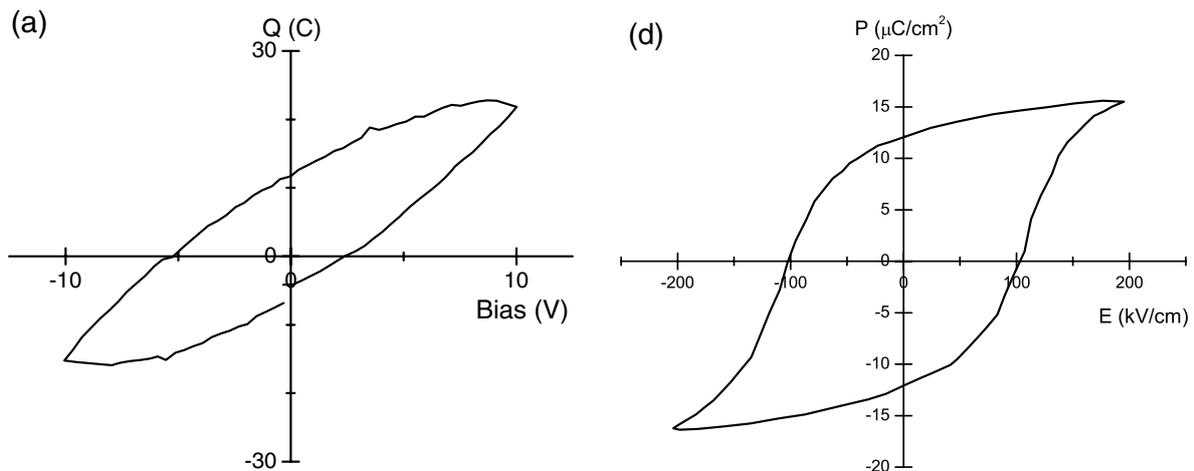


FIGURE A.10: (a) « Banana loops ». Exemple de la mesure expérimentale du cycle d'hystérésis d'une banane. Le cycle correspondant est un cycle du type capacitivo-résistif. Extrait de [Sco08].
 (d) Cycle d'hystérésis de la céramique ferroélectrique $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$. Le changement de concavité et la saturation du cycle apparaissent nettement. Extrait de [YSI+99].

d'hystérésis majeur doit également présenter une saturation comme dans le cycle du composé de la figure A.10. **Il est donc indispensable, pour qu'une mesure expérimentale de cycle d'hystérésis ferroélectrique soit convaincante, qu'elle présente un changement de concavité.** Il faudra donc, si nécessaire, corriger le signal mesuré de la réponse capacitivo-résistive de l'échantillon. Ça sera le cas des échantillons pour lesquels la polarisation électrique spontanée est faible et la capacité électrique grande. De manière générale ce type de correction peut être étendue au cas où l'impédance de l'échantillon est de la forme $\underline{Z} = Z' + i Z''$ (cette impédance peut être mesurée avec l'impédancemètre utilisé dans l'expérience de mesure de capacité électrique). Il faudrait dans ce cas calculer de manière numérique $Q(t)$, la série de Fourier inverse de $Q(\omega)$, et exprimer $Q(U)$ à partir de l'expression de $t(U)$. On pourrait ainsi corriger exactement cette contribution ¹⁴.

Correction des courants parasites et des courants de fuites.

Les courants parasites et de fuites sont généralement difficiles à modéliser. Les solutions sont d'essayer d'adopter un protocole qui limite ces courants parasites et de déterminer à partir des données expérimentales les courants qu'on n'a pas réussi à corriger.

La principale source de courants parasites est la lente relaxation des charges accumulées dans le circuit. Nous avons constaté empiriquement que le temps de relaxation nécessaire pour atteindre le courant de 2 pA, qui équivaut au bruit du circuit, est de plusieurs heures. Il faut donc, après le refroidissement sous champ qui sert à rendre le composé monodomaine, attendre le temps nécessaire pour que les charges du système aient relaxées. On peut alors commencer la mesure.

¹⁴. Je pense que la difficulté principale sera de mesurer exactement la capacité électrique de l'échantillon et de s'affranchir des capacités électriques parasites de contact etc. Comme le montage électrique est changé entre les mesures de capacité électrique et de polarisation (on retourne la plaquette porte-échantillon : les contacts électriques plaquette/canne sont alors différents), les capacités électriques de contact pourraient être changées.

Pour corriger les courants qui pourraient être encore présents, une possibilité de protocole peut être de réaliser plusieurs mesure « aller-retour ». En effet lorsque tous les paramètres extérieurs sont identiques, si il n'y a pas d'effet d'hystérésis ce qui est normalement le cas pour les composés non ferroélectriques, la polarisation du composé est identique, ainsi la charge totale qui a circulé dans le circuit doit être nulle. Si la charge n'est pas nulle, c'est à cause des courants parasites $Q_p = \int I_p dt$. On peut donc en déduire les variations temporelles de la charge parasite $Q_p(t)$ en modélisant par exemple les points de mesure par une exponentielle décroissante ou un polynôme pour extraire une fonction empirique décrivant la dérive et donc la soustraire des mesures. C'est le genre de méthode à appliquer dans le cas des mesures de couplage magnétoélectrique ou magnétodiélectrique (polarisation électrique induite par un champ magnétique). Ce n'est pas la seule méthode. Par exemple, dans le cas de mesure de courant pyroélectrique, on réalise généralement une modélisation du courant dans la phase paramagnétique avec une fonction linéaire ou exponentielle que l'on extrapole pour la phase basse température.

Il faut retenir des discussions ci-dessus que les mesures diélectriques sont extrêmement délicates et que le risque de mesurer des artefacts et d'interpréter faussement les données expérimentales est très grand. Seule l'expérience de l'expérimentateur permet d'éviter cela.

A.3.5 Test du dispositif de caractérisation diélectrique.

Le dispositif de caractérisation diélectrique a été testé avec un monocristal de TbMnO_3 qui nous a été gentiment prêté par Loreynne Pinsard¹⁵. TbMnO_3 fait partie de la famille des pérovskites orthorhombiques. Ce composé antiferromagnétique présente plusieurs transitions successives dont une transition incommensurable/commensurable vers un ordre cycloïdal à $T_N = 27 \text{ K}$ qui entraîne l'apparition de ferroélectricité [KGS⁺03]. Le vecteur de polarisation est aligné sur l'axe \vec{c} . Un pic est présent dans les variations thermiques de la capacité électrique à $T_N = T_{FE}$, c'est une signature de la transition ferroélectrique. Les variations thermiques de la capacité électrique et de la polarisation électrique reportées dans la littérature et effectuées par le dispositif développé à l'institut Néel ont été représentées dans la figure A.11. Nos mesures ont été faites avec une lame à faces parallèles tel que l'axe \vec{c} soit perpendiculaire à la lame de dimension $1.5 \times 2.5 \text{ mm}^2 \times 360 \mu\text{m}$. Nous avons donc sondé la direction la plus sensible. Le protocole de mesure utilisé est le suivant :

Pour la mesure de capacité électrique :

1. Nous avons déposé des électrodes en laque d'argent sur les deux faces de la lame à face parallèle de TbMnO_3 .
2. Nous avons ensuite refroidi l'échantillon jusqu'à la température de 4 K.
3. Nous avons réglé les paramètres de mesure : fréquence $f = 15 \text{ kHz}$ et tension $U = 1 \text{ V}$ puis nous avons fait une mesure à la volée aller retour entre les températures 4 K et 60 K à la vitesse de 100 K.h^{-1} en prenant 1 pt.s^{-1} .

Pour la mesure de polarisation électrique :

1. Nous avons utilisé le même échantillon donc les électrodes sont identiques.
2. Nous avons ensuite refroidi l'échantillon jusqu'à la température de 4 K en présence d'un champ électrique $|\vec{E}| = \frac{54 \text{ V}}{360 \mu\text{m}} = 150 \text{ kV.m}^{-1}$.
3. Nous avons attendu 3 h, puis nous avons mesuré le courant électrique à 1 pt.s^{-1} pendant la rampe en température de 4 K et 66 K à la vitesse de 300 K.h^{-1} .
4. Nous avons corrigé les données intégrées (ie la courbe $Q(T)$) en extrapolar linéairement la dérive observée entre les températures de 30 K à 42 K.

Comme représenté dans la figure A.11, nous retrouvons les variations thermiques de la permittivité diélectrique mesuré par l'équipe de Kimura [KGS⁺03]. Par contre, la valeur absolue de celle-ci est différente. La différence

15. Laboratoire de physique des solides Orsay

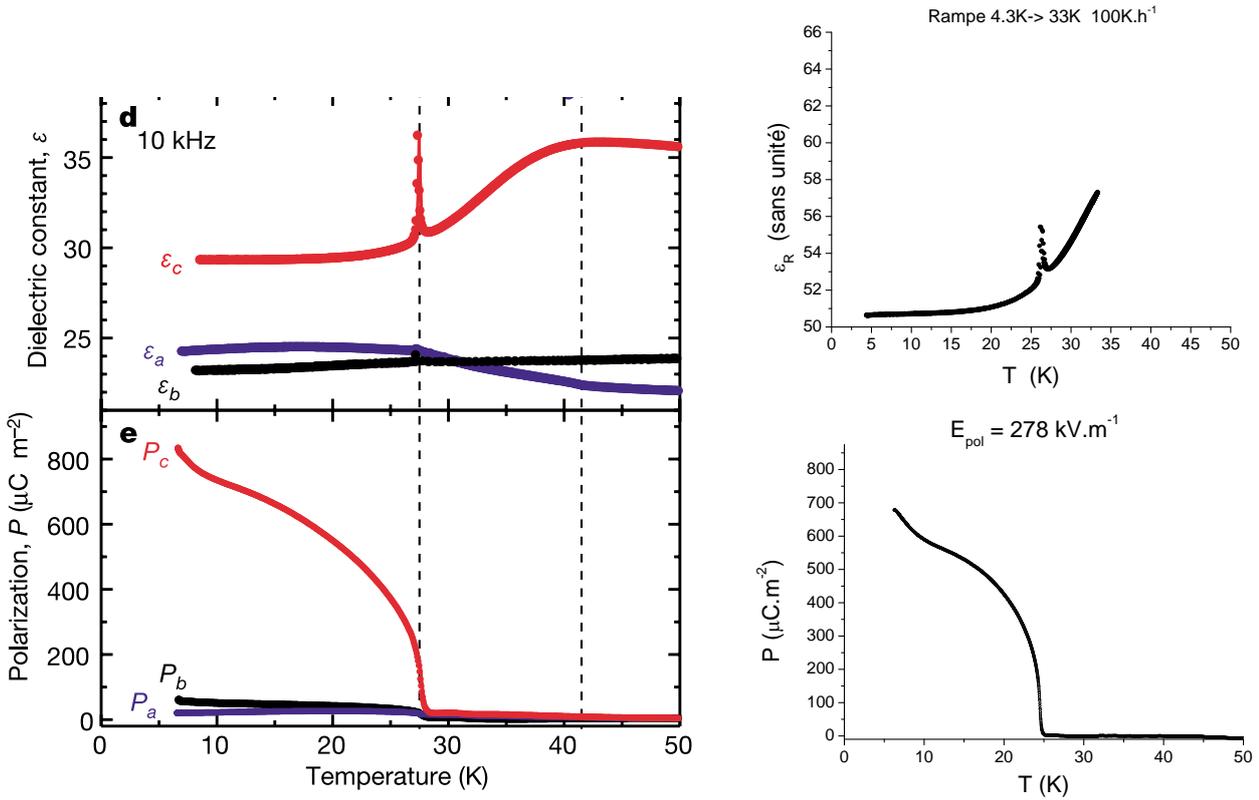


FIGURE A.11: (A gauche) Variations thermiques de la capacité électrique et de la polarisation électrique pour différentes directions cristallographiques. Extrait de [KGS⁺03]. (A droite) Variations thermiques de la capacité électrique et de la polarisation électrique pour une lame \vec{c} mesurée avec le dispositif de caractérisation diélectrique développé à l'institut Néel.

est due à une capacité parasite présente dans le circuit. Pour la polarisation électrique, nous retrouvons à la fois la forme et l'amplitude mesurée par l'équipe de Kimura. **Le dispositif est donc opérationnel.** Il faudrait naturellement compléter ces tests par d'autres mesures en fonction du champ magnétique (par exemple les composantes du couplage magnétoélectrique linéaire de Cr_2O_3) de manière à tester toutes les possibilités du dispositif de caractérisation.

Bibliographie

- [BHSK07] P. Borisov, A. Hochstrat, V. V. Shvartsman, and W. Kleemann. Superconducting quantum interference device setup for magnetoelectric measurements. *Review of Scientific Instruments*, 78(10) :106105, 2007.
- [Bra01] D. Braess. *Finite elements*. Cambridge University Press, second edition, 2001.
- [DEL00] D. Dufeu, E. Eyraud, and P. Lethuillier. An efficient 8 t extraction vector magnetometer with sample rotation for routine operation. *Review of Scientific Instruments*, 71 :458–461, feb 2000.
- [KGS⁺03] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura. Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*, 426 :55–58, 2003.
- [Kit]
- [LP96] B. Lucquin and O. Pironneau. *Introduction au calcul scientifique*. Masson, 1996.
- [Riv09] J.-P. Rivera. A short review of the magnetoelectric effect and related experimental techniques on single phase (multi-) ferroics. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 71 :299–313, 2009. 10.1140/epjb/e2009-00336-7.
- [Sco08] J.F. Scott. Ferroelectrics go bananas. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20(2) :021001, 2008.
- [TD10] J.C. Toussaint and J.M. Dedulle. *Méthodes numériques*. Grenoble INP Phelma, 2009–2010.
- [WJW⁺94] H. Wiegmann, A.G.M. Jansen, P. Wyder, J.-P. Rivera, and H. Schmid. Magnetoelectric effect of Cr_2O_3 in strong static magnetic fields. In *Ferroelectrics*, volume 162, pages 141 – 146, High Magnetic Field Lab., CNRS, Grenoble, France, 1994.
- [YSI⁺99] T. Yogo, W. Sakamoto, T. Isaji, M. Ichida, A. Nakamura, and S. Hirano. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 1999.

Chapitre B

Diffusion de Neutrons : méthodes et instrumentation

Sommaire

A.1	Mesure macroscopique d'aimantation	31
A.1.1	Magnétomètre « maison » BS2	31
A.1.2	Magnétomètre commercial à SQUID MPMS-XL	32
A.1.3	Mesure macroscopique d'aimantation induite par un champ électrique	33
A.2	Principe des mesures diélectriques et calculs par éléments finis	36
A.2.1	Principe des mesures diélectriques	36
A.2.2	Méthode de calcul par éléments finis	39
A.2.3	Quelques éléments de théorie	39
A.2.4	Application à la géométrie de la canne de mesure du laboratoire	40
A.3	Mesure macroscopique de caractérisation diélectrique	43
A.3.1	La canne de mesure	43
A.3.2	Électrodes de contact	45
A.3.3	Mesure de susceptibilité électrique	45
A.3.4	Mesure de polarisation électrique	45
A.3.5	Test du dispositif de caractérisation diélectrique.	48
	Bibliographie	50

LA diffusion de neutron, sous ses différentes formes : inélastique, élastique, avec ou sans une polarisation du faisceau incident et une analyse du faisceau diffusé, a constitué une des sondes expérimentales les plus précieuses de ma thèse. Le but de ce chapitre est donc de préciser les raisons qui nous ont poussé à choisir cet outil de mesure et d'introduire les notations et les équations qui régissent la diffusion des neutrons. Je présenterai aussi les instruments : diffractomètres et spectromètres, utilisés pour réaliser les expériences de diffusion de neutrons. Naturellement cet exposé sera succinct, avec pour ambition de donner au lecteur le juste minimum d'information nécessaire à la compréhension des expériences de diffusion de neutrons réalisées durant ma thèse et à la base des résultats expérimentaux décrits dans la suite de ce manuscrit. Pour plus de détail, il existe de nombreuses références beaucoup plus détaillées tels que les ouvrages de S.W. Lovesey [[Lov84a](#), [Lov84b](#)] et G.L. Squires [[Squ78](#)] et le très utile *Neutron Data Booklet* [[DL02](#)].

B.1 Les Neutrons ; pour quoi faire ?

B.1.1 Le neutron

Le neutron est une particule subatomique qui a été mise en évidence par J. Chadwick en 1932 mais n'a été utilisée la première fois pour une expérience de diffraction de neutron que 15 ans plus tard en 1946 [Shu95]. Le neutron est constitué de 3 quarks : deux quark down de charge $-\frac{1}{3}e$ et un quark up $\frac{2}{3}e$. Le neutron est donc une particule neutre et il porte un moment cinétique de spin $S = \frac{1}{2}$. Le neutron a une durée de vie finie lorsqu'il est libre, c'est à dire non confiné au sein d'un noyau atomique. Celle-ci a été mesurée et vaut environ 15 minutes. Une conséquence extrêmement important de ce résultat est que les neutrons doivent ainsi être produits au moment de leur utilisation.

Les sources de neutrons. Une variété de processus physiques existe par lesquels des neutrons libres peuvent être produits : fission spontanée de noyaux lourds, collisions contrôlées de noyaux inactifs, fusion nucléaire induite par collision de noyaux légers confinés etc. Les flux les plus intenses sont cependant obtenus dans les sources qui utilisent des réactions nucléaires en chaîne. Cela concerne deux types de source :

- **Les sources à Spallation.** Une cible dense à noyaux lourds (tungstène, plomb, ...) est bombardée avec des protons accélérés à haute énergie (typiquement 1 GeV) pour activer un complexe de réactions appelé spallation. On mentionnera le centre de recherche ISIS, en Angleterre et le centre de recherche SINQ PSI en Suisse comme exemples de sources à spallation en Europe.
- **Les réacteurs nucléaires** (qui constituent la majorité des sources de neutrons) dans lesquels la fission provoquée est en mode stationnaire. On ne mentionnera que l'institut Laue Langevin à Grenoble qui à ce jour délivre le flux le plus intense au monde. Son coeur est composé d'uranium enrichi en isotopes fissiles $^{235}_{92}\text{U}$. La production de neutrons est entretenue par une réaction en chaîne qui libère en moyenne 2.5 neutrons par noyau à haute énergie en moins de 10^{-15} s pour la majorité d'entre eux ¹.

Les neutrons libérés sont ralentis et convertis en neutrons thermiques ($\lambda \in [0.75 \text{ \AA} ; 2.5 \text{ \AA}]$) et neutrons froids ($\lambda > 2.5 \text{ \AA}$) grâce à des modérateurs qui sont l'eau lourde et le deutérium liquide. Un bloc de graphite chauffé par les neutrons rapides et les radiations permet de fournir également des neutrons chauds ($\lambda < 0.75 \text{ \AA}$).

Le neutron est intéressant pour plusieurs raisons que nous allons énumérer maintenant :

- Comme le neutron est une particule neutre, il n'interagit pas avec les charges électriques des atomes, il va donc pénétrer en profondeur dans la matière. Comme il est sensible à l'interaction forte, il va interagir avec les noyaux atomiques. Il va ainsi permettre de sonder la structure nucléaire des cristaux et les dynamiques associées.
- On a mentionné que le neutron porte un spin. Celui-ci va interagir avec les champs magnétiques existant au sein de la matière et être donc sensible à leur amplitude, leur périodicité etc. Le neutron va donc constituer une sonde du magnétisme des échantillons.
- Le neutron libre possède une énergie $E = \gamma m_n c^2$. Comme la vitesse typique d'un neutron thermique est 2200 m.s^{-1} , on peut assimiler son énergie à l'expression non relativiste $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ soit $E = \frac{81.8 \text{ meV} \cdot \text{\AA}^2}{\lambda^2}$. L'énergie typique des neutrons disponibles à l'ILL est d'environ $\{1 \mu\text{eV} ; 500 \text{ meV}\}$ ce qui correspond à des longueurs d'onde comprises entre $\{0.1 \mu\text{\AA} ; 100 \text{ \AA}\}$. Cette gamme de longueur d'onde est parfaitement adaptée pour étudier entre autres les systèmes cristallins dans la matière condensée. Les énergies associées sont du même ordre de grandeur que les excitations de basse énergie au sein de la matière (phonons acoustiques et magnons).

1. La réaction est contrôlée au moyen de la faible proportion de neutrons à émission retardée.

B.1.2 Interaction avec la matière : section efficace

Au cours d'une expérience de diffusion de neutrons, on compte le nombre de neutrons diffusés par l'échantillon étudié dans un angle solide élémentaire $d\Omega$ autour de la direction \vec{k}_f dans l'état de spin σ_f avec une énergie $E_f = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m_N}$ à dE_f près. De la même manière les neutrons du faisceau incident sont caractérisés par un vecteur d'onde \vec{k}_i , un spin σ_i et une énergie $E_i = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_N}$. Ces informations ont été récapitulées dans la figure B.1.

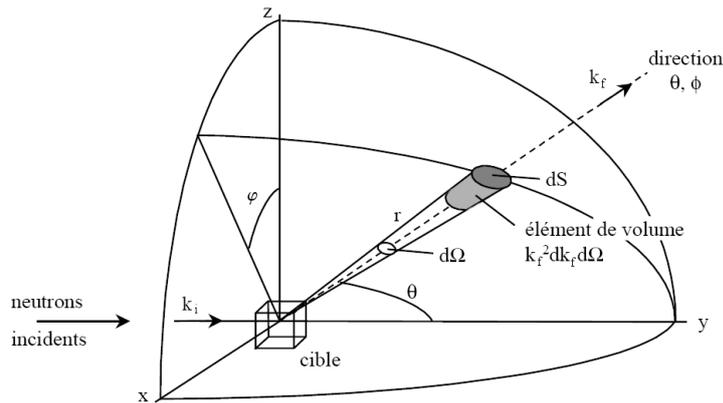


FIGURE B.1: Schéma de principe de la diffusion de neutrons par une cible. \vec{k}_i et \vec{k}_f sont les vecteurs d'ondes incidents et diffusés. La direction du faisceau diffusé est repéré par les angles θ et ϕ . Extrait de [Gre08].

Durant le processus de diffusion, le neutron va pouvoir échanger avec la cible une quantité de mouvement $\hbar \vec{Q}$ et une énergie $\hbar \omega$:

Le vecteur de diffusion \vec{Q} est défini comme $\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$. Il correspond à la variation de vecteur d'onde d'un neutron diffusé par la cible dans la direction \vec{k}_f . Ainsi, $\hbar \vec{Q}$ représente la quantité de mouvement apportée à la cible.

L'énergie échangée par le neutron : $\hbar \omega = E_i - E_f$. En notant $E_{\lambda i}$ et $E_{\lambda f}$ les énergies initiales et finales de la cible, on a également : $\hbar \omega = E_i - E_f = E_{\lambda f} - E_{\lambda i}$. Lorsque $\omega = 0$ on parle de diffusion élastique de neutrons et lorsque $\omega \neq 0$ on parle de diffusion inélastique de neutrons.

Le nombre de neutrons diffusés par unité de temps et d'angle solide représente l'**intensité diffusée** I . C'est la grandeur physique mesurée à l'aide d'un détecteur. Elle est proportionnelle à la section efficace de diffusion $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}$ selon la relation :

$$I(\vec{Q}, \omega) = I_0 C_{sc} f_{Cor}(\vec{Q}, \omega) \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}(\vec{Q}, \omega) \quad \text{avec} \quad I_0 : \text{L'intensité incidente.} \quad (\text{B.1})$$

$C_{sc} : \text{Le facteur d'échelle.}$

$f_{Cor}(\vec{Q}, \omega) : \text{Un terme correctif.}$

Le facteur d'échelle rend compte du nombre de diffuseurs présents dans le faisceau incident. L'intensité diffusée est proportionnelle au nombre d'atomes du cristal. Ce terme est déterminé pendant les processus d'affinement.

Le terme correctif rend compte des différentes corrections apportées à l'intensité diffusée.

- **Des facteurs géométriques** liées à la géométrie de la diffusion (détecteur ponctuel, bidimensionnel etc).
- **Les corrections dues aux diverses « imperfections » expérimentales** soit d'origine instrumentale comme la collimation du faisceau, la résolution spectrale, etc, soit inhérentes à l'échantillon comme par exemple les corrections d'absorption, extinction, de dépolarisation du faisceau, etc.

Dans le cas particulier de la diffusion élastique de neutron, ce facteur correctif s'exprimera comme le produit du facteur de Lorentz $L(\theta)$ par le facteur d'absorption $A(\vec{H})$ et le coefficient d'extinction $E(\vec{H})$ où \vec{H} est un noeud du réseau réciproque considéré..

Le facteur de Lorentz $L(\theta)$ traduit la façon dont la sphère d'Ewald intercepte le réseau réciproque. Il dépend de la nature du détecteur et varie en fonction de l'angle de diffusion θ .

La correction d'absorption $A(\vec{H})$ traduit l'absorption du faisceau incident par l'échantillon. Il dépend de la nature des diffuseurs et du noeud \vec{H} du réseau réciproque considéré. Le bore, par exemple est un fort absorbeur de neutron.

Le coefficient d'extinction $E(\vec{H})$ est lié à la cristallinité de l'échantillon. Il dépend de la taille, du nombre et de l'orientation relative des cristallites. Il est calculé en faisant des hypothèses à partir d'un cas idéal (par exemple le cas de cristallites idéalement désordonnées).

En notant λ_i et λ_f l'état du système cible avant et après diffusion, cette section efficace de diffusion est donnée par la règle d'or de Fermi :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\vec{k}_i \sigma_i \lambda_i \rightarrow \vec{k}_f \sigma_f \lambda_f} = \frac{k_f}{k_i} \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left| \langle \vec{k}_f \sigma_f \lambda_f | V_m | \vec{k}_i \sigma_i \lambda_i \rangle \right|^2 \delta(E_{\lambda_f} - E_{\lambda_i} + E_f - E_i) \quad (\text{B.2})$$

où V dépend à priori de $\vec{k}_i, \sigma_i, \lambda_i, \vec{k}_f, \sigma_f$ et λ_f et est naturellement caractéristique du système diffuseur considéré. V est la somme des contributions nucléaires et magnétiques au potentiel d'interaction neutron/cible. L'équation ci-dessus est exacte et toute la difficulté est concentrée dans le calcul des éléments de matrice.

B.2 Diffusion de neutrons non polarisés

Nous allons maintenant détailler les différentes contributions à cette section efficace qui interviennent dans le cas où le faisceau incident de neutrons n'est pas polarisé. Il s'agit des contributions indépendantes nucléaires et magnétiques.

B.2.1 Contribution nucléaire à la section efficace

Expression

Nous avons déjà dit que les neutrons étaient sensibles à l'interaction forte mais insensibles à la charge électrique du nuage électronique des atomes non magnétiques. Les diffuseurs du cristal non magnétique sont donc les noyaux atomiques. Comme l'interaction neutron/noyau n'est significative que sur une distance caractéristique très inférieure aux longueurs d'ondes considérées et aux distances inter-atomiques typiques, nous considérerons ces diffuseurs comme des diffuseurs ponctuels. Le potentiel d'interaction va donc s'écrire sous la forme :

$$V(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \sum_j b_j \delta(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (\text{B.3})$$

Où l'indice j fait référence au noyau considéré et \vec{r} désigne la position du neutron. b_j est la longueur de Fermi du noyau considéré. Elle est caractéristique de l'isotope considéré. Sa partie imaginaire est liée à la section efficace d'absorption du noyau. En réinjectant le potentiel (B.3) dans l'équation (B.2) et en sommant sur la distribution

isotopique des noyaux et en moyennant sur les états statistiques du système en équilibre thermodynamique avec un thermostat on obtient :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{jj'} \overline{b_j^* b_{j'}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{R}_j(0)} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_{j'}(t)} \right\rangle e^{-i\omega t} dt \quad (\text{B.4})$$

Facteur de structure nucléaire

En introduisant le facteur de structure nucléaire défini comme :

$$N(\vec{Q}, t) = \sum_j b_j e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_j(t)} \quad (\text{B.5})$$

On peut réécrire l'équation précédente comme :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle N^\dagger(\vec{Q}, 0) N(\vec{Q}, t) \right\rangle e^{-i\omega t} dt \quad (\text{B.6})$$

Discussion

L'expression (B.4) représente la double transformée de Fourier (des variables d'espace et le temps) de la fonction de corrélation de paire :

$$\left\langle e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{R}_j(0)} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_{j'}(t)} \right\rangle \quad (\text{B.7})$$

Cela montre que les processus de diffusion nucléaire sont associés aux fonctions de corrélations des différents diffuseurs dans l'espace (\vec{Q}, ω) , il s'agit ici des corrélations dans l'espace et le temps entre les positions \vec{R}_j des différents noyaux. La fonction de corrélation ci-dessus englobe à la fois les corrélations entre noyaux différents et les corrélations d'un même noyau : la fonction d'autocorrélation. Ce sont les corrélations entre différents noyaux, qui correspondent à une diffusion en phase du faisceau de neutrons qui vont donner lieu à la diffusion cohérente et aux diffractogrammes. Les fonctions d'autocorrélation, qui correspondent à une diffusion sans cohérence de phase entre les diffuseurs, conduisent à un signal total égal à la superposition des intensités diffusées par chaque noyau. On parle alors de diffusion incohérente. La section efficace de l'équation (B.4) peut alors se réécrire comme :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right) = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\text{coh}} + \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\text{inc}} \quad (\text{B.8})$$

On peut montrer que ce second terme serait nul si le système était idéal et qu'un seul isotope était présent dans tout le cristal pour chaque type de noyau. Dans le cas contraire, en notant $\overline{b_j^2} - (\overline{b_j})^2$ la variance de la longueur de Fermi calculée sur les différents isotopes présents dans l'échantillon, on obtient pour des b_j réels :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\text{coh}} = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{j,j'} \overline{b_j b_{j'}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{R}_j(0)} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_{j'}(t)} \right\rangle e^{-i\omega t} dt \quad (\text{B.9})$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\text{inc}} = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_j \left(\overline{b_j^2} - (\overline{b_j})^2 \right) \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{R}_j(0)} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_j(t)} \right\rangle e^{-i\omega t} dt \quad (\text{B.10})$$

La partie cohérente est la plus intéressante pour nous car c'est la partie de la section efficace qui permet d'obtenir des informations sur l'arrangement des atomes au sein d'un cristal périodique : structure cristalline, phonon etc..

B.2.2 Contribution du spin nucléaire à la section efficace

L'interaction nucléaire neutron/noyau dépend également des spins \vec{I}_j des noyaux. Il en résulte une contribution nucléaire incohérente de spins qui s'ajoute à celle résultant de la distribution isotopique. Nous n'attendons pas de contributions nucléaires cohérentes de spin sauf à excessivement basse température où un ordre magnétique de spin nucléaire pourrait s'établir.

En introduisant le facteur de structure nucléaire défini comme :

$$\vec{T}(\vec{Q}, t) = \sum_j B_j \vec{I}_j e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(t)} \quad (\text{B.11})$$

avec $B_j = \frac{b^+ - b^-}{2I_j + 1}$ où les longueurs de diffusion b^+ et b^- sont associées à la composition de moment de spin $I_j + 1/2$ et $I_j - 1/2$.

On peut écrire la section efficace associée à la contribution de spin nucléaire comme :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \vec{T}^\dagger(\vec{Q}, 0) \vec{T}(\vec{Q}, t) \right\rangle e^{-i\omega t} dt \quad (\text{B.12})$$

B.2.3 Contribution magnétique à la section efficace

Expression

Dans les composés magnétiques, les moments magnétiques créent un champ magnétique \vec{B} au sein de la matière modulé comme les moments magnétiques. La diffusion magnétique résulte de l'interaction entre le moment magnétique du neutron $\vec{\mu}_{\text{neut}} = -\gamma \mu_N \vec{\sigma}$, avec $\vec{\sigma}$ le spin du neutron et γ le rapport gyromagnétique, et ce champ magnétique. On a :

$$W = -\vec{\mu}_{\text{neut}} \cdot \vec{B} \quad (\text{B.13})$$

\vec{B} est la somme des champs dipolaires créés par les contributions de spin et orbitales des électrons non appariés. En notant \vec{r}_i la position de l'électron i par rapport à la position du neutron, on a :

$$\vec{B} = \sum_i \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\vec{\text{rot}} \left(\frac{\vec{\mu}_e \times \vec{r}_i}{r_i^3} \right) - \frac{2\mu_B}{\hbar} \frac{\vec{p}_e \times \vec{r}_i}{r_i^3} \right) \quad \text{avec } \vec{\mu}_e = -g \mu_B \vec{s} \quad (\text{B.14})$$

\vec{s} : le spin de l'électron

g : le facteur de Landé

et \vec{p}_e : la quantité de mouvement de l'électron.

En réinjectant cette expression dans l'équation (B.2), on montre [Squ78] que la section efficace se réécrit :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\vec{k}_i \sigma_i \lambda_i \rightarrow \vec{k}_f \sigma_f \lambda_f} = \frac{k_f}{k_i} \left| \langle \sigma_f, \lambda_f | \vec{\sigma} \cdot \vec{M}_\perp(\vec{Q}, t) | \sigma_i, \lambda_i \rangle \right|^2 \delta(E_{\lambda_f} - E_{\lambda_i} + E_f - E_i) \quad (\text{B.15})$$

Où $\vec{M}_\perp(\vec{Q}, t)$, le vecteur d'interaction magnétique est égal à :

$$\vec{M}_\perp(\vec{Q}, t) = \frac{\gamma r_0}{g} \sum_i f_{m_i}(Q) \langle \vec{m}_{i\perp} \rangle e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_i(t)} \quad \text{avec } \vec{m}_{i\perp} = \hat{Q} \times (\vec{m}_i \times \hat{Q}) \quad (\text{B.16})$$

\vec{m}_i : le moment magnétique de l'atome i

$$r_0 = \frac{\mu_0 e^2}{4\pi m_e} = 2.818 \text{ fm}$$

f_{m_i} : le facteur de forme magnétique

Le magnétisme est dû aux électrons non appariés du cristal. Ces électrons, bien que relativement localisés autour du noyau de l'ion magnétique correspondant, présentent une distribution spatiale non négligeable. Celle-ci peut être importante puisque étendue jusque sur les anions responsables de l'échange. On ne peut donc pas considérer les moments magnétiques comme des moments magnétiques ponctuels. C'est pour cela que chaque moment magnétique du système est représenté par un terme de la forme $f_{m_i}(Q) \langle \vec{m}_{i\perp} \rangle$. Le facteur de forme magnétique f_m permet de rendre compte de cette extension spatiale. Notons que cette décomposition en terme de facteur de forme, qui n'est qu'une simple réécriture de la distribution d'aimantation, a énormément facilité les calculs de facteur de structure magnétique puisqu'elle permet de calculer le facteur de structure magnétique comme une somme discrète de moments. Le calcul des facteurs de forme est une tâche qui peut s'avérer ardue en fonction de la précision recherchée. On se place généralement dans l'approximation dipolaire en ne considérant que la partie isotrope du facteur de forme calculée à partir des fonctions d'ondes radiales des électrons de valence non appariés. La liste des facteurs de forme magnétique est disponible dans les *tables internationales de cristallographie* [Bro06].

Le calcul de l'élément de matrice de l'équation (B.15) se fait en traitant les opérateurs de spin de manière quantique (formalisme des matrices de Pauli), en introduisant la représentation de Heisenberg, le formalisme de la matrice densité, et en considérant un faisceau incident de neutrons non polarisés (c'est à dire tel que $\text{Tr}[\rho \sigma_i] = 0$ où ρ est l'opérateur densité), on peut ainsi réécrire l'équation (B.15) comme :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{jj'} p^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle f_j(Q) \vec{m}_{\perp j}(0) e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{R}_j(0)} f_{j'}(Q) \vec{m}_{\perp j'}(t) e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_{j'}(t)} \right\rangle e^{-i\omega t} dt \quad (\text{B.17})$$

Avec $p = \frac{\gamma e^2}{2m_e} = 0.2696 \cdot 10^{-12}$ cm la longueur de diffusion magnétique (à $Q=0$ pour un moment magnétique de $1 \mu_B$) et $\vec{m}_{\perp j}(t)$ la composante perpendiculaire au vecteur de diffusion du moment magnétique porté par l'atome j à l'instant t .

Facteur de structure magnétique et vecteur d'interaction magnétique

On peut réécrire l'équation précédente en ne faisant apparaître que le vecteur d'interaction magnétique $\vec{M}_{\perp}(\vec{Q}, t)$. La section efficace de diffusion s'écrit alors comme la double transformée de Fourier de la fonction de corrélation symétrique du vecteur d'interaction magnétique $\vec{M}_{\perp}(\vec{Q}, t)$:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right) = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \vec{M}_{\perp}^{\dagger}(\vec{Q}, 0) \cdot \vec{M}_{\perp}(\vec{Q}, t) \right\rangle e^{-i\omega t} dt \quad (\text{B.18})$$

Discussion

L'expression ci-dessus est le pendant pour la partie magnétique de l'expression obtenue pour la contribution nucléaire. On retrouve une structure similaire avec la double transformée de Fourier d'une fonction de corrélation mais aussi des différences importantes :

- Le facteur de structure magnétique est un vecteur au lieu d'un scalaire pour la partie nucléaire
- Seule la composante des moments magnétiques du système perpendiculaire au vecteur de diffusion va influencer la diffusion des neutrons. Il faut donc choisir soigneusement la direction sondée afin de mettre en valeur la contribution magnétique.
- La partie magnétique fait également intervenir un facteur de forme magnétique qui décroît avec l'augmentation de Q . Il faut donc sonder les zones de l'espace à petit vecteur de diffusion pour obtenir le maximum d'intensité magnétique diffusée. Pour la partie nucléaire, le facteur de forme est une constante.

B.2.4 Sections efficaces inélastiques

Section efficace totale

La section efficace inélastique calculée pour un faisceau incident de neutrons non polarisés s'écrit comme étant la somme des contributions nucléaire et magnétique décrites dans les équations (B.12) et (B.18) :

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right) &= \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \vec{M}_{\perp}^{\dagger}(\vec{Q}, 0) \cdot \vec{M}_{\perp}(\vec{Q}, t) \right\rangle e^{-i\omega t} dt \\ &+ \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle N^{\dagger}(\vec{Q}, 0) \cdot N(\vec{Q}, t) \right\rangle e^{-i\omega t} dt \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

Nous utiliserons dans la suite une notation réduite afin d'alléger les expressions ci-dessus.

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}(\vec{Q}, \omega) = \left\langle N^{\dagger}(\vec{Q}, 0) \cdot N(\vec{Q}, t) \right\rangle_{\omega} + \left\langle \vec{M}_{\perp}^{\dagger}(\vec{Q}, 0) \cdot \vec{M}_{\perp}(\vec{Q}, t) \right\rangle_{\omega} \quad (\text{B.20})$$

L'indice ω sert à rappeler la transformée de Fourier sur le temps.

Cette section efficace sera sensible aux phonons et aux magnons à travers respectivement la dépendance temporelle de la position des atomes $\vec{R}_j(t)$ et du moment magnétique $\vec{m}_j(t)$. Formulé autrement, ce sont les corrélations dans le temps des positions et des moments magnétiques qui donnent lieu à une section efficace inélastique non nulle.

B.2.5 Section efficace élastique

On appelle section efficace élastique la contribution sans transfert d'énergie à $\omega = 0$ de la section efficace précédente :

$$\hbar\omega = E_i - E_f = -(E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f}) = 0 \quad (\text{B.21})$$

La section efficace élastique correspond à la partie indépendante du temps de la fonction de corrélation de paires et s'écrit comme :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}(\vec{Q}, \omega = 0) = \left\langle N^{\dagger}(\vec{Q}, 0) \cdot N(\vec{Q}, t) \right\rangle_{\omega=0} + \left\langle \vec{M}_{\perp}^{\dagger}(\vec{Q}, 0) \cdot \vec{M}_{\perp}(\vec{Q}, t) \right\rangle_{\omega=0} \quad (\text{B.22})$$

Où le facteur de structure nucléaire et le vecteur d'interaction magnétique s'écrivent :

$$N(\vec{Q}, \omega = 0) = \sum_j b_j e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j^{eq}} e^{-B_{DW}(Q)} \quad (\text{B.23})$$

$$\vec{M}_{\perp}(\vec{Q}, \omega = 0) = \sum_i f_{m_i}(Q) \vec{m}_{i\perp} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_i^{eq}} e^{-B_{DW}(Q)} \quad (\text{B.24})$$

$$(\text{B.25})$$

Cette expression fait apparaître un nouveau terme $e^{-B_{DW}(Q)}$: il s'agit du facteur de Debye-Waller. Ce facteur rend compte de l'affaiblissement des facteurs de structure magnétique et nucléaire par les mouvements non corrélés et de basse énergie des atomes d'une structure cristalline², essentiellement dus à l'agitation thermique.

2. Ces termes apparaissent dans le développement du terme $e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_i}$ autour de la position d'équilibre \vec{R}_i^{eq} .

B.3 Diffusion de neutrons polarisés

L'utilisation de neutrons polarisés pour réaliser des expériences de diffusion a été proposée dès les années 40 par O. Halpern et M.H. Johnson [HJ39, HH41] mais il fallut attendre les années 50 pour que soient réalisées les premières expériences de diffusion faites par Shull et Nathans [Shu95, NSS59]. Blume [Blu63, Blu64, SB68] et Maleyev [Mal61, MBS63] ont obtenu l'expression générale des sections efficaces de diffusion pour un faisceau incident de neutrons polarisés ainsi que pour une analyse de la polarisation du faisceau diffusé. Ce sont ces équations que nous allons discuter maintenant.

B.3.1 Utiliser la polarisation des neutrons

Polarisation d'un faisceau de neutrons

La polarisation d'un faisceau de neutrons correspond au nombre relatif de neutrons dont le spin se trouve dans un état donné up ou down par rapport à l'axe de quantification. On a :

$$\vec{P}_n = \text{Tr}[\rho \vec{\sigma}] \quad (\text{B.26})$$

Où $\vec{\sigma}$ est l'opérateur moment cinétique de spin et ρ l'opérateur densité. Expérimentalement, on mesure la polarisation du faisceau à partir des intensités reçues dans les canaux up et down notées respectivement I^+ et I^- :

$$P_n = \frac{I^+ - I^-}{I^+ + I^-} \quad (\text{B.27})$$

En pratique on retirera du signal mesuré dans chaque canal le bruit de fond correspondant.

Dans toute la suite nous utiliserons le repère (x, y, z) de la figure B.2 pour faire référence aux composantes de la polarisation :

- \vec{u}_x est dirigé selon le vecteur de diffusion : $\hat{u}_x = \vec{Q}/Q$
- \vec{u}_y est dans le plan de diffusion
- \vec{u}_z termine cette base orthonormée directe : $\vec{u}_z = \vec{u}_x \times \vec{u}_y$

Production et analyse d'un faisceau de neutrons polarisés.

La production d'un faisceau de neutrons polarisés peut se faire avec différentes techniques :

- **Avec un cristal de Heusler.** Il s'agit d'utiliser un cristal ferromagnétique mono-domaine (grâce à un champ magnétique appliqué) placé en position de Bragg sur une raie polarisante³.
- **Avec des « super-miroirs » appelés bender.** Les super-miroirs sont des miroirs composés de multicouches magnétiques dont la réflectivité dépend du spin du neutron. C'est le cas pour l'incidence de Brewster.
- **Avec un filtre à ³He polarisé.** La section efficace d'absorption de l'hélium ³He polarisé est nulle si le spin du neutron et celui du noyau d'hélium sont polarisés dans le même sens et non nulle en cas de polarisation opposée. On va ainsi pouvoir polariser un faisceau incident non polarisé par absorption de la composante non désirée.

3. Une raie polarisante est une raie de Bragg dont les normes des facteurs de structure nucléaires et du vecteur d'interaction magnétique sont égales : $\vec{M}_\perp(\vec{Q}) = \pm F_N(\vec{Q})$. La direction de polarisation du faisceau émergent est donnée par la direction du vecteur d'interaction magnétique (et donc du champ magnétique appliqué sur le cristal) et le signe + ou - de la relation précédente fixe le sens de polarisation du faisceau (voir équation (B.32)).

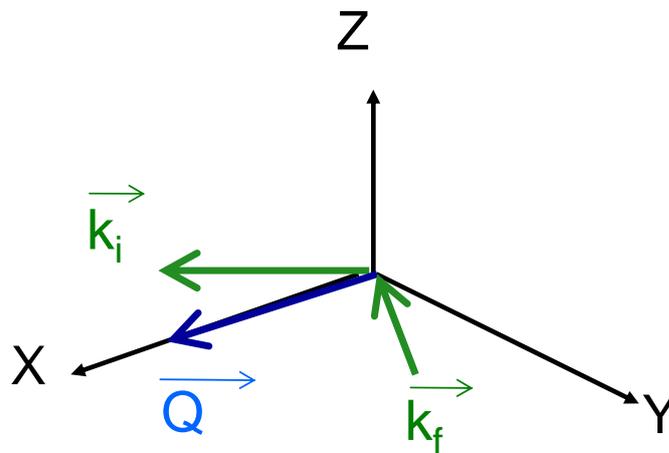


FIGURE B.2: Référentiel utilisé pour définir les composantes de la polarisation de faisceau de neutrons incidents et diffusés.

Apport par rapport à un faisceau de neutrons non polarisés

L'apport des neutrons polarisés est immense dans le domaine de la diffraction de neutrons puisque cela permet entre autres de séparer proprement les contributions magnétique et nucléaire, d'améliorer la détermination de structures magnétiques en exploitant la sensibilité des termes d'interférences magnétiques-nucléaires, d'étudier ainsi les ordres magnétiques complexes, de type chiral par exemple via les termes de corrélations antisymétriques des composantes du vecteur d'interaction magnétique, et enfin de mesurer la population de domaines antiferromagnétiques. La liste n'est pas exhaustive.

B.3.2 Analyse de polarisation sphérique

Section efficace

Dans la suite nous noterons $\vec{P}_i = \vec{P}_0$, la polarisation du faisceau incident et \vec{P}_f , la polarisation du faisceau diffusé. Les sections efficaces et relations liants les polarisations incidentes et diffusés ont été établies par Blume et Maleyev [Blu63, Blu64, SB68, Mal61, MBS63] et ont été calculées en suivant le même cheminement que pour le calcul des sections efficaces précédentes mais en distinguant maintenant l'effet de la polarisation du faisceau incident pour chaque polarisation du faisceau diffusé. On obtient alors, en conservant la notation réduite

précédente :

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}(\vec{Q}, \omega) = & \left\langle N^\dagger(\vec{Q}, 0) N(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega \quad (B.28) \\
 & + \left\langle \vec{T}^\dagger(\vec{Q}, 0) \vec{T}(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega \\
 & + \left\langle \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q}, 0) \cdot \vec{M}_\perp(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega \\
 & + \vec{P}_0 \cdot \left\langle N^\dagger(\vec{Q}, 0) \vec{M}_\perp(\vec{Q}, t) + N(\vec{Q}, t) \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q}, 0) \right\rangle_\omega \\
 & + i\vec{P}_0 \cdot \left\langle \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q}, 0) \times \vec{M}_\perp(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega
 \end{aligned}$$

Les trois premières contributions correspondent aux contributions déjà évoquées dans les sections efficaces de diffusion de neutrons non polarisés :

- **La contribution purement nucléaire.** Il s'agit du terme faisant intervenir le facteur de structure nucléaire.
- **La contribution purement de spin nucléaire.** Il s'agit du terme faisant intervenir le facteur de structure de spin nucléaire.
- **La contribution purement magnétique symétrique.** Cette contribution fait intervenir le produit scalaire :

$$\left\langle \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q}, 0) \cdot \vec{M}_\perp(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega \quad (B.29)$$

Il implique donc les corrélations symétriques du vecteur d'interaction :

$$\left\langle M_{\perp y}^\dagger(\vec{Q}, 0) M_{\perp y}(\vec{Q}, t) + M_{\perp z}^\dagger(\vec{Q}, 0) M_{\perp z}(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega \quad (B.30)$$

- **Le terme d'interférence magnétique/nucléaire.** Ce terme fait apparaître des produits du facteur de structure nucléaire par le vecteur d'interaction magnétique. En diffusion élastique, ces termes vont donc permettre d'augmenter la sensibilité de la section efficace au signal magnétique associé à des raies de Bragg présentant un facteur de structure nucléaire important. C'est le terme mis à contribution dans la technique du rapport de flipping.
- **La contribution purement magnétique antisymétrique.** Cette contribution est également appelée terme chiral de la section efficace ou diffusion chirale. Ce terme fait intervenir un produit vectoriel et donc des corrélations antisymétriques du vecteur d'interaction :

$$\left\langle \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q}, 0) \times \vec{M}_\perp(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega = \left\langle M_{\perp y}^\dagger(\vec{Q}, 0) M_{\perp z}(\vec{Q}, t) - M_{\perp z}^\dagger(\vec{Q}, 0) M_{\perp y}(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega \hat{u}_x \quad (B.31)$$

Il sera donc pertinent dans les composés présentant un ordre magnétique complexe, de type hélicoïdal par exemple, et donc présentant un vecteur de chiralité non nul. Ce terme sera non nul pour des composés chiraux au sens de J. Villain (voir le chapitre d'introduction). Notons que la partie inélastique de ce terme sera également non nulle pour les ondes de spins émergeant de composés magnétiques mono-domaines pas forcément chiraux, par exemple un composé ferromagnétique mono-domaine.

La section efficace élastique correspond à la contribution à $\omega = 0$ de la section efficace exprimée ci-dessus.

Polarisation finale du faisceau

Les polarisations incidentes et diffusées sont reliées par la relation suivante :

$$\begin{aligned}
 \vec{P}_f \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} &= \vec{P}_0 \left\langle N^\dagger(\vec{Q}, 0) \cdot N(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega & (B.32) \\
 &- \vec{P}_0 \left\langle \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q}, 0) \cdot \vec{M}_\perp(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega \\
 &+ \left\langle \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q}, 0) (\vec{P}_0 \cdot \vec{M}_\perp(\vec{Q}, t)) \right\rangle_\omega + \left\langle (\vec{P}_0 \cdot \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q}, 0)) \vec{M}_\perp(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega \\
 &+ \left\langle \vec{T}^\dagger(\vec{Q}, 0) (\vec{P}_0 \cdot \vec{T}(\vec{Q}, t)) \right\rangle_\omega + \left\langle (\vec{P}_0 \cdot \vec{T}^\dagger(\vec{Q}, 0)) \vec{T}(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega - \vec{P}_0 \cdot \left\langle \vec{T}^\dagger(\vec{Q}, 0) \cdot \vec{T}(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega \\
 &+ \left\langle N^\dagger(\vec{Q}, 0) \vec{M}_\perp(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega + \left\langle \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q}, 0) N(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega \\
 &+ i\vec{P}_0 \wedge \left[\left\langle \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q}, 0) \cdot N(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega - \left\langle N^\dagger(\vec{Q}, 0) \cdot \vec{M}_\perp(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega \right] \\
 &+ -i \left\langle \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q}, 0) \wedge \vec{M}_\perp(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega
 \end{aligned}$$

On retrouve là aussi les différentes contributions que nous avons identifiées et discutées précédemment. Notons que les contributions dues aux termes d'interférences magnétique/ nucléaire et à la partie chirale sont indépendantes de \vec{P}_0 : ce sont des termes de création de polarisation. Le premier terme est par exemple à la base du principe de création d'un faisceau de neutrons polarisés avec un cristal de Heusler.

B.3.3 Analyse de polarisation longitudinale

L'analyse de polarisation longitudinale est un cas particulier des équations précédentes qui consiste à ne considérer qu'un seul axe \hat{u}_μ avec $\mu = \{x, y, z\}$. Il s'agit de mesurer le nombre de neutrons arrivant dans le canal $+\hat{u}_\mu$ (ou $-\hat{u}_\mu$), pour un faisceau incident polarisé dans la direction $+\hat{u}_\mu$ (ou $-\hat{u}_\mu$). Formulé autrement, il s'agit d'une mesure des sections efficaces correspondant aux canaux $\pm\hat{u}_\mu$ pour le faisceau incident et $\pm\hat{u}_\mu$ pour le faisceau diffusé.

Nous noterons ces quatre sections efficaces $\sigma^{\pm\mu\pm\mu}$:

- Les sections efficaces non spin flip :
 - $\sigma^{\mu\mu}$ qui correspond à un faisceau incident polarisé suivant $+\vec{u}_\mu$ et à une mesure du nombre de neutrons arrivant dans le canal : $+\vec{u}_\mu$.
 - $\sigma^{-\mu-\mu}$ qui correspond à un faisceau incident polarisé suivant $-\vec{u}_\mu$ et à une mesure du nombre de neutrons arrivant dans le canal : $-\vec{u}_\mu$.

Ces deux sections efficaces ne prennent en compte que les neutrons dont le spin ne s'est pas retourné d'où le nom de section efficace non spin-flip.

- Les sections efficaces spin flip :
 - $\sigma^{\mu-\mu}$ qui correspond à un faisceau incident polarisé suivant $+\vec{u}_\mu$ et à une mesure du nombre de neutrons arrivant dans le canal : $-\vec{u}_\mu$.
 - $\sigma^{-\mu+\mu}$ qui correspond à un faisceau incident polarisé suivant $-\vec{u}_\mu$ et à une mesure du nombre de neutrons arrivant dans le canal : $+\vec{u}_\mu$.

Ces deux sections efficaces ne prennent en compte que les neutrons dont le spin s'est retourné d'où le nom de section efficace spin-flip.

Une direction extrêmement intéressante pour la polarisation est la direction $\hat{u}_x = \hat{Q}$. En effet dans cette direction $\vec{P}_0 // \vec{Q}$ et donc $\vec{P}_0 \perp \vec{M}_\perp(\vec{Q}, t)$ ce qui simplifie beaucoup les sections efficaces de diffusion. Ainsi en négligeant la contribution de spin nucléaire, il vient :

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}(\vec{Q}, \omega) = & \left\langle N^\dagger(\vec{Q}, 0) N(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega \\ & + \left\langle \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q}, 0) \cdot \vec{M}_\perp(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega + i\vec{P}_0 \cdot \left\langle \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q}, 0) \times \vec{M}_\perp(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega \end{aligned} \quad (\text{B.33})$$

Comme nous cherchons à étudier la section efficace correspondant à un faisceau diffusé polarisé aussi dans la direction \vec{u}_x , nous n'allons garder, dans l'équation (B.32), que les contributions dans la direction \vec{u}_x à la polarisation finale :

$$\begin{aligned} \vec{P}_f \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = & \vec{P}_0 \left\langle N^\dagger(\vec{Q}, 0) \cdot N(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega \\ & - \vec{P}_0 \left\langle \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q}, 0) \cdot \vec{M}_\perp(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega - i \left(\vec{u}_x \cdot \left\langle \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q}, 0) \wedge \vec{M}_\perp(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega \right) \vec{u}_x \end{aligned} \quad (\text{B.34})$$

On peut montrer⁴ que ces sections efficaces ont pour expression :

$$\sigma^{xx} = \sigma^{-x-x} = \left\langle N^\dagger(\vec{Q}, 0) \cdot N(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega \quad (\text{B.35})$$

$$\sigma^{x-x} = \left\langle \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q}, 0) \cdot \vec{M}_\perp(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega + i P_0 \vec{u}_x \cdot \left\langle \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q}, 0) \wedge \vec{M}_\perp(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega \quad (\text{B.36})$$

$$\sigma^{-xx} = \left\langle \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q}, 0) \cdot \vec{M}_\perp(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega - i P_0 \vec{u}_x \cdot \left\langle \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q}, 0) \wedge \vec{M}_\perp(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega \quad (\text{B.37})$$

L'analyse de polarisation longitudinale permet donc de mesurer séparément les contributions magnétiques et nucléaires. Elle permet de plus de séparer aisément les contributions dues aux corrélations symétrique du vecteur d'interaction :

$$S(\vec{Q}, \omega) = \left\langle \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q}, 0) \cdot \vec{M}_\perp(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega \quad (\text{B.38})$$

de la contribution antisymétrique :

$$C(\vec{Q}, \omega) = i \vec{u}_x \cdot \left\langle \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q}, 0) \wedge \vec{M}_\perp(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega \quad (\text{B.39})$$

4. Il suffit de réinjecter l'équation (B.33) dans l'équation (B.34) et de déterminer alors quels sont les termes de la section efficace (B.33) qui vont s'annuler. Par exemple, en considérant la section efficace σ^{xx} pour laquelle \vec{P}_f et \vec{P}_0 sont suivant $+\vec{u}_x$, il vient

$$0 = \left\langle \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q}, 0) \cdot \vec{M}_\perp(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega + i \vec{u}_x \cdot \left\langle \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q}, 0) \wedge \vec{M}_\perp(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega$$

Ainsi en utilisant cette égalité dans l'équation (B.33), il vient :

$$\sigma^{xx} = \left\langle N^\dagger(\vec{Q}, 0) N(\vec{Q}, t) \right\rangle_\omega$$

En procédant de manière similaire pour les trois autres sections efficaces de diffusion, on démontrera leurs expressions.

En conclusion l'analyse de polarisation longitudinale est extrêmement utile puisqu'elle permet de réaliser une étude assez complète du magnétisme et des excitations magnétiques en mesurant les corrélations du vecteur d'interaction symétriques et antisymétriques. Du point de vue expérimental, pour réaliser une analyse de polarisation longitudinale, contrairement à l'analyse de polarisation sphérique, il n'y a pas besoin d'utiliser le dispositif CRYOPAD car un environnement en champ magnétique nul n'est pas nécessaire.

B.4 Aspects expérimentaux

B.4.1 Diffractomètres

Diffractomètres D1B

Il s'agit d'un instrument franco-espagnol CRG⁵. Ce diffractomètre de type 2-axes est situé dans le hall des guides de l'ILL. Un schéma est représenté dans la figure B.3. Il sert à étudier des échantillons sous forme de poudres. La longueur d'onde $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$ du faisceau incident est sélectionnée grâce à un monochromateur (réflexion (002) du graphite pyrolytique). Le faisceau est ensuite collimaté jusqu'à l'échantillon puis après diffraction, détecté par un multi-détecteur à ^3He : 400 cellules couvrant une ouverture angulaire de 80° pouvant être positionnées pour mesurer dans une fenêtre $2^\circ < 2\theta < 130^\circ$.

Diffractomètres D3

Il s'agit d'un diffractomètre ILL 2-axes à bras levant permettant d'utiliser des accessoires tel que le dispositif CRYOPAD ou une bobine 10 T. Le diffractomètre D3 est proche du réacteur et sur la source chaude. Il possède un flux important ce qui est un atout pour réaliser une analyse de polarisation sphérique. La longueur d'onde que nous avons utilisée est $\lambda = 0.84 \text{ \AA}$. Pour les expériences faites avec des neutrons non polarisés, un monochromateur en cuivre est disponible. Un schéma de l'instrument est visible dans la figure B.3.

Diffractomètres D23

Il s'agit d'un instrument CRG du CEA placé dans le hall des guides de l'ILL. D23 est un diffractomètre 2-axes à bras levant utilisé avec des monocristaux et des neutrons thermiques : $1 \leq \lambda \leq 3 \text{ \AA}$. Différents accessoires peuvent aussi être adjoints à ce diffractomètre tel qu'une bobine supraconductrice 15 T, une cellule de pression 30 kbar, un cryostat avec insert à dilution etc. Cet instrument est caractérisé par un bon flux et un bon rapport signal sur bruit. Un schéma de l'instrument est visible dans la figure B.3.

B.4.2 Spectromètres

Pour étudier les excitations au sein des langasites au fer nous avons utilisé trois spectromètre différents : les spectromètres 3-axes IN12 et IN20 et le spectromètre à temps de vol IN5.

Spectromètres IN12

Il s'agit d'un instrument CRG du CEA placé dans le hall des guides de l'ILL. IN12 est un spectromètre 3-axes utilisé avec des monocristaux et des neutrons froids : $1.5 \leq \lambda \leq 6.3 \text{ \AA}$. C'est un instrument utilisé pour étudier les excitations de basse énergie en matière condensée. Un schéma de l'instrument est visible dans la figure B.4.

5. L'instrument est géré conjointement par le CNRS et l'*Instituto de ciencia de materiales de Aragón*.

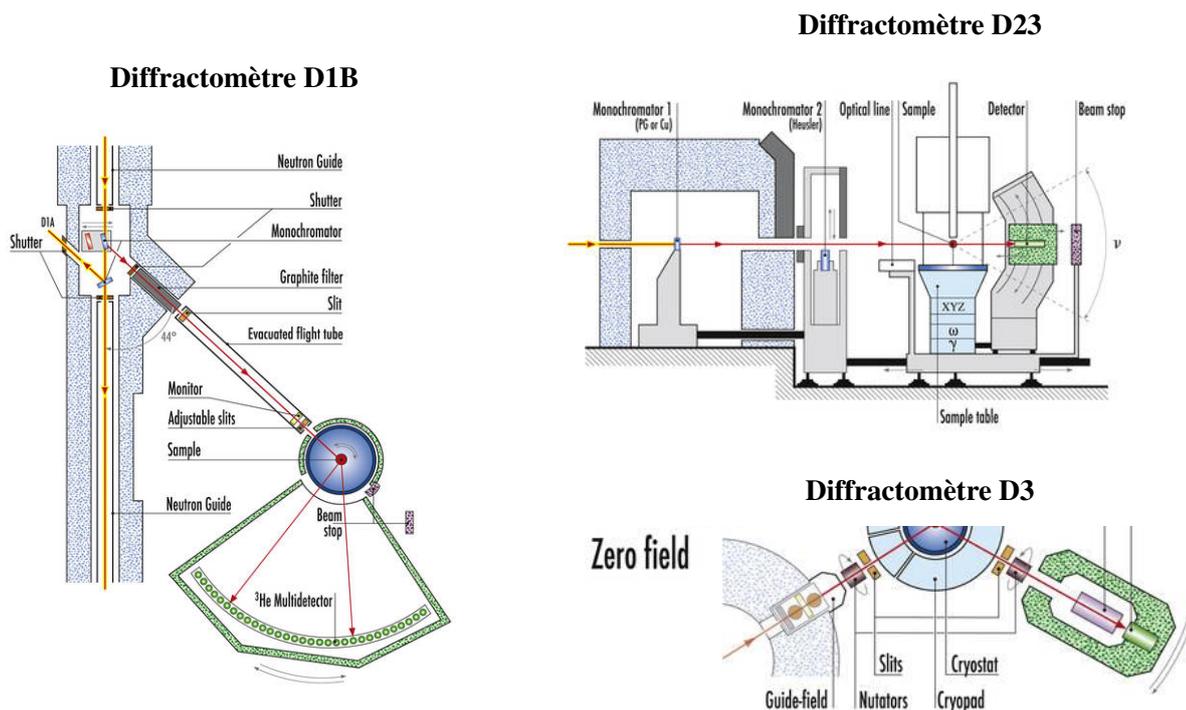


FIGURE B.3: Vue schématique des diffractomètres D1B, D23 et D3 équipé du dispositif CRYOPAD (bas droit).

Spectromètres IN20

Il s'agit d'un spectromètre 3-axes alimenté par des neutrons thermiques à l'ILL. Ce spectromètre permet d'utiliser le dispositif Cryopad et donc de réaliser une analyse de polarisation sphérique, y compris du signal inélastique de diffusion. Le détecteur est composé soit d'un flatcone (multidétecteur) ou soit d'un détecteur simple. Ce spectromètre est associé à un flux de neutrons thermiques : $1.5 \leq \lambda \leq 3 \text{ \AA}$. Un schéma de l'instrument est visible dans la figure B.4.

Spectromètres IN5

Le spectromètre IN5 est un spectromètre à temps de vol. Il permet l'étude des excitations de basses énergie dans les solides, les liquides et les poudres. Dans le cadre des études réalisées durant ma thèse, nous avons utilisé cet instrument avec un monocristal tournant de langasite au fer $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ de manière à étudier les excitations magnétiques de basses énergies ($\hbar\omega < 5 \text{ meV}$) dans une large portion de l'espace réciproque. Ce type d'étude est par ailleurs assez nouveau à l'ILL puisque les spectromètres à temps de vol étaient traditionnellement utilisés avec des échantillons poudres pour étudier les excitations de basse énergie. Un schéma de l'instrument est visible dans la figure B.5. Les choppers incidents (réglés à une vitesse typique de l'ordre de 15000 rpm) permettent de sélectionner l'énergie du faisceau incident. Le multidétecteur du spectromètre IN5 nous permet de sonder toute une surface de l'espace réciproque simultanément. On peut balayer l'espace réciproque en tournant l'échantillon sur lui-même d'un angle ω autour de la direction verticale. La surface balayée dépend aussi des transferts d'éner-

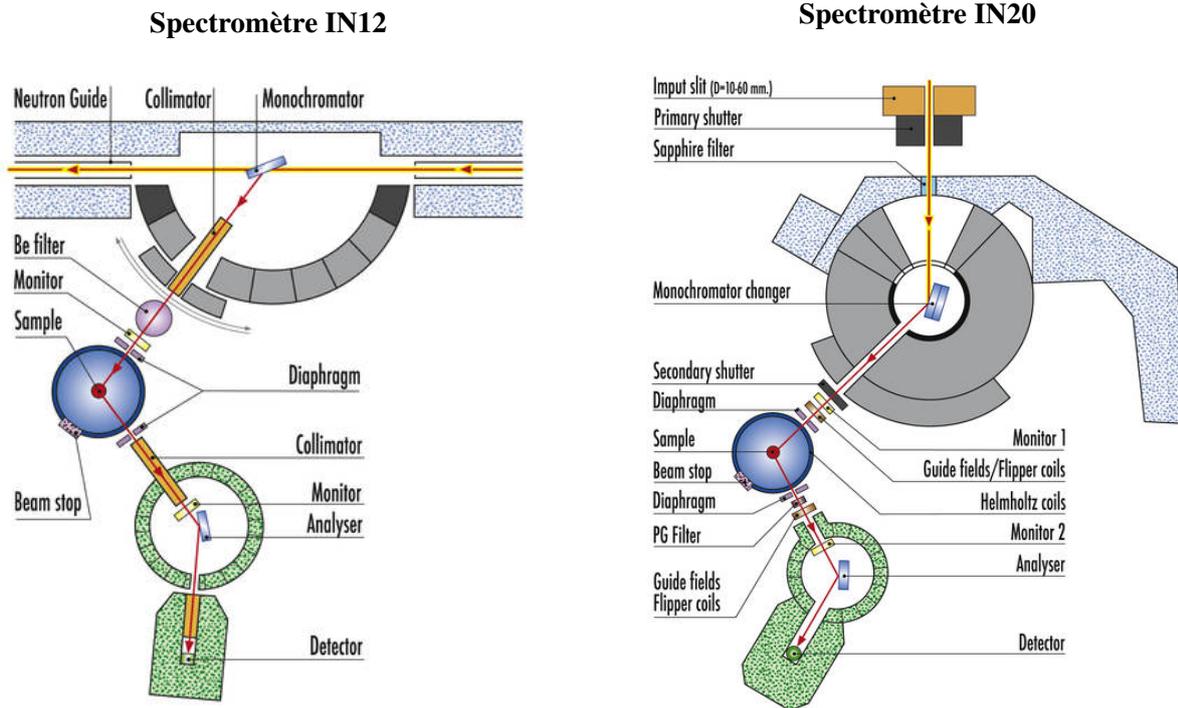


FIGURE B.4: Vue schématique des spectromètres IN12 et IN20.

gie⁶. Les données brutes correspondent donc à un tableau $I(\omega, t)$ pour chaque cellule du détecteur. En munissant l'espace d'un repère sphérique de coordonnées (d, Γ, ν) , les données brutes sont donc des tableaux $I(\omega, \Gamma, \nu, t)$. Le logiciel Lamp (développé à l'ILL) permet de convertir ces données en carte $I(\vec{Q}, E)$ et le logiciel Horace (développé à ISIS, en Angleterre) a permis de faire des coupes 1D, 2D et 3D dans cet espace quadri-dimensionnel. Comme pour les spectromètres 3-axes, le flux a été normalisé par le signal incohérent d'un échantillon de vanadium. La correction du bruit de fond pour l'expérience sur le langasite au fer avec le spectromètre IN5 a été faite en soustrayant le signal haute température.

B.4.3 CRYOPAD

CRYOPAD est l'acronyme de *Cryogenic Polarisation Analysis Device* dont la première version a été développée à l'institut Laue Langevin dans les années 80 [TBF88, Tas89, BFT93]. Ce dispositif permet de réaliser des mesures de polarimétrie sphérique c'est à dire tri-dimensionnelle du faisceau diffusé pour n'importe quelle direction de polarisation du faisceau incident. Une seconde version de CRYOPAD, nommée CRYOPAD II, a permis d'optimiser la précision de mesure de la direction de polarisation des faisceaux qui atteint dorénavant 0.2° . Les

6. En effet nous avons :

$$\hbar\omega = E_i - E_f = \frac{\hbar^2 (k_i^2 - k_f^2)}{2m_n} \quad (B.40)$$

or $\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$ donc $Q^2 = k_i^2 + k_f^2 - 2|k_i||k_f| \cos(2\theta)$. Ainsi, il vient :

$$\frac{\hbar^2 Q^2}{2m_n} = 2E_i - \hbar\omega - 2 \cos\theta \sqrt{E_i(E_i - \hbar\omega)} \quad (B.41)$$

L'étendue en Q diminue avec l'augmentation de l'énergie transférée au système diffuseur.

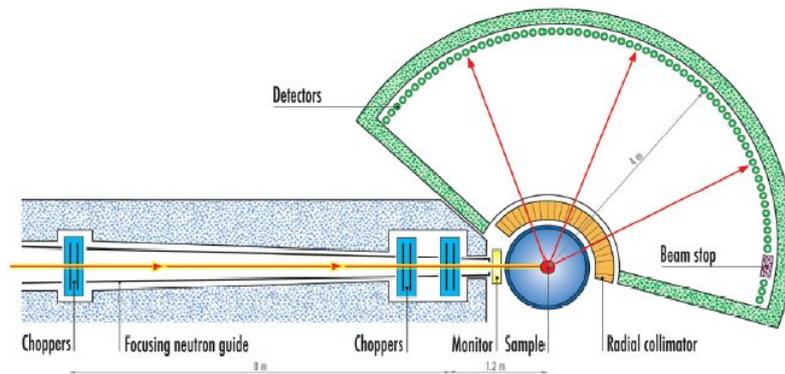


FIGURE B.5: Vue schématique du spectromètre IN5.

évolutions liés a cette nouvelle version ont aussi permis d'utiliser ce dispositif pour des expériences de diffusion inélastique de neutrons. Le dispositif CRYOPAD a été représenté dans la figure B.6. La difficulté technique ma-

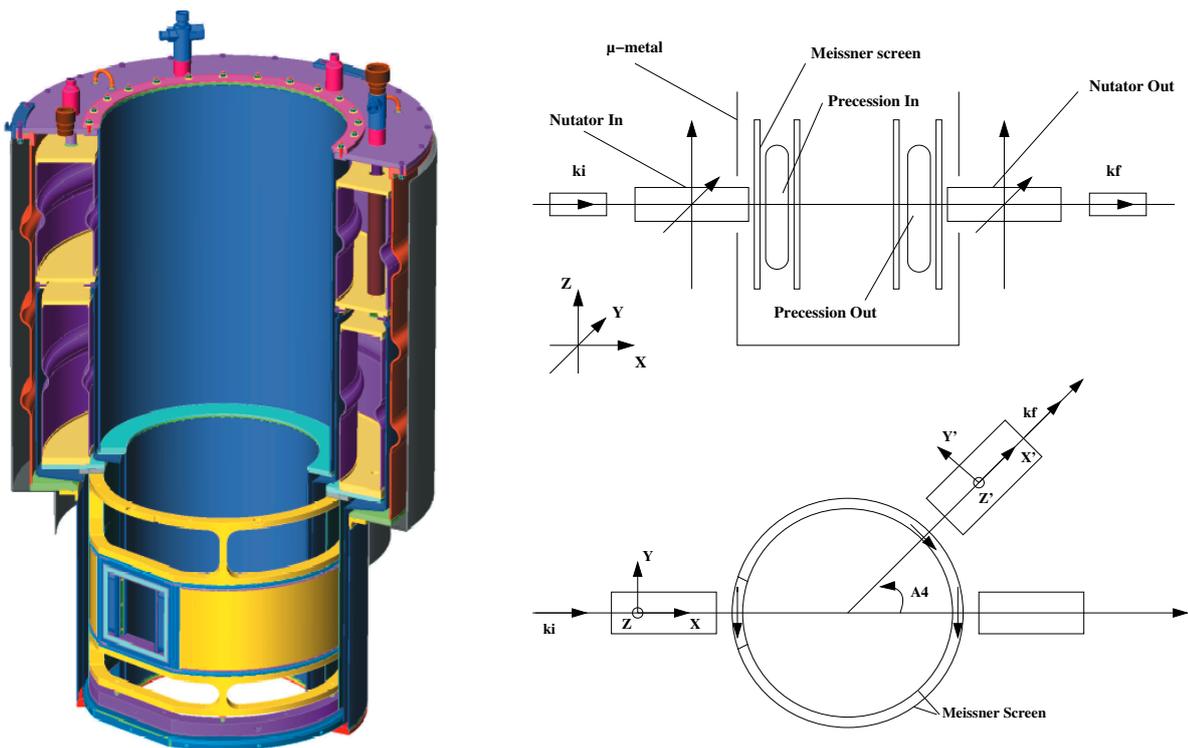


FIGURE B.6: Vue schématique du dispositif CRYOPAD. (A gauche) en 3 dimensions. (A droite) Schéma avec les nutateurs. Extrait de [Bou05].

jeure réside dans la capacité à mesurer et manipuler les polarisations des faisceaux incidents et diffusés tout en évitant la dépolarisation du faisceau par des champs magnétiques parasites.

Afin d'éviter toute dépolarisation du faisceau une fois la direction de polarisation fixée et surtout de découpler magnétiquement la zone pré-échantillon du faisceau incident de la zone post-échantillon du faisceau diffusé (pour permettre d'analyser indépendamment les polarisations des faisceaux incident et diffusé), il est nécessaire que l'environnement échantillon soit un environnement en champ nul. Cette contrainte limite d'ailleurs l'utilisation de CRYOPAD à l'étude d'échantillons antiferromagnétiques mais peut être un avantage pour étudier certains composés supra-conducteurs et nous a été utile pour étudier les excitations magnétiques chirale dans le langasite au fer $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (voir partie D.4.2).

Pour obtenir cet environnement en champ nul, les écrans magnétiques de l'environnement échantillon sont constitués de deux parties :

- Un écran intérieur entoure l'échantillon. Il est constitué d'un composé supraconducteur de type I à base de niobium. Le refroidissement sous champ du dispositif CRYOPAD dans un environnement en champ nul permet de conserver cet environnement en dessous de $T_C \approx 10$ K grâce à l'effet Meissner présent dans les supraconducteurs de type I.
- Un écran extérieur en μ -métal permet de renforcer cette protection en déviant les lignes de champs grâce à la permittivité magnétique relative très grande du μ -métal.

Finalement ce dispositif permet d'atteindre un champ magnétique résiduel au centre inférieur à 2 mG soit $\mu_0 H < 2 \cdot 10^{-7}$ T. En comparaison, la composante horizontale du champ magnétique terrestre est d'environ $5 \cdot 10^{-4}$ T.

Contrôle de la polarisation

Le contrôle de la polarisation se fait à l'aide de tout un ensemble de bobines appelées nutateur et bobines de précession. La polarisation du faisceau incident est obtenue grâce aux dispositifs discutés précédemment (cristal de Heusler etc). La polarisation du faisceau incident est initialement alignée suivant le vecteur d'onde incident \vec{k}_i avant d'être fixée en deux étapes.

D'abord au moyen d'un nutateur pour amener la polarisation du faisceau incident dans le plan perpendiculaire à \vec{k}_i ⁷, puis au moyen de bobines de précession, isolées de l'extérieur par des barrières de champs magnétique supraconductrices, qui vont amener la polarisation dans la direction désirée pour le faisceau incident. Ces deux systèmes de bobine ont permis de fixer chacune un des angles caractérisant la direction de polarisation (en coordonnée sphérique). Le faisceau entre alors dans la zone de champ nul contenant l'échantillon.

Après diffusion, la polarisation du faisceau est de nouveau manipulée, tout d'abord par des bobines de précession qui positionnent la polarisation dans le plan perpendiculaire à \vec{k}_f , puis par un deuxième nutateur en sortie pour ramener la polarisation dans la direction du vecteur d'onde \vec{k}_f .

L'analyse de polarisation sphérique consiste finalement à optimiser l'intensité mesurée dans le canal correspondant à la polarisation finale choisie et prédéterminée par un analyseur à cristal de Heusler ou par un filtre à ^3He . La connaissance des angles de rotation (fixés par la bobine de précession et les nutateurs en sortie) nous donne alors accès à la direction de polarisation du faisceau diffusé et le nombre de neutrons mesurés par le détecteur à sa norme.

7. l'angle du nutateur est aligné sur la composante de la polarisation que l'on veut obtenir : celle-ci passe mais les autres précessent très rapidement et s'annulent

Bibliographie

- [BFT93] P.J. Brown, J.B. Forsyth, and F. Tasset. *Proc. R. Soc. London A*, 442 :147, 1993.
- [Blu63] M. Blume. Polarization effects in the magnetic elastic scattering of slow neutrons. *Phys. Rev.*, 130(5) :1670–1676, Jun 1963.
- [Blu64] M. Blume. Polarization effects in slow neutron scattering ii. spin-orbit scattering and interference. *Phys. Rev.*, 133(5A) :A1366–A1369, Mar 1964.
- [Bou05] C. Boullier. *Diffusion inélastique et polarimétrie neutronique. Application à certain système magnétique de basse dimension*. PhD thesis, U. J. F., 2005.
- [Bro06] P.J. Brown. *International tables for crystallography : Magnetic form factors*, volume C. 2006.
- [DL02] A.-J. Dianoux and G. Lander, editors. *Neutron Data Booklet*. Apr 2002.
- [Gre08] B. Grenier. Cours de m2r sur la diffusion neutronique. 2008.
- [HH41] O. Halpern and T. Holstein. On the passage of neutrons through ferromagnets. *Phys. Rev.*, 59 :960, 1941.
- [HJ39] O. Halpern and M.H. Johnson. On the magnetic scattering of neutrons. *Phys. Rev.*, 55 :898, 1939.
- [Lov84a] S.W. Lovesey. *Theory of Neutron Scattering from Condensed Mater*, volume I. Oxford Science Publications, 1984.
- [Lov84b] S.W. Lovesey. *Theory of Neutron Scattering from Condensed Mater*, volume II. Oxford Science Publications, 1984.
- [Mal61] S.V. Maleyev. *Sov. Phys. JETP*, 14 :1168, 1961.
- [MBS63] S.V. Maleyev, V.G. Baryakhtar, and A. Suris. *Sov. Phys. Solid State*, 4 :2533, 1963.
- [NSS59] R. Nathans, C.G. Shull, and A. Shirane, G. and Andresen. The use of polarized neutrons in determining the magnetic scattering by iron and nickel. *J. Phys. Chem. Solids*, 10 :138, 1959.
- [SB68] R. I. Schermer and M. Blume. Polarization effects in slow-neutron scattering. iii. nuclear polarization. *Phys. Rev.*, 166(2) :554–561, Feb 1968.
- [Shu95] C.G. Shull. Early development of neutron scattering. *Rev. Mod. Phys.*, 67(4) :753–757, Oct 1995.
- [Squ78] G.L. Squires. *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*. Cambridge University Press, 1978.
- [Tas89] F. Tasset. Zero field neutron polarimetry. *Physica B*, 156 & 157 :627–630, 1989.
- [TBF88] F. Tasset, P.J. Brown, and J.B. Forsyth. Determination of the absolute magnetic moment direction in Cr_2O_3 using generalized polarization analysis. *J. Appl. Phys.*, 63 :3606, 1988.

Deuxième partie

**Systèmes magnétoélectriques et
multiferroïques**

Chapitre C

Ferrotorroidicité et couplage magnétoélectrique linéaire dans le composé MnPS₃

Sommaire

B.1 Les Neutrons ; pour quoi faire ?	53
B.1.1 Le neutron	53
B.1.2 Interaction avec la matière : section efficace	54
B.2 Diffusion de neutrons non polarisés	55
B.2.1 Contribution nucléaire à la section efficace	55
B.2.2 Contribution du spin nucléaire à la section efficace	57
B.2.3 Contribution magnétique à la section efficace	57
B.2.4 Sections efficaces inélastiques	59
B.2.5 Section efficace élastique	59
B.3 Diffusion de neutrons polarisés	60
B.3.1 Utiliser la polarisation des neutrons	60
B.3.2 Analyse de polarisation sphérique	61
B.3.3 Analyse de polarisation longitudinale	63
B.4 Aspects expérimentaux	65
B.4.1 Diffractomètres	65
B.4.2 Spectromètres	65
B.4.3 CRYOPAD	67
Bibliographie	71

DANS ce chapitre, nous allons présenter l'étude des propriétés magnétiques et diélectriques du composé MnPS₃. Nous allons voir que ce composé est remarquable de par sa structure magnétique potentiellement ferrotorroidique et son couplage magnétoélectrique linéaire qui permet entre autres de manipuler les domaines antiferromagnétiques. Nous présenterons des résultats expérimentaux obtenus sur ce composé et interprétés à l'aide d'une analyse des symétries. Enfin, nous discuterons l'évolution de cette structure magnétique en fonction du champ magnétique à travers la transition magnétique spin-flop du composé.

C.1 Le composé $MnPS_3$: état de l'art

C.1.1 Un bref historique

La découverte du composé $MnPS_3$ est due à C. Friedel en 1894 [Fri] mais la véritable étude de ce composé ne démarra vraiment que dans les années 80 avec la thèse de G. Ouvrard [Ouv80, OBR85]. $MnPS_3$ fait partie de la famille MPX_3 où M est un métal de transition tel que le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel etc et X représente le soufre ou le sélénium. Les composés de cette famille ont suscité principalement trois centres d'intérêt dans la communauté scientifique :

- **Propriétés d'intercalations des composés MPX_3 .** On peut citer comme exemples d'atomes ou groupement d'atomes intercalés du lithium et des cations métalliques [SAQ⁺07, SSQ⁺09], de l'hydrogène [ITEM⁺10], des molécules organiques (polymères, cycles aromatiques etc) et plus récemment des assemblages nanostructurés [EM09, YTC⁺04].
- **Propriétés opto-électroniques.** Cela concerne surtout le travail de l'équipe de V. Grasso et L. Silipigni [Gra99, CGSS01].
- **Propriétés magnétiques de basse dimension de $MnPS_3$.** Les atomes magnétiques de ce composé présentent un réseau quasi-bidimensionnel. Une telle réalisation expérimentale est donc intéressante pour tester les nombreuses prévisions théoriques faites sur de tels systèmes : nature de la transition (exposants critiques etc), ondes de spins etc.

Les propriétés multiferroïques et magnétoélectrique de cette famille n'ont jamais été, à ma connaissance, étudiées. L'étude de ces propriétés fut donc notre motivation pour étudier $MnPS_3$.

C.1.2 Structure cristalline

La première synthèse de cristaux de trisulfure de phosphore de manganèse $MnPS_3$ est due à G. Ouvrard et ses collaborateurs en 1980 [Ouv80, OBR85] qui ont également résolu la structure cristalline. La structure de ce composé est décrite par le groupe d'espace monoclinique $C2/m$ à unique axe \vec{b} (choix de maille N°1 du groupe N°12 des tables internationales de cristallographie). Ce groupe d'espace est centrosymétrique puisqu'il est généré par les éléments de symétrie suivant : l'identité 1, un centre de symétrie -1, des axes 2 ainsi que des plans de symétrie dont les directions sont représentées dans l'extrait des *Tables Internationales de Cristallographie*, figure C.1.

Les atomes de manganèse occupent le site de Wyckoff 4g et se trouvent dans un environnement octaédrique. Ainsi le manganèse (ion Mn^{2+}) porte un moment purement de spin $S = 5/2$ et $L = 0$ ¹ ce qui correspond à un moment magnétique $S = 5 \mu_B$. Le phosphore occupe le site octaédrique 4i et les atomes de soufre les sites 4i et 8j. On distinguera les atomes de soufre de ces deux sites par les indices S_1 (site 4i) et S_2 (site 8j). La liste des sites est résumée dans la table C.1. On peut remarquer que la majorité des sites de grande symétrie sont inoccupés : 4h, 4f, 4e, 2d, 2c, 2b, 2a.

La structure cristalline a tout d'abord été vérifiée sur monocristal [RLS⁺10], par rapport à des mesures antérieures sur poudre, à l'aide du diffractomètre 4-cercle D15 CRG-CEA installé à l'ILL. Les affinements de 1083 raies de diffraction à 90 K conduisent aux résultats rassemblés dans la table C.2. La structure de $MnPS_3$ a été représentée dans la figure C.2. Les atomes de manganèse, en rose, forment un réseau en nid d'abeille quasi-bidimensionnel. Ce réseau est pris en sandwich entre deux couches de phosphore elles même sandwichées entre deux couches d'atomes de soufre. Cette structure apparaît comme étant lamellaire le long de l'axe \vec{c} . La structure

1. Ce résultat, confirmé par les mesures magnétiques traduit le fait que le champ cristallin de l'environnement octaédrique est suffisamment faible (par rapport à l'énergie d'appariement) pour qu'un état haut spin soit stabilisé.

C2/m

C_{2h}³

2/m

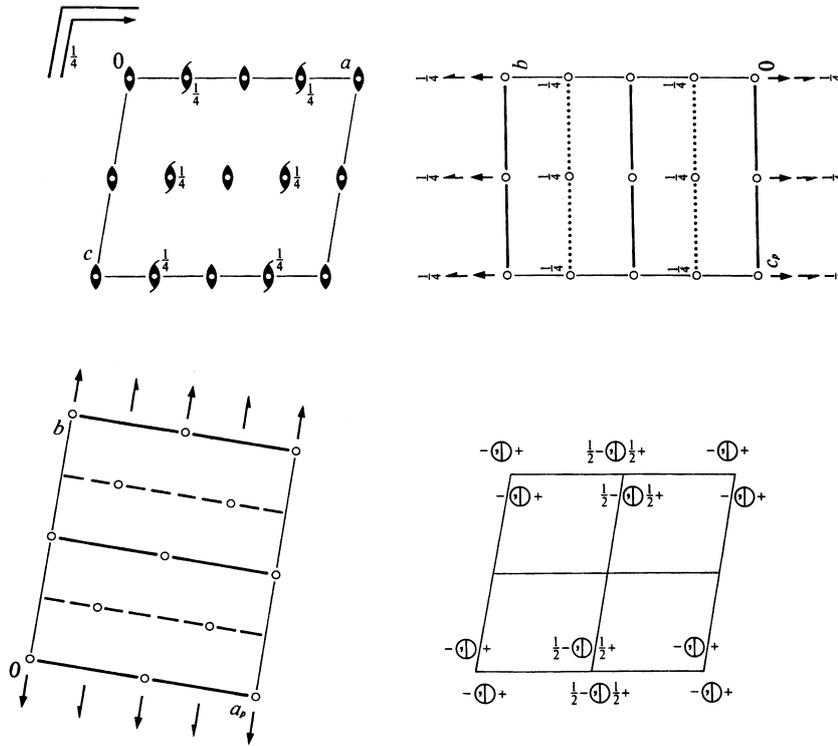
Monoclinic

No. 12

C12/m1

Patterson symmetry C12/m1

UNIQUE AXIS *b*, CELL CHOICE 1



Origin at centre (2/m)

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{4}; 0 \leq z \leq 1$

Symmetry operations

For (0,0,0)+ set

(1) 1 (2) 2 0,y,0 (3) $\bar{1}$ 0,0,0 (4) m x,0,z

For (1/2,1/2,0)+ set

(1) $t(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ (2) 2(0,1/2,0) 1/4,y,0 (3) $\bar{1}$ 1/4,1/2,0 (4) a x,1/2,z

FIGURE C.1: Extrait des Tables Internationales de Cristallographie concernant le groupe d'espace C2/m : représentation et expression des différents éléments de symétrie.

crystalline est donc fortement anisotrope avec des liaisons faiblement covalentes dans la direction \vec{c} par rapport aux liaisons dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) . Du point de vue mécanique cela induit une fragilité des cristaux et un clivage très facile dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) .

Du point de vue électronique, MnPS₃ a été classé comme un composé semi-conducteur très isolant avec un gap $E_g = 3 \text{ meV}$ [BGLF81]. Une conductivité dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) de $8.6 \cdot 10^{-13} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a été mesurée [GNS⁺89]. La conductivité dans la direction \vec{c} est encore inférieure. MnPS₃ se présente comme un solide de couleur verte C.3.

TABLE C.1: Positions non équivalentes du groupe d'espace $C2/m$. Comme la maille considérée est une maille centrée, la moitié des positions est obtenue par translation de $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ des autres positions.

Multiplicité	Notation de Wyckoff	Symétrie locale	Positions équivalentes				atome
8	j	1	x, y, z $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$	$-x, y, -z$ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, -z$	$-x, -y, -z$ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, -z$	$x, -y, z$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$	S_2
4	i	m	$x, 0, z$	$-x, 0, -z$	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}, z$	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}, -z$	P, S_1
4	h	2	$0, y, \frac{1}{2}$	$0, -y, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2}$	
4	g	2	$0, y, 0$	$0, -y, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, 0$	Mn
4	f	-1	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}$	
4	e	-1	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$	$\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0$	$\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0$	$\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0$	
2	d	$2/m$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$			
2	c	$2/m$	$0, 0, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$			
2	b	$2/m$	$0, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, 0, 0$			
2	a	$2/m$	$0, 0, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$			

TABLE C.2: Paramètres cristallins du composé MnPS_3 à 90 K obtenus à l'aide du diffractomètre 4-cercle D15 de l'ILL. $\lambda = 1.174 \text{ \AA}$.

Atome	x	y	z
Mn	0	0.3327(2)	0
P	0.0558(3)	0	0.1689(2)
S_1	0.7591(5)	0	0.2510(3)
S_2	0.2444(3)	0.1616(2)	0.2525(2)

$a = 6.052(14) \text{ \AA}$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$
$b = 10.520(30) \text{ \AA}$	$\beta = 107.15(15)$
$c = 6.798(23) \text{ \AA}$	

C.1.3 Synthèse des échantillons

La synthèse des échantillons a été faite par A. R. Wildes de l'ILL [WRLG98]. Les réactifs ont été placés en quantité stoechiométrique dans une ampoule scellée sous atmosphère sèche de diazote (pression 10^{-6} Torr). La réaction s'est déroulée pendant 20 jours à partir d'une température maximum de $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Le plus gros monocristal synthétisé faisait $12 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$, il a ainsi pu être utilisé pour les expériences de diffusion de neutrons. Beaucoup de cristaux présentent des plans (\vec{a}, \vec{b}) de clivage marquant la séparation entre deux monocristaux tournés autour de la direction \vec{c} . Il a été difficile d'obtenir des « vrais » monocristaux, beaucoup de cristaux sont polycristallins (orientation aléatoire dans le plan (\vec{a}, \vec{b})). Comme, de plus les échantillons se clivent facilement, les dimensions typiques des monocristaux utilisés pour les expériences de caractérisation macroscopique (diélectriques et magné-

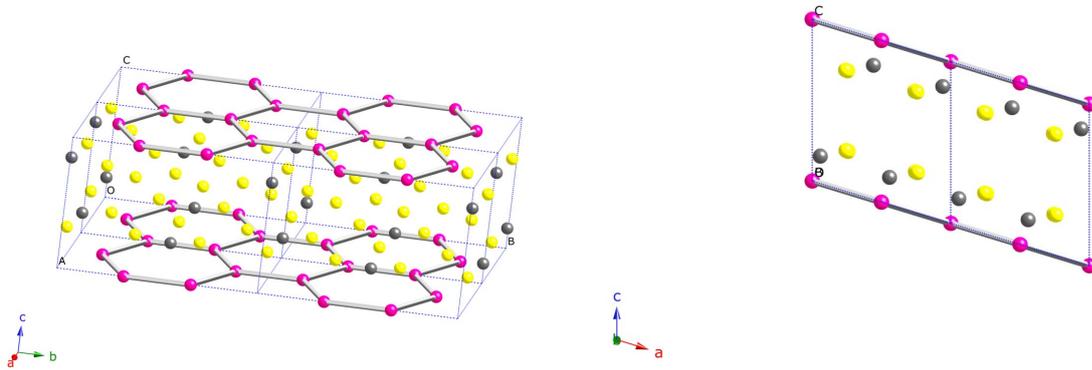


FIGURE C.2: Structure cristalline de $MnPS_3$ pour deux orientations du cristal. Les atomes de manganèse sont représentés en rose, les atomes de soufre en jaune et les atomes de phosphore en gris.

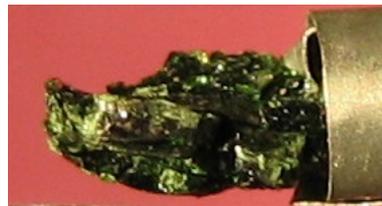


FIGURE C.3: Photo de l'échantillon monocristallin de $MnPS_3$ utilisé pour les expériences de diffraction de neutron. Dimensions : $7 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$

tiques) étaient plutôt de dimensions inférieures à $5 \times 5 \times 0.2 \text{ mm}^3$.

C.2 Propriétés magnétiques de $MnPS_3$

C.2.1 Caractérisations magnétiques macroscopiques

Mesure de la susceptibilité magnétique en fonction de la température

Les premières mesures de susceptibilités basse température jusqu'à 2 K ont été faites par K. Okuda et ses collaborateurs [OKS⁺86]. Nos mesures ont confirmé leurs résultats. La figure C.4 représente le tracé de la susceptibilité magnétique en fonction de la température

Les susceptibilités magnétiques parallèles $\chi_{//}$ (mesurée sous un champ magnétique parallèle au vecteur \vec{c}^* du réseau réciproque, c'est à dire perpendiculaire au plan (\vec{a}, \vec{b})) et perpendiculaires χ_{\perp} (mesurée sous un champ magnétique dans le plan (\vec{a}, \vec{b})) sont confondues jusqu'à la température de 78 K où elles se séparent. Cette séparation est également marquée par une rupture de pente dans les courbes des susceptibilités parallèle $\chi_{//}$ et perpendiculaire χ_{\perp} . Ces indices traduisent la transition d'un état paramagnétique vers un état antiferromagnétique à la température de Néel du composé qui vaut $T_N = 78 \text{ K}$. L'absence de séparation entre les courbes $\chi_{//}$ et χ_{\perp} dans la phase paramagnétique traduit l'absence d'anisotropie magnétocristalline significative dans cette phase. La séparation qui

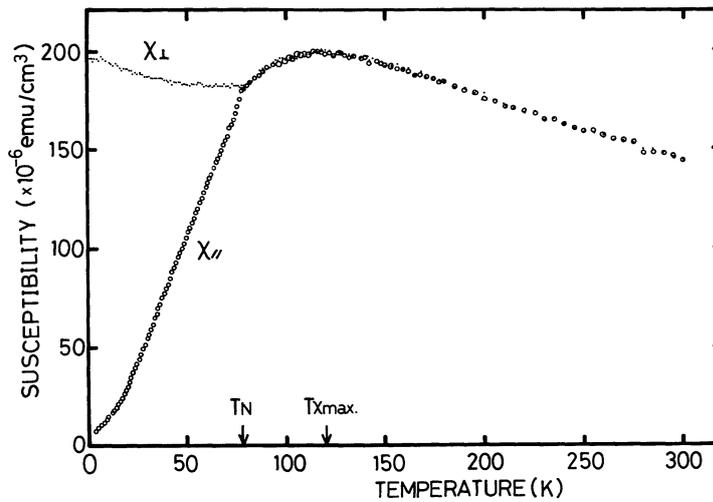


FIGURE C.4: Susceptibilité magnétique d'un monocristal de MnPS_3 pour un champ magnétique parallèle $\chi_{//}$ ($\vec{H} // \vec{c}^*$) ou perpendiculaire χ_{\perp} ($\vec{H} \perp \vec{c}^*$) en fonction de la température. Cette courbe, mesurée par K. Okuda et ses collaborateurs, est un extrait de l'article [OKS⁺86].

apparaît dans la phase ordonnée est habituelle pour les composés antiferromagnétiques colinéaires de type Néel pour les susceptibilités parallèles ou perpendiculaires à la direction du champ moléculaire ce qui est quasiment le cas pour MnPS_3 (cf chapitre C.2.2).

K. Okuda et ses collaborateurs ont utilisé un modèle de Curie-Weiss $\chi_{ii} = \frac{C}{T+\theta}$ pour rendre compte de la susceptibilité paramagnétique à haute température ($T > 200$ K). Ceci les a conduit à $\theta = 230(5)$ K et $C = 4.62(5)$ emu.mol⁻¹ ce qui correspond à un moment magnétique effectif d'environ $6 \mu_B$ (compatible avec $5.92 \mu_B$ pour le moment magnétique effectif de spin $S = 5/2$).

On observe que la susceptibilité paramagnétique présente une bosse large (≈ 30 K) dont le maximum se trouve autour de $T = 120$ K. Ce maximum dans la susceptibilité est dû à des corrélations magnétiques bidimensionnelles existant dans la phase paramagnétique comme cela a déjà été observé et discuté dans d'autres composés bidimensionnels antiferromagnétique, par exemple $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [RHL⁺02].

Mesure de l'aimantation en fonction du champ magnétique.

Les courbes isothermes d'aimantation en fonction du champ magnétique $m(\vec{H})$, présentées figure C.5, ont été mesurées par K. Okusa et ses collaborateurs jusqu'à un champ magnétique pouvant atteindre 20 T et par nous-mêmes pour deux orientations du cristal par rapport au champ magnétique appliqué $\vec{H} // \vec{c}^*$ et $\vec{H} \perp \vec{c}^*$.

Alors que les courbes d'aimantations isothermes pour la direction perpendiculaire sont linéaires, lorsque le champ magnétique est appliqué dans la direction \vec{c}^* , qui est assez proche de la direction du champ moléculaire (écart d'environ 8° dans la figure C.5), la courbe d'aimantation présente un saut marqué² à $H_c = 36.6 \pm 2.8$ kOe. Ce saut n'apparaît pas dans les courbes $m(\vec{H})$ lorsque \vec{H} est appliqué dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) , soit perpendiculairement

2. Un saut dans la susceptibilité magnétique sans transition de phase peut provenir d'une transition spin-flop ou d'une transition spin-flip. Dans le cas de la transition spin-flop sous l'effet d'un champ magnétique aligné sur la direction des spins, ceux-ci vont basculer dans le plan perpendiculaire au champ avant de se canter. Dans le cas d'une transition spin-flip le spin opposé au champ va se retourner brutalement (flip du spin). Ainsi dans le cas de la transition spin-flop, la susceptibilité magnétique va rester encore grande après la transition alors que dans le cas de la transition spin-flip, elle va diminuer rapidement car l'aimantation est presque saturée.

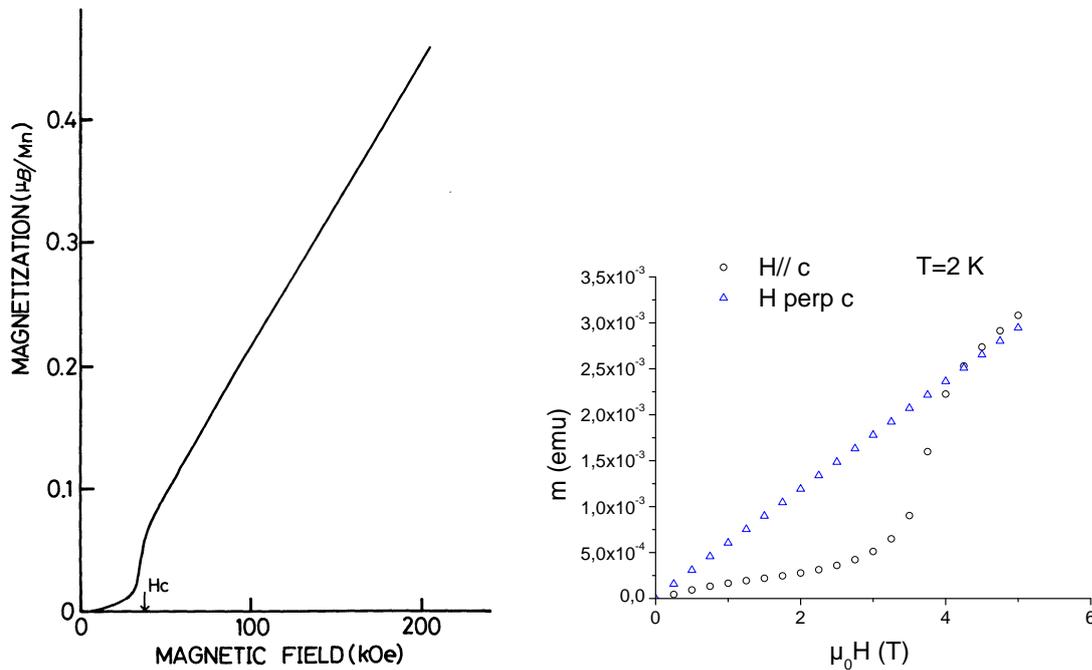


FIGURE C.5: Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué. H_c représente le champ magnétique pour lequel se produit la transition magnétique spin flop. Extrait de l'article [OKS+86] à gauche ($\vec{H} // \vec{c}^*$ à $T = 4.2$ K) et nos mesures à droite dans le magnétomètre à SQUID MPMS pour les deux orientations à $T = 2$ K.

au champ moléculaire. On peut donc dire que $MnPS_3$ présente une transition métamagnétique. Comme la pente $\frac{dM}{dH}$ de cette courbe est encore très grande après la transition, on peut conclure que **$MnPS_3$ présente une transition magnétique spin-flop** à $\mu_0 H_c = 3.66 \pm 0.28$ Tñ.

C.2.2 Structure magnétique en champ nul

Structure magnétique de l'état fondamental

La structure magnétique a été résolue la première fois par K. Kurosawa [KSY83] dans une expérience de diffraction de neutron par un échantillon poudre. Cette structure a été actualisée récemment [RLS+10] d'après les mesures sur monocristal réalisées avec les diffractomètres D15 et D3 de l'ILL. D15 est un diffractomètre 4-cercles utilisé avec un dispex permettant de descendre à 10 K et avec une longueur d'onde de 1.174 Å. D3 était équipé de CRYOPAD de manière à mesurer les matrices de polarisation B.3.2 reliant les polarisations des faisceaux de neutrons incidents et diffractés. Le monocristal utilisé était orienté de sorte que \vec{a} soit vertical. Ces mesures ont été faites à la température de 2 K et pour une longueur d'onde $\lambda = 0.84$ Å.

$MnPS_3$ présente un ordre magnétique antiferromagnétique colinéaire en dessous de 78 K décrit par un vecteur de propagation nul $\tau = (0, 0, 0)$ ce qui correspond à une maille magnétique confondue avec la maille cristalline. La cellule unité est formée de 4 atomes de manganèse et donc de quatre moments magnétiques successivement alternés (arrangement + - + -) comme représenté dans la figure C.11. La figure C.6 représente plusieurs mailles de cette structure magnétique.

Il avait été proposé précédemment [KSY83] que les moments magnétiques soient alignés suivant la direction \vec{c}^*

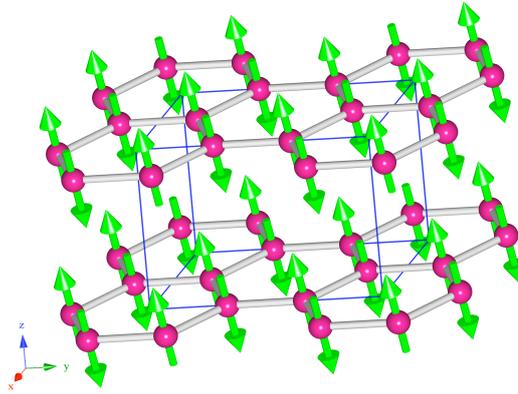


FIGURE C.6: Structure magnétique du composé $MnPS_3$ vue depuis la direction 111.

donc contenus dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) . Grâce à la sensibilité de la technique de polarisation sphérique, les mesures avec CRYOPAD [RLS⁺10] ont confirmé que les moments magnétiques étaient bien contenus dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) mais qu'ils formaient en réalité un angle $\theta = 25.4(2)^\circ$ avec l'axe \vec{c} au lieu de 17.3° , ce qui correspond à un angle d'environ 8° avec \vec{c}^* . Cet angle de 8° a permis d'améliorer significativement la qualité de l'affinement en diminuant le χ^2 d'un facteur 6 et le « R factor » d'un facteur 2 par rapport à ceux correspondant à la structure magnétique précédemment obtenue (voir figure C.7). L'ensemble des paramètres affinés à la température de 10 K

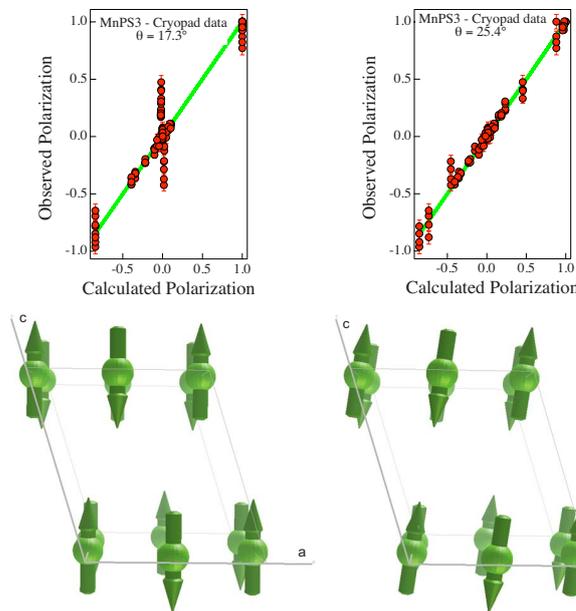


FIGURE C.7: Comparaison des polarisations observées et calculées pour deux affinements de la structure magnétique : moments magnétiques alignés le long de \vec{c}^* ($\theta = 17.3^\circ$) ou formant un angle $\theta = 25.4(2)^\circ$ avec \vec{c} . Les structures magnétiques correspondantes sont représentées en dessous. Les mesures ont été réalisées avec le diffractomètre D3 à $T = 2$ K avec $\lambda = 0.84 \text{ \AA}$.

sont résumés ci-dessous :

θ	25.4°
m_{Mn}	4.14(3) μ_B
Domaine 1	55.3(3)%
Domaine 2	44.7(3)%
χ^2	16
R factor	6.5%

La valeur affinée pour le moment magnétique du manganèse est un petit peu faible : 4.14(3) μ_B au lieu de 5 μ_B . Enfin, remarquons que la direction dans laquelle pointe les moments magnétiques ne correspond à aucune direction cristallographique particulière. Elle résulte donc probablement d'une compétition entre différentes sources d'anisotropie : interactions d'anisotropie magnétocristalline, interaction dipolaire.

Domaine magnétique de l'état fondamental : domaine à 180°

Les domaines magnétiques sont toujours présents dans les composés ferromagnétiques car ils permettent de minimiser l'énergie magnétique dipolaire³. C'est cette répartition en domaines qui est responsable du comportement hystérétique des composés ferromagnétiques en présence de champ magnétique. Dans les composés antiferromagnétiques colinéaires, certains domaines magnétiques sont également toujours présents : ce sont les domaines à 180°. On passe alors d'un domaine à l'autre en renversant tous les moments magnétiques. Comme un composé antiferromagnétique ne présente pas d'aimantation macroscopique, ses domaines ne sont pas dus à l'énergie magnétostatique. Leur existence vient du fait que juste au dessus de la transition magnétique, lorsque l'ordre magnétique commence à croître simultanément dans différentes régions de l'espace, le sens des moments magnétiques au sein d'une de ces régions est alors fixé aléatoirement. A $T < T_N$, l'ordre magnétique devient à longue portée et les domaines magnétiques se rejoignent, les parois de domaines marquent la séparation. Les domaines magnétiques au sein du composé MnPS₃ sont représentés dans la figure C.8.

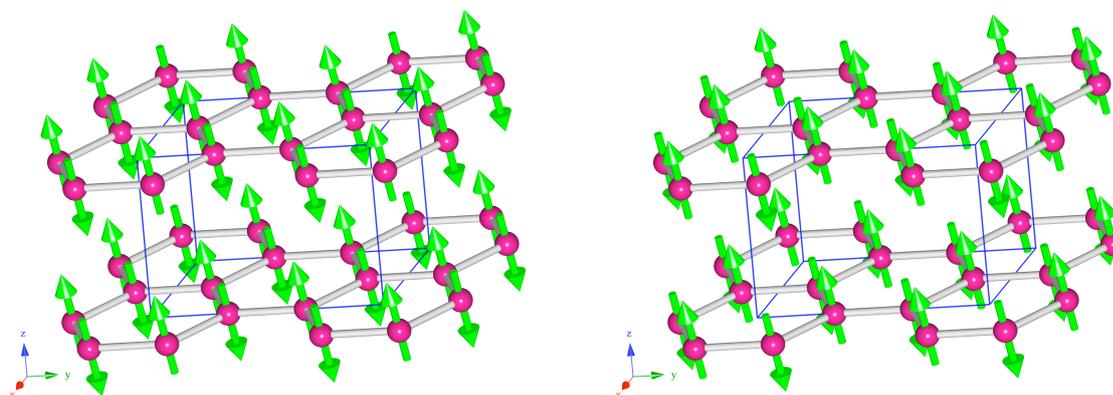


FIGURE C.8: Domaines magnétiques à 180° du composé MnPS₃. Le repère (x, y, z) représente le repère $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$.

Notons que comme l'aimantation macroscopique d'un tel domaine est nulle, on ne pourra pas modifier la popula-

3. Le nombre, la forme et la largeur des parois de domaine réside dans le résultat de la compétition entre l'énergie dipolaire, l'énergie d'échange et l'anisotropie magnétocristalline.

tion relative en domaines antiferromagnétiques par application d'un champ magnétique seul. Un moyen utilisant le couplage magnétoélectrique linéaire sera détaillé dans la partie C.3.3.

C.2.3 Structure magnétique en fonction du champs magnétique

Nous avons décidé d'étudier la transition spin-flop, et en particulier de déterminer la structure magnétique à $H > H_C$ pour différentes raisons :

- 1 Les symétries de la phase ordonnée sont peut-être modifiées pour des champs magnétiques appliqués au delà du champ provoquant la transition spin-flop, influençant ainsi les propriétés diélectriques de MnPS₃ : forme du tenseur magnétoélectrique linéaire etc.
- 2 L'étude de la transition magnétique pourrait aussi nous permettre d'obtenir plus d'informations sur le magnétisme dans le composé MnPS₃, concernant l'anisotropie, l'échange etc.

Goossen et ses collaborateurs [GWRH00] ont étudié cette structure magnétique avec le diffractomètre sur poudre D2B de l'ILL équipé d'une bobine supraconductrice 6 Tesla d'axe parallèle à \vec{c}^* , à la température de 2 K. L'échantillon est formé d'un empilement de cristaux de MnPS₃ alignés suivant l'axe \vec{c}^* . Ainsi cet échantillon composite peut être considéré comme présentant une direction commune suivant l'axe \vec{c}^* et une direction aléatoire dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) . D.J. Goossen et ses collaborateurs ont suivi l'intensité des raies 020, 040, 110, 150 en fonction du champ magnétique comme représenté dans la figure C.9. Ils ont interprété l'évolution de l'intensité des raies lors

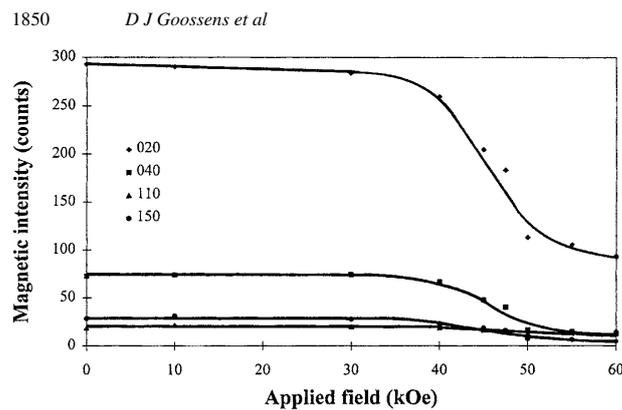


FIGURE C.9: Suivi de l'intensité des raies (0,2,0), (0,4,0), (1,1,0), (1,5,0) en fonction du champ magnétique à la température de 2 K. Extrait de [GWRH00].

de la transition spin-flop comme traduisant une rotation continue des moments magnétiques, dont la composante antiferromagnétique perpendiculaire au champ magnétique dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) est plus proche de la direction \vec{b} que de la direction \vec{a} .

Afin d'obtenir plus d'information, nous avons utilisé un monocristal de MnPS₃, afin de s'affranchir du problème d'orientation préférentiel et d'orientation sous champ inhérent aux mesures sur poudre sous champ magnétique. Nous espérons ainsi obtenir des informations plus précises sur la direction des moments magnétiques. C'est pourquoi nous avons utilisé le diffractomètre 2-axes bras levant D23, un instrument CRG-CEA installé à l'ILL dont le monochromateur était réglé pour une longueur d'onde $\lambda = 1.28 \text{ \AA}$. Ce diffractomètre était équipé d'une bobine supraconductrice verticale 12 T et le monocristal a été orienté tel que l'axe \vec{c}^* soit vertical et donc aligné sur le champ magnétique. Les mesures ont été faites à 2 K. Les mesures étaient d'environ ≈ 2.5 min par

raies. Nous avons mesuré l'intensité diffractée pour une sélection de 177 raies pour les champs magnétiques : $\mu_0 H = \{0, 1.5, 4, 6, 10\}$ T, qui ont permis de déterminer avec précision les structures magnétiques à ces champs. Nous avons aussi suivi 4 raies intenses (0, -2, 0) (1, 1, 0) (1,5, 0) (-1, 1, 0) pour des champs compris entre 0 et 12 T avec un pas de 0.25 T afin de repérer la transition spin-flop dans les variations de l'intensité de ces raies.

Le tracé de l'évolution de l'intensité des raies (0, -2, 0) (1, 1, 0) (1,5, 0) (-1, 1, 0) en fonction du champ magnétique et à la température de 1.8 K a été représenté dans la figure C.10.

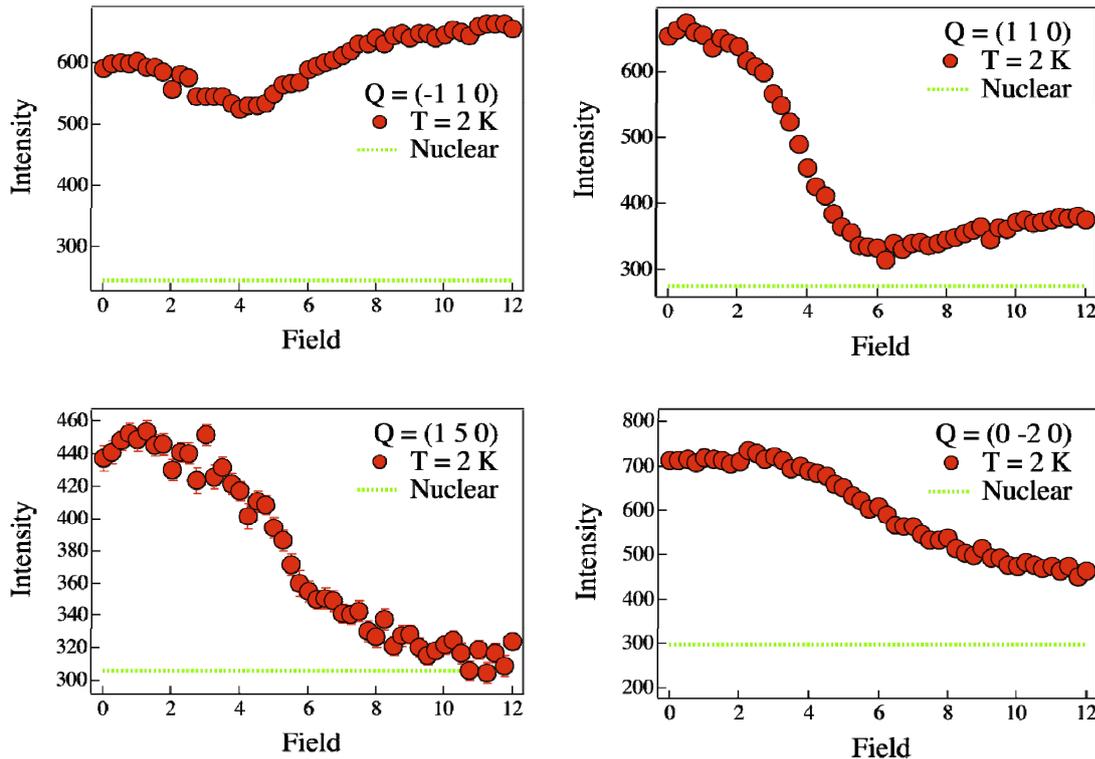


FIGURE C.10: Suivi de l'intensité des raies (0 - 20), (110), (150) et (-110) en fonction du champ magnétique (en tesla) à la température de 2 K.

Les mesures montrent une évolution de l'intensité des raies entre 4 T et 10 T et en particulier une décroissance importante de l'intensité pour les raies de Bragg proches de la direction $\vec{b}^* = \vec{b}$, ce qui est attendu si les moments s'alignent plutôt suivant cette direction car les neutrons ne sondent que la composante perpendiculaire au vecteur de diffusion. Ces résultats vont dans le sens des résultats obtenus sur les diffractogramme de Goossens et ses collaborateurs.

L'analyse des données est encore en cours à l'heure actuelle. Les affinements ultérieurs des données apporteront des informations plus quantitatives quant à la direction exacte des moments magnétiques avec notamment les mesures faites à champ fixe. Nous pouvons d'ores et déjà attendre un changement important dans la direction des moments magnétiques. Il sera donc très utile de continuer l'étude avec une discussion des symétries de ce composé et ainsi d'essayer de prévoir l'évolution des propriétés magnéto-électrique en fonction du champ magnétique.

C.3 Approche par les symétries

Le but de cette partie est de montrer qu'une approche par les symétries du système utilisant la théorie des groupes et des représentations et une approche à la Landau permet de prédire un certain nombre des propriétés magnétiques et électriques de ce système.

Notons que le groupe ponctuel $2/m$, le groupe de symétrie du cristal interdit un couplage magnétoélectrique linéaire puisqu'il est centrosymétrique. Ce couplage sera cependant autorisé dans la phase ordonnée si la configuration des moments brise simultanément l'inversion spatiale et le renversement du temps. L'étude du couplage magnétoélectrique linéaire est l'élément essentiel de l'étude qui va suivre.

Dans toute cette partie, j'utiliserai la base orthonormée directe $(\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z)$ définie comme : $\vec{u}_x = \hat{a}$, $\vec{u}_y = \hat{b}$ et $\vec{u}_z = \hat{c}^*$.

C.3.1 Invariants du système

La première étape consiste à rechercher les observables invariants de ce système. Nous nous sommes pour cela appuyés sur la théorie des groupes et plus précisément les représentations irréductibles du groupe ponctuel $2/m$ de la phase paramagnétique. Ce groupe comporte les éléments de symétrie suivants : l'identité : 1, le centre d'inversion spatial : -1 , un axe de rotation d'ordre deux selon la direction \vec{b} : 2_y et un plan de symétrie perpendiculaire à l'axe deux : m_y .

Je rappelle que les atomes magnétiques du système sont les atomes de manganèse. Les coordonnées de ces atomes sont rassemblées dans la table C.11.

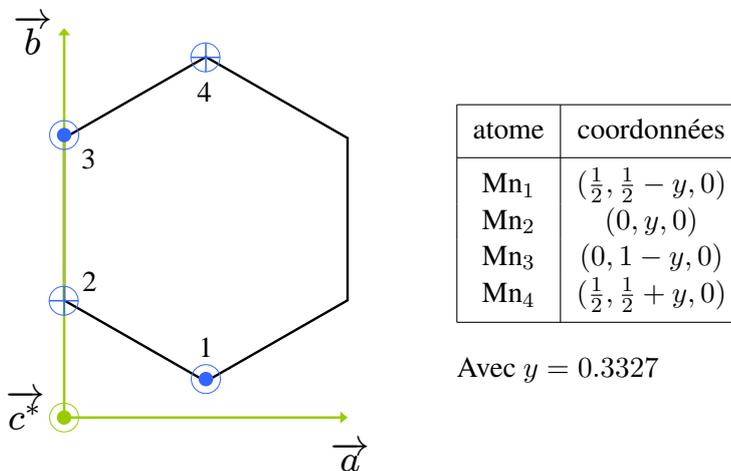


FIGURE C.11: Position des 4 atomes de manganèse au sein de la maille unité. Le tableau rassemble les coordonnées de ces atomes. Les cercles bleus donnent la direction et le sens des moments magnétiques dans le plan (\vec{a}, \vec{c}^*) : $\approx 8^\circ$ ou $\approx 188^\circ$ avec \vec{c}^* .

L'ensemble des moments magnétiques de la maille est donc décrit par un vecteur à 12 composantes :

$$\vec{S} = (S_{1x}, S_{1y}, S_{1z}, S_{2x}, S_{2y}, S_{2z}, S_{3x}, S_{3y}, S_{3z}, S_{4x}, S_{4y}, S_{4z})$$

Il en est de même pour des vecteurs polarisation électriques qui seraient portés par ces même atomes :

$$\vec{\mathcal{P}} = (P_{1x}, P_{1y}, P_{1z}, P_{2x}, P_{2y}, P_{2z}, P_{3x}, P_{3y}, P_{3z}, P_{4x}, P_{4y}, P_{4z})$$

L'effet des quatre générateurs du groupe ponctuel 2/m sur ces deux vecteurs est rassemblé dans la table C.3.

TABLE C.3: Table de transformation des vecteurs $\vec{\mathcal{P}}$ et $\vec{\mathcal{S}}$ par les éléments de symétrie du groupe ponctuel 2/m.

	1	-1	2 _y	m _y
S _{1x}	S _{1x}	S _{4x}	-S _{1x}	-S _{4x}
S _{1y}	S _{1y}	S _{4y}	S _{1y}	S _{4y}
S _{1z}	S _{1z}	S _{4z}	-S _{1z}	-S _{4z}
S _{2x}	S _{2x}	S _{3x}	-S _{2x}	-S _{3x}
S _{2y}	S _{2y}	S _{3y}	S _{2y}	S _{3y}
S _{2z}	S _{2z}	S _{3z}	-S _{2z}	-S _{3z}
S _{3x}	S _{3x}	S _{2x}	-S _{3x}	-S _{2x}
S _{3y}	S _{3y}	S _{2y}	S _{3y}	S _{2y}
S _{3z}	S _{3z}	S _{2z}	-S _{3z}	-S _{2z}
S _{4x}	S _{4x}	S _{1x}	-S _{4x}	-S _{1x}
S _{4y}	S _{4y}	S _{1y}	S _{4y}	S _{1y}
S _{4z}	S _{4z}	S _{1z}	-S _{4z}	-S _{1z}

	1	-1	2 _y	m _y
P _{1x}	P _{1x}	-P _{4x}	-P _{1x}	P _{4x}
P _{1y}	P _{1y}	-P _{4y}	P _{1y}	-P _{4y}
P _{1z}	P _{1z}	-P _{4z}	-P _{1z}	P _{4z}
P _{2x}	P _{2x}	-P _{3x}	-P _{2x}	P _{3x}
P _{2y}	P _{2y}	-P _{3y}	P _{2y}	-P _{3y}
P _{2z}	P _{2z}	-P _{3z}	-P _{2z}	P _{3z}
P _{3x}	P _{3x}	-P _{2x}	-P _{3x}	P _{2x}
P _{3y}	P _{3y}	-P _{2y}	P _{3y}	-P _{2y}
P _{3z}	P _{3z}	-P _{2z}	-P _{3z}	P _{2z}
P _{4x}	P _{4x}	-P _{1x}	-P _{4x}	P _{1x}
P _{4y}	P _{4y}	-P _{1y}	P _{4y}	-P _{1y}
P _{4z}	P _{4z}	-P _{1z}	-P _{4z}	P _{1z}

La table de caractère du groupe ponctuel 2/m⁴ a été représentée dans la table C.4.

TABLE C.4: Table de caractère du groupe 2/m. Les représentations $\Gamma_{\mathcal{S}}$ (resp. $\Gamma_{\mathcal{P}}$) représentent les représentations réductibles des vecteurs $\vec{\mathcal{P}}$ et $\vec{\mathcal{S}}$.

	1	-1	2 _y	m _y
Γ ₁	1	1	1	1
Γ ₂	1	-1	1	-1
Γ ₃	1	1	-1	-1
Γ ₄	1	-1	-1	1
Γ _S	12	0	-4	0
Γ _P	12	0	-4	0

4. Notons que ce groupe est abélien. Les classes de conjugaisons sont ainsi des singletons. Ce groupe admet donc autant de représentations irréductibles que d'éléments et chaque représentation est de dimension 1. En utilisant le théorème d'orthogonalité des caractères, $\sum_{g \in 2/m} \chi_i(g) \chi_j(g)^* = \delta_{ij}$, on construit la table de caractère du groupe.

Utilisons cette table de caractère pour décomposer les représentations réductible Γ_S et Γ_P sur les représentations irréductibles du groupe :

$$\begin{aligned}\Gamma_S &= 2\Gamma_1 \oplus 2\Gamma_2 \oplus 4\Gamma_3 \oplus 4\Gamma_4 \\ \Gamma_P &= 2\Gamma_1 \oplus 2\Gamma_2 \oplus 4\Gamma_3 \oplus 4\Gamma_4\end{aligned}$$

Chaque décomposition correspond au nombre d'invariants associés à chaque représentation irréductible. Ceux-ci peuvent être calculés aisément à l'aide du projecteur $P_{proj\ i}$ défini pour chaque représentation irréductible Γ_i de caractère χ_i comme :

$$P_{proj\ i} = \sum_{g \in 2/m} \chi_i(g) g \tag{C.1}$$

Il suffit d'appliquer cet opérateur aux 12 vecteurs tests $\vec{P}_{ni} = (0, 0, \dots, P_{ni}, \dots, 0)$ et aux 12 vecteurs tests $\vec{S} = (0, 0, \dots, S_{ni}, \dots, 0)$ pour obtenir les invariants des représentations irréductibles considérées. Ces invariants sont rassemblés dans la table ci-dessous :

	invariant de \mathcal{S}	invariant de \mathcal{P}
Γ_1	$S_{1y} + S_{4y}, S_{2y} + S_{3y}$	$P_{1y} - P_{4y}, P_{2y} - P_{3y}$
Γ_2	$S_{1y} - S_{4y}, S_{2y} - S_{3y}$	$P_{1y} + P_{4y}, P_{2y} + P_{3y}$
Γ_3	$S_{1x} + S_{4x}, S_{1z} + S_{4z}, S_{2x} + S_{3x}, S_{2z} + S_{3z}$	$P_{1x} - P_{4x}, P_{1z} - P_{4z}, P_{2x} - P_{3x}, P_{2z} - P_{3z}$
Γ_4	$S_{1x} - S_{4x}, S_{1z} - S_{4z}, S_{2x} - S_{3x}, S_{2z} - S_{3z}$	$P_{1x} + P_{4x}, P_{1z} + P_{4z}, P_{2x} + P_{3x}, P_{2z} + P_{3z}$

On a obtenu un total de 12 invariants⁵. Les représentations irréductibles Γ_1 et Γ_3 correspondent à des invariants de nature ferromagnétiques et antiferroélectriques et les représentations irréductibles Γ_2 et Γ_4 correspondent à des invariants de nature antiferromagnétiques et ferroélectriques. Remarquons aussi que les représentations irréductibles font intervenir des invariants qui impliquent soit les composantes y soit les composantes x et z . Ce découplage des invariants résulte de la particularisation de l'axe de rotation 2_y (ou de manière équivalente du miroir m_y).

On constate également que chaque invariant implique soit la paire (Mn₁, Mn₄), soit la paire (Mn₂, Mn₃) de manière identique⁶. Dans la suite nous ignorerons, par souci de simplification, la paire (Mn₂, Mn₃)  tant entendu qu'elle se comporte identiquement à la paire (Mn₁, Mn₄). Ainsi, toujours dans un souci de simplification de l'écriture, nous utiliserons les notations suivantes :

$$\begin{aligned}\vec{M} &= \vec{S}_1 + \vec{S}_4 \\ \vec{L} &= \vec{S}_1 - \vec{S}_4 \\ \vec{P} &= \vec{P}_1 + \vec{P}_4 \\ \vec{K} &= \vec{P}_1 - \vec{P}_4\end{aligned}$$

qui permettent de récrire la table des invariants avec une notation simplifiée :

	invariant de \mathcal{S}	invariant de \mathcal{P}
Γ_1	M_y	K_y
Γ_2	L_y	P_y
Γ_3	M_x, M_z	K_x, K_z
Γ_4	L_x, L_z	P_x, P_z

5. Le nombre d'invariant est bien égal à la dimension de l'objet considéré (le vecteur polarisation électrique à 12 composantes ou le vecteur moment magnétique à 12 composantes)

6. Cette séparation n'est pas surprenante, elle résulte du fait que le groupe de symétrie est un groupe centré. Les paires (Mn₁, Mn₄) et (Mn₂, Mn₃) sont reliées par une translation de vecteur $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$

C.3.2 Énergie libre de MnPS₃

En l'absence de champs extérieurs appliqués

Le paramètre d'ordre de la phase ordonnée antiferromagnétique est un invariant d'une représentation irréductible du groupe de symétrie de la phase paramagnétique, le groupe $2/m$. Les mesures de diffraction ont montré, qu'en champ magnétique nul, il s'agit de l'aimantation antiferromagnétique \vec{L} contenue dans le plan $(\vec{a}, \vec{c}) = (\vec{u}_x, \vec{u}_z)$. Cela correspond aux invariants L_x et L_z de la représentation irréductible Γ_4 . Il est alors clair que le développement à la Landau de l'énergie libre doit être de la forme ⁷ :

$$f = f_0 + a_2 (T - T_N) L^2 + a_4 L^4 + \dots + f_{anis} \quad (\text{C.2})$$

où f_0 , a_2 et a_4 sont des constantes positives qui dépendent, à priori, de la pression et la température ⁸. f_{anis} représente l'énergie d'anisotropie ⁹. Elle fixe la direction de l'aimantation antiferromagnétique \vec{L} . Le groupe $2/m$ ne contient qu'un seul axe de rotation, l'axe 2_y selon $\vec{u}_y = \hat{b}$. On peut donc phénoménologiquement développer f_{anis} sous la forme :

$$f_{ani} = D (S_{1y}^2 + S_{4y}^2) + E (S_{1z}^2 - S_{1x}^2 + S_{4z}^2 - S_{4x}^2) + \dots \quad (\text{C.3})$$

Ce développement émerge du calcul en perturbation des effets du couplage spin-orbite sur les états orbitaux des électrons $3d$ du Mn dans un champ électrique cristallin. Les termes non explicités de ce développement sont généralement négligeables, car proportionnels à des puissances supérieures du rapport du couplage spin-orbite sur les énergies des niveaux excités orbitaux. On peut dans notre cas également considérer que la contribution planaire E est faible devant la contribution axiale D (qui est probablement positive dans le cas présent car les moments sont contenus dans le plan (\vec{u}_x, \vec{u}_z)) car aucune symétrie explicite n'est clairement manifeste dans le plan (\vec{u}_x, \vec{u}_z) . En utilisant les variables adaptées \vec{L} et \vec{M} , il vient :

$$f_{anis} = \alpha L_y^2 + \alpha M_y^2 + \dots = -\alpha (L_y^2 + L_z^2) - \alpha (M_y^2 + M_z^2) + \dots \quad \text{avec } \alpha = \frac{D}{2} \quad (\text{C.4})$$

Si $\alpha > 0$ on favorise l'alignement des moments magnétiques dans le plan (\vec{u}_x, \vec{u}_z) , ce qui est le cas expérimentalement. Si $\alpha < 0$ on favorise l'alignement des moments magnétiques dans la direction \vec{u}_y . La constante phénoménologique α peut également dépendre de la température et de la pression.

La valeur \vec{L}_0 du vecteur antiferromagnétique \vec{L} qui minimise l'énergie libre f est la valeur à l'équilibre de \vec{L} :

$$\vec{L}_0 = \begin{cases} \vec{0} & \text{si } T > T_N, \\ \pm \sqrt{\frac{-a_2(T-T_N)}{2a_4}} \vec{u}_{xz} & \text{si } T < T_N, \end{cases}$$

7. La valeur de L qui minimise f est la moyenne thermodynamique de L à l'équilibre. L'énergie libre f va donc être construite de sorte qu'elle conduise à une valeur de L physiquement acceptable :

- D'après l'expérience, cette moyenne doit être non nulle en dessous de T_N et nulle au dessus de T_N (car la transition de l'état paramagnétique vers l'état antiferromagnétique a lieu à T_N). De plus, cette moyenne doit rester de module fini. Pour respecter ces deux conditions toutes les puissances de L ne sont pas autorisées dans le développement de f et le coefficient devant le terme en L^2 doit être proportionnel à $(\frac{T}{T_N} - 1)$.
- On trouve expérimentalement que MnPS₃ présente deux domaines magnétiques à 180° (voir partie C.5.1) dans lesquels tous les spins sont renversés. La minimisation de f doit donc faire apparaître deux solutions opposées de même énergie. f doit donc être pair.

8. Il est d'usage d'appeler terme d'échange la contribution $a_2 (T - T_N) L^2 + a_4 L^4$ de l'énergie libre.

9. Il est d'usage d'appeler relativiste la contribution f_{anis} de l'énergie libre parce qu'elle est en partie attribuable au couplage spin-orbite

en notant $\vec{u}_{xz} = \vec{L}_0/|\vec{L}_0|$ la direction du vecteur antiferromagnétique dans le plan (\vec{u}_x, \vec{u}_z) imposée par f_{anis} . Cette expression permet donc de rendre compte de l'ordre magnétique apparaissant à la température de Néel¹⁰ et de l'existence de domaines à 180°, puisque \vec{L}_0 et $-\vec{L}_0$ minimise l'énergie libre.

En présence de champs extérieurs appliqués

On va appliquer des champs électrique ou/et magnétique extérieurs statiques et uniformes au système. Ces champs modifient l'énergie libre du système en induisant une aimantation et une polarisation uniforme macroscopique. Nous allons supposer que les amplitudes des champs sont suffisamment faibles pour que les symétries du système ne soient pas notablement modifiées¹¹. Il faudra alors simplement ajouter à l'énergie libre la contribution électromagnétique f_{EH} associée aux variables uniformes \vec{M} et \vec{P} et la contribution magnétoélectrique f_{me} couplant les degrés de liberté électriques et magnétiques.

En désignant par χ_e et χ_m les susceptibilités uniformes électrique et magnétique qui ne tiennent pas compte des anisotropies et du couplage magnétoélectriques, nous avons pour le terme purement électromagnétique :

$$f_{EH} = \frac{P^2}{2\chi_e} - \vec{E} \cdot \vec{P} + \frac{M^2}{2\chi_m} - \mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H} \quad (\text{C.5})$$

Le terme en P^2 représente la contribution électrostatique, le terme en M^2 la contribution magnétostatique et les termes en $-\vec{E} \cdot \vec{P}$ et $-\mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H}$ les énergies d'interaction avec les champs extérieurs correspondants. En toute rigueur il faudrait considérer des tenseurs de susceptibilité magnétique et électrique, mais ceci alourdirait inutilement les équations. Il importe néanmoins dans notre cas de tenir compte des susceptibilités anisotropes observées expérimentalement, induites par les effets combinés des anisotropies magnétocristallines et de la configuration colinéaire antiferromagnétique des moments. Nous reviendrons sur ce point par la suite. Ainsi l'énergie libre sera désormais une fonction de l'aimantation uniforme \vec{M} et de la polarisation électrique uniforme \vec{P} .

La contribution magnétoélectrique est obtenue en construisant des invariants à partir des produits des variables électrique et magnétique. Comme l'énergie libre est invariante par l'action du renversement du temps, ces invariants devront contenir un nombre pair de facteurs magnétiques. Ainsi les monômes magnétoélectriques de plus bas degré seront des produits de deux variables magnétiques par une variable électrique. Ils appartiennent donc à un produit tensoriel triple des représentations irréductibles Γ_i du groupe de symétrie $2/m$: $\Gamma_i \otimes \Gamma_j \otimes \Gamma_k$ avec $i, j, k \in \{1, 2, 3, 4\}$. Ce produit est réductible en la somme directe des représentations Γ_l avec $l \in \{1, 2, 3, 4\}$: $\Gamma_i \otimes \Gamma_j \otimes \Gamma_k = \oplus_l n_l \Gamma_l$ où les facteurs de répétition n_l se calculent par application du théorème d'orthogonalité des caractères : $n_l = \frac{1}{n} \sum_{g \in 2/m} \chi_i(g) \chi_j(g) \chi_k(g) \chi_l(g)^*$ avec $n = 4$ le nombre d'éléments du groupe. On ne peut espérer construire un invariant scalaire que si le produit $\Gamma_i \otimes \Gamma_j \otimes \Gamma_k$ contient la représentation triviale Γ_1 . Une inspection de la table de caractère du groupe (table C.4) et de l'équation précédente montre que $n_1 \neq 0$ seulement pour les produits $\Gamma_4 \otimes \Gamma_4 \otimes \Gamma_1, \Gamma_4 \otimes \Gamma_1 \otimes \Gamma_4, \Gamma_2 \otimes \Gamma_2 \otimes \Gamma_1, \Gamma_2 \otimes \Gamma_1 \otimes \Gamma_2, \Gamma_4 \otimes \Gamma_3 \otimes \Gamma_2, \Gamma_2 \otimes \Gamma_4 \otimes \Gamma_3$ et $\Gamma_3 \otimes \Gamma_2 \otimes \Gamma_4$. En fait le calcul montre que toutes ces représentations sont égales à Γ_1 car on a $n_l = \delta_{1l}$. Les

10. On pourrait aussi envisager de rendre compte des variations du thermiques du paramètre d'ordre autour de la température de Néel pour $T < T_N$ en introduisant l'exposant critique β associé au paramètre d'ordre L en changeant $(T - T_N)$ en $(T - T_N)^{2\beta}$.

11. Cette approche peut être discutable puisque les symétries du système sont indubitablement modifiées par l'application de champs électriques et magnétiques. Nous supposons simplement que ces effets sont faibles ce qui reviendra à ce placer dans la limite $\vec{H} \rightarrow \vec{0}$ et $\vec{E} \rightarrow \vec{0}$

invariants de plus bas degré que nous pouvons construire sont donc :

$$\begin{aligned}
 \Gamma_4 \otimes \Gamma_4 \otimes \Gamma_1 &: L_\mu L_\nu K_y \\
 \Gamma_4 \otimes \Gamma_1 \otimes \Gamma_4 &: L_\mu M_y P_\nu \\
 \Gamma_2 \otimes \Gamma_2 \otimes \Gamma_1 &: L_y L_y K_y \\
 \Gamma_2 \otimes \Gamma_1 \otimes \Gamma_2 &: L_y M_y P_y \\
 \Gamma_4 \otimes \Gamma_3 \otimes \Gamma_2 &: L_\mu M_\nu P_y \\
 \Gamma_2 \otimes \Gamma_4 \otimes \Gamma_3 &: L_y L_\mu K_\nu \\
 \Gamma_3 \otimes \Gamma_2 \otimes \Gamma_4 &: M_\mu L_y P_\nu
 \end{aligned}$$

avec $\mu, \nu \in \{x, z\}$.

Comme nous ne sommes intéressés que par les réponses uniformes en polarisation et en aimantation, on ne retiendra que les termes $L_\mu M_y P_\nu$, $L_y M_y P_y$, $L_\mu M_\nu P_y$ et $M_\mu L_y P_\nu$. En supposant que le couplage magnétoélectrique est le même dans les directions x et z , nous obtenons alors :

$$f_{me} = \lambda_1 \sum_{\mu, \nu \in \{x, z\}} L_\mu (M_y P_\nu + M_\nu P_y) + \lambda_2 L_y M_y P_y + \lambda_3 \sum_{\mu, \nu \in \{x, z\}} L_y M_\mu P_\nu \quad (C.6)$$

Il s'agit maintenant de minimiser l'énergie libre :

$$f = f_0 + a_2 (T - T_N) L^2 + a_4 L^4 + \dots + f_{anis} + f_{EH} + f_{me} \quad (C.7)$$

par rapport à M_x, M_y, M_z et P_x, P_y, P_z ce qui conduit à résoudre le système de 6 équations $\frac{\partial f}{\partial M_x} = 0$, $\frac{\partial f}{\partial M_y} = 0$, \dots , $\frac{\partial f}{\partial P_z} = 0$ dont les inconnues sont $M_x, M_y, M_z, P_x, P_y, P_z$.

Nous allons en premier lieu résoudre ce système d'équation pour $L_y = 0$, ce qui correspond à la structure magnétique stabilisée en champ magnétique appliqué nul. Nous obtenons par exemple pour M_x :

$$\begin{aligned}
 M_x = & \left(\frac{\chi_m}{1 - \alpha \chi_m} + \frac{[\lambda_1 (L_x + L_z)]^2 \chi_e \left(\frac{\chi_m}{1 - \alpha \chi_m} \right)^2}{1 - 2 [\lambda_1 (L_x + L_z)]^2 \chi_e \frac{\chi_m}{1 - \alpha \chi_m}} \right) H_x + \frac{[\lambda_1 (L_x + L_z)]^2 \chi_e \left(\frac{\chi_m}{1 - \alpha \chi_m} \right)^2}{1 - 2 [\lambda_1 (L_x + L_z)]^2 \chi_e \frac{\chi_m}{1 - \alpha \chi_m}} H_z \\
 & - \frac{\lambda_1 (L_x + L_z) \chi_e \frac{\chi_m}{1 - \alpha \chi_m}}{1 - 2 [\lambda_1 (L_x + L_z)]^2 \chi_e \frac{\chi_m}{1 - \alpha \chi_m}} E_y
 \end{aligned}$$

On déduit de façon similaire les autres composantes. Nous allons écrire les résultats sous forme tensorielle pour améliorer la clarté des expressions :

$$\mu_0 \vec{M} = \mu_0 \chi^{HH} \vec{H} + \chi^{EH} \vec{E} \quad (C.8)$$

$$\vec{P} = \chi^{HE} \vec{H} + \epsilon_0 \chi^{EE} \vec{E} \quad (C.9)$$

avec pour la susceptibilité magnétique χ^{HH} :

$$\chi^{HH} = \begin{pmatrix} \chi_{11}^{HH} & 0 & \chi_{13}^{HH} \\ 0 & \chi_{22}^{HH} & 0 \\ \chi_{31}^{HH} & 0 & \chi_{33}^{HH} \end{pmatrix} = \chi_m \begin{pmatrix} 1 + \xi_1 & 0 & \xi_1 \\ 0 & 1 + 2\xi_1 & 0 \\ \xi_1 & 0 & 1 + \xi_1 \end{pmatrix} \quad (C.10)$$

pour la susceptibilité électrique χ^{EE} :

$$\chi^{EE} = \begin{pmatrix} \chi_{11}^{EE} & 0 & \chi_{13}^{EE} \\ 0 & \chi_{22}^{EE} & 0 \\ \chi_{31}^{EE} & 0 & \chi_{33}^{EE} \end{pmatrix} = \chi_e \begin{pmatrix} 1 + \xi_1 & 0 & \xi_1 \\ 0 & 1 + 2\xi_1 & 0 \\ \xi_1 & 0 & 1 + \xi_1 \end{pmatrix} \quad (C.11)$$

et pour les susceptibilités magnétoélectriques χ^{EH} et χ^{HE} , transposées l'une de l'autre ¹² :

$$\chi^{EH} = \begin{pmatrix} 0 & \chi_{12}^{EH} & 0 \\ \chi_{21}^{EH} & 0 & \chi_{23}^{EH} \\ 0 & \chi_{32}^{EH} & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \zeta_1 & 0 \\ \zeta_1 & 0 & \zeta_1 \\ 0 & \zeta_1 & 0 \end{pmatrix} = \chi^{HE} \quad (C.12)$$

$$\text{en posant } \xi_1 = \frac{[\lambda_1(L_x + L_z)]^2 \chi_e \chi_m}{1 - 2[\lambda_1(L_x + L_z)]^2 \chi_e \chi_m} \quad \text{et} \quad \zeta_1 = -\frac{\lambda_1(L_x + L_z) \chi_e \chi_m}{1 - 2[\lambda_1(L_x + L_z)]^2 \chi_e \chi_m} \quad (C.13)$$

Considérons maintenant le cas où l'aimantation antiferromagnétique \vec{L} se trouve dans un plan perpendiculaire au plan (\vec{a}, \vec{c}^*) . On a dans ce cas $B = \lambda_1(L_x + L_z) = 0$. Il s'agit de l'ordre magnétique proche de l'ordre magnétique existant pour un champ magnétique supérieur au champ magnétique de la transition spin-flop observée dans ce composé. On obtient alors

pour la susceptibilité magnétique χ^{HH} :

$$\chi^{HH} = \begin{pmatrix} \chi_{11}^{HH} & 0 & \chi_{13}^{HH} \\ 0 & \chi_{22}^{HH} & 0 \\ \chi_{31}^{HH} & 0 & \chi_{33}^{HH} \end{pmatrix} = \chi_m \begin{pmatrix} 1 + \xi_3 & 0 & \xi_3 \\ 0 & 1 + \xi_2 & 0 \\ \xi_3 & 0 & 1 + \xi_3 \end{pmatrix} \quad (C.14)$$

pour la susceptibilité électrique χ^{EE} :

$$\chi^{EE} = \begin{pmatrix} \chi_{11}^{EE} & 0 & \chi_{13}^{EE} \\ 0 & \chi_{22}^{EE} & 0 \\ \chi_{31}^{EE} & 0 & \chi_{33}^{EE} \end{pmatrix} = \chi_e \begin{pmatrix} 1 + \xi_3 & 0 & \xi_3 \\ 0 & 1 + \xi_2 & 0 \\ \xi_3 & 0 & 1 + \xi_3 \end{pmatrix} \quad (C.15)$$

et pour les susceptibilités magnétoélectriques χ^{EH} et χ^{HE} :

$$\chi^{EH} = \begin{pmatrix} \chi_{11}^{EH} & 0 & \chi_{13}^{EH} \\ 0 & \chi_{22}^{EH} & 0 \\ \chi_{31}^{EH} & 0 & \chi_{33}^{EH} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \zeta_3 & 0 & \zeta_3 \\ 0 & \zeta_2 & 0 \\ \zeta_3 & 0 & \zeta_3 \end{pmatrix} = \chi^{HE} \quad (C.16)$$

$$\text{en posant } \xi_2 = \frac{[\lambda_2 L_y]^2 \chi_e \chi_m}{1 - [\lambda_2 L_y]^2 \chi_e \chi_m}, \quad \xi_3 = \frac{2[\lambda_3 L_y]^2 \chi_e \chi_m}{1 - 4[\lambda_3 L_y]^2 \chi_e \chi_m}, \quad (C.17)$$

$$\zeta_2 = -\frac{\lambda_2 L_y \chi_e \chi_m}{1 - [\lambda_2 L_y]^2 \chi_e \chi_m} \quad \text{et} \quad \zeta_3 = -\frac{\lambda_3 L_y \chi_e \chi_m}{1 - 4[\lambda_3 L_y]^2 \chi_e \chi_m} \quad (C.18)$$

Nous constatons que les composantes des tenseurs de susceptibilités magnétoélectriques qui sont nuls dans la phase de symétrie magnétique en champ magnétique nul (représentation irréductible Γ_4 associée au paramètre d'ordre antiferromagnétique $L_x + L_z$) « s'allument » dans la phase de symétrie magnétique au dessus du champ magnétique de la transition spin-flop (représentation irréductible Γ_2 associée au paramètre d'ordre antiferromagnétique L_y), tandis que les composantes qui étaient non nulles « s'éteignent ». On s'attend donc, dans une mesure du tenseur magnétoélectrique linéaire en fonction du champ magnétique à voir apparaître entre autres des composantes diagonales et disparaître des composantes hors diagonales à haut champ.

Si on prend en compte la contribution de l'énergie d'anisotropie f_{anis} et des anisotropies de susceptibilités électrique χ_e et magnétique χ_m dans la contribution électromagnétique f_{EH} à l'énergie libre alors les expressions

12. Ceci est simplement une expression directe du théorème de Schwarz sur les dérivées partielles.

des susceptibilités sont plus complexes mais les composantes des tenseurs calculées nulles en ignorant ces contributions restent nulles. Nous avons plus explicitement :

Dans la phase de symétrie Γ_4

$$\chi^{HH} = \begin{pmatrix} (1 + \eta_1 \psi_m^{xx}) \psi_m^{xx} & 0 & \eta_1 \psi_m^{xx} \psi_m^{zz} \\ 0 & (1 + \mu_1 (\chi_e^{xx} + \chi_e^{zz})) \chi_m^{yy} & 0 \\ \eta_1 \psi_m^{zz} \psi_m^{xx} & 0 & (1 + \eta_1 \psi_m^{zz}) \psi_m^{zz} \end{pmatrix} \quad (C.19)$$

$$\chi^{EE} = \begin{pmatrix} (1 + \mu_1 \chi_e^{xx}) \chi_e^{xx} & 0 & \mu_1 \chi_e^{xx} \chi_e^{zz} \\ 0 & (1 + \eta_1 (\psi_m^{xx} + \psi_m^{zz})) \chi_e^{yy} & 0 \\ \mu_1 \chi_e^{zz} \chi_e^{xx} & 0 & (1 + \mu_1 \chi_e^{zz}) \chi_e^{zz} \end{pmatrix} \quad (C.20)$$

$$\chi^{EH} = \begin{pmatrix} 0 & \kappa_1 \psi_m^{xx} & 0 \\ \nu_1 \chi_e^{xx} & 0 & \nu_1 \chi_e^{zz} \\ 0 & \kappa_1 \psi_m^{zz} & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \chi^{HE} = \begin{pmatrix} 0 & \nu_1 \chi_e^{xx} & 0 \\ \kappa_1 \psi_m^{xx} & 0 & \kappa_1 \psi_m^{zz} \\ 0 & \nu_1 \chi_e^{zz} & 0 \end{pmatrix} \quad (C.21)$$

$$\text{en posant } \psi_m^{xx} = \frac{\chi_m^{xx}}{1 - \alpha \chi_m^{xx}}, \quad \psi_m^{zz} = \frac{\chi_m^{zz}}{1 - \alpha \chi_m^{zz}} \quad (C.22)$$

$$\eta_1 = \frac{[\lambda_1 (L_x + L_z)]^2 \chi_e^{yy}}{1 - [\lambda_1 (L_x + L_z)]^2 \chi_e^{yy} (\psi_m^{xx} + \psi_m^{zz})}, \quad \mu_1 = \frac{[\lambda_1 (L_x + L_z)]^2 \chi_m^{yy}}{1 - [\lambda_1 (L_x + L_z)]^2 (\chi_e^{xx} + \chi_e^{zz}) \chi_m^{yy}} \quad (C.23)$$

$$\kappa_1 = -\frac{\lambda_1 (L_x + L_z) \chi_e^{yy}}{1 - [\lambda_1 (L_x + L_z)]^2 \chi_e^{yy} (\psi_m^{xx} + \psi_m^{zz})} \quad \text{et} \quad \nu_1 = -\frac{\lambda_1 (L_x + L_z) \chi_m^{yy}}{1 - [\lambda_1 (L_x + L_z)]^2 (\chi_e^{xx} + \chi_e^{zz}) \chi_m^{yy}} \quad (C.24)$$

et dans la phase de symétrie Γ_2

$$\chi^{HH} = \begin{pmatrix} (1 + 2\eta_3 \psi_m^{xx}) \psi_m^{xx} & 0 & \eta_3 \psi_m^{xx} \psi_m^{zz} \\ 0 & (1 + \eta_2 \chi_e^{yy}) \chi_m^{yy} & 0 \\ \eta_3 \psi_m^{zz} \psi_m^{xx} & 0 & (1 + 2\eta_3 \psi_m^{zz}) \psi_m^{zz} \end{pmatrix} \quad (C.25)$$

$$\chi^{EE} = \begin{pmatrix} (1 + \eta_3 (\psi_m^{xx} + \psi_m^{zz})) \chi_e^{xx} & 0 & \eta_3 (\psi_m^{xx} + \psi_m^{zz}) \chi_e^{zz} \\ 0 & (1 + \eta_2 \chi_e^{yy}) \chi_e^{yy} & 0 \\ \eta_3 (\psi_m^{xx} + \psi_m^{zz}) \chi_e^{xx} & 0 & (1 + \eta_3 (\psi_m^{xx} + \psi_m^{zz})) \chi_e^{zz} \end{pmatrix} \quad (C.26)$$

$$\chi^{EH} = \begin{pmatrix} \sigma_3 \psi_m^{xx} \chi_e^{xx} & 0 & \sigma_3 \psi_m^{xx} \chi_e^{zz} \\ 0 & \sigma_2 \chi_m^{yy} \chi_e^{yy} & 0 \\ \sigma_3 \psi_m^{zz} \chi_e^{xx} & 0 & \sigma_3 \psi_m^{zz} \chi_e^{zz} \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad (C.27)$$

$$\chi^{HE} = \begin{pmatrix} \sigma_3 \psi_m^{xx} \chi_e^{xx} & 0 & \sigma_3 \psi_m^{zz} \chi_e^{xx} \\ 0 & \sigma_2 \chi_m^{yy} \chi_e^{yy} & 0 \\ \sigma_3 \psi_m^{xx} \chi_e^{zz} & 0 & \sigma_3 \psi_m^{zz} \chi_e^{zz} \end{pmatrix} \quad (C.28)$$

$$\text{en posant } \psi_m^{xx} = \frac{\chi_m^{xx}}{1 - \alpha \chi_m^{xx}}, \quad \psi_m^{zz} = \frac{\chi_m^{zz}}{1 - \alpha \chi_m^{zz}} \quad (C.29)$$

$$\eta_2 = \frac{[\lambda_2 L_y]^2 \chi_m^{yy}}{1 - [\lambda_2 L_y]^2 \chi_e^{yy} \chi_m^{yy}}, \quad \eta_3 = \frac{[\lambda_3 (L_y)]^2 \chi_e^{yy}}{1 - [\lambda_3 L_y]^2 (\chi_e^{xx} + \chi_e^{zz}) (\psi_m^{xx} + \psi_m^{zz})}, \quad (C.30)$$

$$\sigma_2 = -\frac{\lambda_2 L_y}{1 - [\lambda_2 L_y]^2 (\chi_e^{xx} + \chi_e^{zz}) \chi_m^{yy}} \quad \text{et} \quad \sigma_3 = -\frac{\lambda_3 L_y}{1 - [\lambda_3 L_y]^2 (\chi_e^{xx} + \chi_e^{zz}) (\psi_m^{xx} + \psi_m^{zz})} \quad (\text{C.31})$$

Il n'est finalement pas inutile de rappeler que si $N \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_4$ désigne l'énergie, le couplage entre les moments magnétiques \vec{S}_1 et \vec{S}_4 alors la transition spin-flop est attendue pour un champ magnétique appliqué seuil calculé à ¹³ $H_s = 2NS\sqrt{k(1-k)}$, avec S le module des moments magnétiques à la température considérée et $k = \frac{D}{2NS^2}$ le rapport de l'énergie d'anisotropie à l'énergie de couplage. Le saut d'aimantation au champ seuil est donné par $\Delta M = 2S\sqrt{k/(1-k)}$.

Il est intéressant de noter que les composantes qui étaient exactement nulles pour les symétries de la structure magnétique bas champ (représentation irréductible Γ_4 associée au paramètre d'ordre antiferromagnétique) sont à priori non nulles dans le tenseur magnétoélectrique de la structure à haut champ (représentation irréductible Γ_2) et vice-versa. On s'attend donc, à cause de cette complémentarité des tenseurs magnétoélectriques, à voir apparaître lors des mesures de polarisation électrique sous champ magnétique, entre autres, des composantes diagonales et disparaître des composantes non diagonales lors de la transition spin-flop.

C.3.3 Approche à partir de l'enthalpie libre : tenseurs d'ordre supérieurs.

Nous avons vu dans l'introduction (partie 2.3 page 17) que si nous avons le droit de développer l'enthalpie libre du système $g(T, \sigma_{ij}, \vec{E}, \vec{H})$ en puissance de \vec{E} et \vec{H} , l'expression ainsi formée devait, en vertu du principe de Curie et de Neumann, être invariante par toutes les opérations de symétries du système. Comme g forme un polynôme en \vec{E} et \vec{H} , nous exigerons l'invariance de chaque terme du développement de l'enthalpie libre.

Application au composé MnPS₃

Dans le cas de MnPS₃, il faut considérer les éléments de symétrie du groupe de Shubnikov associé à la représentation Γ_4 obtenue par le théorème de Niggli Indenbom. Ce groupe est généré par les opérateurs : 1, $-1'$, $2'_y$, m_y .

13. Il suffit pour obtenir ce champ de minimiser la somme des énergies de couplage, des anisotropies et des moments dans le champ appliqué selon la direction de facile aimantation. Si θ_1 et θ_4 sont les écarts en angle des moments \vec{S}_1 et \vec{S}_4 par rapport à cet axe alors l'énergie de couplage s'écrit $f_{ex} = NS^2 \cos(\theta_1 - \theta_4)$, l'énergie d'anisotropie, $\frac{D}{2} [\sin^2(\theta_1) + \sin^2(\theta_4)]$ et l'énergie de moments dans le champ $-SH [\cos(\theta_1) + \cos(\theta_4)]$. La somme de ces énergies normalisées par rapport à l'énergie de couplage s'écrit en définitive

$$\frac{f}{NS^2} = \cos(\theta_1 - \theta_4) + k [\sin^2(\theta_1) + \sin^2(\theta_4)] - h [\cos(\theta_1) + \cos(\theta_4)] \quad \text{avec} \quad k = \frac{D}{2NS^2} \quad \text{et} \quad h = \frac{H}{NS} \quad (\text{C.32})$$

Sa minimisation conduit à trois solutions possibles :

1. Antiferromagnétique ($\theta_1 = \theta_4 = 0$, $f = -1$)
2. Oblique ($\theta_1 = \theta_0 = -\theta_4$, $\cos(\theta_0) = \frac{h}{2(1-k)}$, $f = -1 + 2k - \frac{h^2}{2(1-k)}$). Cette solution n'existe que si $h < 2(1-k)$, c'est-à-dire si l'anisotropie magnétocristalline est suffisamment faible. Le passage de la solution antiferromagnétique à oblique définit la transition spin-flop. Le champ seuil h_s est obtenu en égalant les énergies des deux phases : $-1 = -1 + 2k - \frac{h^2}{2(1-k)}$, soit : $h_s = 2\sqrt{\frac{k}{1-k}}$.
3. Ferromagnétique ($\theta_1 = 0, \theta_4 = \pi$, $f = 1 - 2h$). Si l'anisotropie magnétocristalline est forte, plus explicitement si $k > \frac{1}{2}$, alors le système bascule directement de la solution antiferromagnétique à la solution ferromagnétique au champ seuil $h_s = 1$, sans passer par la solution oblique. On a alors une transition spin-flip.

Les tenseurs non nuls de plus bas ordre sont ¹⁴ :

$$-g(\vec{E}, \vec{H}) = g_0 + H_i + \epsilon_0 \chi_{ij}^{EE} E_i E_j + \mu_0 \chi_{ij}^{HH} H_i H_j - \chi_{ij}^{EH} E_i H_j + \chi_{ijkl}^{EEHH} E_i E_j H_k H_l + \chi_{ijkl}^{EEEE} E_i E_j E_k H_l + \chi_{ijkl}^{EHHH} E_i H_j H_k H_l + \dots \quad (C.34)$$

Cas des domaines à 180 

Nous avons vu dans la partie C.2.2 page 84 que la structure antiferromagnétique de l'état fondamental du composé MnPS₃ présentait des domaines magnétiques à 180  image l'un de l'autre par la symétrie de renversement du temps.

Si on suppose que l'enthalpie libre du premier domaine est décrite par l'équation (C.34), dans ce cas l'enthalpie libre de l'autre domaine est égale à l'énergie du même système auquel on a appliqué le renversement du temps à chaque terme. On a donc pour les domaines 1 et 2 :

$$-g_1(\vec{E}, \vec{H}) = g_0 + H_i + \epsilon_0 \chi_{ij}^{EE} E_i E_j + \mu_0 \chi_{ij}^{HH} H_i H_j + \chi_{ij}^{EH} E_i H_j + \chi_{ijkl}^{EEHH} E_i E_j H_k H_l + \chi_{ijkl}^{EEEE} E_i E_j E_k H_l + \chi_{ijkl}^{EHHH} E_i H_j H_k H_l + \dots \quad (C.35)$$

$$-g_2(\vec{E}, \vec{H}) = g_0 + H_i + \epsilon_0 \chi_{ij}^{EE} E_i E_j + \mu_0 \chi_{ij}^{HH} H_i H_j - \chi_{ij}^{EH} E_i H_j + \chi_{ijkl}^{EEHH} E_i E_j H_k H_l - \chi_{ijkl}^{EEEE} E_i E_j E_k H_l - \chi_{ijkl}^{EHHH} E_i H_j H_k H_l + \dots \quad (C.36)$$

Ainsi la différence d'énergie entre les deux domaines est donc :

$$\Delta g = g_1 - g_2 = 2 \chi_{ij}^{EH} E_i H_j + 2 \chi_{ijkl}^{EEEE} E_i E_j E_k H_l + 2 \chi_{ijkl}^{EHHH} E_i H_j H_k H_l \quad (C.37)$$

Le couplage magnétoélectrique linéaire du composé MnPS₃ va donc permettre d'induire une différence d'énergie entre deux domaines à 180  en appliquant simultanément un champ électrique et magnétique dans une direction pour laquelle la composante du couplage magnétoélectrique linéaire est non nul, comme cela a été observé pour Cr₂O₃ [BFT97] ¹⁵. Cette différence d'énergie sera pertinente notamment pendant un refroidissement de la phase paramagnétique à la phase ordonnée lors de la formation des domaines. Par exemple, dans le cas de MnPS₃ un champ électrique suivant la direction \vec{c}^* et un champ magnétique suivant la direction \vec{b} conviendrait à priori,

14. Considérons une opération de symétrie du système représentée par un tenseur de rang 2 : R_{ij} . Considérons aussi un tenseur $T_{p_1, p_2, \dots, a_1, a_2, \dots}$ où les indices p_i font références aux composantes x, y, z de chaque vecteur polaire i sur lequel ce tenseur s'applique et les indices a_i aux composantes des vecteurs axiaux. Le nombre d'indices est égal au rang du tenseur qui correspond au nombre de vecteurs auxquels s'applique ce tenseur. Nous noterons n_a le nombre de vecteur axiaux.

L'image $T'_{p_1, p_2, \dots, a_1, a_2, \dots}$ du tenseur $T_{p_1, p_2, \dots, a_1, a_2, \dots}$ par l'opération de symétrie R_{ij} s'écrit [JLC95, Bha66] :

$$T'_{p_1, p_2, \dots, a_1, a_2, \dots} = (\det R)^{n_a} \sum_{\substack{q_1, q_2, \dots \in \{x, y, z\} \\ b_1, b_2, \dots \in \{x, y, z\}}} R_{p_1, q_1} R_{p_2, q_2} \dots R_{a_1, b_1} R_{a_2, b_2} \dots T_{p_1, p_2, \dots, a_1, a_2, \dots} \quad (C.33)$$

Le tenseur $T_{p_1, p_2, \dots, a_1, a_2, \dots}$ doit être invariant par l'action de chaque opération de symétrie R_{ij} donc nous devons résoudre l'équation $T'_{p_1, p_2, \dots, a_1, a_2, \dots} = T_{p_1, p_2, \dots, a_1, a_2, \dots}$.

15. Un moyen de comprendre « avec les mains » l'effet du couplage magnétoélectrique linéaire sur la population de domaine est la suivante. Un champ magnétique seul n'a aucune raison de modifier la population de domaine pour deux raisons : chaque domaine ne présente pas d'aimantation macroscopique (qui créeraient une différence d'énergie $W = -\mu_0 \vec{m} \cdot \vec{H}$) et le champ magnétique n'a aucune raison de provoquer un déplacement des parois de domaine dans une direction plutôt qu'une autre.

Si le composé présente un couplage magnétoélectrique linéaire, et en présence d'un champ électrique, une aimantation macroscopique opposée va apparaître dans chaque domaine. En effet les composantes de chaque tenseur sont opposées pour les deux domaines à 180 . Ainsi l'application d'un champ magnétique H_j va pouvoir interagir avec l'aimantation induite $\chi_{ij}^{EH} E_i$ et donc sélectionner un domaine par rapport à un autre. Enfin notons que ce mécanisme résulte d'un effet de volume et non pas d'une interaction des champs avec les parois de domaine.

sous réserve que le couplage soit suffisamment important ¹⁶. Les couplages d'ordres supérieurs χ_{ijkl}^{EEEE} et χ_{ijkl}^{EHHH} pourront aussi permettre de modifier la population de domaine mais les composantes de ces tenseurs sont *à priori* beaucoup plus petites car il s'agit de couplages d'ordre supérieur.

C.3.4 Conclusion

Le but de ces calculs basés sur des considérations de symétrie était multiple. Il s'agissait d'une part de prévoir la forme des tenseurs électrique magnétique et magnétoélectrique : nous avons mis en évidence qu'un couplage magnétoélectrique linéaire non diagonal est autorisé dans le composé MnPS₃ en champ nul. Mais nous avons également lié les composantes de ces différents tenseurs entre elles. Les différentes relations établies devraient nous permettre de tester et peut être de mieux comprendre les variations avec la température des différentes composantes du tenseur magnétoélectrique du composé MnPS₃. Il faut pour cela comparer ces modèles aux données expérimentales.

Nous aurions aimé calculer aussi les expressions des quatre tenseurs de susceptibilité magnétique, électrique et magnétoélectrique dans le cas d'un paramètre d'ordre toroïdal ce qui aurait permis, notamment, de faire ressortir une composante antisymétrique dans ce tenseur proportionnelle au moment toroïdal mais nous n'avons pas encore eu le temps de faire les calculs.

Enfin, nous avons montré que certains tenseurs d'ordres supérieurs étaient exactement nuls : les tenseurs χ_{ijk}^{EHH} et χ_{ijk}^{EEH} à cause de l'élément de symétrie $-1'$ et que le tenseur suivant non nul était le tenseur χ_{ijkl}^{EHHH} .

C.4 Ferrotorroidicité dans le composé MnPS₃

La notion de ferrotorroidicité a été discutée dans l'introduction de cette thèse dans le chapitre 2.2. Un composé ferrotorroidique est un composé qui présente une toroïdisation macroscopique non nulle et ce quelque soit l'origine considérée pour calculer la toroïdisation. Je rappelle que la toroïdisation est définie par $\vec{T} = \frac{1}{2V} \sum_{\vec{r}} \vec{r} \times \vec{m}(\vec{r})$ où V est le volume sur lequel s'effectue la somme. Comme MnPS₃ présente un ordre magnétique commensurable nous calculerons cette somme pour une maille magnétique. Une toroïdisation non nulle est toujours associée à un ordre magnétique antiferromagnétique ou ferrimagnétique ¹⁷. La question qui porte sur la possibilité que la toroïdisation constitue le paramètre d'ordre primaire associé à la transition magnétique reste ouverte dans la littérature associée.

L'analyse de symétrie réalisée dans la partie précédente a montré que, dans la phase ordonnée en l'absence de champ magnétique, les symétries autorisent une toroïdisation non nulle. Nous avons donc calculé, à partir des données affinées de la structure magnétique, la toroïdisation associée à MnPS₃.

16. Le terme important va faire référence aux différentes énergies entrant en jeu dans le processus de modification de la population des domaines :

- L'énergie de déplacement des parois magnétique. Cette énergie de déplacement va résulter uniquement des défauts et impuretés sur lesquelles les parois de domaines pourraient s'accrocher.
- L'énergie magnétoélectrique apportée par les champs extérieurs appliqués : $\Delta g = 2 \chi_{ij}^{EH} E_i H_j$

Ainsi les énergies mises en jeu seront beaucoup plus faibles que par exemple dans le cas d'un composé ferromagnétique.

17. Démo :

Un composé ordonné magnétiquement est soit ferromagnétique soit antiferromagnétique/ferrimagnétique. Supposons qu'un composé soit ferromagnétique, ainsi tous les moments magnétiques du système sont parallèles et il existe une origine de l'espace pour laquelle $\vec{T} = \vec{0}$: le composé n'est pas ferrotorroidique. On peut donc affirmer qu'un composé ferrotorroidique n'est pas ferromagnétique. cqfd

C.4.1 Moment toroïdal en champ nul.

La toroïdisation en l'absence de champ magnétique a été calculée à partir des données de la table C.2 et en considérant un moment magnétique $m = 4.43 \mu_B$. Exprimé dans la base $(\hat{a}, \hat{b}, \hat{c})$, on obtient [RLS⁺10] :

$$\vec{T} = (-0.0176, 0, 0.00280) \mu_B \cdot \text{Å}^{-2} \quad (\text{C.38})$$

Et dans la base $(\hat{a}, \hat{b}, \hat{c}^*)$, on obtient :

$$\vec{T} = (-0.0184, 0, 0.00267) \mu_B \cdot \text{Å}^{-2} \quad (\text{C.39})$$

Ce qui correspond à un module :

$$|\vec{T}| = 19.6 \cdot 10^{-3} \mu_B \cdot \text{Å}^{-2} \quad (\text{C.40})$$

Comparons cette valeur à celle de composés ferrotoroïdiques étudiés tels que les composés ferrotoroïdiques LiCoPO₄ et GaFeO₃. Il a été déduit de l'ordre magnétique respectivement [ES07] $|\vec{T}| = 7.5 \cdot 10^{-3} \mu_B \cdot \text{Å}^{-2}$ pour LiCoPO₄ et $|\vec{T}| = 6.17 \cdot 10^{-3} \mu_B \cdot \text{Å}^{-2}$ pour GaFeO₃. Le moment toroïdal par unité de volume de MnPS₃ est donc relativement plus important.

C.4.2 Domaines magnétiques.

Nous avons vu que le composé MnPS₃ présente des domaines antiferromagnétiques à 180°. Ces domaines sont images l'un de l'autre par l'application de la symétrie de renversement du temps qui renverse tous les moments magnétiques du système. Il est évident que la toroïdisation va elle aussi être renversée entre les deux domaines. **Les domaines antiferromagnétiques du composé MnPS₃ coïncident donc exactement avec les domaines ferrotoroïdiques.** Ce résultat est tout à fait général pour les composés antiferromagnétiques colinéaires dont les domaines sont des domaines à 180°.

C.4.3 Évolution du moment toroïdal en fonction du champ magnétique appliqué.

Nous aurions aimé calculer le moment toroïdal associé à la structure magnétique pour différents champs magnétiques, mais comme nous n'avons pas fini d'affiner les données mesurées nous allons seulement calculer le moment toroïdal associé à la structure magnétique proposée par Goossens et ses collaborateurs [GWRH00]. Ils ont interprété leurs résultats expérimentaux en considérant que pour un champ supérieur au champ spin-flop les moments présentent une modulation antiferromagnétique dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) et une composante ferromagnétique identique pour tous les moments magnétiques en dehors du plan (dans la direction \vec{c}^*). Le calcul du moment toroïdal associé est fait à partir de la contribution antiferromagnétique des moments magnétiques donc de la composante dans le plan. Ainsi, en notant $\vec{m}_1 = (m_{1a}, m_{1b}, m_{1c^*})$ le moment magnétique porté par l'atome de manganèse 1 de la figure C.11, on obtient :

$$\vec{T} = \frac{1}{2V} (4y - 1) b m_{1a} \hat{c}^* \text{ avec } y = 0.3327 \quad (\text{C.41})$$

On peut ainsi faire différentes remarques concernant ce résultat :

- Le moment toroïdal subirait une rotation, au cours de la transition spin-flop, du plan (\vec{a}, \vec{c}^*) (la plus grande composante de \vec{T} est suivant la direction \vec{a}) vers la direction \vec{c}^* .
- Nous savons que le champ magnétique appliqué va également induire une composante ferromagnétique à l'arrangement antiferromagnétique des moments magnétiques. Comme celle-ci ne contribue pas au moment toroïdal, il est évident que l'augmentation du champ magnétique va induire une diminution du moment toroïdal. Notons que dans le cas de MnPS₃, comme la transition spin-flop induirait une rotation des moments magnétiques dans une direction proche de \vec{b} , et donc une diminution de m_{1a} , la diminution du module du moment toroïdal serait donc aussi due à la transition spin-flop.

C.4.4 Conclusion

Nous avons mis en évidence un moment toroïdal non nul au sein du composé MnPS₃. Par contre nous n'avons pas prouvé que le paramètre d'ordre associé à la transition magnétique qui a eu lieu à T_N est bien le moment toroïdal et non pas l'aimantation antiferromagnétique. Cette problématique est général à tous les composés potentiellement ferrotorroidiques. Il faudrait pour cela étudier les exposants critiques du système et les comparer avec des calculs d'exposants critiques (à réaliser).

Enfin, nous avons vu dans l'introduction de cette thèse 2.4 qu'un moment toroïdal non nul avait pour conséquence d'induire une composante antisymétrique dans le tenseur magnétoélectrique linéaire vérifiant la relation :

$$\frac{\chi_{ij}^{EH} - \chi_{ji}^{EH}}{2} = \lambda'_k T_k \quad \text{avec } \vec{u}_k = \vec{u}_i \times \vec{u}_j$$

Comme le moment toroïdal est relativement important, nous pouvions espérer observer au moins une composante importante du tenseur magnétoélectrique (cf partie C.5).

C.5 Couplage magnétoélectrique linéaire et ferrotorroidicité

Nous avons montré qu'un couplage magnétoélectrique linéaire non diagonal était autorisé par symétrie dans MnPS₃, les composantes χ_{xy}^{EH} , χ_{yx}^{EH} , χ_{yz}^{EH} , χ_{zy}^{EH} sont à priori non nulles dans la phase ordonnée en champ nul. Les composantes (x, y, z) font référence à la base $\hat{a}, \hat{b}, \hat{c}^*$. Il n'existe que peu de techniques expérimentales qui permettent d'étudier le couplage magnétoélectrique linéaire :

- Les méthodes directes. Il s'agit de mesurer l'aimantation induite par un champ électrique ou inversement la polarisation électrique induite par un champ magnétique. C'est ce que nous avons essayé de faire avec les deux dispositifs de caractérisation développés à l'institut Néel. Ces mesures seront détaillées dans la partie C.5.2.
- Les méthodes indirectes. Nous avons montré dans la partie C.3.3 page 96 qu'un couplage magnétoélectrique linéaire est un « outil » permettant de modifier la population des domaines antiferromagnétiques et donc indirectement de sonder quelles sont les composantes du tenseur magnétoélectrique linéaire qui sont nulles ou pas.

La plupart des physiciens travaillant dans le domaine des composés magnétoélectriques expriment les composantes du tenseur magnétoélectrique dans la base de la maille cristallographique $\hat{a}, \hat{b}, \hat{c}$. J'ai choisi dans la suite d'utiliser plutôt la base orthonormée directe $\hat{a}, \hat{b}, \hat{c}^*$ car cette base correspond aux composantes réellement mesurées expérimentalement (avec les champs appliqués dans la direction \hat{c}^* et non pas \hat{c}). Cela permet de plus de travailler dans une base orthonormée directe. Naturellement le passage vers la base $\hat{a}, \hat{b}, \hat{c}$ se fera simplement à partir des matrices de passage.

C.5.1 Mise en évidence : effet sur la population de domaine antiferromagnétique

L'étude des domaines antiferromagnétiques nécessite un outil sensible à ceux-ci. Une première possibilité est d'utiliser la génération de seconde harmonique en spectroscopie non-linéaire (ce qui a par exemple été fait pour le composé LiCoPO₄ [VARSF07]). L'autre possibilité est d'utiliser la diffraction de neutrons polarisés avec une analyse sphérique de polarisation. La mesure des matrices de polarisation permet de déterminer la population relative en domaines, comme cela a déjà été fait pour le composé Cr₂O₃ [BFT97]. C'est cette seconde méthode que nous avons choisie puisque une possibilité nous a été offerte de réaliser ce type d'expérience avec le diffractomètre D3 de L'ILL équipé de CRYOPAD. Nous allons donc commencer par donner les expressions des matrices de polarisation puis nous discuterons du protocole de mesure utilisé et enfin des résultats obtenus.

Matrice de polarisation

La structure magnétique de MnPS₃, en nid d'abeille, est décrite par quatre atomes de manganèse par maille tel que représenté dans la figure C.11. On peut alors calculer, à partir des paramètres de cette figure, le facteur de structure magnétique $\vec{F}_M(\vec{Q})$ défini comme :

$$\vec{F}_M(\vec{Q}) = p \sum_i f_{m_i}(Q) \langle \vec{m}_i \rangle e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_i} \quad (\text{C.42})$$

et le vecteur d'interaction magnétique $\vec{M}_\perp(\vec{Q})$ défini comme la composante perpendiculaire à \vec{Q} de la composante de \vec{F}_M , soit :

$$\vec{M}_\perp(\vec{Q}) = \frac{1}{Q^2} \vec{Q} \times (\vec{F}_M(\vec{Q}) \times \vec{Q}) \quad (\text{C.43})$$

Ainsi on obtient :

$$\vec{M}_\perp(\vec{Q}) = p \frac{4\iota f_{\text{Mn}}}{V} \sin(y \vec{b} \cdot \vec{Q}) \vec{m}_{0\perp} \quad (\text{C.44})$$

$$\text{avec } \vec{m}_{0\perp} = \hat{q} \times (\vec{m}_0 \times \hat{q})$$

\vec{m}_0 : le moment magnétique de l'atome situé en (0, y, 0) avec y = 0.3327

f_{Mn} : le facteur de forme magnétique des atomes de Manganèse

La section efficace de diffraction élastique et la polarisation diffractée ont été calculées par Blume [Blu63, Blu64, SB68] pour un faisceau incident de neutrons polarisés de polarisation \vec{P} (voir chapitre B.3). La section efficace élastique de diffusion vaut, en notations simplifiées et en omettant les termes associés au spin nucléaire :

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} = NN^\dagger + \vec{M}_\perp \cdot \vec{M}_\perp^\dagger + 2\vec{P} \cdot \Re(\vec{M}_\perp N^\dagger) + \iota \vec{P} \cdot (\vec{M}_\perp^\dagger \times \vec{M}_\perp) \quad (\text{C.45})$$

La polarisation diffractée \vec{P}' vaut :

$$\vec{P}' \frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} = \vec{P} (N N^\dagger - \vec{M}_\perp \cdot \vec{M}_\perp^\dagger) + 2\Re(\vec{M}_\perp N^\dagger + \vec{M}_\perp \vec{P} \cdot \vec{M}_\perp^\dagger) + 2\vec{P} \times \Im(\vec{M}_\perp N^\dagger) - \iota(\vec{M}_\perp^\dagger \times \vec{M}_\perp) \quad (\text{C.46})$$

Dans le cas particulier de MnPS₃, les équations (C.45) et (C.46) se simplifient car N est réel et \vec{M}_\perp est imaginaire pur. En définissant $\gamma = \frac{|\vec{M}_\perp|}{N}$, il vient :

$$\vec{P}' = \frac{1}{1+\gamma^2} \left((1-\gamma^2) \vec{P} + 2\gamma^2 \widehat{M}_\perp (\vec{P} \cdot \widehat{M}_\perp) + 2\gamma \vec{P} \times \Im(\widehat{M}_\perp) \right) \quad \text{avec } \widehat{M}_\perp = \frac{\vec{M}_\perp}{|\vec{M}_\perp|} \quad (\text{C.47})$$

L'équation ci dessus montre que la polarisation diffusée \vec{P}' est proportionnelle à la polarisation incidente \vec{P} . Il n'y a pas de polarisation cr e e. On va utiliser la base orthonormée directe $(\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z)$ définie par $\vec{u}_x = \widehat{Q}$, \vec{u}_z perpendiculaire au plan de diffusion et $\vec{u}_y = \vec{u}_z \times \vec{u}_x$ afin de récrire l'équation (C.47) sous forme matricielle. En introduisant $\beta = \frac{1-\gamma^2}{1+\gamma^2}$ on obtient :

$$\vec{P}'_i = [T_{\text{pol}}]_{ij} \vec{P}'_j \quad \text{avec } \mathbf{T}_{\text{pol}} = \begin{pmatrix} \beta & \frac{2\gamma \Im(M_{\perp z})}{1+\gamma^2} & \frac{-2\gamma \Im(M_{\perp y})}{1+\gamma^2} \\ \frac{-2\gamma \Im(M_{\perp z})}{1+\gamma^2} & \beta + \frac{2\gamma^2 M_{\perp y}^2}{1+\gamma^2} & \frac{2\gamma^2 M_{\perp y} M_{\perp z}}{1+\gamma^2} \\ \frac{2\gamma \Im(M_{\perp y})}{1+\gamma^2} & \frac{2\gamma^2 M_{\perp y} M_{\perp z}}{1+\gamma^2} & \beta + \frac{2\gamma^2 M_{\perp z}^2}{1+\gamma^2} \end{pmatrix} \quad (\text{C.48})$$

Pour un échantillon polydomaine L'expression ci-dessus n'est valable que pour un composé monodomaine. Nous savons que le composé MnPS₃ présente des domaines magnétiques images l'un de l'autre par l'opération de symétrie de renversement du temps. Donc lorsqu'on passe d'un domaine à l'autre, γ et β sont inchangés et \vec{M}_\perp est changé en son opposé. Or comme la section efficace est proportionnelle au volume de l'échantillon, en introduisant $\eta = \frac{V_1 - V_2}{V_1 + V_2}$ le rapport relatif en volume¹⁸ des deux domaines 1 et 2, il vient¹⁹ :

$$\mathbf{T}_{\text{pol}} = \begin{pmatrix} \beta & \frac{2\eta\gamma\mathfrak{S}(M_{\perp z})}{1+\gamma^2} & \frac{-2\eta\gamma\mathfrak{S}(M_{\perp y})}{1+\gamma^2} \\ \frac{-2\eta\gamma\mathfrak{S}(M_{\perp z})}{1+\gamma^2} & \beta + \frac{2\gamma^2 M_{\perp y}^2}{1+\gamma^2} & \frac{2\gamma^2 M_{\perp y} M_{\perp z}}{1+\gamma^2} \\ \frac{2\eta\gamma\mathfrak{S}(M_{\perp y})}{1+\gamma^2} & \frac{2\gamma^2 M_{\perp y} M_{\perp z}}{1+\gamma^2} & \beta + \frac{2\gamma^2 M_{\perp z}^2}{1+\gamma^2} \end{pmatrix} \quad (\text{C.49})$$

Conséquences La matrice précédente fait apparaître 6 composantes indépendantes. On pourra ainsi évaluer des erreurs systématiques à partir des composantes antisymétriques qui devraient être égales. Seule deux composantes indépendantes de la matrice de polarisation dépendent de la population de domaine η , par exemple $T_{\text{pol } xy}$ et $T_{\text{pol } xz}$ (ou les composantes antisymétriques $T_{\text{pol } yx}$ et $T_{\text{pol } zx}$). Ces composantes sont donc les éléments de matrice les plus intéressants et donc ceux qu'il va falloir mesurer avec la plus grande précision possible.

En pratique, le logiciel CCSL²⁰ a permis de calculer les facteurs de structure nucléaire et d'affiner les composantes des matrices de polarisation mesurées. Les paramètres γ et β ne dépendent que des facteurs de structure magnétique et nucléaire.

Protocole de mesure

Les mesures ont été faites à l'aide du diffractomètre D3 de l'institut Laue Langevin équipé de CRYOPAD avec une longueur d'onde $\lambda = 0.84 \text{ \AA}$ et à la température de 50 K. Le dispositif CRYOPAD permet de sélectionner la direction de polarisation du faisceau incident de neutrons et la direction de polarisation du faisceau diffusé ce qui permet de réaliser une analyse sphérique de polarisation.

Refroidissement sous champs Le champ magnétique a été appliqué avec un électroaimant résistif de champ maximum 1 T. Le champ électrique a été appliqué grâce à deux électrodes rectangulaires distantes de $e = 7.0(1) \text{ mm}$ soumises à une différence de potentiel ajustable $U \in [0 ; 2000] \text{ V}$. Ces électrodes forment, en première approximation, un condensateur parfait plan infini et créent un champ électrique uniforme, de norme $E = \frac{U}{e}$, normal aux électrodes. Ces dispositifs permettent d'appliquer \vec{H} suivant toutes les directions souhaitées du plan (\vec{a} , \vec{c}^*), mais \vec{E} seulement suivant \vec{c}^* .

Le refroidissement sous champs a été fait en suivant le protocole suivant :

- On a réglé la température de l'échantillon à une température supérieure à T_N à savoir $T = 90 \text{ K}$.
- On a placé le cryostat contenant l'échantillon dans l'électroaimant, puis on a appliqué les champs électrostatiques et magnétostatiques désirés.
- On a réglé la température de l'échantillon à une température inférieure à T_N , à savoir $T = 50 \text{ K}$.
- On a remis à zéro les champs appliqués.
- On a replacé le cryostat dans l'environnement en champ nul de CRYOPAD et on a mesuré les matrices de polarisations des raies de Bragg intéressantes.

On a répété ce protocole pour différents champs \vec{E} et \vec{H} . Le dispositif de mesure ainsi que les directions sondées ont été représentées dans la figure C.12.

18. Ce rapport en volume est égal au rapport en population et au rapport en masse puisque les deux domaines ont la même densité

19. Cette formulation cesse d'être valide si de la polarisation est créée, auquel cas il faut moyenner les intensités sur les domaines avant de calculer la polarisation.

20. Cambridge Crystallography Subroutine Library.

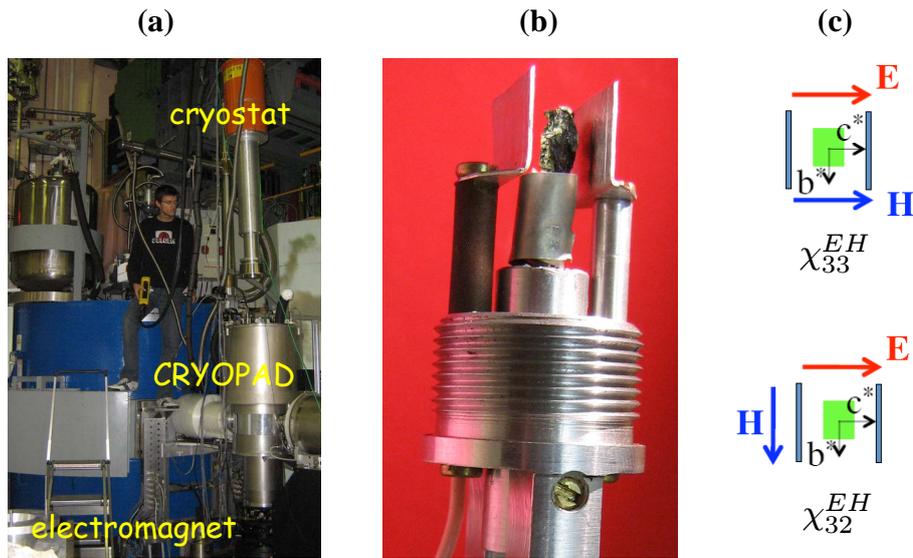


FIGURE C.12: Diffractomètre D3 muni de CRYOPAD utilisé pour les mesures des matrices de polarisation. Photo de l'échantillon fixé sur la canne de mesure. Schéma représentant les directions respectives des champs électriques et magnétiques par rapport à l'échantillon.

Choix des raies de Bragg Le facteur de structure magnétique du composé $MnPS_3$ est contenu dans le plan (\vec{a}, \vec{c}^*) autour de \vec{c}^* . Pour avoir le vecteur d'interaction magnétique le plus grand possible, il faut donc placer \vec{c}^* dans le plan perpendiculaire au plan de diffraction. Comme l'échantillon était orienté avec l'axe \vec{a} vertical, on a mesuré les raies de Bragg proche de la direction \vec{b}^* ²¹. Nous avons donc sondé le plan de diffraction (\vec{b}^*, \vec{c}^*) et choisi les 8 raies de Bragg suivantes :

$$(0, 2, 0) \quad (0, 0, 2) \quad (0, 6, 2) \quad (0, 2, 1) \quad (0, 4, 1) \quad (0, -2, 0) \quad (0, 6, 0) \quad (0, 2, -1)$$

Exemple de la raie (0, 2, 0) La figure C.13 représente les composantes mesurées de la matrice de polarisation pour la raie (0, 2, 0) pour un refroidissement sous champs conduisant à la stabilisation de domaines équilibreés, du domaine 1 uniquement, ou le domaine 2 de moments opposés uniquement.

L'expérience met en évidence une sensibilité importante des composantes $T_{pol\,xz}$ et $T_{pol\,zx}$ à la population de domaine en accord avec l'expression (C.49) de la matrice de polarisation. On remarquera que ces composantes varient plus que les composantes $T_{pol\,xy}$ et $T_{pol\,yx}$. Cela s'interprète simplement comme un facteur géométrique car le référentiel (x, y, z) dépend du vecteur de diffusion \vec{Q} . Comme on a sondé la raie de Bragg (0, 2, 0), on a donc, pour cette raie $\vec{u}_x = \vec{b}^*$ et \vec{u}_y proche de la direction des moments magnétique donc $\vec{M}_{\perp y}$ sera petit par rapport $\vec{M}_{\perp z}$.

Ainsi, dans la suite, nous n'avons mesuré que la composante xz de la matrice de polarisation pour la raie (0,2,0) qui procure les conditions expérimentales de plus grande sensibilité comme montré précédemment dans la figure C.13.

21. Je rappelle que $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}^*)$ forme une base orthogonale. Comme $\hat{b}^* = \hat{b}$, cela revient à dire que \vec{b}^* et \vec{c}^* sont dans le plan de diffraction.

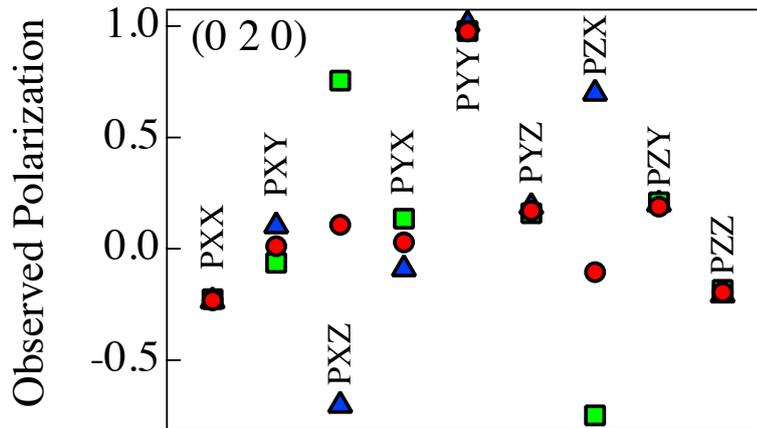


FIGURE C.13: Composantes de la matrice de polarisation mesurées pour la raie (0, 2, 0) pour l'échantillon avec les domaines équilibre (ronds rouges), avec le domaine 1 seulement (triangles bleus), ou le domaine 2 uniquement (carrés verts) (les conditions expérimentales correspondantes sont rassemblées dans la table C.5).

Résultat et interprétation

La liste des mesures de $T_{pol,xz}$ pour la raie (0, 2, 0) pour les différents champs considérés a été reportée dans la table C.5. et la population relative en domaine η a été tracée dans la figure C.14 en fonction du module des champs appliqués pour les deux directions sondées. On peut extraire différentes informations de ces résultats expérimentaux. Nous commencerons par discuter le cas où les champs sont croisés avant de discuter la configuration parallèle.

Cas des champs croisés Il s'agit du cas où $\vec{E} \perp \vec{H}$ ce qui a permis de sonder la composante χ_{32}^{EH} du tenseur magnétoélectrique linéaire.

Le premier résultat est qu'un refroidissement en présence d'un seul champ ne donne aucun effet²² alors que la présence de champ électrique et magnétique croisés lors du refroidissement va déséquilibrer rapidement la population de domaine : $\eta > 0.9$ pour $|\vec{E}| = 271 \text{ kV/m}$ et $|\mu_0 \vec{H}| = 1.02 \text{ T}$ contre $\eta < 0.1$ dans le cas où on applique un seul champ. On notera de plus que d'après la courbe de la figure C.14, une énergie faible de seulement $|\vec{E}||\vec{H}| \approx 0.025 \text{ J.m}^{-2}.\text{ps}^{-1}$, ce qui correspond par exemple à $|\vec{E}| = 86 \text{ kV/m}$ et $|\mu_0 \vec{H}| = 0.35 \text{ T}$, permet de sélectionner un quasi-monodomaine.

Nous avons mentionné, dans la partie C.3.3 équation (C.37) que des couplages d'ordres supérieurs pouvaient également induire une différence d'énergie entre les domaines. Les composantes non nulles correspondant à $\vec{E} // \vec{b}^*$ et $\vec{H} // \vec{c}^*$ sont les composantes χ_{2333}^{EHHH} et χ_{2223}^{EEEH} . Notons qu'aucune composante non nulle n'est permise par symétrie pour la direction $\vec{E} // \vec{H} // \vec{c}^*$. Pour distinguer l'effet d'une contribution du tenseur magnétoélectrique linéaire de l'effet d'un tenseur magnétoélectrique d'ordre supérieur nous avons réalisé un refroidissement sous champ magnétique et électrique pour deux configurations conduisant à la même valeur du produit $|\vec{E}||\vec{H}|$ mais à des valeurs des produits $|\vec{E}|^3 |\vec{H}|$ et $|\vec{E}||\vec{H}|^3$ différents :

22. Je dois avouer que nous aurions aussi dû faire l'expérience avec uniquement un champ magnétique pour être parfaitement convainquant.

TABLE C.5: Population relative en domaine η après un refroidissement sous champ électrique et magnétique pour différentes directions et modules des champs. La composante xz de la matrice de polarisation de la raie (0, 2, 0) correspondante a également été jointe à la table.

\vec{E} (kV/m)	$\mu_0 \vec{H}$ (T)	$ \vec{E} \vec{H} $ (Jm ⁻² ps ⁻¹)	P_{XZ}	η
0	0	0	-0.106(5)	0.110(5)
271 \hat{c}^*	0	0	-0.061(5)	0.063(5)
271 \hat{c}^*	1.02 \hat{c}^*	0.221	-0.877(4)	0.913(5)
271 \hat{c}^*	-1.02 \hat{c}^*	-0.221	0.817(4)	-0.850(5)
214 \hat{c}^*	0.70 \hat{c}^*	0.120	-0.274(5)	0.285(5)
85.7 \hat{c}^*	0.35 \hat{c}^*	0.024	-0.119(5)	0.124(5)
271 \hat{c}^*	1.02 \hat{b}^*	0.221	0.913(4)	-0.950(5)
85.7 \hat{c}^*	0.35 \hat{b}^*	0.024	0.863(4)	-0.897(5)
42.9 \hat{c}^*	0.18 \hat{b}^*	0.006	0.613(5)	-0.637(5)
21.4 \hat{c}^*	0.35 \hat{b}^*	0.006	0.339(5)	-0.353(5)
21.4 \hat{c}^*	0.18 \hat{b}^*	0.003	0.484(5)	-0.503(5)
10.7 \hat{c}^*	0.18 \hat{b}^*	0.002	0.384(5)	-0.399(5)
5.3 \hat{c}^*	0.18 \hat{b}^*	0.001	0.500(5)	-0.520(5)
5.7 \hat{c}^*	- 0.18 \hat{b}^*	- 0.001	-0.451(5)	0.469(5)

\vec{E} (kV/m)	$\mu_0 \vec{H}$ (T)	$ \vec{E} \vec{H} $ (Jm ⁻² ps ⁻¹)	$ \vec{E} ^3 \vec{H} $ 10 ¹⁹ (SI)	$ \vec{E} \vec{H} ^3$ 10 ²⁰ (SI)	P_{XZ}	η
42.9 \hat{c}^*	0.18 \hat{b}^*	0.006	1.13	1.26	0.613(5)	-0.637(5)
21.4 \hat{c}^*	0.35 \hat{b}^*	0.006	0.272	4.62	0.339(5)	-0.353(5)

La différence entre ces valeurs de la population de domaine provient des incertitudes sur la direction des champs qui entraînent ici des valeurs différentes à cause de la grande sensibilité de η à faible énergie. Nous ne pouvons donc pas exclure avec une seule mesure une contribution d'ordre supérieur au tenseur magnétoélectrique bien qu'elles soient à priori ien plus faibles que la contribution linéaire.

Cas des champs parallèles Nous observons également une variation de la population relative en domaine suite à un refroidissement en champs magnétique et électrique parallèles. Par contre cet effet est beaucoup plus faible. Cet effet n'est probablement pas la signature d'une composante diagonale au tenseur magnétoélectrique linéaire mais est simplement la manifestation des incertitudes sur la direction d'application du champs magnétique. La canne de mesure était orientée dans l'électroaimant à l'aide d'un repère visuel tracé sur le cryostat. Nous avons donc probablement fait une erreur d'environ 5  sur la direction du champ magnétique. Cet angle est suffisant pour expliquer que l'effet observé résulterait de la composante non nulle suivant la direction \vec{b}^* du champ magnétique. Notons aussi que cet effet ne peut pas être une signature des tenseurs d'ordres supérieurs puisque les composantes χ_{3333}^{EHHH} et χ_{3333}^{EEEH} sont interdites par des considérations de symétrie.

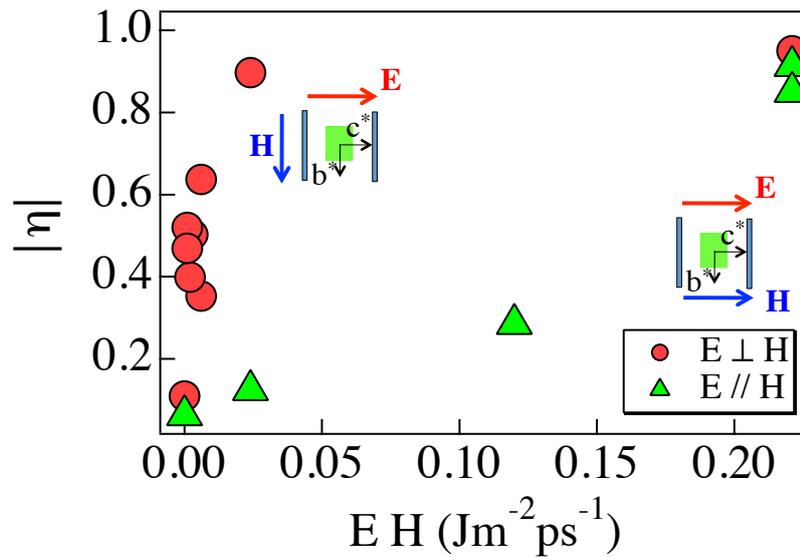


FIGURE C.14: Valeur absolue de la population relative en domaine $|\eta|$ tracée en fonction du produit du module des champs électriques et magnétiques pour les deux orientations relatives des champs considérés.

Bilan En supposant que les composantes du tenseur magnétoélectrique linéaire sont très supérieures à celle des tenseurs non linéaires, nous pouvons affirmer que **nous avons mis en évidence un couplage magnétoélectrique linéaire telle que la composante non diagonale χ_{23}^{EH} est non nulle et la composante χ_{33}^{EH} diagonale est nulle.**

C.5.2 Mesures directes

Nous avons tenté de mesurer les composantes du tenseur magnétoélectrique linéaire de MnPS₃ à l'aide des deux dispositifs que nous avons développés à l'institut Néel : le dispositif de mesure de moment magnétique induit par un champ électrique et le dispositif de mesure de polarisation électrique en fonction du champ magnétique.

Les premières mesures de moment magnétique induit par un champ électrique n'ont malheureusement pas permis de mettre en évidence le moindre couplage magnétoélectrique. Le signal était masqué par les phénomènes de dérives parasites et par du bruit. Le dispositif de mesure de caractérisation électrique nous a donné de grands espoirs puisque nous avons mesuré une polarisation électrique induite sous champ magnétique qui semblait corrélée à la transition spin-flop du composé. Après un refroidissement sous un champ électrique $\vec{E} // \vec{c}^*$ de module 100 kV.m⁻¹ et un champ magnétique dans le plan perpendiculaire et de module $\mu_0 H = 0.3$ T entre les température de 90 K et 8 K, nous avons laissé le système relaxer pendant 3 heures avant de commencer les mesures. Ce signal, censé provenir des termes non diagonaux χ_{zx}^{EH} χ_{zy}^{EH} du tenseur magnétoélectrique est représenté dans la figure C.15. Malheureusement ces résultats n'ont pas pu être reproduit ce qui laisse planer des doutes sur la présence d'artefact de mesure.

C.6 Conclusion et perspectives

En conclusion, MnPS₃ constitue un système très intéressant puisqu'il présente un diagramme de phase magnétique et des propriétés magnétoélectriques associées très riches. L'ordre antiferromagnétique est également associé

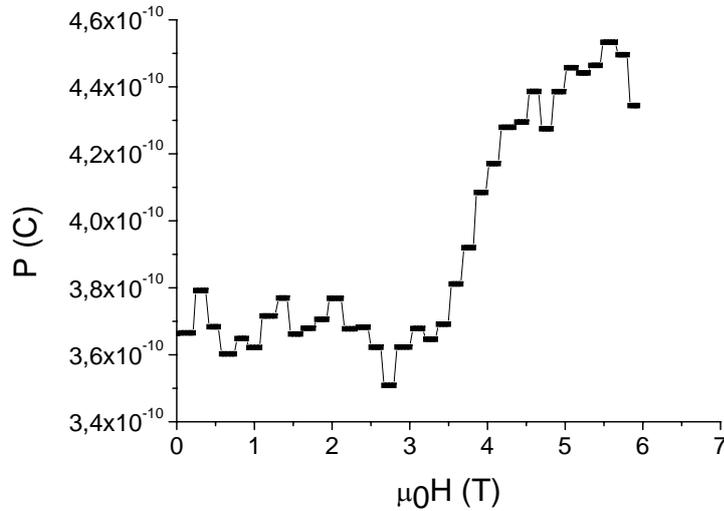


FIGURE C.15: Variation de la polarisation électrique en fonction du champ magnétique appliqué dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) . La mesure a été faite après un refroidissement sous champ électrique et magnétique croisés : $\vec{E} // \vec{c}^*$ et \vec{H} dans le plan perpendiculaire, sondant les termes χ_{zx}^{EH} χ_{zy}^{EH} .

à un moment toroïdal non nul, ce qui conduit à un éventuel ordre ferrotoroïdique pur (c'est à dire sans ferroélectricité ni ferromagnétisme associés). L'ordre magnétique présente une transition spin-flop autour de $\mu_0 H = 4$ T. Nous n'avons malheureusement pas terminé d'étudier l'évolution de l'ordre magnétique en fonction du champ magnétique appliqué mais cette étude laisse présager une évolution intéressante de l'ordre magnétique avec notamment une éventuelle disparition de la toroïdisation, une modification des symétries du système à plus haut champ et donc une modification des propriétés magnétoélectriques.

Un couplage magnétoélectrique linéaire a été mis en évidence à l'aide d'une expérience de diffraction de neutrons polarisés avec une analyse de polarisation sphérique ce qui a permis de « jouer » avec les domaines antiferromagnétiques de $MnPS_3$ à l'aide d'un refroidissement sous champs magnétique et électrique croisés. Les mesures directes n'ont malheureusement pas été très concluantes mais l'approche à la Landau que nous avons utilisée prévoit des modifications importantes du tenseur magnétoélectrique linéaire lors de la transition spin-flop avec notamment une extinction des composantes non nulles et l'apparition de composantes, entre autres diagonales.

L'affinement de la structure magnétique a mis en évidence que les moments formaient en réalité un angle d'environ 8° par rapport à l'axe \vec{c}^* . Cet angle ne correspond à aucune direction cristallographique privilégiée associée à l'environnement local des ions Mn^{2+} . Cette orientation des moments, qui résulte probablement d'une compétition de termes d'anisotropie, mériterait ainsi des études plus poussées avec notamment des calculs ab-initio afin de déterminer son origine. Nous pourrions alors revisiter l'étude des ondes de spins réalisées par A.R. Wildes et ses collaborateurs [WRLG98].

Enfin, il serait intéressant d'utiliser une approche à la Landau de manière à exprimer les variations des différents tenseurs (susceptibilité électrique et magnétique, couplage magnétoélectrique etc.) en fonction du moment toroïdal par maille unité.

Bibliographie

- [BFT97] P. J. Brown, J. B. Forsyth, and F. Tasset. A study of magnetoelectric domain formation in Cr_2O_3 . *Journal of Physics. : Condensed Matter*, 10(3) :663–672, 1997.
- [BGLF81] J. Boerio-Goates, E. Lifshitz, and A. H. Francis. Electronic spectroscopy of nearly octahedrally coordinated manganese in manganese phosphide sulfide ($MnPS_3$) and cadmium phosphide sulfide ($CdPS_3$) lattices. *Inorganic Chemistry*, 20(9) :3019–3023, 1981.
- [Bha66] S. Bhagavantam. *Crystal symmetry and physical properties*. Academic press, 1966.
- [Blu63] M. Blume. Polarization effects in the magnetic elastic scattering of slow neutrons. *Phys. Rev.*, 130(5) :1670–1676, Jun 1963.
- [Blu64] M. Blume. Polarization effects in slow neutron scattering ii. spin-orbit scattering and interference. *Phys. Rev.*, 133(5A) :A1366–A1369, Mar 1964.
- [CGSS01] A. Carnabuci, V. Grasso, L. Silipigni, and G. Salvato. In-layer conductivity and photoconductivity in $MnPS_3$, $CdPS_3$, and $CdPS_3$. *Journal of Applied Physics*, 90(9) :4526–4531, 2001.
- [EM09] A.A. El-Meligi. Semiconductor layered nanomaterials to encapsulate organic compounds. *International Journal of Nano and Biomaterials*, 2 :2 – 11, 2009.
- [ES07] C. Ederer and N.A. Spaldin. Towards a microscopic theory of toroidal moments in bulk periodic crystals. *Phys. Rev. B*, 76(21) :214404, Dec 2007.
- [Fri] C. Friedel. *C. R. Acad. Sci. Paris*.
- [GNS⁺89] V. Grasso, F. Neri, S. Santangelo, L. Silipigni, and M. Piacentini. Electronic conduction in the layered semiconductor $MnPS_3$. *Journal of Physics. : Condensed Matter*, 1(21) :3337, 1989.
- [Gra99] L. Grasso, V. and Silipigni. Optical absorption and reflectivity study of the layered $MnPS_3$ selenio-phosphate. *J. Opt. Soc. Am. B*, 16(1), 1999.
- [GWRH00] D.J. Goossens, A.R. Wildes, C. Ritter, and T.J. Hicks. Ordering and the nature of the spin flop phase transition in $MnPS_3$. *Journal of Physics. : Condensed Matter*, 12(8) :1845, 2000.
- [ITEM⁺10] N. Ismail, Y.M. Temerk, A.A. El-Meligi, M.A. Badr, and M. Madian. Synthesis and characterization of $MnPS_3$ for hydrogen sorption. *Journal of Solid State Chemistry*, 183(5) :984 – 987, 2010.
- [JLC95] Y.-J. Jiang, L.-J. Liao, and G. Chen. The method of tensor invariants and its application to the hall effect in quasicrystals. *Acta Crystallographica Section A*, 51(2) :159–163, Mar 1995.
- [KSY83] K. Kurosawa, S. Saito, and Y. Yamaguchi. Neutron diffraction study on $MnPS_3$ and $FePS_3$. *J. Phys. Soc. Jap.*, 52(11) :3919–3926, 1983.
- [OBR85] G. Ouvrard, R. Brec, and J. Rouxel. Structural determination of some MPS_3 layered phases ($m = Mn, Fe, Co, Ni$ and Cd). *Materials Research Bulletin*, 20(10) :1181–1189, 1985.
- [OKS⁺86] K. Okuda, Ko Kurosawa, S. Saito, M. Honda, Z. Yu, and M. Date. Magnetic properties of layered compound $MnPS_3$. *J. Phys. Soc. Jap.*, 55(12) :4456–4463, 1986.
- [Ouv80] G. Ouvrard. *Titre inconnu*. PhD thesis, Nantes, 1980.
- [RHL⁺02] N. Rogado, Q. Huang, J. W. Lynn, A. P. Ramirez, D. Huse, and R. J. Cava. $Ba_2V_2O_8$: A two-dimensional honeycomb antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, 65(14) :144443, Apr 2002.
- [RLS⁺10] E. Ressouche, M. Loire, V. Simonet, R. Ballou, A. Stunault, and A. Wildes. Magnetoelectric $MnPS_3$ as a candidate for ferrotoroidicity. *Phys. Rev. B*, 82(10) :100408, Sep 2010.
- [SAQ⁺07] L. Silipigni, N. Acacia, T. Quattrone, G. De Luca, L. Monsu Scolaro, and G. Salvato. Spectroscopic studies on manganese thiophosphate intercalated with cesium ions. *Journal of Applied Physics*, 102(11) :113713, 2007.

- [SB68] R. I. Schermer and M. Blume. Polarization effects in slow-neutron scattering. iii. nuclear polarization. *Phys. Rev.*, 166(2) :554–561, Feb 1968.
- [SSQ⁺09] L. Silipigni, L. Schiro, T. Quattrone, V. Grasso, G. Salvato, L. Monsu Scolaro, and G. De Luca. Dielectric spectra of manganese thiophosphate intercalated with sodium ions. *Journal of Applied Physics*, 105(12) :123703, 2009.
- [VARSF07] B.B. Van Aken, J.P. Rivera, H. Schmid, and M. Fiebig. Observation of ferrotoroidic domains. *Nature letters*, 449 :702–705, 2007.
- [WRLG98] A.R. Wildes, B. Roessli, B. Lebech, and K.W. Godfrey. Spin waves and the critical behaviour of the magnetization in $mnps_3$. *Journal of Physics. : Condensed Matter*, 10(28) :6417, 1998.
- [YTC⁺04] T. Yi, N. Tancrez, R. Clément, I. Ledoux-Rak, and J. Zyss. Organic-mps3 nanocomposites with large second-order nonlinear optical response. *Journal of Luminescence*, 110(4) :389–395, 2004. 325th Wilhelm and Else Heraeus Workshop. Organic Molecular Solids : Excited Electronic States and Optical Properties.

Chapitre D

Les langasites au fer : un système magnétique chiral et potentiellement multiferroïque

Sommaire

C.1 Le composé MnPS₃ : état de l'art	77
C.1.1 Un bref historique	77
C.1.2 Structure cristalline	77
C.1.3 Synthèse des échantillons	79
C.2 Propriétés magnétiques de MnPS₃	80
C.2.1 Caractérisations magnétiques macroscopiques	80
C.2.2 Structure magnétique en champ nul	82
C.2.3 Structure magnétique en fonction du champs magnétique	85
C.3 Approche par les symétries	87
C.3.1 Invariants du système	87
C.3.2 Énergie libre de MnPS ₃	90
C.3.3 Approche à partir de l'enthalpie libre : tenseurs d'ordre supérieurs.	95
C.3.4 Conclusion	97
C.4 Ferrotorroidicité dans le composé MnPS₃	97
C.4.1 Moment toroïdal en champ nul.	98
C.4.2 Domaines magnétiques.	98
C.4.3 Évolution du moment toroïdal en fonction du champ magnétique appliqué.	98
C.4.4 Conclusion	99
C.5 Couplage magnétoélectrique linéaire et ferrotorroidicité	99
C.5.1 Mise en évidence : effet sur la population de domaine antiferromagnétique	99
C.5.2 Mesures directes	105
C.6 Conclusion et perspectives	105
Bibliographie	107

DANS ce chapitre, nous allons présenter l'étude d'une partie des nombreuses propriétés physiques des langasites au fer. Nous découvrirons que ces composés présentent une structure chirale et un ordre magnétique complexe également chiral ainsi qu'une dynamique originale associée à cet ordre magnétique. En outre, nous montrerons que cet ordre brise des symétries, et ainsi peut autoriser de nouvelles propriétés diélectriques, par exemple un ordre ferroélectrique. Nous discuterons donc les propriétés multiferroïques de ces composés.

D.1 Les langasites au fer

D.1.1 La grande famille des Langasites

Les langasites ont été découverts dans les années 80 en ex URSS [MBK⁺82]. Ils forment une famille extrêmement large de composés dont la formule brute est $A_3BC_3D_2O_{14}$ où chaque lettre représente un site cationique. Des centaines de composés différents sont synthétisables ¹ (table D.1).

Site	Cation
A	$Na^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, La^{3+}, Nd^{3+}, Pr^{3+}$
B	$Co^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Cr^{3+}, Ga^{3+}, Sc^{3+}, In^{3+}, Ge^{4+}, Ti^{4+}, Sn^{4+}, Hf^{4+}, Zr^{4+}, Sb^{5+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}$
C	$Al^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}, Si^{4+}, Ge^{4+}$
D	$Ga^{3+}, Si^{4+}, Ge^{4+}$

TABLE D.1: Listes des cations qui peuvent occuper les différents sites des langasites $A_3BC_3D_2O_{14}$

Le prototype de cette famille est le composé $La_3Ga_5SiO_{14}$ dont la formule brute a donné son nom à la famille **LanGaSite**. Cette famille de cristaux est non centro-symétrique ce qui autorise, entre autres, un couplage piézo-électrique [Sch73] très largement étudié [IOT⁺01] [STM⁺98] pour les applications possibles des Langasites en tant que milieux médiateurs d'onde de surface (SAW Devices) et de volume (BAW Devices) et plus récemment comme piézoélectrique pour la microscopie en champs proche [DSL B10]. La non centro-symétrie autorise également des propriétés optiques non linéaires [KMK⁺83, KSSD83].

Les études portant sur les propriétés magnétiques des langasites sont plus récentes. Elles ont débuté par l'étude des langasites contenant des terres rares sur le site A avec, en 2007 la thèse de Julien Robert [Rob07] à l'institut Néel qui étudia le composé au Nd puis en 2008 celle de Karol Marty [Mar08] qui étudia les langasites au Sm et Pr et commença à étudier les langasites au fer. Les terres rares sur le site A forment un réseau topologiquement équivalent au réseau kagomé [Rob07]. L'intérêt de ce composé résidait donc dans l'étude de la frustration magnétique sur un réseau kagomé avec une forte anisotropie magnétocristalline.

Une autre possibilité pour former des langasites magnétiques est de substituer le site C avec des ions Fe^{3+} . On obtient alors un réseau magnétique triangulaire de petits triangles qui semblait très prometteur pour d'éventuelles propriétés multiferroïques ² et de frustration magnétique. En effet, les réseaux à base de triangles, siègent d'interactions antiferromagnétiques, sont des exemples très connus de systèmes géométriques frustrés. De plus, si l'on se réfère au composé $RbFe(MoO_4)_2$ qui possède un réseau triangulaire d'atomes de fer magnétiques et une structure magnétique voisine de celle des langasites au fer, Kenzelmann et ses collaborateurs [KLH⁺07] ont montré qu'il possède une polarisation électrique et l'ont donc identifié comme multiferroïque (voir partie 2.1).

1. Naturellement, toutes les combinaisons de cations ne sont pas autorisées puisqu'elles doivent respecter, entre autres, la conservation de la charge et des rayons atomiques compatibles avec la taille du site.

2. Notons que la structure cristalline est non centrosymétrique, ce qui est une condition nécessaire, mais non suffisante, pour permettre l'apparition de ferroélectricité.

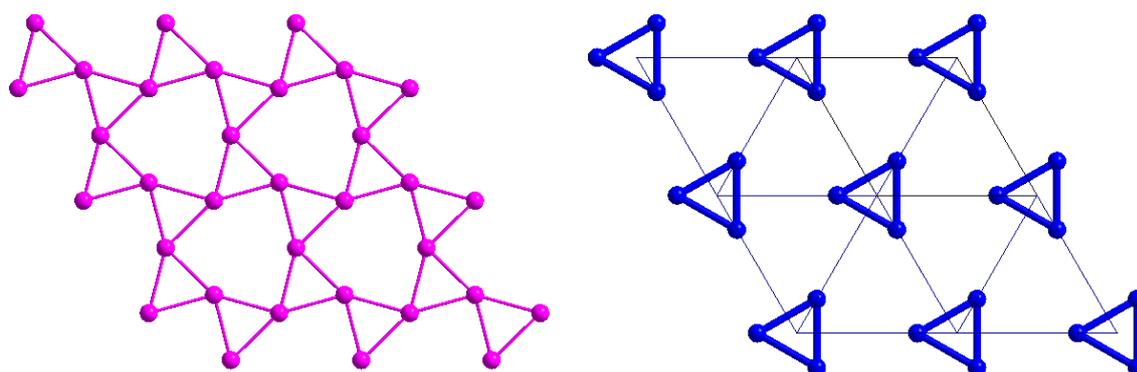


FIGURE D.1: Les différents réseaux de cations magnétiques des langasites : à gauche le réseau des sites A topologiquement équivalent à un réseau kagomé ; à droite le réseau des sites C : un réseau triangulaire de triangles.

D.1.2 Structure cristalline et synthèse des échantillons

Structure cristalline

La structure des langasites est décrite par le groupe d'espace trigonal N° 150 des tables internationales de cristallographie : le groupe P321. Ce groupe d'espace contient les éléments de symétrie suivants : l'identité 1 et des axes de rotation d'ordre 2 et 3 dont les directions sont représentées dans l'extrait des Tables Internationales de Cristallographie figure D.2. Il est important de noter que ce groupe d'espace est non centrosymétrique et ne possède pas de plan de symétrie. Ainsi la structure est **chirale**³ et peut exister sous deux formes énantiomères, images l'une de l'autre par un centre d'inversion.

L'atome d'oxygène O1 est dans la position spéciale 2d et les atomes O2 et O3 se trouvent chacun en 6g. Chaque cation des sites A, B, C, D est entouré par un polyèdre d'atomes d'oxygène. Le site A se trouve dans la position spéciale 3e et dans un environnement de type cube de Thomson distordu ; le site B se trouve dans un environnement octaédrique et les sites C et D dans des environnements tétraédriques [Klj07] et dans les positions spéciales 1a pour B, 3f pour C et 2d pour D. Ces environnements sont représentés géométriquement dans la figure D.3 et la liste des positions spéciales dans la table D.2. Les positions spéciales 1b et 2c sont inoccupées.

Dans toute la suite de l'exposé, nous nous intéresserons uniquement aux langasites $A_3BFe_3D_2O_{14}$ suivants : $A = \{ Ba^{2+}, Sr^{2+} \}$, $B = \{ Nb^{5+}, Sb^{5+}, Ta^{5+} \}$, $C = Fe^{3+}$ et $D = \{ Si^{4+}, Ge^{4+} \}$ et plus particulièrement au composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$. La structure de ces composés est représentée géométriquement dans la figure D.4. Notez que les ions Fe^{3+} , qui ont 5 électrons de valence, porteront, dans une configuration spin haut, un moment magnétique purement de spin égal à 5/2.

Synthèse des échantillons

La synthèse des échantillons a été effectuée à l'institut Néel par l'équipe cristaux massifs : Pascal Lejay, Joël Balay & Abdel Hadj-Azzem, ainsi que lors du stage de master de Jakob Kljun et de la thèse de Karol Marty. Ces échantillons ont tout d'abord été synthétisés sous forme de poudre en faisant réagir, en proportion stoechiométrique, les réactifs sous forme solide. Pour les langasites $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ et $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$, qui ont une fusion

3. Comme expliqué dans l'introduction, l'argument essentiel est que ce groupe d'espace ne contient pas d'isométrie négative.

$P321$

D_3^2

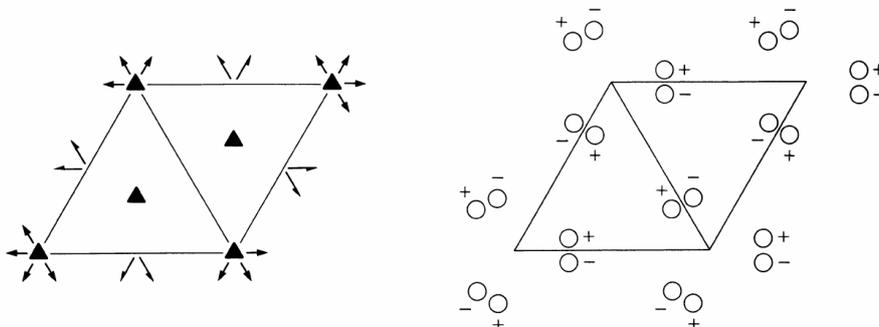
321

Trigonal

No. 150

$P321$

Patterson symmetry $P\bar{3}m1$



Symmetry operations

- (1) 1 (2) $3^+ 0,0,z$ (3) $3^- 0,0,z$
- (4) $2 \ x,x,0$ (5) $2 \ x,0,0$ (6) $2 \ 0,y,0$

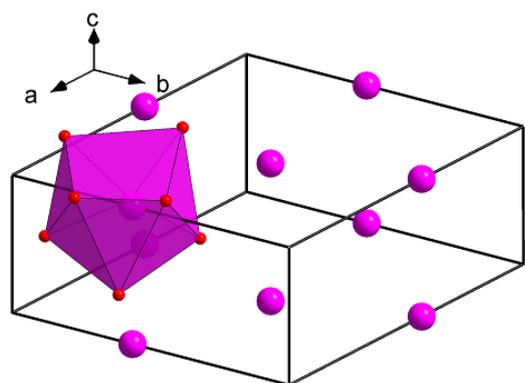
FIGURE D.2: Extrait des Tables Internationales de Cristallographie concernant le groupe d'espace P321 : représentation et expression des différents éléments de symétrie.

TABLE D.2: Positions non équivalentes du groupe d'espace P321.

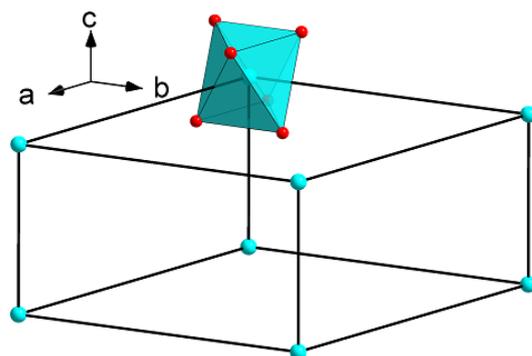
Multiplicité	Notation de Wyckoff	Symétrie locale	Positions équivalentes	Site correspondant
6	g	1	x, y, z $\bar{y}, x - y, z$ $\bar{x} + y, \bar{x}, z$ y, x, \bar{z} $x - y, \bar{y}, \bar{z}$ $\bar{x}, \bar{x} + y, \bar{z}$	O2 et O3
3	f	.2.	$x, 0, \frac{1}{2}$ $0, x, \frac{1}{2}$ $\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2}$	C
3	e	.2.	$x, 0, 0$ $0, x, 0$ $\bar{x}, \bar{x}, 0$	A
2	d	3..	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$ $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{z}$	O1 et D
2	c	3..	$0, 0, z$ $0, 0, \bar{z}$	
1	b	32.	$0, 0, \frac{1}{2}$	
1	a	32.	$0, 0, 0$	B

congruente⁴, il a été possible d'obtenir un monocristal. La poudre de ces deux échantillons a été compactée pour former un barreau qui a été ensuite fritté avant d'être recristallisé dans un four à image à fusion de zone. La mé-

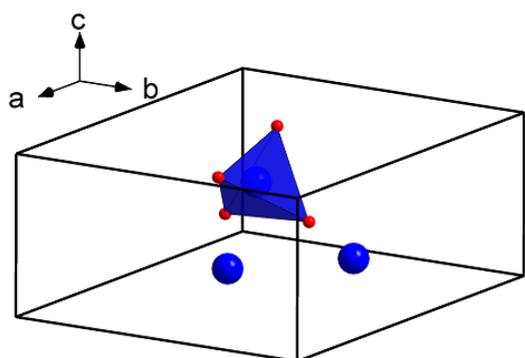
4. Un composé solide présente une fusion congruente lorsqu'il ne se décompose pas (en une phase mixte solide/liquide ou solide/solide) avant de fondre. Présenter une fusion congruente est une condition nécessaire pour synthétiser des monocristaux dans un four à image.



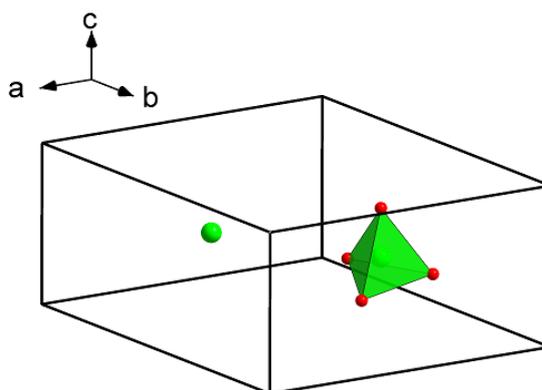
Cube de Thomson A



Octaèdre B



Tétraèdre C



Tétraèdre D

FIGURE D.3: Polyèdres de coordination des sites cationiques A (cube de Thomson, en haut à gauche), B (octaèdre, en haut à droite), C (tétraèdre, en bas à gauche) et D (tétraèdre, en bas à droite).

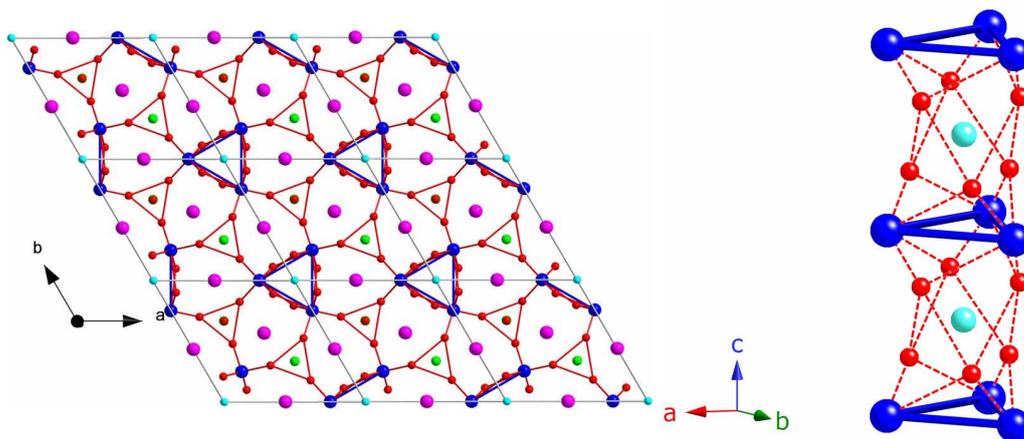


FIGURE D.4: Structure cristalline du langasite au fer $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) et perpendiculaire à ce plan. Les atomes en bleu foncé, rouge, magenta, bleu clair et vert sont respectivement les Fe^{2+} , O^{2-} , Ba^{2+} , Nb^{5+} et Si^{4+} .

thode consiste à déplacer verticalement, une zone fondue étroite, le long d'un barreau fritté tout en maintenant un germe monocristallin à l'extrémité de cette zone fondue pour "initier" la cristallisation. Le rôle du four à image est d'obtenir cette zone fondue étroite en focalisant la lumière émise par deux lampes halogènes (la température atteint alors localement 1500°C). En tirant très lentement le germe ($\approx 1 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$) hors du point chaud, on va pouvoir le faire grossir en y cristallisant le liquide. En pratique, le barreau et le monocristal tournent en sens opposé ($\approx 30 \text{ rpm}$) de manière à assurer une homogénéité dans la croissance du cristal. Un schéma de principe et une photo de la cristallisation sont visibles dans la figure D.5.

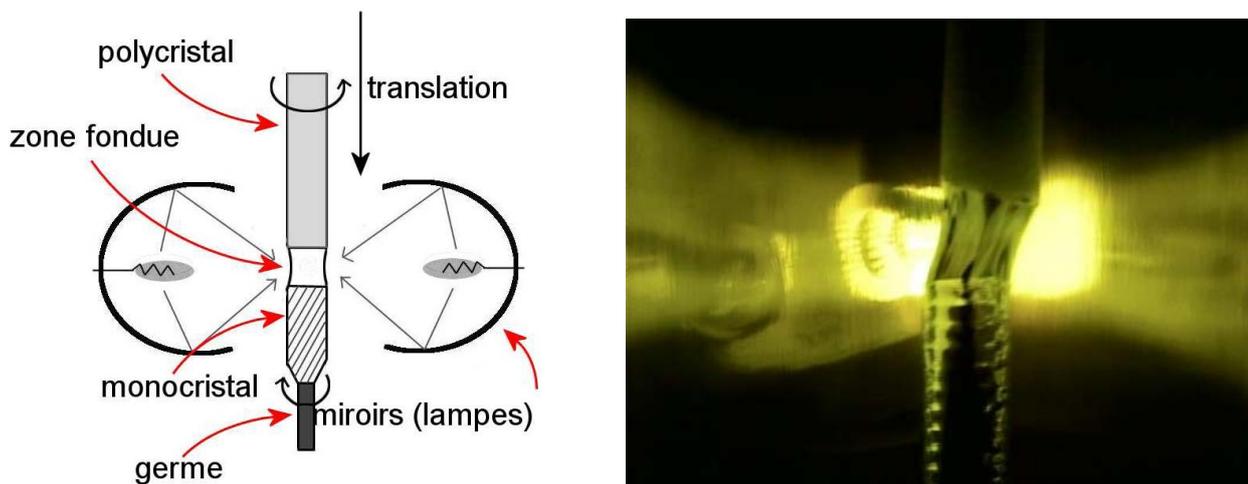


FIGURE D.5: A gauche : Schéma de principe du tirage d'un cristal dans un four à image. A droite : Photo du tirage du cristal $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ avec de haut en bas le barreau de poudre compactée, la zone fondue et le germe monocristallin

D.1.3 Propriétés magnétiques

Je vais, dans cette partie, discuter la structure magnétique des langasites au fer à partir de l'exemple du composé $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ⁵. L'étude de la structure magnétique, que je présente dans la suite du manuscrit, résulte, en très grande partie, du travail de thèse de Karol Marty [Mar08, MSR⁺08] (et de ses collaborateurs).

Propriété magnétiques macroscopiques

A la suite de la synthèse d'un nouveau composé, la démarche habituelle consiste à caractériser ses propriétés macroscopiques magnétiques pour ce qui nous concerne. Comme expliqué dans le chapitre A.1, les mesures d'aimantation permettent de déterminer si l'échantillon présente, ou pas, une aimantation spontanée, de chercher des indices d'une transition magnétique (par exemple dans la susceptibilité magnétique) et, de détecter une éventuelle contamination ferromagnétique dans les échantillons qui ne présentent pas d'aimantation spontanée macroscopique (antiferromagnétique colinéaires, hélimagnétique etc).

Pour caractériser $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, le magnétomètre fabriqué au laboratoire BS2 et le magnétomètre à SQUID commercial MPMS de marque "Quantum Design" du pôle magnétométrie de l'institut Néel ont été utilisés. Des courbes d'aimantations isothermes à différentes températures (entre 2 K et 300 K) et pour deux orientations orthogonales du cristal par rapport au champ magnétique appliqué (jusqu'à 10 T) ont été mesurées, ainsi que des courbes d'aimantation en fonction de la température en présence d'un champ magnétique appliqué constant. Les courbes expérimentales ont été tracées dans la figure D.6.

La susceptibilité magnétique χ_{ij} , où les indices i et j font référence à la composante $\{x, y, z\}$ considérée, est définie ci dessous :

$$\chi_{ij} = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{dM_i}{dH_j} \quad (\text{D.1})$$

On peut généralement calculer l'expression des composantes diagonales de la susceptibilité magnétique dans une approche de type champ moyen. Dans notre cas, on utilisera un modèle de Curie-Weiss : $\chi_{ii} = \frac{C}{T+\theta}$ où θ est la température de Curie-Weiss et C la constante de Curie du composé. Elle vaut $C = n \frac{\mu_0}{3k_B} \mu_{\text{eff}}^2$ où n est le nombre d'atomes magnétiques par unité de volume et $\mu_{\text{eff}} = g_J \cdot \mu_B \sqrt{J(J+1)}$ le moment effectif théorique de l'atome magnétique.

Les courbes d'aimantation isothermes de la figure D.6(a) montrent tout d'abord l'absence d'aimantation macroscopique et que la saturation n'est pas atteinte à 2 K avec 10 T. On observe une petite différence entre les courbes isothermes $\vec{H} // \vec{c}$ et $\vec{H} \perp \vec{c}$ à faible champ dans la phase ordonnée telle que représentée dans l'encart supérieur de la figure (a). Cette différence pourrait être due à une très petite contribution intrinsèque selon \vec{c} ⁶. A cause de cette courbure, les susceptibilités magnétiques n'ont pas pu être calculées à partir des pentes des courbes isothermes d'aimantation en $\vec{H} = \vec{0}$. La susceptibilité magnétique a donc été calculée à partir de la pente de la partie linéaire de la courbe isotherme d'aimantation (typiquement $\mu_0 H > 3.5$ T). L'ensemble des susceptibilités magnétiques affinées pour les deux directions a été tracé en fonction de la température dans la figure (b). Elles présentent un accident à $T_N \approx 28$ K qui traduit la transition d'un état paramagnétique vers un état antiferromagnétique. On remarquera également l'absence d'anisotropie magnétocristalline significative dans la phase paramagnétique⁷.

5. Il a été choisi d'étudier plus en détail ce langasite au fer, principalement, car c'est le seul, avec $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, qui a pu être synthétisé sous la forme de gros monocristaux. C'était une condition nécessaire à la réalisation d'expériences sophistiquées de diffraction et diffusion inélastique de neutrons

6. La possibilité d'une contamination extrinsèque a été écartée car elle est très peu probable. En effet cette contamination disparaît à la T_N .

7. Ce résultat est cohérent avec l'absence de moment magnétique orbitale attendue pour des ions Fe^{3+} en configuration haut spin.

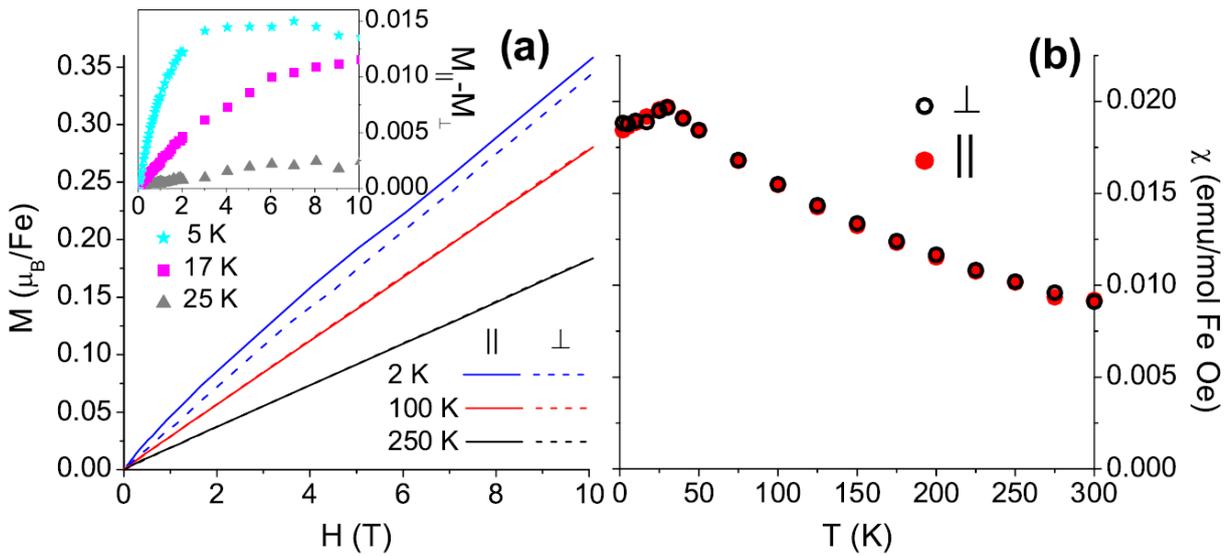


FIGURE D.6: (a) Courbes isothermes d'aimantation M en fonction du champ magnétique H pour les directions $\vec{H} // \vec{c}$ et $\vec{H} \perp \vec{c}$ (c'est à dire \vec{H} dans le plan (\vec{a}, \vec{b})). La différence entre les aimantations des deux directions a été tracée dans l'encart supérieur et représente une composante additionnelle selon \vec{c} qui s'ajoute à l'ordre antiferromagnétique. (b) Susceptibilités magnétiques obtenues à partir des affinements linéaires des isothermes magnétiques pour $\mu_0 H > 3.5$ T en fonction de la température pour le langasite au fer $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ et qui représente la réponse linéaire à un champ appliqué dans les deux directions de l'ordre antiferromagnétique à l'exception de la composante suivant \vec{c} [MSR⁺08].

La susceptibilité paramagnétique a été modélisée en utilisant un modèle de Curie-Weiss. L'affinement conduit à $\theta = 174(4)$ K positif, ce qui traduit des interactions d'échange à dominante antiferromagnétique. Comme θ est environ 6 fois plus grand que la température de Néel, cela traduit une différence importante entre l'ordre de grandeur des énergies mises en jeu dans les constantes d'échange dans ce composé et l'énergie associée à la transition. Concrètement, ce dernier résultat présage d'un système magnétique de basse dimension ou/et d'un système magnétiquement frustré. Le moment effectif affiné $\mu_{\text{eff}} = 5.93 \mu_B$ est compatible avec des moments magnétiques $S = 5/2$, $L = 0$ (AN : pour un spin $S = 5/2$, $\mu_{\text{eff}} = 5.92 \mu_B$).

Structure magnétique

Pour déterminer la structure magnétique, l'utilisation des techniques de diffraction de neutrons s'est avérée être l'outil idéal. La diffraction de neutrons non polarisés, sur des échantillons sous forme de poudre (Instrument D1B à l'ILL) et monocristallins (Instrument D15 à l'ILL) a permis d'obtenir la majorité des informations mais seule la diffraction par un monocristal avec des neutrons polarisés et analyse sphérique de polarisation (Instrument IN22 équipé de CRYOPAD à l'ILL) a permis de résoudre complètement la structure. Je n'ai pas participé à cette partie de l'étude donc je renverrai le lecteur à la thèse de K. Marty [Mar08] et à l'article associé [MSR⁺08]. Je ne présenterai donc que les grandes lignes de la résolution de la structure et les résultats nécessaires à la bonne compréhension de la suite du manuscrit.

Le diagramme de poudre a révélé des pics de sur-structure apparaissant en dessous de $T_N \approx 28 K$ en $|\vec{Q}| = |\vec{H} \pm \vec{\tau}|$ avec \vec{H} un vecteur pointant sur un noeud du réseau réciproque et $\vec{\tau}$ le vecteur de propagation⁸. Ces pics peuvent être indexés par un vecteur de propagation $\vec{\tau} = (0, 0, \tau)$ avec $\tau = 0.1429(2)$ soit $\frac{1}{\tau} = 7.00(1)$ ce qui traduit, dans l'espace réel, un ordre magnétique de périodicité égale à 7 mailles cristallines dans la direction \vec{c} et de même périodicité que le cristal dans les directions \vec{a} et \vec{b} . La structure paraît donc commensurable mais nous verrons dans la partie suivante sur l'effet des substitutions sur les propriétés magnétiques (partie D.2.2), que ce n'est probablement qu'une coïncidence et que la structure est en réalité incommensurable⁹.

La combinaison des résultats des diffractogrammes de poudre avec les résultats de diffraction de neutrons non polarisés par un monocristal a permis de déterminer que les moments magnétiques dans le composé sont contenus dans la plan (\vec{a}, \vec{b}) à 120° les uns des autres, que l'arrangement intra-triangle se retrouve de maille à maille au sein de ce plan, et que, le long de l'axe \vec{c} , les moments magnétiques forment un arrangement hélicoïdal de période environ $7\vec{c}$. Un tel arrangement correspond à 4 configurations magnétiques possibles combinant 2 sens de rotation des spins au sein d'un triangle et deux sens de rotation des spins le long de l'axe hélicoïdal, comme représenté figure D.7, qui peuvent être formalisées en une seule expression des moments magnétiques (équation (D.2)). Pour cela, le cristal a été muni d'un repère orthonormé $(\vec{u}, \vec{v}, \vec{c})$ ¹⁰ dont l'origine a été choisie arbitrairement. Les moments magnétiques sont repérés par leur position \vec{R}_{ni} .

$$\vec{m}(\vec{R}_{ni}) = m \cos(\vec{\tau} \cdot \vec{R}_{ni} + \frac{2\pi}{3} \epsilon_T (i-1) + \Phi_0) \vec{u} + \epsilon_H m \sin(\vec{\tau} \cdot \vec{R}_{ni} + \frac{2\pi}{3} \epsilon_T (i-1) + \Phi_0) \vec{v} \quad (D.2)$$

- Le vecteur $\vec{R}_{ni} = \vec{r}_i + \vec{r}_n$ où l'indice n fait référence au numéro de la maille cristalline (numéroté arbitrairement) et l'indice $i \in \{1, 2, 3\}$ fait référence au numéro du moment magnétique au sein d'une maille cristalline.
- Φ_0 est une constante de phase « absolue ».
- $\vec{\tau}$ est le vecteur de propagation.
- ϵ_H et ϵ_T sont deux paramètres pouvant prendre les valeurs ± 1 qui vont permettre de caractériser la chiralité de l'état fondamental.

Nous avons vu dans l'introduction qu'une hélice et des moments à 120° portés par un triangle sont des objets chiraux. Calculons les vecteurs chiralités associés. Le vecteur hélicité moyenne de cet état fondamental vaut¹¹ :

$$\vec{C}_H = \vec{m}(\vec{R}_{ni}) \times \vec{m}(\vec{R}_{ni} + \vec{c}) = m^2 \sin(2\pi\tau) \epsilon_H \frac{\vec{c}}{|\vec{c}|} \quad (D.3)$$

Le vecteur chiralité moyen pour les moments à 120° d'un triangle vaut¹² :

$$\vec{C}_\Delta = \vec{m}_{ni} \times \vec{m}_{ni+1} = \frac{\sqrt{3}}{2} m^2 \epsilon_H \epsilon_T \frac{\vec{c}}{|\vec{c}|} \quad (D.4)$$

Ainsi les 4 configurations de la figure D.7 sont différenciées par le paramètre ϵ_H pour l'hélicité et par le paramètre $\epsilon_\Delta = \epsilon_H \epsilon_T$ pour la chiralité triangulaire qui valent chacun ± 1 pour des sens de rotations opposés. Dans toute la suite du manuscrit, j'identifierai et nommerai les différentes configurations de l'état fondamental par le couple de paramètres $(\epsilon_H, \epsilon_\Delta = \epsilon_H \epsilon_T)$.

8. Le vecteur de propagation est un vecteur de l'espace réciproque qui traduit la modulation de la structure magnétique au sein du cristal. Dans le cas général, une structure magnétique peut être décrite par plusieurs vecteurs de propagation.

9. On parle de structure magnétique incommensurable lorsque la périodicité de l'ordre magnétique n'est pas égale à un multiple entier de la périodicité cristalline. Dans le cas contraire, la structure sera dite commensurable

10. (\vec{u}, \vec{v}) représente une base orthonormée du plan (\vec{a}, \vec{b}) .

11. J'ai choisi arbitrairement d'orienter la ligne qui me sert à numéroté les moments suivant $+\vec{c}$.

12. J'ai choisi arbitrairement d'orienter les triangles dans le sens direct.

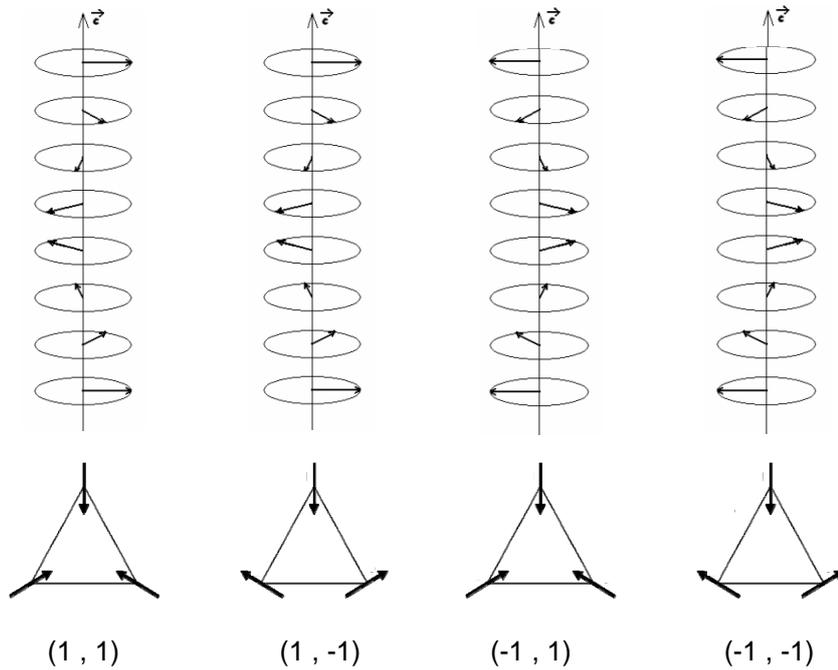


FIGURE D.7: Les quatre configurations $(\epsilon_H, \epsilon_\Delta)$ décrites par l'équation (D.2) correspondant à une hélicité et à un sens de rotation des moments au sein d'un triangle.

L'expérience de diffraction de neutrons non polarisés sur un monocristal de chiralité structurale gauche¹³ a permis d'affirmer que seules les deux configurations $(-1, 1)$ et $(1, -1)$, parmi les 4 possibles a priori, sont compatibles avec les diffractogrammes mesurés¹⁴. Par contre, sans neutrons polarisés, il est impossible de distinguer les deux configurations précédentes¹⁵. Le résultat, absolument remarquable, obtenu par diffraction de neutrons polarisés avec analyse sphérique de polarisation sur l'instrument IN22 de l'ILL équipé de CRYOPAD est qu'une **seule hélicité** et une **seule chiralité triangulaire** sont présentes dans ce composé. L'état fondamental est l'état $(1, -1)$ représenté dans la figure D.8.

A l'heure actuelle et à ma connaissance, seuls deux autres composés présentent un état fondamental magnétique complètement chiral. Il s'agit de MnSi [PNM⁺09] et de $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [JFS⁺10] qui présentent tous les deux un ordre magnétique hélicoïdal. Tous les deux présentent un état fondamental totalement chiral en l'absence de champs magnétique appliqués.

13. La chiralité structurale de cet échantillon a été déterminée par diffusion anormale des rayons X, et nommée arbitrairement gauche car correspondant l'enroulement dans le sens antitrigonométrique des chemins d'échange le long de l'axe \vec{z} .

14. La chiralité structurale étant fixée (donc la direction de l'axe \vec{z} étant fixée), la distinction entre les configurations $(-1, 1)$ et $(1, -1)$ caractérisées par $\epsilon_T = -1$ d'une part, et $(-1, -1)$ et $(1, 1)$ caractérisées par $\epsilon_T = 1$ d'autre part, est relativement simple puisqu'elle se manifeste dans les intensités des deux pics de Bragg magnétiques (satellites d'un même nœud du réseau réciproque). Un des satellites est intense et l'autre faible. Lorsque on change ϵ_T en son opposé, le satellite intense devient peu intense et vice versa. Le tracé de I_{calcul} vs $I_{\text{experimental}}$ pour ces deux paramètres est sans équivoque et à donc permis de trancher en faveur de $\epsilon_T = -1$. Ainsi ϵ_T représente aussi la chiralité structurale du composé.

15. En effet, comme indiqué dans la partie B.3.3, seule la diffraction de neutrons polarisés avec analyse de la polarisation permet d'accéder à la partie chirale de la section efficace, et donc à des informations sur l'hélicité d'une structure magnétique, par exemple.

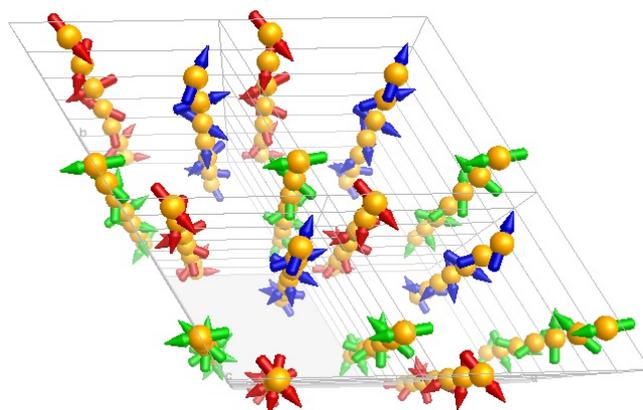


FIGURE D.8: Structure magnétique de $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ avec une vue en perspective le long de l'axe \vec{c} . Les trois réseaux de Bravais sont représentés avec des couleurs différentes [MSR⁺08].

Interprétation de la structure magnétique

Dans cette structure, les moments magnétiques interagissent entre eux via les atomes d'oxygène selon un mécanisme de type super-échange (ou super super-échange). La structure cristalline, ainsi que les liaisons fer/oxygène et oxygène/oxygène, ont été représentées dans la figure D.9. Cette structure nous incite donc à considérer 5 chemins d'échange.

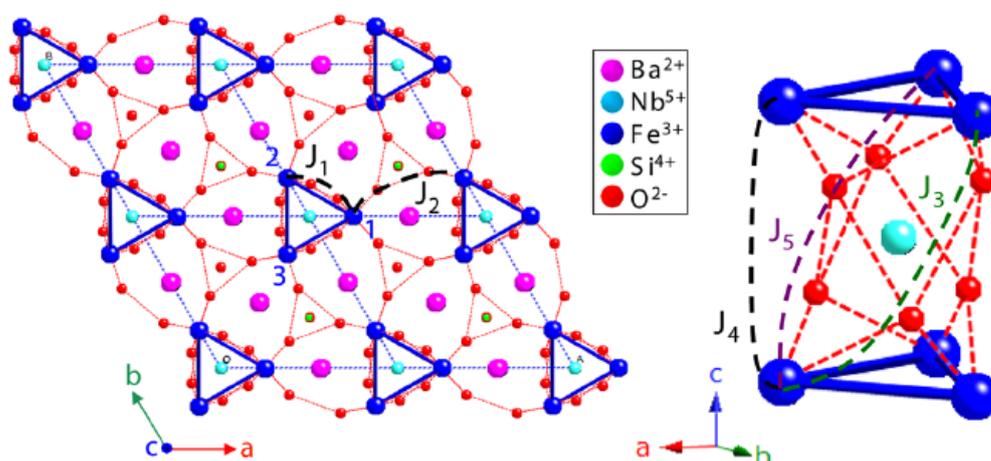


FIGURE D.9: Représentation des cinq chemins d'échanges différents de la structure pour une chiralité structurale gauche. Les chemins d'échanges équivalents n'ont été représentés qu'une fois pour la clarté de la figure.

Les interactions qui lient deux triangles d'atomes de fer entre eux (dans le plan ou hors du plan) font intervenir

deux atomes d'oxygène et donc un mécanisme de type super super-échange. L'interaction J_1 qui lie deux atomes de fer au sein d'un triangle fait intervenir un seul atome d'oxygène et donc un mécanisme de type super-échange. De plus, cette interaction est double (il y a un chemin d'échange au dessus des triangles et un chemin équivalent en dessous), on s'attend donc à ce que J_1 soit l'interaction prédominante¹⁶ en particulier dans le plan par rapport à l'interaction J_2 entre les triangles. Considérons maintenant les interactions hors du plan (\vec{a}, \vec{b}) : J_4 est le chemin d'échange qui lie un atome de fer d'un triangle à l'atome équivalent du triangle au dessus ou en dessous (atome à $\pm\vec{c}$ les uns des autres). J_3 et J_5 lient ce même atome à un des deux autres atomes des triangles superposés. J_3 et J_5 présentent un enroulement opposé autour de l'axe \vec{c} . A cause de la chiralité structurale, les chemins d'échanges J_3 et J_5 ne sont pas équivalents¹⁷. L'énantiomère cristallin considéré favorisera l'un ou l'autre de ces chemins d'échange et les valeurs des constantes d'échanges J_5 et J_3 seront interverties lorsqu'on considère un cristal ou son énantiomère. Ce résultat est une signature directe de la chiralité structurale.

Un Hamiltonien isotrope contenant ces 5 interactions d'échange s'écrit :

$$H = \sum_{k=1}^5 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{kij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (\text{D.5})$$

Pour déterminer l'état fondamental associé à ce Hamiltonien, K. Marty et ses collaborateurs se sont placés dans l'approximation de champs moyen. En choisissant J_1, J_2, J_3, J_4, J_5 antiferromagnétiques tels que J_5 prédomine par rapport à J_3 et J_4 , ils ont montré que deux états fondamentaux d'hélicité et chiralité triangulaire opposées $(-1, 1)$ et $(1, -1)$ pouvaient être stabilisés. Si on fait le choix opposé, à savoir que J_3 prédomine au lieu de J_5 , ce qui correspond à l'autre cristal énantiomère, on stabilisera les deux autres configurations $(1, 1)$ et $(-1, -1)$ (cf figure D.10). Cette première sélection résulte donc directement de la chiralité structurale du composé.

Les interactions précédentes ont donc permis d'expliquer la stabilisation d'un état fondamental composé de moments magnétiques à 120° au sein d'un triangle et d'un arrangement hélicoïdal selon \vec{c} . L'interprétation de ce résultat est complexe et nécessite de considérer les effets de toutes ces constantes d'échange, mais je vais essayer d'expliquer « avec les mains » l'essentiel du rôle joué par ces différentes interactions et la structure qui en résulte.

- J_1 va imposer l'arrangement des moments à 120° au sein d'un triangle. C'est un résultat désormais classique du magnétisme frustré pour des spins Heisenberg (ou XY) portés par un triangle et interagissant antiferromagnétiquement.
- J_2 va dupliquer cet arrangement triangulaire sur chaque triangle dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) . Le problème est similaire à celui de J_1 (J_2 lie 3 moments magnétiques formant un triangle par des interactions antiferromagnétiques).
- C'est la prédominance d'une interaction d'échange torsadée J_3 ou J_5 , qui va induire un ordre hélicoïdal et relier chiralité triangulaire et hélicité en propageant une chiralité triangulaire au plan suivant. Pour comprendre ce résultat, nous allons raisonner sur les triangles de la figure D.11. Choisissons arbitrairement une chiralité triangulaire, Par exemple celle du triangle de gauche, et supposons que J_5 est la seule interaction d'échange non nulle et est antiferromagnétique¹⁸. Le moment en 3' du plan du dessus va être orienté à 180° par rapport au moment 1 du plan de base via J_5 . Comme J_5 lie de la même manière les moments 3 et 2' ainsi que 2 et 1', ces moments vont donc s'orienter à 180° les uns des autres (cf triangle de droite). La première remarque est que l'angle entre deux moments adjacents vaut $180^\circ - 120^\circ = 60^\circ$. J_5 a donc induit un ordre hélicoïdal décrit par un vecteur de propagation $(0, 0, \frac{1}{6})$ (période $6\vec{c}$). C'est la compétition entre J_3, J_4 et J_5 qui va fixer la période de l'hélice et donc le vecteur de propagation à $(0, 0, 1/7)$. Deuxièmement, l'angle

16. Ce résultat sera confirmé par la comparaison entre les mesures et les calculs d'ondes de spin.

17. Ces deux constantes d'échange n'ont donc pas la même amplitude. L'amplitude de l'interaction J_3 pour un énantiomère est égale à l'amplitude de l'interaction J_5 pour l'autre énantiomère et vice-versa.

18. Normalement il faudrait tenir compte de l'interaction J_1 qui n'a aucune raison d'être négligée par rapport à J_5 . Mais la prise en compte de celle-ci conduirait au même résultat (moment à 120° au sein d'un triangle), je n'en tiendrai donc pas compte pour simplifier la discussion.

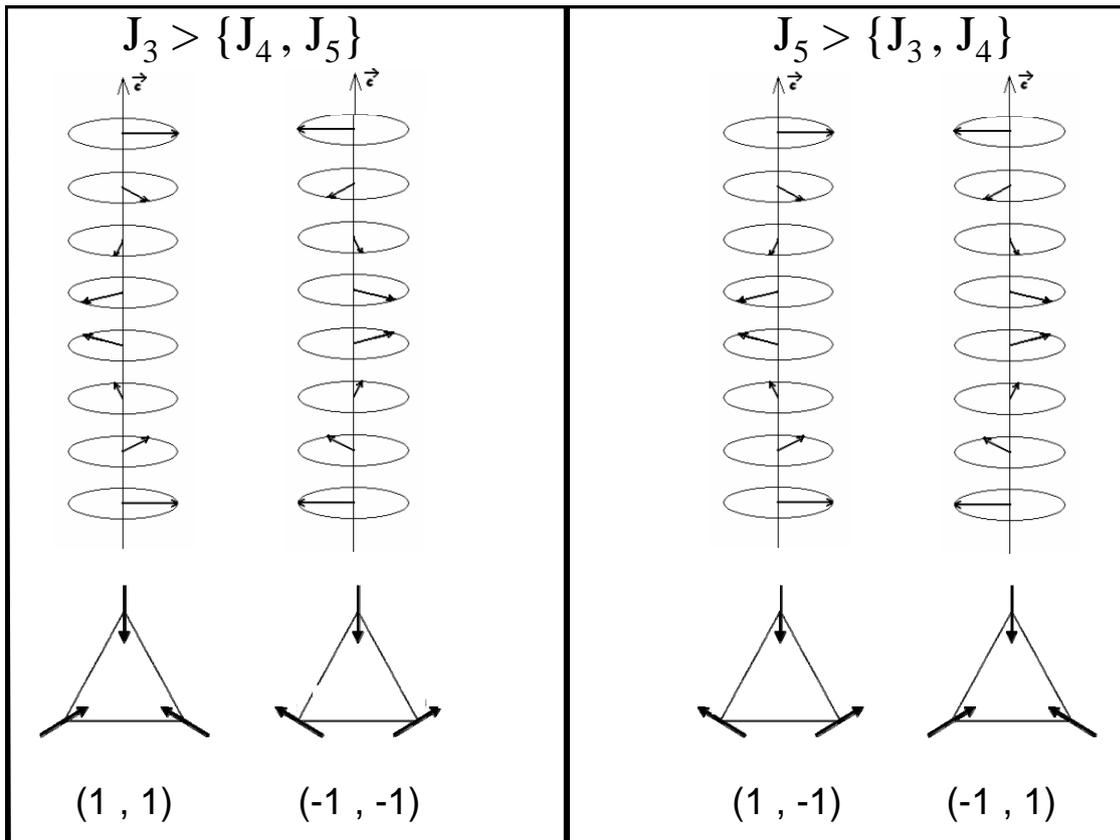


FIGURE D.10: États fondamentaux sélectionnés par la prédominance de l'interaction hors plan J_3 , à gauche (chiralité structurale gauche $\epsilon_T = 1$) ou J_5 , à droite (chiralité structurale droite $\epsilon_T = -1$).

entre deux moments successifs au sein d'un triangle : de 1' à 2', de 2' à 3' et de 3' à 1' vaut -120° ; on a donc propagé la chiralité triangulaire du plan inférieur au plan supérieur. Le raisonnement ci-dessus a permis de montrer que le choix arbitraire d'une chiralité triangulaire et d'une seule constante d'échange torsadée, ici J_5 , a sélectionné une hélicité. Je laisse le lecteur se convaincre que le choix de l'autre chiralité triangulaire aurait conduit à une hélicité opposée. Enfin, si le raisonnement précédent avait été fait en imposant une hélicité au lieu d'une chiralité triangulaire on aurait sélectionné la chiralité triangulaire associée.

Du point de vue de la chiralité, il est donc important de retenir que l'échange seul et donc la chiralité structurale, ne permet pas d'expliquer la sélection d'une unique hélicité et d'une unique chiralité triangulaire mais seulement d'un couple de configurations. En effet, l'hélicité et la chiralité triangulaire des deux états sélectionnés par J_5 fort sont de signe opposé. L'échange isotrope seul induirait donc la présence de deux domaines équilibreux ; le vecteur chiralité moyen macroscopique serait donc nul¹⁹ ce qui est contredit par les observations expérimentales.

Comment expliquer la sélection ultime ? Il nous faut donc considérer des interactions supplémentaires. On peut donc s'intéresser à deux « ingrédients » : un terme d'anisotropie magnétocristalline et un terme d'échange

19. Naturellement, le résultat est similaire en considérant J_3 fort. Dans ce cas, les deux domaines correspondent aux deux autres configurations.

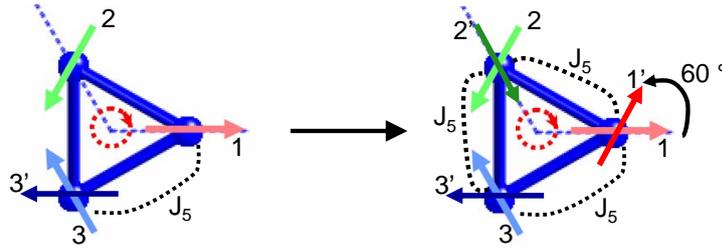


FIGURE D.11: Interprétation de la structure hélicoïdale à partir des effets de l'interaction J_5 . Les triangles sont représentés en vue depuis l'axe \vec{c} . Les numéros 1, 2, 3 font référence au premier plan et les numéros 1', 2', 3' font référence au plan suivant le long de \vec{c} .

anisotrope ou antisymétrique, tous induits par effet de couplage spin orbite ²⁰.

Nous allons discuter en premier l'existence puis l'effet de l'interaction d'échange antisymétrique de Dzyaloshinskii-Moryia. Celle-ci apparaît dans le Hamiltonien sous la forme suivante :

$$H_{DM} = \sum_{i,j} \vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) \quad (D.6)$$

où \vec{D}_{ij} est le vecteur de Dzyaloshinskii-Moryia pour les moments magnétiques \vec{S}_i et \vec{S}_j . Le Hamiltonien de Dzyaloshinskii-Moryia doit être invariant par toutes les opérations de symétrie du groupe d'espace et donc naturellement par celles qui laissent invariante la liaison considérée. Commençons par considérer deux moments magnétiques au sein d'un triangle puisqu'il s'agit de l'interaction d'échange isotrope prédominante et donc l'interaction de Dzyaloshinskii-Moryia prédominante. Ces deux atomes de fer étant reliés par un axe de symétrie local d'ordre 2 (figure D.13), d'après les règles de Moryia, le vecteur \vec{D}_{ij} devra être contenu dans le plan perpendiculaire à cet axe ²¹.

Commençons par considérer \vec{D}_{ij} selon \vec{c} . \vec{D}_{ij} va donc favoriser énergétiquement $\vec{S}_i \times \vec{S}_j$ selon $-\vec{c}$ et donc une chiralité triangulaire par rapport à l'autre (voir figure D.12). Comme les deux configurations précédentes (-1, 1) et (1, -1) correspondent à des chiralités triangulaires opposées, $\vec{D}_{ij} \cdot \vec{c} > 0$ **va sélectionner un état fondamental unique** parmi deux : l'état **(1, -1)**. Remarquons que $\vec{D}_{ij} \cdot \vec{c} < 0$ aurait sélectionné l'autre chiralité triangulaire et donc l'état (-1, 1).

Considérer l'effet de \vec{D}_{ij} selon \vec{c} nous oblige aussi à considérer l'effet de \vec{D}_{ij} selon l'axe de la liaison i, j puisque toutes les composantes de \vec{D} sont *a priori* du même ordre de grandeur. La conséquence d'une telle composante sera d'induire une composante des spins i et j dans la direction \vec{c} dans un arrangement « en parapluie ». Le sens de ce « canting », selon $+\vec{c}$ ou selon $-\vec{c}$ sera déterminé par le signe de $\vec{D}_{ij} \cdot \vec{u}_{ij}$ (où \vec{u}_{ij} est un vecteur unitaire reliant les spins i et j) et l'importance de ce « canting » sera d'autant plus grand que \vec{D} sera grand. Il est

20. En notant Δ l'écart énergétique avec le premier niveau excité orbitalaire et λ l'énergie du couplage spin-orbite, nous avons $\Delta g \approx \frac{\lambda}{\Delta}$, la constante d'anisotropie $K \approx \frac{\lambda^2}{\Delta}$ et le module de l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya $D \approx J \frac{\lambda}{\Delta}$.

21. Démo : L'axe 2 (x,0,0) transforme les moments magnétiques \vec{S}_1 et \vec{S}_2 selon : Axe 2 : $(S_{1x}, S_{1y}, S_{1z}, S_{2x}, S_{2y}, S_{2z}) \rightarrow (S_{2x}, -S_{2y}, -S_{2z}, S_{1x}, -S_{1y}, -S_{1z})$. Ainsi le Hamiltonien $H_{DM12} = \vec{D}_{12} \cdot (\vec{S}_1 \times \vec{S}_2) = D_x (S_{1y} S_{2z} - S_{1z} S_{2y}) + D_y (-S_{1x} S_{2z} + S_{1z} S_{2x}) + D_z (S_{1x} S_{2y} - S_{1y} S_{2x})$ va se transformer en $H_{DM12} = -D_x (S_{1y} S_{2z} - S_{1z} S_{2y}) + D_y (-S_{1x} S_{2z} + S_{1z} S_{2x}) + D_z (S_{1x} S_{2y} - S_{1y} S_{2x})$. Comme, en vertu du principe de Curie, ce Hamiltonien doit être invariant par cet axe 2, seuls les termes en D_y et D_z peuvent être non nuls. \vec{D}_{12} sera donc contenu dans le plan (y, z)

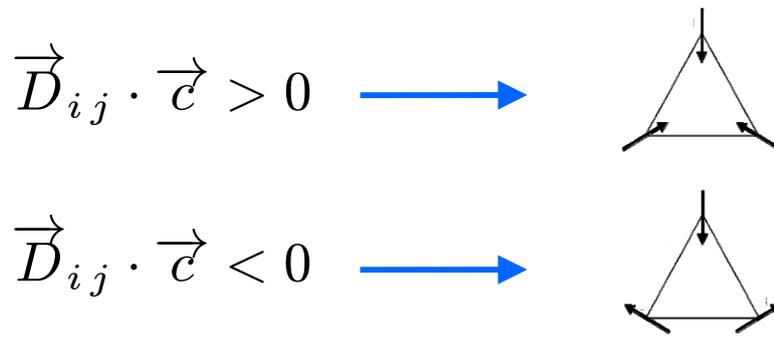


FIGURE D.12: Effet de l'interaction de Dzyaloshinskii-Moryia avec $\vec{D}_{ij} // \vec{c}$ sur les deux chiralités triangulaires.

intéressant de noter que si cette composante de D est invariante par une translation de direction \vec{c} , elle conduira à une composante ferromagnétique dans la direction \vec{c} . Cette composante peut être également modulée dans la direction \vec{c} ; par exemple avec une période identique au vecteur de propagation de la structure magnétique. Il est difficile d'en dire plus (angle de canting, information quantitative) sans faire des calculs. Mais nous garderons en tête qu'une composante \vec{D}_{ij} selon les liaisons $i - j$ pourrait permettre d'expliquer la composante éventuelle mise en évidence à bas champ dans les courbes d'aimantation isothermes avec $\vec{H} // \vec{c}$ de $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ discutées dans la partie D.1.3 et notamment la figure D.6.

Effet de l'anisotropie magnétocristalline. Le but de ce paragraphe est d'étudier si une anisotropie magnétocristalline peut induire une différence d'énergie entre deux états fondamentaux de chiralités opposées (cf figure D.13).

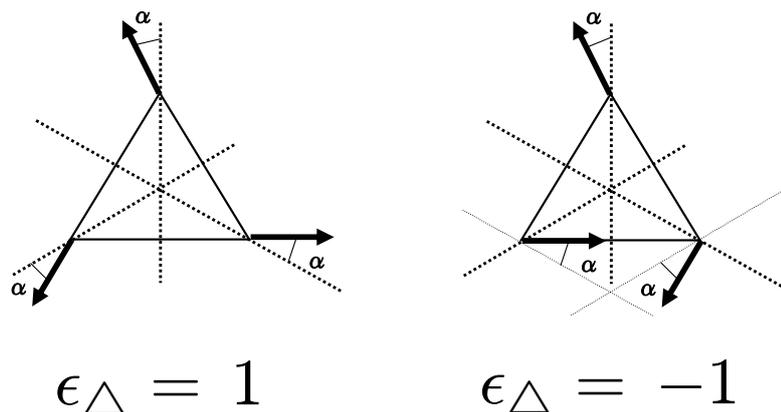


FIGURE D.13: Schéma de triangles, pour les deux chiralités triangulaires, dans lesquels les moments magnétiques du haut forme un angle α avec l'axe 2 qui les traverse. Les axes 2 ont été représentés en pointillés.

Pour l'environnement tétraédrique des ions fer, on écrira l'anisotropie sous la forme suivante :

$$H_{anis} = \sum_i D S_{iz}^2 + E (S_{ix}^2 - S_{iy}^2) \quad (D.7)$$

où D et E sont deux constantes d'anisotropies et (x, y, z) un repère orthonormé direct dans lequel z est la direction de l'axe d'anisotropie. Dans les langasites, les ions fer sont sur un axe 2 donc l'anisotropie magnétocristalline peut être suivant cet axe ou dans le plan perpendiculaire à cet axe. Considérons donc le cas d'une anisotropie magnétocristalline le long d'un axe 2 (je rappelle que la structure présente trois axes 2 images l'un de l'autre par l'axe 3 tel que représenté dans la figure D.13). La direction de l'axe d'anisotropie sera donc différente pour chaque moment magnétique, on parlera d'anisotropie multiaxiale. En introduisant l'angle θ_i entre le moment magnétique i et l'axe 2 qui le traverse et en supposant les moments magnétiques dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) (ce qui est le cas pour les états fondamentaux considérés), on réécrit le Hamiltonien précédent sous la forme :

$$H_{anis} = \sum_i K_0 + K_1 \sin^2(\theta_i) \quad (D.8)$$

où K_0 et K_1 sont deux nouvelles constantes²². Pour les deux chiralités triangulaires, l'énergie d'anisotropie sommée sur une maille magnétique vaut :

$$U(C_T = 1) = \sum_{i=0}^{1/\tau-1} 3 K_0 + 3 K_1 \sin^2(\alpha_i) \quad (D.9)$$

$$U(C_T = -1) = \sum_{i=0}^{1/\tau-1} 3 K_0 + K_1 (\sin^2(\alpha_i) + \sin^2(\alpha_i + \frac{2\pi}{3}) + \sin^2(\alpha_i - \frac{2\pi}{3})) \quad (D.10)$$

$$\text{avec } \alpha_i = \alpha_0 + 2\pi\tau i$$

où τ est le vecteur de propagation et α_0 une phase à l'origine. Pour seulement deux triangles de chiralités opposées, le résultat est assez intuitif : la différence d'énergie sera non nulle et dépendra de la phase α choisie. J'ai calculé la différence d'énergie ΔU entre les deux configurations moyennées sur une période magnétique pour différentes phases à l'origine. Pour $\tau = 0.1429$ (le vecteur de propagation affiné) on trouve que $|\Delta U| = |U(C_T = -1) - U(C_T = 1)|_{\text{moyen}} < 5 \cdot 10^{-4} K_1$ ²³. Comme les ordres de grandeur de K_1 et de D sont proches, l'effet de l'anisotropie magnétocristalline sera donc négligeable par rapport à l'effet de l'interaction Dzyaloshinskii-Moryia. Ainsi, l'anisotropie multiaxiale va induire une différence d'énergie entre les deux états fondamentaux de chiralité triangulaire opposée mais cette différence d'énergie sera trop faible pour être pertinente.

Pour résumer cette partie, la structure magnétique mono-chirale du langasite au fer $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ résulterait donc de **la chiralité structurale** qui va favoriser certaines interactions d'échange et donc deux couples hélicité/chiralité triangulaire parmi 4 possibles. **La sélection ultime pourrait résulter de l'interaction de Dzyaloshinskii-Moryia intra-triangle** (ici telle que $\vec{D}_{ij} \cdot \vec{c} > 0$) qui permet de sélectionner une chiralité triangulaire. L'anisotropie magnétocristalline sera un paramètre non pertinent pour ce composé dans la structure magnétique stabilisée.

D.2 Propriétés multiferroïques et substitutions dans les langasites au fer

La structure du langasite au fer $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ a été déterminée et interprétée. Comme discuté dans la partie sur l'état de l'art, nous avons la chance de pouvoir synthétiser différents langasites. Il a donc été décidé de procéder

22. K_0 et K_1 ont la dimension d'une énergie. $K_0 = 2 D S^2 - E S^2$ et $K_1 = 2 D S^2$

23. les calculs faits avec $\tau = 1/7$ conduisent à une différence d'énergie maximum encore bien plus faible : $\approx 10^{-15} K_1$.

à une étude systématique des propriétés magnétiques et multiferroïques des langasites au fer : $A_3BFe_3D_2O_{14}$ où A, B, D sont des atomes non magnétiques : $A = \{ Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} \}$, $B = \{ Nb^{5+}, Sb^{5+}, Ta^{5+} \}$, $C = Fe^{3+}$ et $D = \{ Si^{4+}, Ge^{4+} \}$.

Comment vont évoluer les propriétés des langasites avec les substitutions ? L'ordre magnétique va-t'il être modifié ? Quelle sera l'effet des substitutions sur les éventuelles propriétés multiferroïques ? Voici quelques unes des questions auxquelles nous avons voulu répondre [MBS⁺10].

D.2.1 Effet des substitutions sur les paramètres de mailles

La caractérisation structurale des différentes poudres de langasites a été faite par Jakob Kljun [Klj07] (durant son stage de master 1 effectué sous la direction de Céline Darie) et durant la thèse de Karol Marty [Mar08]. Ces caractérisations ont été faites à l'aide du diffractomètre Brucker D8 de l'Institut Néel en utilisant la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre après avoir fritté les pastilles dans un creuset en alumine pendant 10 à 50 h à environ 1200°C. Les diffractogrammes de poudre obtenus ont été affinés à l'aide du programme Fullprof [RC93] et ont mis en évidence la présence de phases parasites dans certains composés, représentant moins que quelques pourcents des échantillons. En plus du cristal de $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$, un cristal de $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ de très bonne qualité structurale a été synthétisé.

Les paramètres de mailles affinés, classés par paramètre de maille a décroissant, ont été reproduits dans la table D.3. Les rayons ioniques des différents ions [Han04], pour les coordinences et environnements de la figure D.3, classés par rayon ionique décroissant ont été ajoutés à la même table. Les paramètres de maille a et c décroissent lorsque le rayon ionique de l'ion sur les site A décroît. Cet effet est plus important pour a. La diminution du rayon ionique entre le Ge^{4+} et le Si^{4+} entraîne également une diminution de a et c. Enfin, l'effet des substitutions sur le site B est peu sensible mais il y a peu de différence de rayon ionique entre ces ions et ce site est le moins représenté dans la maille cristalline.

D.2.2 Effet des substitutions sur les propriétés magnétiques

Propriétés magnétiques macroscopiques

Nous allons voir maintenant l'effet des substitutions sur les propriétés magnétiques des langasites. Nous avons suivi la même démarche que pour le composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$. La première étape fut de caractériser les échantillons de manière systématique par les mesures de magnétométrie (magnétomètre à SQUID et BS2 de l'institut Néel). L'analyse des données a été faite en utilisant la même méthodologie que pour le composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$. Comme le comportement magnétique de tous les langasites mesurés est relativement similaire, pour ne pas ennuyer le lecteur, je ne montrerai les courbes expérimentales que des composés $Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$ (figure D.14) et $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ (figure D.15). Les propriétés magnétiques du composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ ont déjà été présentées dans la figure D.6. Commençons par décrire les résultats expérimentaux.

Pour le composé à base d'antimoine, (figure D.14), on observe l'apparition d'une courbure à bas champ dans les courbes isothermes à $T < 30$ K, dans la phase ordonnée. Cette courbure révèle une petite composante intrinsèque suivant \vec{c} qui est plus importante dans les composés à l'antimoine que dans les composés au niobium. La courbe d'aimantation $\frac{M}{H}$ mesurée en fonction de la température pour un champ magnétique $\mu_0 H = 0.1$ T montre un accident à ≈ 35 K traduisant la transition magnétique. La forte croissance à basse température de la courbe $\frac{M}{H}$ faite en faible champ résulte de la composante intrinsèque observée dans les isothermes.

Pour le composé à base de tantale, on observe que pour toutes les températures, les courbes d'aimantation isotherme $M(H)$ sont linéaires pour $|\mu_0 \vec{H}| > 2$ T et ne passent pas par l'origine du graphique. Cela traduit la présence d'une impureté ferromagnétique au sein du cristal (contamination inférieure à $0.04 \mu_B / Fe$). La présence de

TABLE D.3: (En haut) Paramètres de mailles obtenus par affinements des diagrammes de diffraction sur poudre mesurés sur le diffractomètre de laboratoire D8 à température ambiante, pour différents langasites au fer. (En bas) Rayons ioniques des différents cations (extraits de [Han04]).

Langasite	Paramètres de maille		Qualité de l'affinement		
	$a = b$ (Å)	c (Å)	R_{Bragg}	R_{wp}	χ^2
Ba ₃ SbFe ₃ Ge ₂ O ₁₄	8.6174(1)	5.2708(1)	3.9	22.7	3.2
Ba ₃ TaFe ₃ Ge ₂ O ₁₄	8.6166(1)	5.2618(1)	6.0	22.5	3.9
Ba ₃ NbFe ₃ Ge ₂ O ₁₄	8.6073(2)	5.2686(2)	6.1	22.9	2.5
Ba ₃ SbFe ₃ Si ₂ O ₁₄	8.5085(1)	5.25024(8)	3.1	20.2	2.8
Ba ₃ TaFe ₃ Si ₂ O ₁₄	8.5231(2)	5.2354(2)	13.5	33.6	2.2
Ba ₃ NbFe ₃ Si ₂ O ₁₄	8.5227(2)	5.2353(1)	3.2	27.0	1.5
Sr ₃ SbFe ₃ Si ₂ O ₁₄	8.2888(2)	5.1445(2)	5.8	30.6	2.1
Sr ₃ TaFe ₃ Si ₂ O ₁₄	8.2777(2)	5.1283(1)	4.3	27.0	2.0
Sr ₃ NbFe ₃ Si ₂ O ₁₄	8.2563(2)	5.1306(1)	3.2	27.6	1.6
Ca ₃ SbFe ₃ Si ₂ O ₁₄	8.1118(2)	5.0570(2)	5.7	26.0	2.0

site A	rayon ionique en Å	site B	rayon ionique en Å	site C	rayon ionique en Å
Ba ²⁺	1.42	Ta ⁵⁺	0.64	Ge ⁴⁺	0.39
Sr ²⁺	1.26	Nb ⁵⁺	0.64	Si ⁴⁺	0.26
Ca ²⁺	1.12	Sb ⁵⁺	0.60		

cette impureté a été confirmée par des mesures de type field cooled-zero field cooled²⁴ (figure D.16). Comme cette contribution apparaît à $T > 300$ K, elle n'est pas liée à l'ordre magnétique et est donc de nature extrinsèque. La courbe d'aimantation $\frac{M}{H}$ mesurée en fonction de la température pour un champ magnétique $\mu_0 H = 6$ T montre un accident à ≈ 28 K traduisant la transition magnétique. On observe une séparation entre les susceptibilités parallèles et perpendiculaires dans la phase ordonnée. Ce résultat est habituel pour les composés antiferromagnétiques et est ici dû à la disposition des moments magnétiques : coplanaire dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) . On notera que, contrairement à un antiferromagnétique colinéaire dont l'anisotropie de la susceptibilité magnétique est très marquée dans la phase

24. L'objectif de la procédure field cooled-zero field cooled est de mettre entre autres en évidence une composante ferromagnétique (intrinsèque ou extrinsèque) au sein d'un échantillon antiferromagnétique. La procédure consiste à comparer les courbes d'aimantation en fonction de la température $M(T)$ (les mesures se font à la montée en température en présence d'un faible champ magnétique) après un refroidissement en champ magnétique nul ou non nul (typiquement $H = 100$ Oe soit $\mu_0 H = 0.01$ T). Si aucune composante ferromagnétique n'est présente dans l'échantillon, les courbes $M(T)$ ne seront pas sensibles à l'histoire de l'échantillon. Si par contre, une composante ferromagnétique est présente au sein de l'échantillon, le refroidissement sous champ va orienter les domaines magnétiques de la composante ferromagnétique lors du passage de la transition, une aimantation rémanente non nulle va donc être mesurée dans les courbes $M(T)$. La différence entre les courbes field cooled et zero field cooled va donc être proportionnelle à la contribution ferromagnétique de l'aimantation. On va donc pouvoir déterminer la température d'ordre ferromagnétique de cette contribution et obtenir des informations sur son origine : intrinsèque ou extrinsèque.

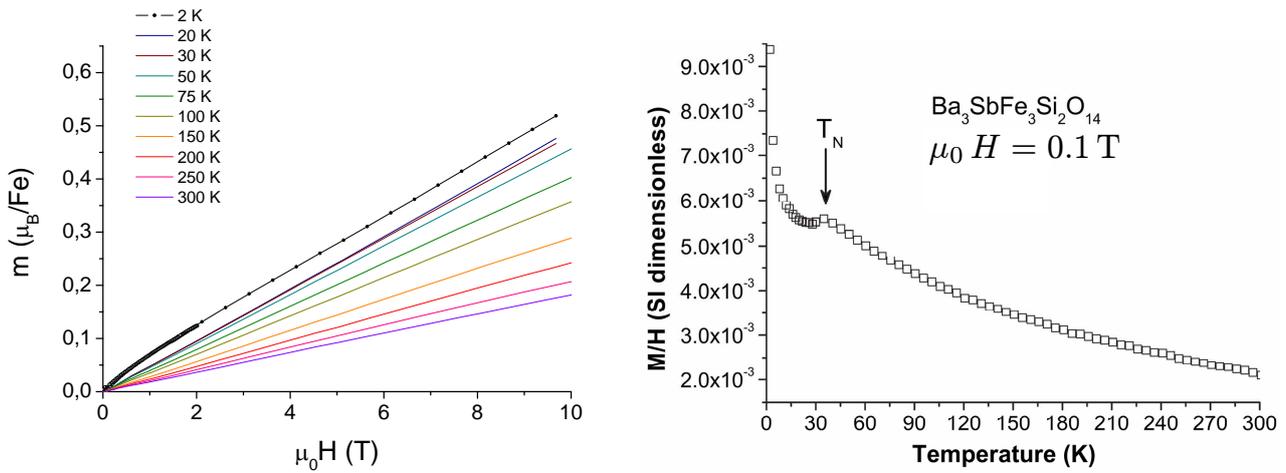


FIGURE D.14: (A gauche) Courbes isothermes d'aimantation. (A droite) Aimantation $\frac{M}{H}$ mesurée en fonction de la température pour un champ magnétique $\mu_0 H = 0.1$ T. L'échantillon est une pastille frittée de poudre de $\text{Ba}_3\text{SbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$.

ordonnée, ici cette anisotropie est fortement réduite par l'ordre hélicoïdal et l'arrangement à 120° des moments magnétiques. On notera également que la susceptibilité magnétique est isotrope dans la phase paramagnétique.

Pour les autres composés, les résultats sont assez similaires avec des courbes d'aimantations $M(H)$ assez linéaires à l'exception de courbures à bas champ éventuelles dues à la composante additionnelle suivant \vec{c} ou à des contaminations ferromagnétiques extrinsèques. Par contre on n'observe pas de contamination ferromagnétique aussi marquée pour les autres substitutions. L'aimantation $\frac{M}{H}$ montre également un accident autour de ≈ 30 K. Les paramètres magnétiques mesurés et affinés ont été rassemblés dans la table D.4. La température de Curie-Weiss a été extraite d'un affinement de type Curie-Weiss de la susceptibilité paramagnétique entre 150 K et 300 K.

TABLE D.4: Paramètres magnétiques obtenus par affinements de type Curie-Weiss des susceptibilités paramagnétiques pour un moment magnétique effectif de $5.92 \mu_B$, pour les différents langasites au fer.

Langasite	T_N (K)	θ (K)	$\frac{\theta}{T_N}$
$\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$	27	173	6.4
$\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Ge}_2\text{O}_{14}$	24	177	7.3
$\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$	28	160	5.7
$\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Ge}_2\text{O}_{14}$	24	165	6.9
$\text{Sr}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$	26	242	9.3
$\text{Sr}_3\text{SbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$	36	128	3.5
$\text{Ba}_3\text{SbFe}_3\text{Ge}_2\text{O}_{14}$	35	114	3.3
$\text{Ba}_3\text{SbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$	34	111	3.3

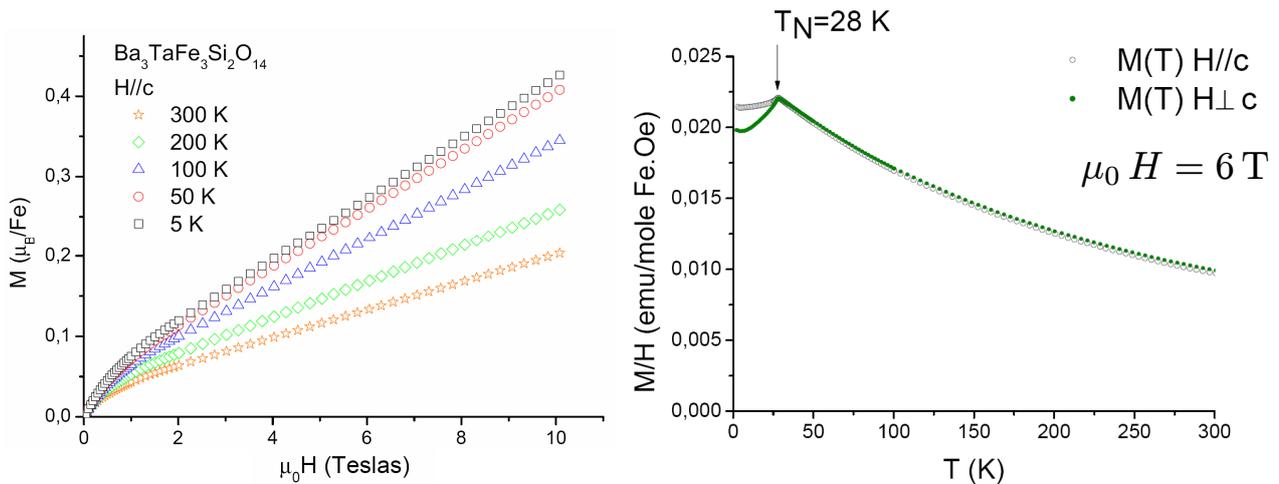


FIGURE D.15: (A gauche) Courbes isothermes d'aimantation pour un champ magnétique $\vec{H} // \vec{c}$. (A droite) Aimantation $\frac{M}{H}$ mesurée en fonction de la température pour un champ magnétique $\mu_0 H = 6 \text{ T}$ pour les orientations $\vec{H} // \vec{c}$ et $\vec{H} \perp \vec{c}$. L'échantillon est un monocristal de $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$.

Bilan. Les mesures de magnétométrie montrent un comportement magnétique globalement semblable pour tous les langasites étudiés. La susceptibilité magnétique présente un accident à la température de Néel T_N . Les températures de Curie-Weiss et T_N semblent liées à la nature de l'ion occupant le site B (Table D.4) : en comparaison avec les composés à l'antimoine, les composés au niobium et au tantale présentent une T_N plus faible (environ 28 K au lieu de 35 K) et une température de Curie-Weiss plus grande (environ 160 à 240 K au lieu de 120 K). Par contre, il semblerait que les substitutions des ions des sites A et D ne changent que très peu les propriétés magnétiques macroscopiques.

Propriétés magnétiques microscopiques

Nous savons dorénavant que les propriétés magnétiques macroscopiques sont similaires ; en sera-t'il de même pour l'ordre magnétique ? C'est ce que nous avons voulu établir en étudiant par diffraction de neutrons la structure nucléaire et magnétique des langasites suivant : $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{Ba}_3\text{SbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{Sr}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ et $\text{Sr}_3\text{SbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$. Nous²⁵ avons utilisé le diffractomètre sur poudre D1B de l'Institut Laue Langevin. Le principe de la diffraction sur poudre a été expliqué dans la partie B.4.1. Le choix de ces différents composés a été guidé par la volonté d'obtenir le maximum d'informations. Le composé $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ reste notre fil conducteur. Le composé $\text{Ba}_3\text{SbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ permet de mettre en évidence l'effet de la substitution à l'antimoine (pour la différence de T_N et θ) et les composés au strontium permettent de d'étudier l'effet d'une variation des paramètres de maille sur les propriétés magnétiques. Cette expérience nous a permis de déterminer la structure basse température (dans la phase ordonnée) et l'évolution des différents paramètres structuraux et magnétiques avec la température. La longueur d'onde était de $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$ et l'échantillon était placé dans un des fameux cryostats oranges de l'ILL. Nous avons fait des acquisitions de $6 \times 20 \text{ min}$ pour obtenir précisément les structures à 1.8 K et 40 K pour les

25. L'équipe fut constituée de Virginie Simonet, Rafik Ballou, Karol Marty, Pierre Bordet et Olivier Isnard (local contact) et moi-même. Cette expérience fut l'occasion pour moi, de découvrir, l'ambiance toute particulière qui règne durant une expérience de diffraction de neutrons.

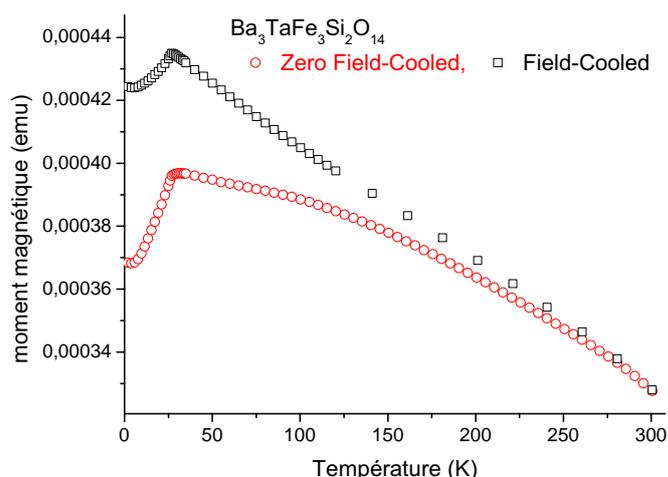


FIGURE D.16: Courbes d'aimantation mesurées selon la procédure field cooled-zero field cooled pour l'échantillon $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$.

composés à l'antimoine et 37.5 K pour $\text{Sr}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$. Nous avons également fait des mesures à la volée : 75 scans de 10 min pendant la rampe en température à $0.42 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Les diffractogrammes ont été affinés en utilisant le logiciel FULLPROF [RC93] (figure D.17) et les résultats de ces affinements ont été rassemblés dans la table D.5.

Pour tous ces composés, les diffractogrammes sont compatibles avec le même type de structure que $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (Partie D.1.3) : des moments magnétiques à 120° au sein du plan (\vec{a}, \vec{b}) et un ordre hélicoïdal le long de l'axe \vec{c} . Pour tous ces composés, les affinements conduisent à un moment magnétique réduit : de $3.9 \mu_B$ à $4.3 \mu_B$ au lieu de $5 \mu_B$ pour des spins $5/2$. Pour améliorer la qualité des affinements et en particulier reproduire l'intensité du premier pic magnétique, le facteur d'agitation thermique moyen correspondant à l'ordre magnétique, B_{mag} a été affiné. Une explication de ce problème d'affinement et des moments réduits pourrait être une éventuelle délocalisation de la densité d'aimantation sur les oxygènes (voir section D.3).

TABLE D.5: Paramètres magnétiques et structuraux affinés à 1.8 K (1.5 K pour $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$).

Langasite	Paramètres de maille		Paramètres magnétiques				Qualité de l'affinement		
	$a = b$ (Å)	c (Å)	m (μ_B)	B_{mag}	τ	$\frac{1}{\tau}$	R_{Bragg}	R_{mag}	χ^2
$\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$	8.5026(6)	5.2136(7)	4.04(5)	3.9(9)	0.1429(2)	≈ 7.0	0.7	5.8	28.0
$\text{Sr}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$	8.297(1)	5.155(1)	3.87(9)	5.0(2)	0.1398(3)	≈ 7.15	0.9	9.2	35.5
$\text{Ba}_3\text{SbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$	8.5048(5)	5.2449(4)	4.26(3)	2.1(4)	0.1957(1)	≈ 5.1	1.2	4.8	44.3
$\text{Sr}_3\text{SbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$	8.2896(9)	5.140(1)	4.31(5)	4.6(7)	0.1769(2)	≈ 5.65	1.8	14.2	20.3

On remarquera tout d'abord que les paramètres de mailles sont compatibles avec les données de la table D.3. Les vecteurs de propagation associés à ces différents composés sont tous incommensurables. Il semblerait donc que le vecteur de propagation de $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, qui est très proche de $(0, 0, 1/7)$ résulte d'une coïncidence.

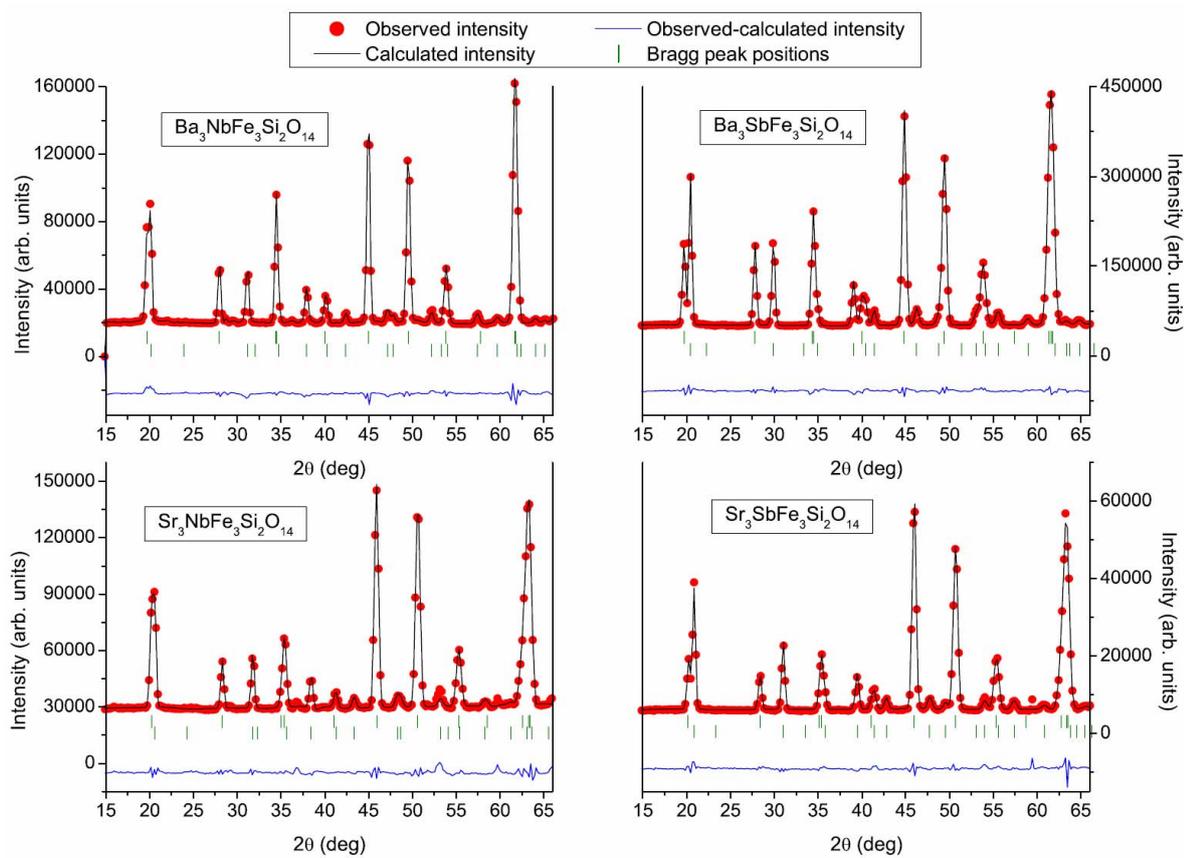


FIGURE D.17: Diffractogrammes et affinements de Rietveld pour les langasites $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{Ba}_3\text{SbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{Sr}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ et $\text{Sr}_3\text{SbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ à 1.8 K (1.5 K pour $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$). Les positions des pics de Bragg incluent les pics magnétiques et nucléaires.

Étude en fonction de la température. La mesure des paramètres structuraux en fonction de la température n'a mis en évidence aucune transition structurale ou abaissement de symétrie. Des mesures plus précises ont été faites sur la ligne de RX ID31 de L'ESRF sur le composé $\text{Ba}_3\text{SbFe}_3\text{Ge}_2\text{O}_{14}$. Le paramètre a diminue de 0.02 % ainsi que le terme quadratique U entrant dans la largeur des pics gaussiens, alors que le paramètre de déplacement atomique croît légèrement. Ces observations pourraient s'expliquer par une transition de phase structurale qui n'a cependant pas pu être résolue. Des mesures sur monocristal sont nécessaires pour conclure sur ce point.

Par ailleurs, le vecteur de propagation n'évolue pas significativement en fonction de la température (aux incertitudes de mesures près).

Nous allons maintenant discuter les différents résultats précédents et faire un bilan sur l'influence des substitutions sur les propriétés magnétiques

Le moment magnétique réduit, observé dans tous ces composés, sera discuté avec l'étude du composé $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (chapitre D.3).

Concernant l'effet des substitutions de l'ion présent sur le site B, nous avons mis en évidence une distinction entre les composés au tantale et niobium et les composés à l'antimoine concernant les températures de Néel et de Curie-Weiss ainsi que le vecteur de propagation ($> \frac{1}{6}$ pour l'antimoine et $< \frac{1}{6}$ pour le tantale et le

niobium). Les rayons ioniques de ces différents ions sont proches et aucune différence structurale importante n'a été mise en évidence. Par contre les électronégativités de ces différents ions varient beaucoup : 1.5 et 1.6 pour le tantale et le niobium contre 2.05 pour l'antimoine. Les liaisons oxygène-antimoine vont donc présenter un degré de covalence plus fort que les liaisons oxygène-tantale et oxygène-niobium. Cela va donc modifier la force des interactions qui impliquent les oxygènes de l'environnement octaédrique du site B : les interactions J_1 , J_3 , J_4 , J_5 ²⁶. Les températures de Néel et Curie-Weiss vont donc être affectées ainsi que le vecteur de propagation.

Concernant le vecteur de propagation, on sait (cf chapitre D.1.3) que sa norme et la modulation autour de la valeur $\frac{1}{6}$ (pour une seule interaction inter-plan J_3 ou J_5) dépend du rapport entre les interactions J_3 , J_4 et J_5 et en particulier du poids relatif des interactions hors plan les plus faibles (J_3 et J_4 dans le cas de $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$). Cela signifie donc que, lorsqu'on substitue l'antimoine par du tantale ou du niobium, on modifie le poids relatif de ces interactions d'échange hors plan faibles. L'absence de variations thermiques du vecteur de propagation traduit l'absence de variation thermique importante des constantes d'échanges ou une variation dans les mêmes proportions. Enfin, l'absence de composés commensurables traduit l'absence d'anisotropie forte au sein des langasites étudiés qui permettrait « d'accrocher » les moments magnétiques au réseau et de fixer une périodicité magnétique commensurable.

D.2.3 Propriétés multiferroïques

Le but de cette partie est d'étudier les propriétés multiferroïques des langasites au fer et l'effet des substitutions si ces propriétés existent. Je commencerai donc par décrire les symétries des langasites au fer, ce qui permettra de déterminer quelles propriétés multiferroïques sont autorisées, puis je discuterai les résultats expérimentaux.

Apport des symétries

La symétrie du cristal est décrite par le groupe trigonal P 321 et est générée par les éléments suivants : l'identité, un axe 3 le long de l'axe \vec{c} et trois axes 2 dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) qui traversent les ions fer. Le groupe ponctuel décrivant les symétries de la phase paramagnétique est généré par les éléments de symétries suivant $\{3, 2, 1\}$. D'après Schmid [Sch73], ces éléments de symétries impliquent que dans l'état paramagnétique :

- La ferroélectricité est interdite car le groupe d'espace est non polaire²⁷.
- Un ordre antiferroélectrique ou orthoélectrique²⁸ est permis.
- Un couplage magnétoélectrique linéaire est autorisé ainsi que tous les termes de couplage d'ordre supérieurs : tel que des termes de l'enthalpie libre en $\chi_{ijk}^{EHH} E_i H_j H_k$, $\chi_{ijk}^{EEH} E_i E_j H_k$, $\chi_{ijkl}^{EEHH} E_i E_j H_k H_l$ etc.

L'ordre magnétique qui apparaît à T_N va briser certaines symétries. Une analyse rigoureuse des symétries de la phase ordonnée consiste à déterminer quel est le groupe de symétrie magnétique associé à cette structure. Pour cela il faudrait considérer les éléments de symétrie du groupe cristallin que l'on combinerait à un certain nombre de « couleurs » traduisant la rotation des moments magnétiques au sein d'un triangle (la couleur est l'équivalent du renversement du temps pour un ordre magnétique non colinéaire). Dans la suite, je vais considérer une approche non rigoureuse, mais beaucoup plus simple, de manière à obtenir le minimum d'informations nécessaires, pour orienter la recherche de propriétés multiferroïques et de couplages magnétoélectriques (linéaires ou pas). Nous allons donc considérer ces éléments de symétrie, les uns après les autres. Je me référerai dans la suite aux notations de la figure D.13.

26. Pour obtenir des informations plus quantitatives sur ces constantes, il faudrait faire des calculs *ab-initio*, ce qui permettrait de calculer numériquement les différentes constantes d'échanges.

27. Un groupe d'espace est non polaire si et seulement si il contient plusieurs axes de rotation de directions différentes.

28. ordre antiferroélectrique dont l'ordre persiste jusqu'à la température de fusion du composé.

Les axes 3 vont lier les moments magnétiques au sein d'un triangle. Cet axe de symétrie sera conservé si la structure est incommensurable quelque soit la chiralité triangulaire²⁹ et si $\epsilon_{\Delta}=1$ pour une structure commensurable.

Les axes 2 vont être conservés si la structure est incommensurable quelque soit la chiralité triangulaire, également si $\alpha=0$ et si la structure est commensurable, et détruits sinon. L'expression $\alpha = 0$ (resp $\alpha \neq 0$) fait référence au fait qu'il existe (resp il n'existe pas) un moment au sein du cristal tel que $\alpha = 0$ ³⁰.

Les résultats sont résumés dans la table D.6.

TABLE D.6: Symétries de rotation conservées dans la phase ordonnée pour différents états fondamentaux. L'angle α fait référence à la notation de la figure D.13.

		Ordre commensurable		Ordre incommensurable	
		axe 3	axe 2	axe 3	axe 2
$\epsilon_{\Delta} = 1$	$\alpha = 0$	Oui	Oui (3 axes / maille mag)	Oui	Oui
	$\alpha \neq 0$		Non		
$\epsilon_{\Delta} = -1$	$\alpha = 0$	Non	Oui (1 axes / maille mag)	Oui	Oui
	$\alpha \neq 0$		Non		

Pour le composé $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, d'état fondamental ($\epsilon_H = 1, \epsilon_{\Delta} = -1$), si la structure est incommensurable, le groupe ponctuel de la phase ordonnée conserve les axes d'ordre 2 et 3, et le groupe n'est donc pas polaire. On s'attendrait donc à ne pas observer de polarisation électrique. Si la structure est commensurable et que la phase des moments s'est accrochée au réseau ($\alpha = 0$), le résultat est le même. En revanche, si $\alpha \neq 0$ le groupe ponctuel de la phase ordonnée perd l'élément de symétrie 2 et la structure peut être polaire avec une polarisation suivant l'axe 3. Si une polarisation est effectivement observée, dans le cas d'une structure incommensurable en particulier, cela signifie qu'il y a un abaissement de symétrie due à une faible distorsion structurale (vers les groupes d'espace P3 ou C2 par exemple). Tester la présence de ferroélectricité permettra donc non seulement de classer les langasites au fer comme multiferroïques (ou pas) mais également d'obtenir des informations sur l'ordre magnétique (par exemple sur la commensurabilité) et sur la structure.

Caractérisations diélectriques

Nous avons donc décidé de caractériser du point de vue diélectrique les échantillons de langasites suivants :

Des pastilles de poudre frittées :

- $\text{Ba}_3\text{SbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$
- $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$

Des mono-cristaux (lame Z³¹ et lame Y³²) :

- $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$
- $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$

29. la rotation doit être conservée à une translation près ce qui est toujours vérifiée pour une période incommensurable dans un cristal infini

30. L'angle α fait référence à la notation de la figure D.13 : il désigne l'angle entre le moment du haut du triangle (de la figure D.13) et l'axe 2 traversant ce moment.

31. Il s'agit de mono-cristaux orientés tels que l'axe \vec{c} soit perpendiculaire à la lame.

32. Il s'agit de mono-cristaux orientés tels que la perpendiculaire à la lame soit soit le plan (\vec{a}, \vec{b}) : direction \vec{a}^* ou équivalente.

Nous avons mesuré la susceptibilité électrique (en mesurant la capacité électrique³³) et la polarisation électrique en fonction des paramètres thermodynamiques externes suivant : la température, le champ électrique et le champ magnétique. Dans cette partie aussi je ne détaillerai pas toutes les courbes pour ne pas ennuyer le lecteur.

La mesure de ces propriétés diélectriques a été faite, en partie au laboratoire CRISMAT de Caen, à l'invitation de Charles Simon et avec l'aide de Bohdan Kundys (post-doc au CRISMAT) à l'aide d'un LCR-meter 4234A de marque Agilent pour les mesures de capacité électrique et d'un femto-ampèremètre modèle 6517 de marque Keithley pour les mesures de polarisation électrique. Un cryostat commercial PPMS de marque Quantum Design a permis de faire varier et réguler la température (jusqu'à 2 K) et d'appliquer un champs magnétique $|H| < 9$ T (a l'aide d'une bobine supraconductrice.). L'autre partie des mesures a été faite à l'institut Néel avec l'aide de Jacques Marcus et Bartosz Zawilski avec les mêmes instruments de mesure mais la régulation en température a été assurée par un asservissement de marque Lakeshore et les champs appliqués ont été contrôlés par une source de courant bipolaire (pour plus de détail voir la partie A.3). Les mesures de capacité électrique ont été faites sous une tension de $U = 1$ V et à une fréquence $f = 100$ kHz.

Capacité électrique des langasites au fer. La variation de la capacité électrique en fonction de la température et du champ magnétique a été tracée dans la figure D.18 pour les pastilles frittées des composés $\text{Ba}_3\text{SbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, et $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ et dans les figures D.19 et D.20 pour le monocristal de $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$.

Ces courbes mettent en évidence différents effets. On observe, dans les courbes de capacité électrique en fonction de la température de tous les échantillons, des variations larges de capacité électrique qui s'étalent sur plusieurs dizaines de degrés, notamment à haute température :

- vers 300 K pour l'échantillon poudre de $\text{Ba}_3\text{SbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$.
- vers 140 K et 47 K pour l'échantillon poudre de $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$.
- vers 32 K et 130 K pour la lame Z du monocristal de $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$.

On observe également des ruptures de pentes à $T < T_N$ assez nette :

- A 27.5 K pour l'échantillon poudre de $\text{Ba}_3\text{SbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$.
- A 24 K pour l'échantillon poudre de $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$.
- A 24 K pour la lame Y du monocristal de $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ mais aucune rupture de pente pour la lame Z.
- Pour la lame Y du monocristal de $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ la rupture de pente est « douce » et inexistante sur la lame Z.

Pour les échantillons monocristallins, on retiendra aussi que, comme les courbes des lames Y et Z sont différentes (au delà d'un simple facteur d'échelle), cela traduit une anisotropie de la susceptibilité électrique.

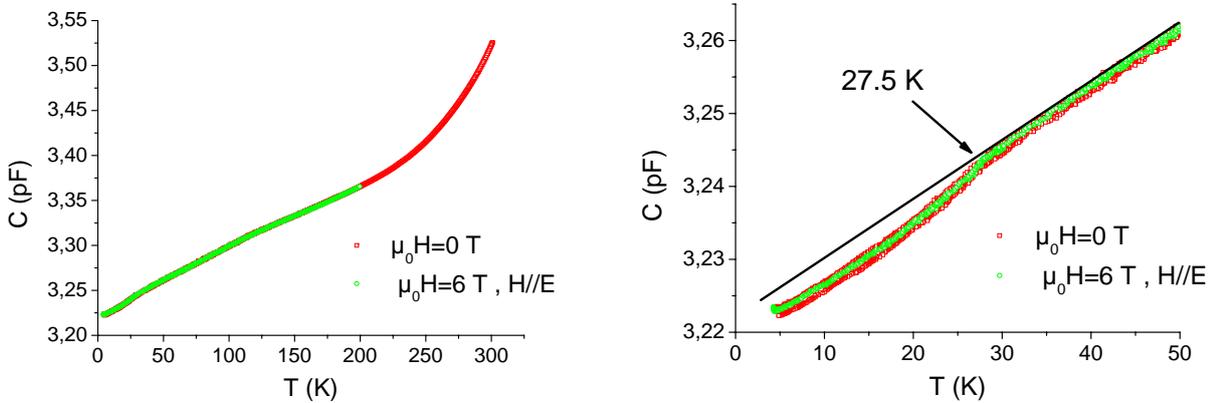
L'interprétation des anomalies larges apparaissant dans les courbes de susceptibilité électrique sont toujours difficiles à interpréter. On peut seulement dire que ces anomalies larges pourraient traduire le gel de certains degrés de liberté de polarisation, ou en tout cas auraient une origine purement diélectrique. Elles nous intéressent donc beaucoup moins. Par contre, les rupture de pentes apparaissant à des températures proches de T_N pourraient être des indices d'une transition électrique comme ce fut le cas pour de nombreux composé multiferroïques, par exemple YMnO_3 [NBA⁺07]. Si c'est le cas, cette transition correspondrait à des déplacements atomiques extrêmement faibles puisque non détectés dans les expériences de diffraction.

On a tracé, dans la figure D.20, la permittivité diélectrique relative rapportée à la permittivité diélectrique relative en champ nul : $\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} = \frac{(\epsilon_R(H) - \epsilon_R(H=0))}{\epsilon_R(H=0)}$ ³⁴ en fonction du champ magnétique pour la lame Y de $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$:

33. Comme expliqué dans la partie A.3, les mesures de capacité électrique nous donnent accès, en première approximation, à la permittivité diélectrique relative du matériaux ϵ_R et donc à sa susceptibilité électrique $\chi = \epsilon_R - 1$. Une tension alternative de module U et de fréquence f est utilisée. Le choix de ces paramètres de mesure est guidé par la volonté d'éviter les fréquences de forte absorption et de rester dans la zone linéaire de tension.

34. Je rappelle qu'en première approximation $\epsilon_R \propto C$ ainsi $\frac{(\epsilon_R(H) - \epsilon_R(H=0))}{\epsilon_R(H=0)} = \frac{(C_R(H) - C_R(H=0))}{C_R(H=0)}$

Ba₃SbFe₃Si₂O₁₄ pastille



Ba₃TaFe₃Si₂O₁₄ pastille

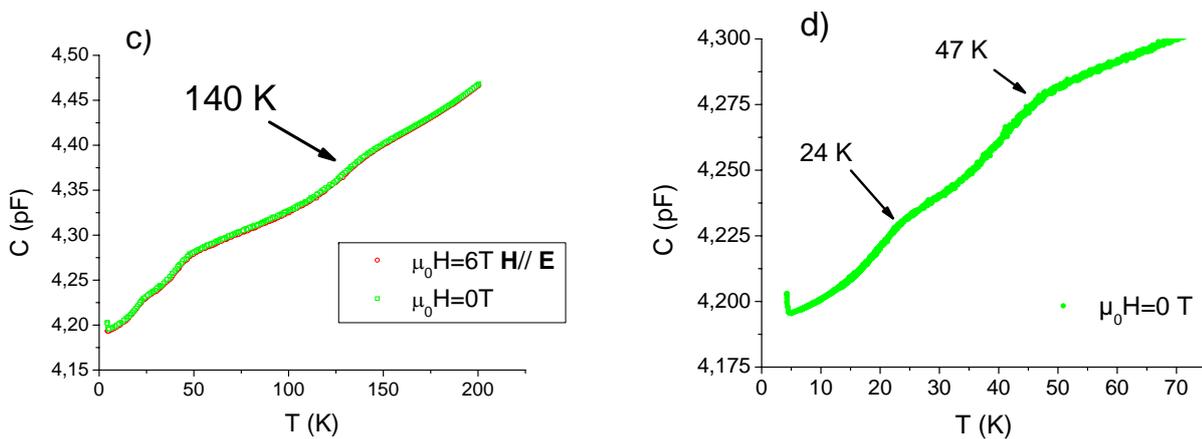


FIGURE D.18: Évolution des capacités électriques des pastilles frittées de Ba₃SbFe₃Si₂O₁₄ (en haut) et Ba₃TaFe₃Si₂O₁₄ (en bas) en fonction de la température pour un champ magnétique appliqué de 0 T et 6 T. Les électrodes sont en argent et les fils de contacts sont en cuivre. Les figures de droite sont des zooms sur les parties basses températures des courbes.

$\vec{H} // \vec{E} // \vec{Y}$. Une fonction polynomiale du type $\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} = A + B \times H^2$, où A et B sont deux paramètres à affiner, a permis de rendre compte de cette variation. L'encart dans la figure D.20 représente les variations de B avec la température. On remarque que le coefficient B est maximum à T_N ce qui laisse supposer que cet effet est lié à l'ordre magnétique.

Pour comprendre ce résultat, notons que l'expression théorique de la permittivité diélectrique relative est :

$$\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} = \frac{\epsilon_R(H) - \epsilon_R(H=0)}{\epsilon_R(H=0)} = \frac{1}{1 + \chi_{yy}^{EE}} \left(\chi_{yy}^{EEH} H_y + \chi_{yy}^{EEHH} H_y^2 + \dots \right) \quad (D.11)$$

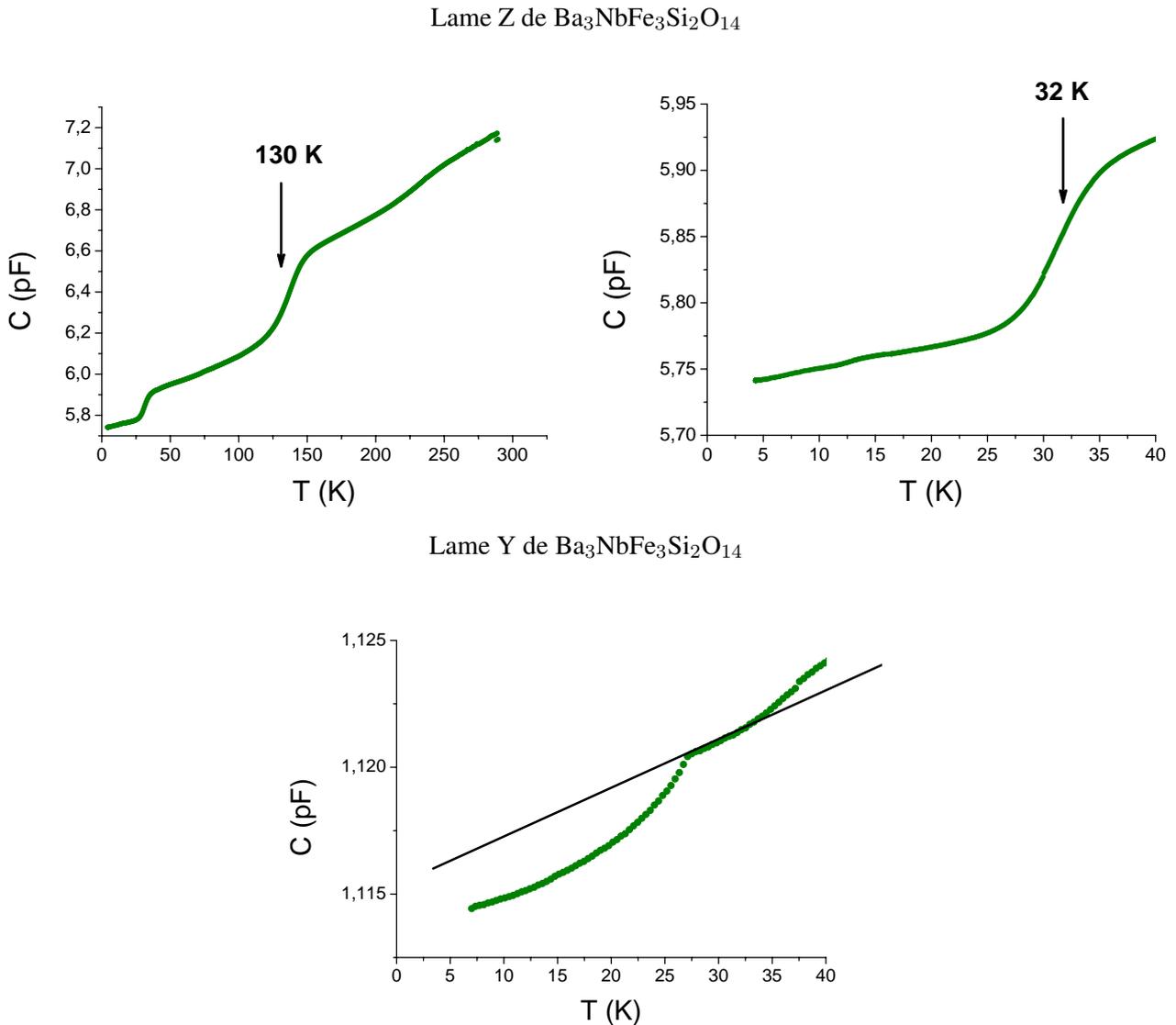


FIGURE D.19: Évolution de la capacité électrique des lames Z (en haut) et Y (en bas) d'un monocristal de $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ en fonction de la température. Les électrodes sont en Argent et les fils de contact sont en Cuivre.

Les paramètres A et B utilisés pour rendre compte de l'expérience représentent donc :

$$A = 0 \quad B = \frac{\chi_{yy}^{EEHH}}{(1 + \chi_{yy}^{EE})} \quad (\text{D.12})$$

Le paramètre A permet de rendre compte d'une erreur dans l'estimation de $\epsilon_R(H = 0)$. Cette expérience a donc mis en évidence un effet magnéto-diélectrique quadratique en champ magnétique dans la direction Y (variation de la susceptibilité électrique χ^e en fonction de H^2) au sein du langasite $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$. On remarquera qu'une dépendance linéaire en champ magnétique de la susceptibilité électrique χ_{yy}^{EEH} semble négligeable pour ce composé $\frac{\chi_{yy}^{EEH}}{1 + \chi_{yy}^{EE}} \ll 1$. Ce résultat doit quand même être nuancé par le fait que nous n'avons pas corrigé une éventuelle

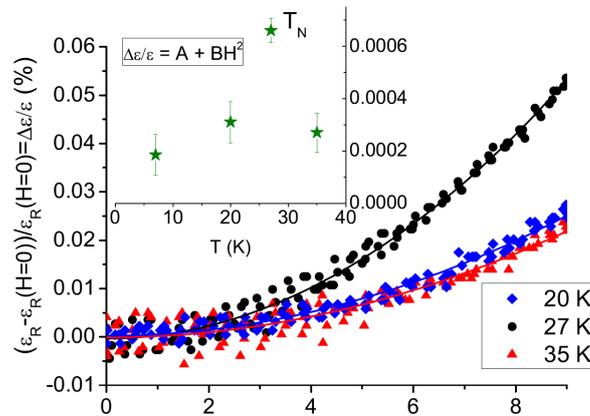


FIGURE D.20: Évolution de la capacité électrique de la lame Y de $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ en fonction du champ magnétique appliqué perpendiculairement à la lame Y ($\vec{H} // \vec{E}$). $\epsilon_R(H = 0) \approx 7.9$.

contribution due à de la magnétostriction qui pourrait modifier l'amplitude de cette composante magnétodiélectrique³⁵.

Mesure de polarisation électrique Nous avons mesuré la polarisation électrique en l'absence de champ extérieur appliqué après une polarisation de l'échantillon sous 100 V (soit 350 kV.m^{-1}). La détermination de la polarisation électrique se fait par intégration du courant pyroélectrique pendant la rampe en température à la vitesse de 5 K.min^{-1} . Ces mesures n'ont pas permis de mettre en évidence l'apparition d'une polarisation électrique au sein des langasites au fer $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ et $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$.

Par contre, Zhou et ses collaborateurs [ZLK⁺09] pensent avoir observé une polarisation ferroélectrique apparaissant sous la température T_N le long de l'axe \vec{c} , après avoir appliqué un champ électrique de 5 kV.m^{-1} lors du refroidissement. Remarquons quand même que le cycle d'hystérésis tracé $P(E)$ ne présente pas de changement de concavité lors du renversement de la polarisation.

En conclusion, contrairement aux propriétés magnétiques, les substitutions (notamment entre les langasites à l'antimoine et ceux au niobium ou tantal) n'ont pas entraîné de changement important dans les propriétés diélectriques des différents langasites. Dans tous les échantillons nous avons mis en évidence des accidents de la constante diélectrique proche de la température de mise en ordre magnétique mais les mesures de polarisation n'ont malheureusement pas permis de mettre en évidence des propriétés ferroélectriques. Les signaux recherchés sont peut être trop faibles pour être mesurés. Les différentes questions restent donc ouvertes.

35. La magnétostriction se manifeste par une variation des paramètres de maille d'un matériau ordonné magnétiquement sous l'action d'un champ magnétique. Maintenant, supposons que l'effet sur les paramètres de mailles soit quadratique en champ magnétique (ce qui est souvent le cas). Comme dans l'approximation du condensateur plan infini la capacité électrique vaut $C = \frac{\epsilon S}{e}$ où S est la surface de l'échantillon et e l'épaisseur, cela signifiera que la magnétostriction entrainera une variation quadratique de la capacité électrique. Si la permittivité diélectrique ϵ dépend également du champ magnétique appliqué (effet magnétodiélectrique), il peut être difficile de séparer ces deux contributions. Dans ce cas, une mesure complémentaire comme par exemple la mesure de la dépendance en champ électrique de la susceptibilité magnétique peut être nécessaire.

D.3 Carte de densité d'aimantation

Les affinements de structure magnétique effectués à partir des mesures de diffraction de neutron ainsi que les mesures de magnétométrie macroscopiques ont mis en évidence que le moment magnétique porté par les ions fer était réduit : par exemple, jusqu'à $1.5 \mu_B \cdot \text{Fe}^{-1}$ pour $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ par rapport au moment magnétique porté par l'ion libre qui est de $5 \mu_B \cdot \text{Fe}^{-1}$ (pour des spins $\frac{5}{2}$). Comment interpréter ce résultat ?

Hubbard et Marshall ont proposé en 1965 [HM65], à partir de la détermination des facteurs de structure magnétique mesurés par diffraction de neutrons, que la mesure d'un moment magnétique réduit sur les atomes $3d$ pouvait être due à une délocalisation de l'aimantation sur les atomes d'oxygène médiateurs de l'échange à cause de la covalence des liaisons cation de transition/oxygène. Une telle délocalisation a déjà été observée dans l'oxyde de fer Fe_3O_4 [RM78], des grenats fer/yttrium [TF70], des grenats fer/calcium [PGPS99], etc. Nous avons donc décidé d'établir une carte de densité d'aimantation $\vec{M}(\vec{r})$ d'un monocristal de langasite afin de tester cette hypothèse

D.3.1 Technique du rapport de flipping

Je rappelle que nous sommes sensibles, dans une expérience de diffusion élastique de neutrons, à la projection du facteur de structure magnétique \vec{F}_M dans le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion, c'est-à-dire au vecteur d'interaction magnétique $\vec{M}_\perp(\vec{Q}) = \hat{Q} \times (\vec{F}_M \times \hat{Q})$, le facteur de structure magnétique étant relié à la transformée de Fourier spatiale de l'aimantation. Nous allons voir dans cette partie, comment utiliser la diffraction de neutrons polarisés et la technique des rapports de flipping pour mesurer précisément le facteur de structure magnétique et donc accéder à l'aimantation au sein du cristal.

Point de vue théorique

Cette technique est à l'heure actuelle assez standard et consiste à mesurer les rapports de flipping des réflexions de Bragg lorsqu'un faisceau de neutrons polarisés est diffracté par un monocristal sans analyse de polarisation du faisceau diffusé. Le rapport de flipping est défini par :

$$R = \frac{I_+}{I_-} \quad (\text{D.13})$$

Où I_+ et I_- sont les intensités diffusées par le cristal respectivement pour une polarisation incidente up ou down. Soit en terme de section efficace :

$$I_+ \propto \frac{d\sigma^{++}}{d\Omega} + \frac{d\sigma^{+-}}{d\Omega} \quad (\text{D.14})$$

$$I_- \propto \frac{d\sigma^{-+}}{d\Omega} + \frac{d\sigma^{--}}{d\Omega} \quad (\text{D.15})$$

Ainsi, en remplaçant les sections efficaces par leurs expressions (B.32), nous obtenons :

$$R = \frac{|F_N|^2 + \alpha^2 |F_M|^2 + 2\alpha\beta P_+ (\Re(F_N)\Re(F_M) + \Im(F_N)\Im(F_M))}{|F_N|^2 + \alpha^2 |F_M|^2 - 2\alpha\beta P_- (\Re(F_N)\Re(F_M) + \Im(F_N)\Im(F_M))} \quad (\text{D.16})$$

avec $\alpha = \sin(\vec{F}_M, \vec{Q})$ et $\beta = \cos(\vec{P}, \vec{M}_\perp)$. P_+ et P_- représentent les polarisations des faisceaux incidents polarisés up et down. R , F_N et F_M sont des fonctions de \vec{Q} (ce que je n'ai pas noté explicitement pour alléger les notations). L'intérêt de cette technique résulte dans la disparition des facteurs d'échelle et dans sa sensibilité

au facteur de structure magnétique qui est due aux termes d'interférences magnétique/nucléaire³⁶. Cette technique n'est donc pertinente que pour les structures magnétiques décrites par un vecteur de propagation nul tel que les amplitudes des facteurs de structure magnétique et nucléaire soient non nuls pour un même vecteur de diffusion \vec{Q} .

Point de vue expérimental

Expérimentalement, il faut tenir compte du bruit de fond dans la mesure des intensités diffractées. Ainsi les rapports de flipping expérimentaux valent :

$$R_{\text{exp}} = \frac{I_+ - I_{\text{bg}+}}{I_- + I_{\text{bg}-}} \quad (\text{D.17})$$

Pour chaque raie, nous avons mesuré après un centrage le maximum d'intensité I et le bruit de fond I_{bg} correspondant à la moyenne des bruits de fond à gauche et à droite du pic³⁷, et ce pour chaque direction de polarisation du faisceau incident + et -.

Ces mesures ont été faites sur le diffractomètre D3 de l'ILL : c'est un diffractomètre deux axes avec le détecteur monté sur un bras levant (ce qui apporte un degré de liberté de mouvement vertical compris entre -23° et 5°) qui permet de compenser un éventuel défaut d'alignement et de mesurer des raies hors plan. Le monochromateur du diffractomètre, un cristal de Heusler délivrant une longueur d'onde $\lambda = 0.848\text{\AA}$, a permis de polariser le faisceau incident. La rotation de polarisation vers les états P_- et P_+ ³⁸ a été assurée par un cryoflipper. La polarisation du faisceau incident pour les polarisations up et down était voisine de 0.95. Les mesures ont été faites sur le monocristal $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$. Ce composé, comme les autres langasites, est décrit par un vecteur de propagation non nul. Nous nous sommes donc placés dans la phase paramagnétique à $T = 50\text{ K}$ en appliquant un champ magnétique selon la verticale ($\vec{H} // \vec{P}$) égal à 9 T (à l'aide d'une bobine supraconductrice 10 T) pour une orientation du cristal : \vec{b}^* vertical. Nous avons fait l'hypothèse que la susceptibilité magnétique était diagonale. Ainsi \vec{m}_i et \vec{F}_M seront alignés avec \vec{H} donc nous sonderons les composantes de l'aimantation selon l'axe \vec{b}^* . Nous avons « balayé » une grande partie de l'espace réciproque en sélectionnant³⁹ des raies présentant un facteur de structure nucléaire supérieur à 0.1 et $\frac{Q}{4\pi} = \frac{\sin(\theta)}{\lambda}$ inférieur à 0.9 Å pour avoir un facteur de forme magnétique significatif. Cela a constitué un total de 880 raies.

D.3.2 Modèle Paramagnétique

Le facteur de structure nucléaire peut être calculé, à partir des positions des atomes et des longueurs de Debye (tabulées pour les différents atomes de la structure). Mais comme la structure cristalline est non centrosymétrique, le facteur de structure magnétique est complexe, nous ne pourrions pas le déterminer à partir des seules mesures

36. Ce terme est nécessaire pour pouvoir accéder au facteur de structure magnétique et non uniquement au module carré comme c'est le cas avec des neutrons non polarisés (cette précision est importante car le facteur de structure magnétique est une grandeur a priori complexe). De plus, notez que le terme d'interférence sera nul si un des facteurs de structure est nul. Les rapports de flipping intéressants à mesurer correspondent donc à des facteurs de structure magnétiques et nucléaire non nuls (la mesure du facteur de structure magnétique est en quelque sorte amplifiée par le facteur de structure nucléaire car ce dernier « multiplie le facteur de structure magnétique »).

37. Ces mesures ont été faites à partir d'un scan en ω (rotation de l'échantillon sur lui même autour de la verticale) avec un pas de 0.8° d'amplitude et 9 points de mesures.

38. Les indices + et - font référence, dans cette expérience, à la direction du champ magnétique confondu avec la verticale.

39. Le choix consistait à sélectionner des raies de facteur de structure nucléaire et magnétique suffisamment grand pour obtenir des rapports de flippings précis et une gamme étendue en $\frac{Q}{4\pi} = \frac{\sin(\theta)}{\lambda}$ de manière à améliorer la résolution spatiale de la distribution d'aimantation $\vec{m}(\vec{R})$ (à cause de la transformée de Fourier liant \vec{F}_M et $\vec{m}(\vec{R})$).

des rapport de flipping⁴⁰, il va donc falloir utiliser un modèle. Pour cela nous pouvons utiliser la technique du « MaxEnt » (Maximum Entropy reconstructions⁴¹), ou utiliser un modèle paramétrique. Le modèle paramétrique consiste à postuler une expression du facteur de structure magnétique (contenant différents paramètres) et à affiner ces paramètres en modélisant les données expérimentales. Ces deux méthodes permettent de reconstruire la densité d'aimantation et de calculer le facteur de structure magnétique. Notre choix s'est porté sur l'utilisation d'un modèle paramétrique et d'un affinement de type moindre carré des données à l'aide du logiciel Igor.

Je rappelle [Bro06b] que le facteur de structure magnétique s'écrit comme :

$$\vec{F}_M(\vec{Q}) = \frac{1}{V} \sum \vec{m}_i f_{mi}(\vec{Q}) e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_i} e^{-B_{iso}(\frac{Q}{4\pi})^2} \quad (D.18)$$

où V est le volume de la maille unité ; B_{iso} le facteur de Debye et Waller ; \vec{m}_i le moment magnétique total associé à l'ion i et $f_{mi}(\vec{Q})$ le facteur de forme de l'ion i défini par :

$$f_{mi}(\vec{Q}) = \frac{\int \vec{m}_i(\vec{r}) e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d^3r}{\int \vec{m}_i(\vec{r}) d^3r} \quad (D.19)$$

Le magnétisme dans un composé provient des couches électroniques incomplètes d'un atome. Dans les langasites, nous considérerons les ions fer Fe^{3+} et les anions oxygènes O^{2-} . Les ions oxygènes se trouvent sur 3 sites différents (cf figure D.21). Les oxygènes O_1 et O_2 sur un site de multiplicité 6 et les oxygènes O_3 sur un site de multiplicité 2. Ces derniers atomes ne participant pas à l'échange, nous n'en avons pas tenu compte dans la suite. On attribuera le même moment magnétique m_{O_i} et le même facteur de forme magnétique aux ions associés à un

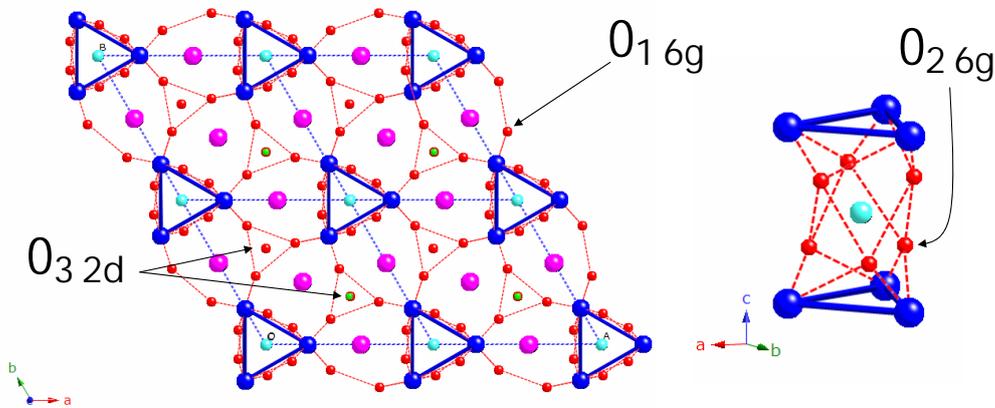


FIGURE D.21: Atomes d'oxygène de la structure. Seuls les atomes O_{16g} et O_{26g} ont été considérés dans le calcul des facteurs de structure magnétique.

même site. Nous avons choisi, en plus, d'attribuer le même facteur de forme aux oxygènes O_1 et O_2 . Les facteurs de forme sont égaux au carré du module des fonctions d'ondes des électrons non appariés. Ces fonctions d'ondes ne sont pas faciles à déterminer au sein d'un cristal. Nous utiliserons donc des facteurs de forme approchés. Nous

40. En effet on a une équation pour deux inconnues à résoudre pour chaque valeur de \vec{Q} . Si la structure cristalline était centrosymétrique, le facteur de structure magnétique aurait été réel, on aurait donc pu le calculer directement à partir des mesures des rapports de flipping.

41. Le principe de cette technique consiste à chercher une distribution d'aimantation $\vec{M}(\vec{r})$ tel que l'affinement des rapports de flipping conduise à un χ^2 réduit égal à 1 et tel que l'entropie associée à la distribution de l'aimantation soit maximum [PG90, Gil07].

nous placerons dans l'approximation dipolaire qui consiste à ignorer les anisotropies angulaires du facteur de forme dans l'espace réciproque. Cette approximation est valide pour les vecteurs d'ondes dont les inverses sont grands devant l'extension spatiale du nuage électronique. Le facteur de forme s'écrit alors :

$$f_{m\text{Fe}}(\vec{Q}) = J_0\left(\frac{Q}{4\pi}\right) + C J_2\left(\frac{Q}{4\pi}\right) \quad (\text{D.20})$$

où J_0 et J_2 sont les intégrales radiales calculées en résolvant l'équation de Hartree-Fock de l'ion libre. Ces intégrales ont été tabulées pour tous les ions de la série des métaux de transition [Bro06a]. Si les effets de covalence sont trop importants, il faudra utiliser un degré d'approximation moindre à travers une approche multipolaire.

Les facteurs de forme des ions oxygènes ont été calculés dans le cadre de l'approximation de Slater à partir des fonctions d'ondes radiales de l'oxygène dans l'ion O_2^- [HSP69, CR74]. Nous utiliserons cette valeur tabulée pour le facteur de forme de l'oxygène dans l'approximation dipolaire :

$$f_{m\text{O}}(\vec{Q}) = \frac{1 - 0.013829 Q^2}{(1 + 0.013829 Q^2)^4} \quad (\text{D.21})$$

Nous avons ensuite calculé le facteur de structure magnétique correspondant à ce système. Le facteur de structure magnétique, qui est une fonction de \vec{Q} , s'exprime alors comme une fonction de 6 paramètres : m_{Fe} , $m_{\text{O}1}$, $m_{\text{O}2}$, $m_{\text{O}3}$, C et B_{iso} .

D.3.3 Résultats et interprétation

Résultats

Nous avons calculé l'expression des rapports de flipping (également une fonction de \vec{Q} et des 6 paramètres précédents) que nous avons utilisée pour modéliser les données expérimentales. L'affinement a été réalisé en utilisant un algorithme de minimisation des moindres carrés, la qualité de l'affinement étant alors décrite par la valeur du χ^2 réduit (normalisation par le nombre de points). L'accord entre les rapports de flipping expérimentaux et calculés à partir des valeurs affinées des paramètres a été représenté dans la figure D.22 pour $\vec{b}^* // \vec{H}$. Les valeurs des paramètres affinés ont été rassemblés dans la table D.7.

TABLE D.7: Résultat des affinements du modèle paramétrique pour la direction $\vec{b}^* // \vec{H}$, pour le langasite au fer $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$.

Configuration	$\vec{b}^* // \vec{H}$
χ_{reduced}^2	1.901
m_{Fe}	0.305(2) μ_B/Fe
C	0.00(2)
$m_{\text{O}1}$	0.0197(7) μ_B/Fe
$m_{\text{O}2}$	0.0184(9) μ_B/Fe

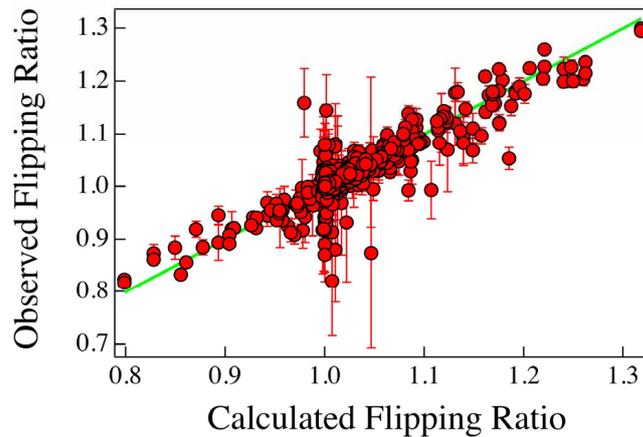


FIGURE D.22: Rapports de flipping expérimentaux en fonction des rapports de flipping calculés à partir des paramètres affinés pour la configuration $\vec{b}^* // \vec{H}$.

Interprétation

- Le moment magnétique par atome de fer à 50 K et sous 9 T, en ajoutant la contribution des six moments magnétiques m_{O1} et m_{O2} est égale à $0.381(2) \mu_B/\text{Fer}$. Cette valeur est un petit peu trop élevée mais reste compatible avec la mesure macroscopique d'aimantation sous un champ magnétique de 9 T ($m = 0.330 \mu_B/\text{Fer}$).
- La constante C , est ici nulle (aux incertitudes de mesure près) ce qui traduit l'absence de contribution orbitale au moment magnétique des ions fer. Ce résultat est compatible avec les mesures de susceptibilité magnétique dans la phase paramagnétique et un ion Fe^{3+} .
- Environ 20% de l'aimantation de chaque maille cristalline est délocalisée sur les anions oxygène. Cette délocalisation est similaire sur les atomes O_1 et O_2 alors que ces oxygènes participent à des chemins d'échanges associés à des constantes d'échanges différentes. Ces résultats correspondent à la répartition de l'aimantation dans la phase paramagnétique. En supposant que le pourcentage d'aimantation délocalisée est identique dans la phase ordonnée, cela correspond à une délocalisation d'environ $1 \mu_B/\text{Fe}$. Ce résultat est compatible avec les affinements des diagrammes de poudres.

Finalement cette expérience a permis d'expliquer le moment magnétique réduit mesuré par diffraction de neutrons, avec notamment un bon accord avec les mesures macroscopiques. Dans la littérature il a déjà été observé des délocalisations de 28% d'aimantation dans des composés au fer [RM78]. Ces résultats suggèreraient donc que la délocalisation observée pour des ions fer placé dans un environnement tétraédrique soit un phénomène tout à fait général. Une perspective pour la suite pourrait être d'utiliser la méthode du « maximum d'entropie » de manière à valider ces affinements et tracer des cartes de densité d'aimantation. Une étude plus précise des mécanismes microscopiques à l'origine de cette délocalisation nécessiterait aussi d'utiliser un modèle plus complet.

D.4 Ondes de spin

Nous allons, dans cette partie, discuter des ondes de spin, ou de manière générale des excitations magnétiques, au sein du composé $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$. Cette étude a été motivée par deux buts :

- Nous avons proposé, dans la discussion de la structure magnétique du langasite $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, un modèle à partir de cinq interactions d'échange et d'une interaction de Dzyaloshinskii-Moryia intra-triangle qui permet d'expliquer la structure magnétique. L'étude des excitations magnétiques émergents de cet état ordonné va nous permettre de **confirmer ce modèle**.
- Comme la structure magnétique est totalement chirale, une autre motivation fut d'étudier la nature des excitations magnétiques et notamment les aspects liés à la **chiralité dynamique** : la chiralité de l'état fondamentale va-t-elle se retrouver dans les excitations ? Sous quelle forme ?

Nous discuterons donc, dans une première partie, les outils expérimentaux et théoriques utilisés pour étudier les excitations magnétiques au sein de ce composé puis nous tenterons de répondre aux objectifs ci-dessus.

Les ondes de spins Les ondes de spins représentent les excitations associées à un ordre magnétique. Dans un système magnétique ordonné à 0 K, les moments magnétiques présentent un mouvement seulement dû aux fluctuations de point zéro. Dans une image classique, tous les moments magnétiques précessent en phase autour de la direction du champ moléculaire local. Créer une excitation dans un tel système revient à créer un déphasage entre deux moments magnétiques successifs (une image classique est représenté dans la figure D.23). Naturellement,

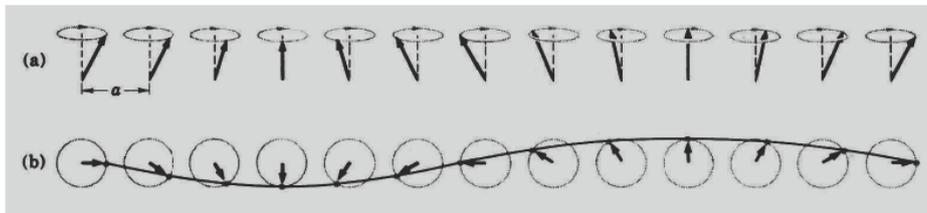


FIGURE D.23: Image classique d'une onde de spin dans un cristal ferromagnétique à un atome par maille. (a) Les lignes pointillées verticales représentent la direction du champ moléculaire de chaque spin. (b) vue de dessus.

l'énergie nécessaire pour créer un déphasage augmente lorsqu'on augmente le déphasage entre deux spins successifs, ce qui est équivalent à diminuer la longueur d'onde associée à cette onde de spin. On remarquera aussi que les ondes de spins d'un composé ferromagnétique sont intrinsèquement associées à une chiralité magnétique dynamique : le déphasage entre deux spins successifs induit un produit vectoriel non nul entre ces deux spins et donc, une chiralité magnétique. Enfin, dans les langasites au fer, l'ordre magnétique est beaucoup plus complexe, avec 21 atomes par maille magnétique et autant de directions différentes pour le champ moléculaire, il sera donc beaucoup plus compliqué de donner une image classique des ondes de spin et notamment des aspects de chiralité dynamique.

D.4.1 Comment étudier les excitations magnétiques ?

Aspects expérimentaux

Toutes les techniques utilisées pour étudier les excitations dans des composés reposent sur l'utilisation d'une sonde qui va échanger de l'énergie avec le système et donc « voir » les excitations. On peut citer la diffusion de neutrons et de rayons X, les mesures d'absorption de rayonnement infrarouge lointain, la diffusion Raman etc. Dans cette thèse, le but est d'étudier la dispersion des excitations magnétiques. Nous avons donc choisi d'utiliser la diffusion de neutrons car nous avons besoin d'une sonde dispersive dont la section efficace de diffusion est

importante pour les excitations magnétiques et aussi car cette technique nous permet d'accéder aux propriétés de chiralité dynamique.

Aspects théoriques

Le calcul des relations de dispersion ainsi que des facteurs de structures dynamiques magnétiques associés a été fait en utilisant le formalisme de Holstein-Primakov [HP40] dans le cadre de l'approximation linéaire. En pratique nous avons utilisé le programme écrit en Fortran par Sylvain Petit du Laboratoire Léon Brillouin à Saclay. Je vais dans la suite donner le minimum de détails nécessaires à la compréhension des calculs. Cette approche a été introduite et utilisée, entre autres, par Dyson [Dys56], White [WSO65, Whi87]. La partie qui suit est largement inspirée du cours sur les ondes de spin de S. Petit [Pet09], de l'ouvrage de Herpin [Her68] et du cours de physique du solide de F. Mila [Mii08].

Étudier les ondes de spin au sein du composé revient à étudier les premiers niveaux excités du Hamiltonien décrivant la structure magnétique. Le Hamiltonien que nous avons considéré⁴² tient compte de l'interaction d'échange isotrope (termes diagonaux du tenseur d'échange $J_{ij}^{\mu\nu}$), de l'interaction de Dzyaloshinskii-Moryia (termes non diagonaux antisymétriques du tenseur d'échange $J_{ij}^{\mu\nu}$) et de l'anisotropie multiaxiale (la constante d'anisotropie est D) :

$$H = \frac{1}{2} \left(\sum_{m,n} \sum_{\{i,j\}=1}^{21} \sum_{\mu,\nu=\{X,Y,Z\}} J_{mi nj}^{\mu\nu} S_{mi}^{\mu} S_{nj}^{\nu} \right) - \sum_{mi} D_{anis} (S_{mi}^{u_2})^2 \quad (D.22)$$

Le facteur $\frac{1}{2}$ provient du fait que l'interaction de paire est comptée deux fois. La somme sur mi et nj permet de sommer l'interaction de paire sur tous les spins du cristal : m et n sont les indices relatifs au numéro de la maille magnétique et i et j sont les indices relatifs au numéro du spin au sein de la maille magnétique. Pour le composé $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, en considérant la maille magnétique commensurable $(\vec{a}, \vec{b}, 7\vec{c})$, et en tenant compte du motif (3 spins par maille cristalline), cela représente 21 spins par maille magnétique. Les composantes X, Y, Z font référence au repère cristallographique orthonormal $(\vec{u}_X = \frac{\vec{c}}{c}, \vec{u}_Y = \frac{\vec{a}}{a}, \vec{u}_Z = \vec{u}_X \times \vec{u}_Y)$. $S_i^{u_2}$ est la composante du spin i le long de sa direction d'anisotropie multiaxiale \vec{u}_2 (le long d'un axe 2).

Le formalisme de Holstein-Primakov consiste à réécrire les opérateurs de spins de chaque site mi en fonction d'opérateurs de création a_{mi}^+ et d'annihilation a_{mi} de boson⁴³ Comme la maille magnétique contient 21 sites, nous allons définir 21 opérateurs.

$$S_{z mi} = S - a_{mi}^+ a_{mi} \quad (D.23)$$

$$S_{mi}^- = \sqrt{2S - a_{mi}^+ a_{mi} a_{mi}} \quad (D.24)$$

$$S_{mi}^+ = \sqrt{2S - a_{mi}^+ a_{mi} a_{mi}^+} \quad (D.25)$$

$$S_{x mi} = \frac{S^+ + S^-}{2} \quad (D.26)$$

$$S_{y mi} = \frac{S^+ - S^-}{2i} \quad (D.27)$$

42. Le programme de Sylvain Petit offre aussi la possibilité de tenir compte d'autres interactions : échange anisotrope...

43. Cette formulation doit préserver les relations de commutation des moments cinétiques (ici de spin). Dans le cadre du formalisme de Holstein-Primakov, ces relations seront vérifiées si et seulement si les opérateurs de création et d'annihilation vérifient les relations de commutation pour les bosons : $[a_{mi}, a_{nj}^+] = \delta_{m,n} \delta_{i,j}$.

Pour que l'introduction de ces opérateurs bosoniques soit pertinente, nous avons choisi de définir un axe local u_{z_i} aligné sur la direction du champ moléculaire ressenti par le spin mi . Les opérateurs bosoniques introduits vont ainsi traduire la déviation du spin mi autour de cette axe : la création d'un boson sur le site mi diminue $S_{z\ mi}$ d'une unité, et sa propagation de site à site va décrire une onde de spin. Comme le champs moléculaire tourne le long de l'ordre magnétique hélicoïdal et au sein d'un triangle (spins à 120°), l'axe u_{z_i} sera différent pour chaque moment magnétique. On peut relier ce repère local ($\vec{u}_{x_i} = \vec{u}_X = \frac{\vec{c}}{c}, \vec{u}_{y_i}, \vec{u}_{z_i}$) au repère global ($\vec{u}_X, \vec{u}_Y, \vec{u}_Z$) à l'aide de matrice de rotations \bar{R}_i tel que $\vec{S}_{x_i y_i z_i} = R_i \vec{S}_{XYZ}$.

$$\bar{R}_i = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\theta_i) & \sin(\theta_i) \\ 0 & -\sin(\theta_i) & \cos(\theta_i) \end{bmatrix} \quad (D.28)$$

A ce stade, la description des opérateurs de spin est toujours exacte⁴⁴, mais le Hamiltonien est en général insoluble analytiquement à cause des opérateurs S_{mi}^- et S_{mi}^+ qui vont induire des produits d'opérateurs bosoniques non quadratiques dans le hamiltonien. Nous avons donc utilisé des expressions approchées en nous plaçant dans le cadre de **l'approximation linéaire** : $a_i^+ a_i \ll 2S$. Cela revient à considérer que les déviations des spins sont petites : grands spins et peu de bosons dans le cristal (cette hypothèse sera acceptable pour BNFS car $S = 5/2$ et on a étudié les ondes de spin à basse température : $T = 1.5$ K). Ainsi on réécrit les opérateurs de spins précédents comme :

$$S_{z\ mi} = S - a_{mi}^+ a_{mi} \quad (D.29)$$

$$S_{mi}^- = \sqrt{2S} a_{mi} \quad (D.30)$$

$$S_{mi}^+ = \sqrt{2S} a_{mi}^+ \quad (D.31)$$

$$S_{x\ mi} = \frac{S^+ + S^-}{2} = \sqrt{\frac{S}{2}} (a_{mi}^+ + a_{mi}) \quad (D.32)$$

$$S_{y\ mi} = \frac{S^+ - S^-}{2i} = \frac{\sqrt{2S}}{2i} (a_{mi}^+ - a_{mi}) \quad (D.33)$$

Nous pouvons alors remplacer les opérateurs de spin $\{S_{mi}^X, S_{mi}^Y, S_{mi}^Z\}$ par leurs expressions en fonction des opérateurs bosoniques. Le Hamiltonien va alors s'exprimer comme une somme pondérée de différents termes :

- Une combinaison linéaire de termes produits de deux opérateurs : $a_{mi}^+ a_{nj}^+, a_{mi}^+ a_{nj}, a_{mi} a_{nj}^+$ et $a_{mi} a_{nj}$. Ces termes forment la partie quadratique du hamiltonien.
- Un terme à quatre opérateurs $a_{mi}^+ a_{mi} a_{nj}^+ a_{nj}$. Ce terme sera négligé dans le cadre de l'approximation linéaire.
- Des termes contenant un nombre impaire d'opérateurs de la forme : $a_{mi}^+, a_{mi}, a_{nj}^+ a_{mi}^+ a_{mi} = n_{mi} a_{nj}^+$ etc. En réalité, le coefficient qui se trouve devant ces termes est égale à zéro. Ce résultat n'est pas surprenant car le hamiltonien doit être compatible avec la stabilisation d'un état fondamental (l'état d'énergie minimum) ; cette condition ne peut être remplie qu'à condition que le préfacteur soit nul.

Ainsi le hamiltonien va s'exprimer comme une combinaison linéaire de forme quadratique :

$$H = \sum_{mn} \sum_{\{i,j\}=1}^{42} h_{mi\ nj} A_{mi}^+ A_{nj} \quad (D.34)$$

où A_{mi} (resp A_j) est la $i^{\text{ème}}$ (resp $j^{\text{ème}}$) composante du vecteur à 42 composantes $A_m = \{a_{m1}, a_{m1}^+, a_{m2}, a_{m2}^+, \dots, a_{m21}^+\}$. Le tenseur h de composante $h_{mi\ nj}$ dépend des différentes constantes du système : les constantes d'échanges $J_{mi\ nj}^{\mu\nu}$, d'anisotropies D , de constantes tel que $\cos(\theta_{mi} - \theta_{nj}), \sin(\theta_{mi} - \theta_{nj})$ etc.

44. à condition de restreindre $a_{mi}^+ a_{mi}$ à l'intervalle $\llbracket 0, 2S \rrbracket$.

Diagonalisation du Hamiltonien. Le Hamiltonien précédent s'exprimant comme une combinaison linéaire de forme quadratique, il est diagonalisable. Comme souvent, l'utilisation d'opérateurs transformés de Fourier va permettre « d'amorcer » la diagonalisation. Nous avons maintenant deux possibilités pour poursuivre les calculs :

- On peut soit utiliser le référentiel tournant. La transformée de Fourier se fera alors en sommant les opérateurs sur tous les sites du cristal (somme sur m et i où la périodicité de la sommation est celle de la maille cristallographique).
- On peut soit utiliser le référentiel cristallographique. La transformée de Fourier se fera alors en sommant les opérateurs sur tous les sites du cristal de même position à l'intérieur d'une maille magnétique (somme sur m où la périodicité de la sommation est celle de la maille magnétique).

La première méthode est élégante et est adaptée pour les structure incommensurable mais n'est pas pratique pour les structures à plusieurs moments magnétiques par maille. Au contraire, la seconde méthode sera plus pedestre et donc beaucoup plus adaptée à une programmation algorithmique générale. C'est cette seconde méthode que Sylvain Petit a choisi pour écrire son programme. Je décrirai donc cette seconde voie. Les opérateurs bosoniques transformés de Fourier s'exprimeront donc comme ⁴⁵ :

$$a_{mi}^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k} \in 1^{st} BZ} a_{i\vec{k}}^+ e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_m} \quad (D.35)$$

$$a_{mi} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k} \in 1^{st} BZ} a_{i\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_m} \quad (D.36)$$

$$J_{mi nj} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k} \in 1^{st} BZ} J_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{mi nj}} \quad (D.37)$$

On injecte alors les expressions ci-dessus dans le hamiltonien précédent. On a ensuite calculé les sommes sur \vec{r}_m et $\vec{r}_n - \vec{r}_m$ qui ont permis de relier entre eux les vecteurs d'ondes des opérateurs bosoniques et de la transformée de Fourier de $h_{mi nj}$ (c'est à dire des constantes d'échanges, d'anisotropie etc). Ainsi le Hamiltonien précédent se réécrit alors comme :

$$H = \sum_{\vec{k}} \sum_{\{i,j\}=1}^{42} h_{\vec{k} ij} A_{\vec{k} i}^+ A_{\vec{k} j} \quad (D.38)$$

où $A_{\vec{k} l}$ (respt $A_{\vec{k} m}$) est la $l^{ème}$ (respt $m^{ème}$) composante du vecteur à 42 composantes $A_{\vec{k}} = \{a_{\vec{k} 1}, a_{-\vec{k} 1}^+, \dots, a_{\vec{k} 21}, a_{-\vec{k} 21}^+\}$. Il s'agit maintenant de diagonaliser le tenseur $h_{\vec{k} ij}$ du Hamiltonien. Pour cela, une transformation de Bogolyubov généralisée [Whi87] a été utilisée. On introduit des opérateurs bosoniques $\alpha_{\vec{k} i}$ et $\alpha_{\vec{k} i}^+$ de sorte que le Hamiltonien se réécrite comme :

$$H = Cte + \sum_{\vec{k}} \sum_{i=1}^{21} \hbar\omega_{\vec{k}} \left(\alpha_{\vec{k} i}^+ \alpha_{\vec{k} i} + \frac{1}{2} \right) \quad (D.39)$$

Les énergies propres du système sont égales à $\hbar\omega_{\vec{k}}$ (à une constante près). $\omega_{\vec{k}}$, qui est une fonction de \vec{k} , représente les relations de dispersion des ondes de spin. Les opérateurs bosoniques $\alpha_{\vec{k} i}^+$ et $\alpha_{\vec{k} i}$ s'expriment comme une combinaison linéaire des opérateurs bosoniques $a_{\vec{k} i}$ et $a_{-\vec{k} i}^+$: $\alpha_{\vec{k} l}^+ = \sum_l u_{il} a_{\vec{k} l} + v_{il} a_{-\vec{k} l}^+$. La diagonalisation a permis de calculer les matrices de passage.

45. Comme les opérateurs bosoniques sont des fonctions discrètes, la somme sur \vec{k} sera faite dans la première zone de Brillouin magnétique.

Calcul des sections efficaces de diffusion inélastique. Il faut, en premier, calculer les fonctions de corrélation de composantes de spin μ et ν $\langle S^\mu(\vec{Q}, 0) S^\nu(-\vec{Q}, t) \rangle$ puis sommer ces fonctions de corrélation pour toutes les composantes de spin perpendiculaires au vecteur de diffusion de manière à calculer le facteur de structure dynamique magnétique et donc les sections efficaces de diffusion.

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \propto \sum_{\mu,\nu} \left(\delta_{\mu\nu} - \frac{Q^\mu Q^\nu}{Q^2} \right) \int \sum_{mi nj} f_{ni}(Q) f_{mj}^*(Q) \langle S_{mi}^\mu(0) S_{nj}^\nu(t) \rangle e^{i(\vec{Q} \cdot (\vec{r}_{mi} - \vec{r}_{nj}) - \omega t)} dt \quad (D.40)$$

$$\text{avec } \vec{Q} : \text{le vecteur de diffusion.} \quad (D.41)$$

$$\{\mu, \nu\} = \{X, Y, Z\}$$

$$f_{ni}(Q), f_{mj}(Q) : \text{les facteurs de forme des spins } ni \text{ et } mj.$$

μ et ν font références aux composantes $\{X, Y, Z\}$ définies comme X aligné sur le vecteur de diffusion, Y dans le plan de diffusion et Z terminant cette base orthonormée directe. Le facteur $\delta_{\mu\nu} - \frac{Q^\mu Q^\nu}{Q^2}$ traduit le fait que la section efficace de diffusion ne dépend que de la composante des spins perpendiculaire au vecteur de diffusion.

Pour calculer les fonctions de corrélation de composantes de spins, les opérateurs de spins ci-dessus ont tout d'abord été exprimés en fonction des opérateurs $\alpha_{-\vec{k}l}^+$ et $\alpha_{\vec{k}l}^-$ ⁴⁶. Les fonctions de corrélations spin-spin se ramènent donc au calcul d'une somme de fonctions de corrélations de produits d'opérateurs $\alpha_{-\vec{k}l}^+$ et $\alpha_{\vec{k}l}^-$. Cela fait apparaître le tenseur $[A_{ijl_1l_2}]$ qui rend compte des matrices de rotation pour les sites i et j et des matrices de passage pour les opérateurs l_1 et l_2 selon l'expression suivante :

$$\langle S_{mi}^\mu(0) S_{nj}^\mu(t) \rangle = \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} \sum_{k_1, k_2, l_1, l_2} \left\langle \left[\alpha_{-\vec{k}_1 l_1}^+(0) \quad \alpha_{\vec{k}_1 l_1}^-(0) \right] [A_{ijl_1 l_2}] \begin{bmatrix} \alpha_{\vec{k}_2 l_2}^-(t) \\ \alpha_{-\vec{k}_2 l_2}^+(t) \end{bmatrix} \right\rangle e^{i(\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_m + \vec{k}_2 \cdot \vec{r}_n)} \quad (D.42)$$

Comme le système considéré est de type grand canonique (température fixée par un thermostat et potentiel chimique fixé par un réservoir de bosons) la moyenne thermique de la fonction de corrélation va faire apparaître les probabilités de Bose $n(E_{\vec{k},l}) = \frac{1}{e^{\beta E_{\vec{k},l}} - 1}$ avec $\beta = 1/(k_B T)$. On peut montrer que ces fonctions de corrélations sont égales à

$$\langle \alpha_{\vec{k}_1 i}^+(0) \alpha_{\vec{k}_2 j}^-(t) \rangle = \delta_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \delta_{i,j} n(E_{\vec{k},l}) e^{-i\omega_{\vec{k}} t} \quad (D.43)$$

$$\langle \alpha_{\vec{k}_2 j}^-(0) \alpha_{\vec{k}_1 i}^+(t) \rangle = \delta_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \delta_{i,j} (1 + n(E_{\vec{k},l})) e^{i\omega_{\vec{k}} t} \quad (D.44)$$

et donc que

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \propto \sum_{k,\tau} \delta(\vec{Q} + \vec{k} - \vec{\tau}) \sum_{i,j,l} \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} f_i(Q) f_j^*(Q) e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \quad (D.45)$$

$$\left(A_{ijl}(-\vec{k}) n(E_{-\vec{k},l}) \delta(\hbar\omega + E_{-\vec{k},l}) \right. \\ \left. + A_{jil}^*(\vec{k}) (1 + n(E_{\vec{k},l})) \delta(\hbar\omega - E_{\vec{k},l}) \right)$$

On peut donner du sens à cette équation de la manière suivante :

46. La première étape consiste à réécrire les fonctions de corrélation de spin en fonction des opérateurs bosoniques $a_{-\vec{k}i}^+$ et $a_{\vec{k}i}^-$. Il faut pour cela remplacer chaque composante de spin par leurs composantes dans la base locale $(u_{x_i}, u_{y_i}, u_{z_i})$ (en utilisant les matrices de rotation de changement de base) puis remplacer ces composantes dans la base locale par leurs expressions. On va maintenant remplacer les opérateurs $a_{-\vec{k}i}^+$ et $a_{\vec{k}i}^-$ par leurs expressions en fonction des opérateurs propres $\alpha_{-\vec{k}l}^+$ et $\alpha_{\vec{k}l}^-$ via les matrices de passage. Les matrices de passages vont refléter les interactions présentes dans le Hamiltonien : l'échange, l'anisotropie, l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya etc.

- Le terme en $\delta(\vec{Q} + \vec{k} - \vec{\tau})$ traduit la conservation de la quantité de mouvement.
- Les termes en $\delta(\hbar\omega + E_{-\vec{k},l})$ et en $\delta(\hbar\omega - E_{\vec{k},l})$ traduisent les contributions des processus de création et annihilation de magnons.
- La somme sur l traduit le fait qu'on attend à priori autant de branches d'ondes de spins qu'il y a de spins dans la maille magnétique unité (ces branches peuvent être dégénérées).

Finalement, les calculs d'ondes de spin vont nous permettre de déterminer les différentes constantes d'échanges en affinant la structure et le poids spectral des excitations. De plus nous pourrons accéder aux différentes fonctions de corrélation des composantes de spin, ce qui nous permettra de donner du sens aux affinements de spectres de diffusion inélastique.

D.4.2 Résultats expérimentaux

Toutes les expériences de diffusion inélastique de neutrons se sont déroulées à l'institut Laue Langevin à Grenoble avec les spectromètre 3-axes IN12 et IN20 ainsi que le spectromètre à temps de vol IN5⁴⁷. Les détails de fonctionnement de ces spectromètres ont été discutés dans la partie B.4. Les paramètres de mesures que nous avons utilisé dans l'étude des langasites sont rassemblés dans la table D.8. Le spectromètre IN5 utilisé avec la

TABLE D.8: Paramètres de mesures utilisés dans l'étude des ondes de spins au sein du langasite $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ avec les spectromètre IN5, IN12 et IN20.

Spectromètre	IN5		IN12	IN20
Chopper speed	15 000 rad.s ⁻¹	12 000 rad.s ⁻¹		
λ	$\lambda_i = 4 \text{ \AA}$	$\lambda_i = 8 \text{ \AA}$	$\lambda_f = 4.19 \text{ \AA}$	$\lambda_f = 2.36 \text{ \AA}$
Energie	$E_i = 5 \text{ meV}$	$E_i = 1.3 \text{ meV}$	$E_f = 4.6 \text{ meV}$	$E_f = 14.7 \text{ meV}$
Résolution	$\approx 0.1 \text{ meV}$	$\approx 0.025 \text{ meV}$	$\approx 0.1 \text{ meV}$	$\approx 1 \text{ meV}$

longueur d'onde de 8 Å et de 4 Å est donc le spectromètre plus adapté pour étudier les excitations de basse énergie, le spectromètre IN20 a permis de sonder les excitations de haute énergie et, équipé du dispositif CRYOPAD, les aspects de chiralité, le spectromètre IN12 a permis de faire le liens entre IN5 et IN20 et de confirmer les résultats en apportant un autre regard. Afin d'obtenir le maximum d'information possible sur les ondes de spins, les mesures ont été faites avec un cristal orienté avec l'axe \vec{a} vertical (ce qui correspond à \vec{b}^* et \vec{c}^* dans le plan de diffusion). Je discuterai en premier les résultats qui concernent la dispersion et le poids spectral des ondes de spins puis ceux qui concernent la chiralité dynamique.

Les ondes de spin : étude expérimentale avec le spectromètre IN5

Dans cette partie nous allons discuter les résultats expérimentaux obtenus sur les ondes de spins : dispersion et facteur de structure dynamique. Cela concerne les mesures faites sur les spectromètres IN5 et IN12. Nous discuterons principalement des résultats du spectromètre IN5 puisque ce sont les résultats les plus complets.

Le multidétecteur du spectromètre IN5 nous permet de sonder toute une surface de l'espace réciproque simultanément. On peut balayer l'espace réciproque en tournant l'échantillon sur lui même d'un angle ω autour de la direction \vec{a} . La surface balayée dépend aussi des transferts d'énergie. Les données brutes correspondent donc à

47. Les spectromètres à temps de vol, dont la source de neutron est une source continue de neutron (comme l'ILL), sont généralement utilisés pour étudier des échantillons poudres. Ce fut une première, à l'ILL, d'étudier un monocristal avec un spectromètre à temps de vol.

un tableau $I(\omega, t)$ pour chaque cellule du détecteur. En munissant l'espace d'un repère sphérique de coordonnées (d, Γ, ν) , les données brutes sont donc des tableaux $I(\omega, \Gamma, \nu, t)$. Le logiciel Lamp (développé à l'ILL) permet de convertir ces données en carte $I(\vec{Q}, E)$ et le logiciel Horace (développé à ISIS, en Angleterre.) a permis de faire des coupes 1D, 2D et 3D dans cet espace quadri-dimensionnel. Les scans de mesures, d'une durée de 30 min, ont été faits tous les $\Delta\omega = 1^\circ$. La régulation de la température (entre 1.5 K et la température ambiante) a été assurée par un cryostat.

Je vais maintenant discuter les résultats obtenus à $T = 1.5$ K représentés dans la figure D.24 dans laquelle le lecteur habitué aux données inélastique de neutrons remarquera déjà la qualité des spectres. Les coupes du plan (\vec{b}^*, \vec{c}^*) à énergie constante montrent l'émergence d'excitations à partir des pics de Bragg magnétiques ainsi que du noeud $(0, 0, -1)$ du réseau réciproque (mais l'intensité de ces branches est beaucoup plus faible). La coupe à 1 meV montre une différence importante d'intensité entre les excitations émergents des satellites magnétiques situés en $\pm \vec{\tau}$; l'intensité relative des excitations dépend du noeud considéré. Les coupes des plans $(0, K, 0, E)$ et $(0, 0, L, E)$ confirment les résultats précédents et montrent, de plus, que deux branches émergent de chaque satellite magnétique : la première branche atteint un maximum vers 3.5 meV et la seconde vers 4.5 meV (d'après les données d'IN20). La nature magnétique de ces excitations a été confirmée par les mesures faites avec IN20 (figure D.4.2). La séparation entre les branches apparait également nettement dans la coupe à 3 meV où on remarque une figure de diffusion plus compliquée quand les branches issues de satellites associés à des noeuds différents du réseau réciproque se rejoignent.

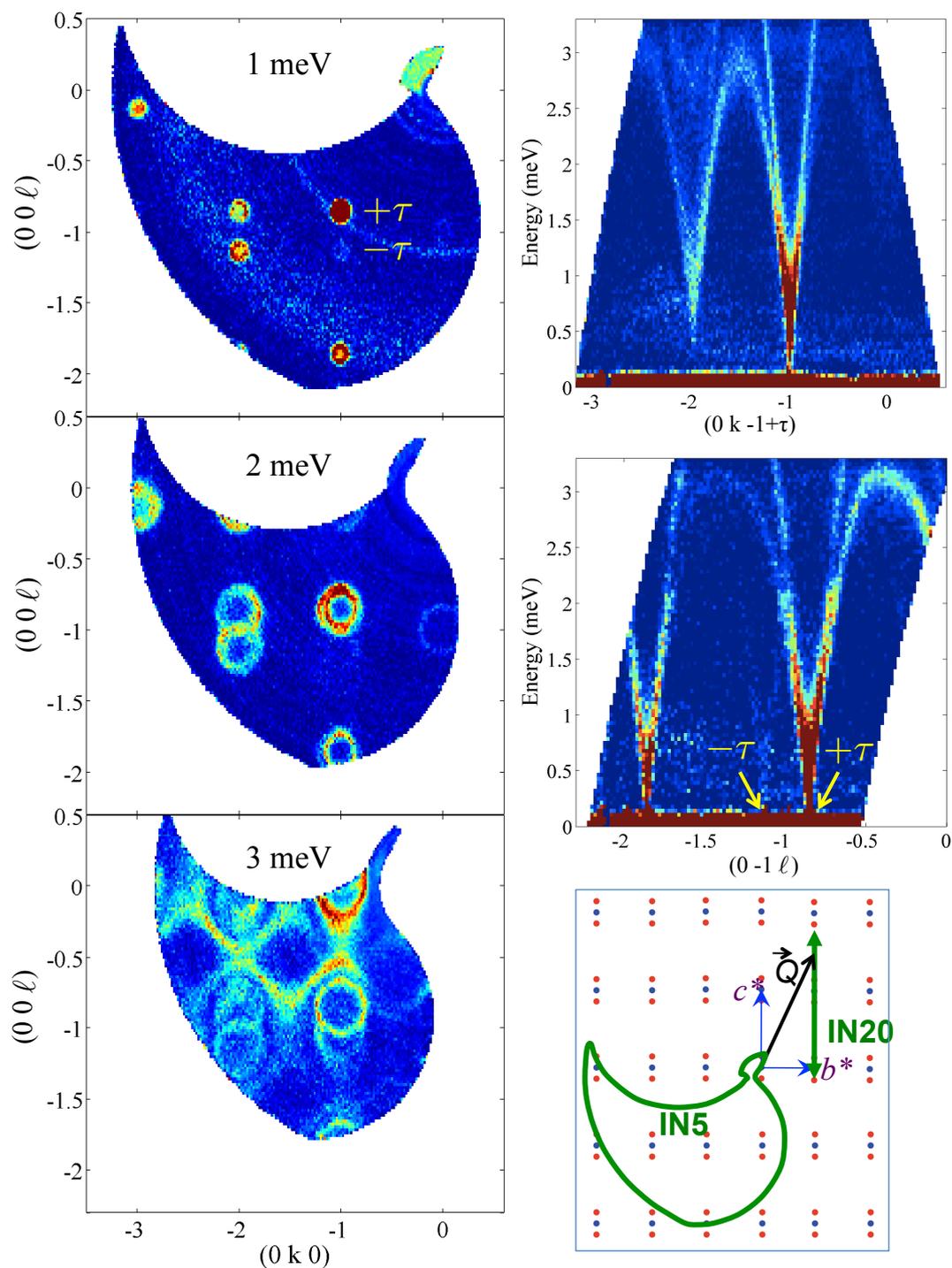


FIGURE D.24: Ondes de spin mesurées dans le langasite $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ à $T = 1.5$ K avec le spectromètre IN5 pour une longueur d'onde de 4 Å. L'insert en bas à droite montre la zone du réseau réciproque sondée sur IN5 et IN20.

Par contre, les courbes précédentes ne nous donnent que très peu d'informations sur le comportement des excitations à basse énergie (gap éventuel dans les excitations magnétiques). La recherche de ce gap, qui peut être la signature d'un terme d'anisotropie ou de l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya, a motivé les expériences réalisées avec une longueur d'onde de 8 Å dont les résultats sont représentés dans la figure D.25. La figure de gauche montre

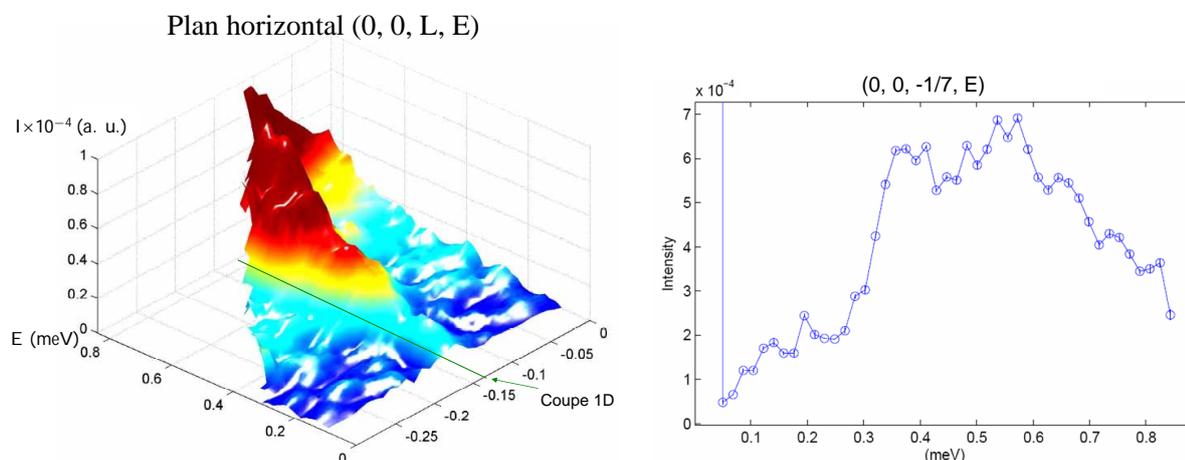


FIGURE D.25: Dispersion à basse énergie des ondes de spin dans la langasite $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ à $T = 1.5$ K avec le spectromètre IN5 pour une longueur d'onde de 8 Å. A gauche : intensité diffusée en fonction de L et de l'énergie E. A droite : coupe suivant le trait vert de la figure de gauche : intensité diffusée en fonction de l'énergie E en $(0, 0, \tau)$.

une décroissance « par palier » de l'intensité diffusée lorsque l'énergie des excitations magnétiques diminue. Ce résultat est encore plus net lorsqu'on regarde la figure de droite représentant une coupe unidimensionnelle : Intensité diffusée en fonction de l'énergie au niveau d'un pic de Bragg magnétique (en $(0, 0, \frac{1}{7})$). Une branche semble présenter un premier gap d'environ 0.35 meV et la seconde branche semble présenter un gap d'environ 0.1 meV. Pour cette dernière branche il faut rester prudent car l'estimation du gap est limité par la résolution instrumentale.

Chiralité dynamique des ondes de spin

L'étude de la chiralité magnétique a été réalisée grâce au spectromètre IN20 de l'ILL équipé du dispositif CRYOPAD. Le monochromateur et l'analyseur sont tous les deux constitués de cristaux Heusler (réflexion (111)). Ainsi, nous avons pu mesurer les sections efficaces inélastiques, réaliser une analyse de polarisation sphérique (mesure des matrices de polarisation) et à fortiori réaliser une analyse de polarisation longitudinale. La régulation de la température (jusqu'à 1.5 K) a été assurée par un cryostat orange. Les paramètres de mesure sont indiqués dans la table D.8.

Je rappelle qu'étudier la chiralité dynamique des ondes de spin revient à mesurer les corrélations magnétiques dynamiques antisymétriques au sein du composé. Nous ne pourrions malheureusement pas directement avoir accès, avec une expérience de diffusions de neutron, à la chiralité dynamique car la diffusion de neutron ne nous donne accès qu'à la double transformée de Fourier dans l'espace et le temps de la composante perpendiculaire au vecteur de diffusion, c'est pourquoi il faut faire attention au vocabulaire utilisé et ne pas confondre abusivement diffusion chirale et chiralité du système.

Comme expliqué dans l'introduction sur les neutrons (partie B.3.3), l'analyse de polarisation longitudinale permet

de mesurer 4 sections efficaces : deux non spin flip (notées $\sigma_{\uparrow\uparrow}$ et $\sigma_{\downarrow\downarrow}$) et deux spins flip (notées $\sigma_{\uparrow\downarrow}$ et $\sigma_{\downarrow\uparrow}$). Les sections efficaces spin flip permettent d'accéder aux parties symétriques (ou non chirales) des sections efficaces $S(\vec{Q}, \omega)$ calculées comme la demi-somme des sections efficaces spin-flip corrigées du bruit de fond :

$$S(\vec{Q}, \omega) = \langle \vec{M}_{\perp}^{\dagger}(\vec{Q}, 0) \cdot \vec{M}_{\perp}(\vec{Q}, t) \rangle_{\omega} = \frac{\sigma_{\uparrow\downarrow} + \sigma_{\downarrow\uparrow}}{2} - \sigma_{\uparrow\uparrow} \quad (\text{D.46})$$

Les parties antisymétriques (ou chirales) des sections efficaces $C(\vec{Q}, \omega)$ ont été calculées comme la demi-différence des sections efficaces spin-flip :

$$C(\vec{Q}, \omega) = i \vec{u}_X \cdot \langle \vec{M}_{\perp}^{\dagger}(\vec{Q}, 0) \times \vec{M}_{\perp}(\vec{Q}, t) \rangle_{\omega} = \frac{\sigma_{\uparrow\downarrow} - \sigma_{\downarrow\uparrow}}{2} \quad (\text{D.47})$$

Les fonction de corrélation $S(\vec{Q}, \omega)$ ont été corrigées du bruit de fond qui a été assimilé, en première approximation, à la section efficace non spin-flip ($\sigma_{\uparrow\uparrow}$)⁴⁸.

Les résultats expérimentaux ont été représentés dans la figure D.26. Les figures (a-d) nous montrent que deux branches d'ondes de spin ressortent nettement du bruit de fond mais dont les corrélations antisymétriques sont non nulles seulement pour le mode de plus haute énergie. Les positions des excitations dans l'espace (\vec{Q}, E) ont été déterminées en affinant les maximums d'intensités diffusés associés à chaque branche d'onde de spin (en énergie et vecteur de diffusion) par des fonctions gaussiennes. Les données résultantes, rassemblées dans la figure (f) montrent deux branches d'excitations magnétiques ($S(\vec{Q}, \omega)$ points rouges) qui correspondent aux mesures faites avec le spectromètre IN5. On peut donc déjà déduire de ce résultat que nous avons eu raison d'identifier les excitations observées sur IN5 à des magnons. Les corrélations antisymétriques $C(\vec{Q}, \omega)$ ont été tracées en bleu dans la figure (f) et avec leur poids spectral en dégradé de couleur dans la figure (e). De ces courbes, nous voyons que seule la branche du haut est associée à des corrélations antisymétriques mais que celles-ci sont présentes à toute énergie. Un autre résultat visible dans la figure (e) est que le signe de la section efficace chirale change en $L = 0$. Ce résultat n'est pas lié à un changement de signe des corrélations antisymétriques et résulte uniquement d'un facteur géométrique liant les sections efficaces aux fonctions de corrélations⁴⁹. On remarque également l'absence de points expérimentaux en dessous de 1 meV dans les figures (e-f) car la résolution expérimentale est de ≈ 1 meV. Enfin à grande valeur de L , $C(\vec{Q}, \omega)$ tend à égaler $S(\vec{Q}, \omega)$.

48. Cette approximation, qui paraît à première vue un peu grossière, se justifie par le fait qu'on a remarqué expérimentalement que le poids spectral des phonons et de la diffusion incohérente était complètement négligeable (dans notre gamme de mesure > 1 meV). On a donc assimilé l'intensité non nulle des canaux non spin flip loin des pics de Bragg nucléaire au bruit de fond. On remarquera qu'un bruit de fond identique pour les deux canaux spin-flip sera naturellement corrigé dans la partie antisymétrique des sections efficaces (puisque calculé à partir de la différence des sections efficaces spin flip). L'analyse des matrices de polarisations mesurées dans le cadre de l'analyse sphérique de polarisation, a permis de valider le bien fondé de corriger les signaux des canaux spin-flip de cette manière.

49. En effet, la section efficace de diffusion chirale est égale à $\vec{u}_X \cdot \langle \vec{M}_{\perp}^{\dagger}(\vec{Q}, 0) \times \vec{M}_{\perp}(\vec{Q}, t) \rangle_{\omega}$ en notation réduite. Comme $\vec{u}_X = \frac{\vec{Q}}{Q}$ et en supposant $\langle \vec{M}_{\perp}^{\dagger}(\vec{Q}, 0) \times \vec{M}_{\perp}(\vec{Q}, t) \rangle_{\omega} \propto \vec{e}^*$ (comme en statique), il vient :

$$\vec{u}_X \cdot \langle \vec{M}_{\perp}^{\dagger}(\vec{Q}, 0) \times \vec{M}_{\perp}(\vec{Q}, t) \rangle_{\omega} = |\langle \vec{M}_{\perp}^{\dagger}(\vec{Q}, 0) \times \vec{M}_{\perp}(\vec{Q}, t) \rangle_{\omega}| |\vec{e}^*| \cos((\vec{Q}, \vec{e}^*))$$

C'est ce dernier terme en $\cos((\vec{Q}, \vec{e}^*))$ qui change de signe en $L = 0$.

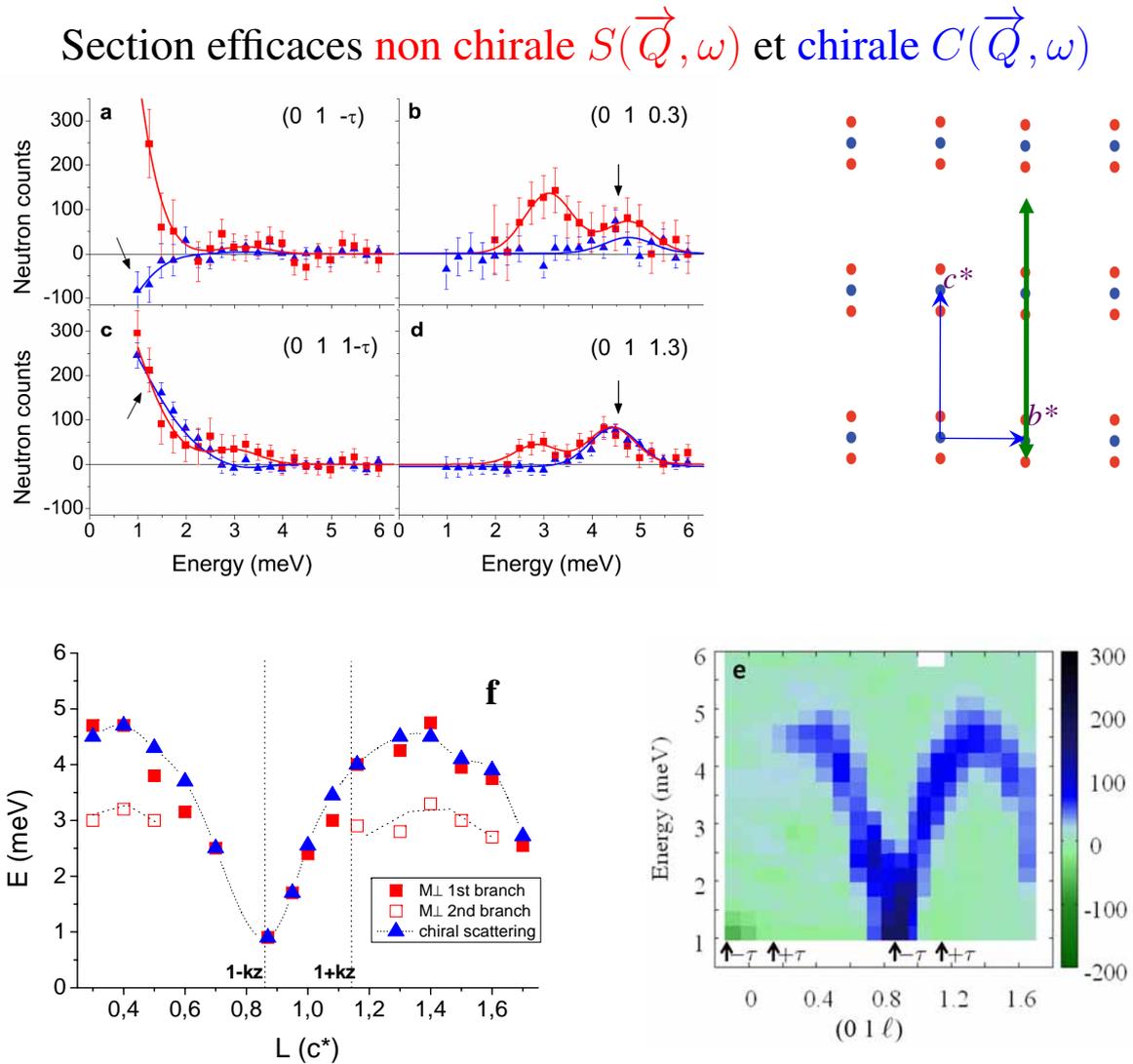


FIGURE D.26: La zone explorée de l'espace réciproque dans les figure (a-f) a été représentée par la double flèche verte de l'insert en haut à droite.
 (a-d) Partie non chirale (en rouge) et chirale (en bleu) des sections efficaces spin-flip pour des scans en énergie $(0, 1, L, E)$.
 Les énergies des pics de diffusion des E-scans et Q-scans pour la direction $(0, 1, L)$ ont été rassemblées dans la figure (f).
 (e) Collections des différents scans en énergie : l'échelle colorimétrique (du vert vers le bleu) représente l'amplitude de la partie chirale de la section efficace.
 Toutes les mesures ont été faites sur le spectromètre 3-axes IN20 à 1.5 K.

D.4.3 Interprétations

Les données ci-dessus ont été interprétées à partir des calculs d'ondes de spin décrits dans la partie D.4.1 en considérant le Hamiltonien utilisé pour rendre compte de la structure magnétique de l'état fondamental :

- les 5 interactions d'échanges isotropes : J_1, J_2, J_3, J_4, J_5 .
- L'interaction de Dzyaloshinskii-Moryia $\vec{D} // \vec{c}$

Ce Hamiltonien paraît complexe et il semble donc difficile d'extraire les valeurs numériques des différents paramètres⁵⁰. En réalité ces paramètres vont être déterminés à l'aide de conditions relativement indépendantes :

- Le Hamiltonien doit être compatible avec l'état fondamental :
 - Chiralité (1, -1) pour l'état fondamental.
 - Le vecteur de propagation égale à $\frac{1}{7} \vec{c}$ va fixer les valeurs relatives de J_3, J_4, J_5 .
 - La constante de Curie-Weiss calculée⁵¹ doit être compatible avec la constante extraite des mesures de susceptibilité magnétique.
- La valeur de l'interaction de Dzyaloshinskii-Moryia doit rendre compte du gap d'environ 0.35 meV.
- La forme, l'énergie maximum et le poids spectral des courbes de dispersions des excitations va permettre de finir de déterminer les valeurs des constantes d'échanges.

Comparaison entre expérience et calculs

La comparaison entre les courbes de dispersions mesurées (celle de la figure D.24) et calculées est représentée dans la figure D.27 et les valeurs des paramètres affinés du Hamiltonien sont donnés dans la table D.9.

TABLE D.9: Paramètres du Hamiltonien affinés pour rendre compte de la dispersion et du poids spectral des ondes de spin au sein du langasite $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ et contraintes expérimentales reproduites.

Cst	Valeur en (meV)	% de J_1	Paramètre	Valeur	Écart avec les valeurs mesurées
J_1	0.85 ± 0.1	100	Chiralité	(1, -1)	
J_2	0.24 ± 0.05	28	θ_{CW}	191 K	< 10%
J_3	0.053 ± 0.03	6	gap	0.35 meV	
J_4	0.017	2	$\vec{\tau}$	$\frac{1}{7} \vec{c}$	
J_5	0.24 ± 0.05	28			
D_c	0.0085	1			

50. Je rappelle qu'il suffisait, pour expliquer la structure magnétique de l'état fondamental, d'introduire des contraintes sur les paramètres du hamiltonien. ex $J_1 < 0, J_2 < 0$ etc. La structure magnétique en elle même ne permettait pas de déterminer les valeurs numériques des différents paramètres.

51. La température de Curie-Weiss θ_{CW} a été calculée dans le cadre d'une approximation de champs moyen selon la formule :

$$\theta_{\text{CW}} = 11.6048 S(S+1) \left(-\sqrt{3} \epsilon_H \epsilon_T D_z - J_1 - 2J_2 + (2J_4 - J_3 - J_5) \cos(2\pi\tau) + \sqrt{3} \epsilon_T (J_5 - J_3) \sin(2\pi\tau) \right) \quad (\text{D.48})$$

Où θ_{CW} est en Kelvin, les constantes d'échanges, et la constante de Dzyaloshinskii-Moriya sont exprimées en meV, $S = \frac{5}{2}$, $\epsilon_H = 1$, $\epsilon_T = -1$ et $\tau = \frac{1}{7}$ le vecteur de propagation.

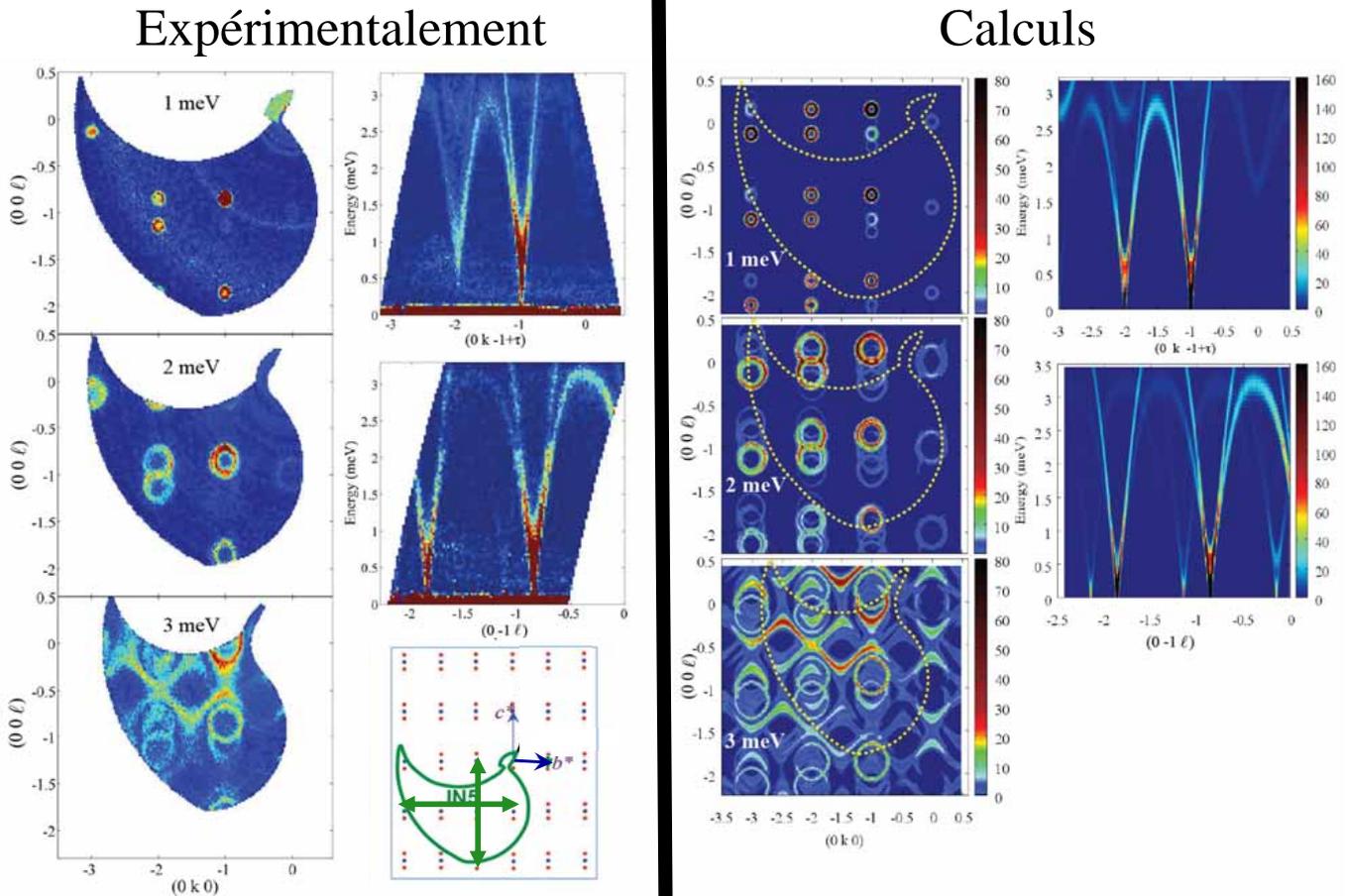


FIGURE D.27: Comparaison entre les courbes de dispersions des ondes de spin mesurées avec le Spectromètre IN5 et $\lambda = 4 \text{ \AA}$ (à gauche) et affinées (à droite) pour le langasite $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ à $T = 1.5 \text{ K}$.

Tout d'abord, notons que les valeurs des paramètres affinés sont compatibles avec l'état fondamental stabilisé (sa chiralité), la température de Curie-Weiss ainsi que le vecteur de propagation. L'accord entre les données expérimentales et calculées est très bon. Sur les coupes des plans $(0, K, 0, E)$ et $(0, 0, L, E)$, on peut noter que le nombre de branches, leur forme, le maximum de dispersion et le poids spectral sont bien reproduits. On remarquera également que le poids spectral est bien reproduit sur les coupes en énergies avec notamment les amplitudes relatives des différentes branches, les variations d'amplitude au sein d'une branche (exemple des branches émergents des satellites du noeud $(0, -2, -1, E = 2 \text{ meV})$). Enfin, on remarquera dans la coupe à énergie constante du plan $(0, K, L, 3 \text{ meV})$ que l'intersection des branches est également très bien reproduite.

Les calculs ont aussi permis de calculer les poids spectraux associés aux fonctions de corrélation antisymétriques et de les comparer aux données expérimentales, obtenues avec le spectromètre IN20. La comparaison expérience-calcul est visible dans la figure D.28. On peut donc affirmer, ici aussi, que le modèle considéré fournit une très bonne description des résultats expérimentaux.

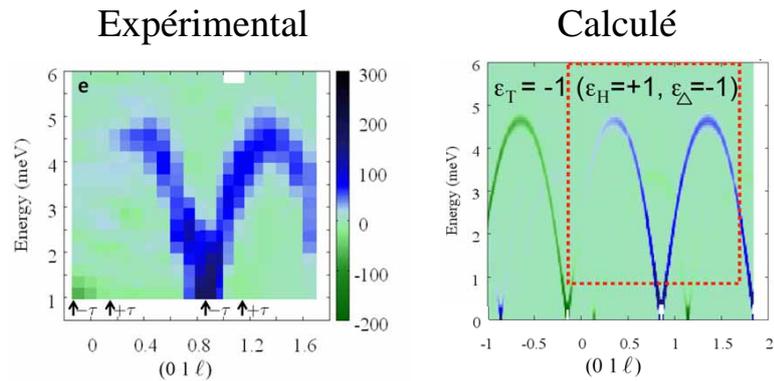


FIGURE D.28: Poids spectral associé aux corrélations antisymétriques (terme chiral de la section efficace) mesuré (à 1.5 K) et calculé pour l'état fondamental du langasite $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$: ($\epsilon_H = 1, \epsilon_\Delta = -1$).

Interprétation des calculs et rôle de la chiralité

Nous allons maintenant discuter les valeurs des paramètres d'échange rassemblés dans la table D.9. L'interaction prédominante est l'interaction J_1 ; ce résultat est cohérent car cette interaction est du type super-échange (les autres interactions d'échange sont du type super-super-échange). Concernant les interactions hors plan, l'interaction J_5 prédomine devant les interactions J_3 et J_4 ce qui est cohérent avec l'interprétation qualitative discutée dans la partie D.1.3 et la chiralité structurale. On remarque que les interactions J_2 et J_5 sont du même ordre de grandeur (ce résultat sera plus largement discuté dans la partie D.5). Le module de l'interaction de Dzyaloshinskii-Moryia est d'environ 1% de J_1 ce qui est cohérent avec l'ordre de grandeur de ce type d'interaction et sa présence explique le gap de la branche du bas.

Pour finir, les calculs ont permis de découvrir que des excitations émergent des points de l'espace réciproque $\vec{Q} = \vec{H} \pm 2\vec{\tau}$ où \vec{H} pointent sur un noeud du réseau réciproque (ces excitations sont en effet visibles sur la coupe à 1 meV). Par contre le poids spectral en $(\vec{H} \pm 2\vec{\tau}, E = 0 \text{ meV})$ est nul ; ce résultat est normal car l'état fondamental est décrit par une hélice « simple » (avec un seul vecteur de propagation sans harmoniques). Par contre, ce résultat montre une fois de plus la pertinence du modèle utilisé.

Les mesures sur IN5 à $\lambda = 8 \text{ \AA}$ suggèrent l'existence d'un petit gap pour la branche du haut. Il est clair que le Hamiltonien modèle considéré ne rend pas compte de ce gap. Il faudrait ajouter un autre terme au Hamiltonien, par exemple un terme d'anisotropie d'ion libre, pour rendre compte de ce gap.

Pour comprendre et interpréter les dispersions et poids spectraux des excitations mesurées, nous avons calculé le poids spectral associé aux corrélations symétriques et antisymétriques des ondes de spin pour les quatre états fondamentaux ($\epsilon_H = \pm 1, \epsilon_\Delta = \pm 1$) (cf figure D.29).

Influence de la chiralité structurale. Toutes les coupes de la figure D.27 montrent une asymétrie forte de poids spectral entre les excitations qui émergent des satellites en $+\vec{\tau}$ et $-\vec{\tau}$ selon le noeud du réseau réciproque considéré. Cette asymétrie, déjà observée dans le signal élastique des expériences de diffraction, est liée à la chiralité structurale du composé. La figure D.29 montre que le poids spectral calculé des excitations $S(\vec{Q}, \omega)$ pour les deux énantiomères cristallins, donc pour $\epsilon_T = 1$ et $\epsilon_T = -1$, est échangé. L'asymétrie de poids spectral observée dans les facteurs de structure magnétiques statiques se prolonge dans les excitations : **l'asymétrie de**

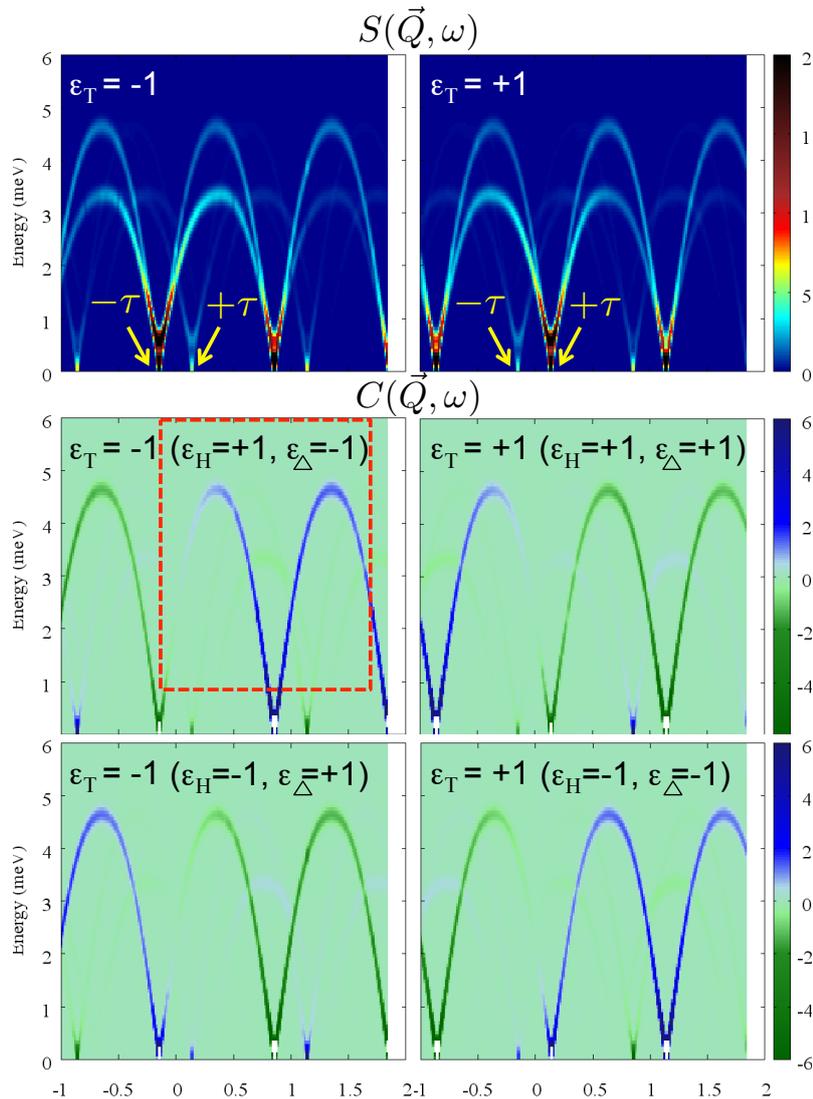


FIGURE D.29: Poids spectral associé aux corrélations symétriques $S(\vec{Q}, \omega)$ et antisymétriques $C(\vec{Q}, \omega)$ (terme chiral de la section efficace) calculé pour les quatre états fondamentaux ($C_H = \pm 1, C_\Delta = \epsilon_T C_H = \pm 1$).

poids spectral, observée dans les spectres d'ondes de spins émergents des satellites magnétiques d'un même noeud du réseau réciproque, est une signature de la chiralité structurale du composé.

Influence de la chiralité magnétique. Pour interpréter les résultats obtenus sur IN20 concernant la partie chirale des sections efficaces $C(\vec{Q}, \omega)$, il faut comparer les résultats des calculs des corrélations antisymétriques pour les quatre chiralités magnétiques (figure D.29). Pour faciliter le raisonnement, choisissons un énantiomère cristallin, par exemple le gauche dont les interactions d'échange conduisent à l'état fondamental $\epsilon_T = -1$, ce qui correspond aux états fondamentaux $(\epsilon_H = 1, \epsilon_\Delta = -1)$ et $(\epsilon_H = -1, \epsilon_\Delta = 1)$. Ces états fondamentaux conduisent à un poids spectral associé aux corrélations symétriques $S(\vec{Q}, \omega)$ égal. Par contre, le poids spectral associé aux parties chirales des sections efficaces $C(\vec{Q}, \omega)$ a un signe opposé pour ces deux configurations. Ainsi, si un énantiomère

cristallin pouvait présenter les deux domaines magnétiques ($\epsilon_H = 1, \epsilon_\Delta = -1$) et ($\epsilon_H = -1, \epsilon_\Delta = 1$) équipés, le poids spectral associé à la partie chirale des sections efficaces serait nul. On peut généraliser ce résultat en disant que la valeur absolue du poids spectral associé à la section efficace chirale est proportionnelle à la population relative en domaine. A grande valeur de L nous observons que $C(\vec{Q}, \omega) \approx S(\vec{Q}, \omega)$ ce qui est confirmée par le calcul et implique la présence d'un seul domaine de chiralité. Notons que, une fois fixé l'état fondamental unique, la diffusion chirale décrite ci-dessus est calculée pour les ondes de spins même si le vecteur de Dzyaloshinskii-Moriya est nul (par contre dans ce cas, il n'y aura pas de gap)⁵². Les conclusions sont identiques pour l'autre énantiomère cristallin de configurations magnétiques ($\epsilon_H = 1, \epsilon_\Delta = 1$) et ($\epsilon_H = -1, \epsilon_\Delta = -1$). Le signe de ces corrélations antisymétriques résulte donc de la chiralité de l'état fondamental. On en déduit donc, que **le poids spectral associé aux corrélations antisymétriques de spin résulte totalement de la chiralité magnétique de l'état fondamental et du fait que le composé est mono-domaine**. Comme la sélection ultime de la chiralité serait due à l'interaction de Dzyaloshinskii-Moryia, l'interaction de Dzyaloshinskii-Moryia n'interviendrait que de façon indirecte en sélectionnant la chiralité de l'état fondamental.

Le programme de S. Petit nous a également permis de calculer le poids spectral associé aux fonctions de corrélation de chaque composante de spin : $\langle M^{\dagger\mu}(0) M^\mu(t) \rangle_\omega$ où $\mu = \{a, b, c\}$. Les fonctions de corrélation de composantes a et b conduisent à un poids spectral non nul uniquement pour la branche du haut et les fonctions de corrélation de composante c conduisent à un poids spectral non nul uniquement pour la branche du bas. Les calculs montrent donc que seule la branche du haut peut-être associée à des corrélations antisymétriques car impliquant plus d'une composante de spin, ce qui est cohérent avec les mesures expérimentales.

En conclusion, nous pouvons maintenant affirmer que l'ordre magnétique à basse température, ainsi que les excitations magnétiques sont bien décrites par le Hamiltonien modèle considéré. Les excitations magnétiques, à travers les contributions symétriques $S(\vec{Q}, \omega)$ et antisymétriques $C(\vec{Q}, \omega)$, sont de véritables signatures des chiralités structurale et magnétique de l'état fondamental.

La diffusion inélastique chirale.

La notion de section efficace chirale a été discutée en premier lieu, dans les travaux de Blume et Maleyev portant sur le calcul des sections efficaces élastiques de neutrons polarisés [Blu63, Blu64, SB68], et plus en détail par la suite par Maleyev [Mal07] et Syromyatnikov [Syr05] dans les cas inélastiques. Les études concernant la chiralité magnétique ont été stimulées par l'article de Kawamura [Kaw98] dans une optique d'étudier les fluctuations quasi-élastiques autour de la température d'ordre pour mettre en évidence de nouveaux composés dont le paramètre d'ordre et la transition serait guidé par la chiralité.

Après les mesures de la section efficace chirale associée aux ondes de spin du langasite au fer $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, nous pouvons légitimement poser la question de la généralité d'un tel résultat. Pour répondre à cette question, nous avons calculé (avec le programme de Sylvain Petit) la section efficace chirale et le poids spectral associé aux ondes de spin d'un ordre ferromagnétique (un atome par maille cristalline) et d'une hélice simple (un atome par maille cristalline). Le calcul a été fait en utilisant le formalisme de Holstein Primakov dans le cadre de l'approximation linéaire. Les section efficaces correspondantes sont représentées dans la figure D.30 pour le cas ferromagnétique et la figure D.31 pour l'ordre hélicoïdal.

Je rappelle qu'un état fondamental ferromagnétique n'est pas chiral. Par contre la figure D.30 montre qu'une section efficace chirale est associée aux ondes de spins émergeant de l'état fondamental⁵³. Cela signifie donc

52. Naturellement, il s'agit d'une expérience de pensée puisque nous avons vu qu'une interaction supplémentaire était nécessaire pour expliquer la sélection d'un état fondamental unique et que dans le cas du langasite $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, il s'agirait de l'interaction de Dzyaloshinskii-Moryia.

53. Je rappelle que la branche d'excitation est ici unique car nous avons choisis un système à un seul atome magnétique par maille cristalline.

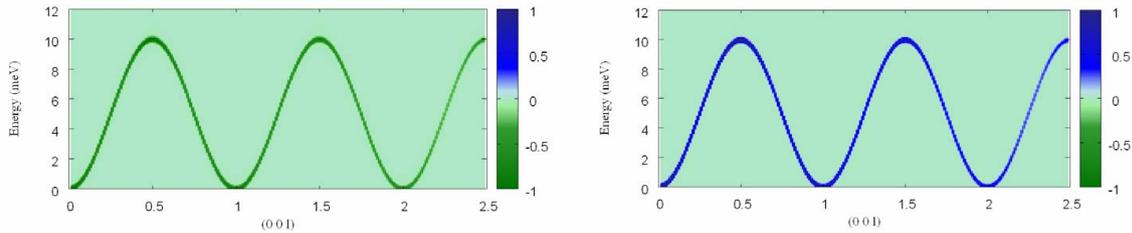


FIGURE D.30: Sections efficaces chirales et poids spectral associé pour un état fondamental ferromagnétique à un atome magnétique par maille pour les deux domaines à 180° .

qu'une section efficace chirale est inhérente à la notion d'onde de spin. Par contre, pour qu'un composé ferromagnétique puisse donner lieu à la mesure d'une section efficace chirale il doit être monodomaine (ou au moins non exactement équi-domaine). Cet état sera observé expérimentalement lorsqu'on appliquera un champ magnétique à l'échantillon. **Dans le cas d'un composé ferromagnétique, c'est la brisure macroscopique du renversement du temps qui permet la mesure d'une section efficace chirale non nulle.** C'est ce qui avait été discuté entre autre par Maleyev [Mal07] à propos de la nécessité d'un champ magnétique extérieur ou d'une interaction de Dzyaloshinskii-Moriya non nulle.

A notre connaissance, toutes les mesures d'une section efficace chirale inélastique ou quasi-élastique non nulles ont été faites en présence de champ magnétique extérieur. On peut citer à titre d'exemple (la liste n'est pas exhaustive) les composés MnSi [RBF04], CsMnBr₃ [MPS⁺98], Sr₁₄Cu₂₄O₄₁ [LBR⁺07]...

Intéressons nous maintenant au cas de l'ordre magnétique hélicoïdal le plus simple qui soit, c'est à dire pour une structure à un atome magnétique par maille cristalline. Dans ce cas, une branche émerge de chaque satellite magnétique en $\pm\tau$ et ces branches se rejoignent au noeud du réseau réciproque associé. La section efficace chirale a été représentée dans la figure D.31. On observe là aussi une section efficace chirale non nulle pour un composé

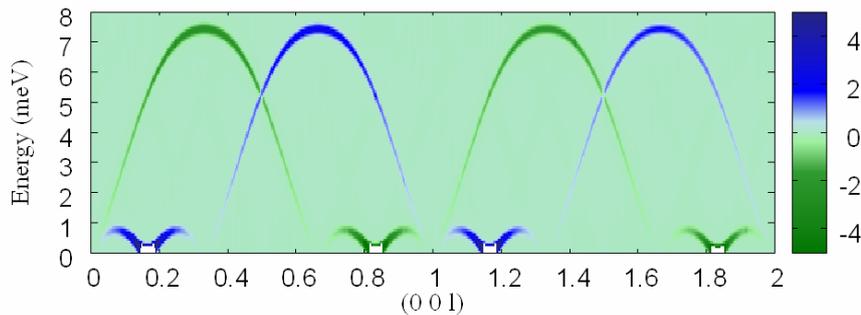


FIGURE D.31: Sections efficaces chirales et poids spectral associé pour les ondes de spins émergeant d'un état fondamental hélicoïdal monodomaine de vecteur de propagation $(0, 0, \frac{1}{6})$ à un atome magnétique par maille cristalline.

monodomaine. On remarquera que, tout comme dans le langasite au fer Ba₃NbFe₃Si₂O₁₄, le signe de la section efficace chirale est opposé pour les excitations émergeant des deux satellites magnétiques. Ce résultat, dans le cas statique d'une hélice avec des moments dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) se propageant suivant \vec{c} provient du changement de

signe dans l'expression des composantes de Fourier associées à $\pm \vec{\tau}$ intervenant dans l'expression du facteur de structure magnétique. Nous pouvons probablement extrapoler ce résultat à la section efficace inélastique chirale. Le cas discuté ci-dessus s'applique à l'ordre magnétique du composé MnSi (le vecteur de propagation de MnSi est très petit $\vec{\tau} = (0, 0, \approx \frac{1}{102\text{\AA}})$ [ITBR76, ISTK77]. Le composé MnSi [RBF04] présente un état fondamental ordonné monodomaine et devrait donc présenter une dispersion chirale des ondes de spin.

Il faut donc retenir que **le langasite au fer $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ constitue le premier exemple de mesure d'une contribution non nulle des corrélations antisymétriques à la section efficace inélastique en l'absence de brisure macroscopique du renversement du temps (champ magnétique quasiment nul dans l'environnement CRYOPAD).**

D.4.4 Résultats des autres équipes

Le but de cette partie est de situer les résultats discutés ci-dessus par rapport aux résultats obtenus par deux autres équipes qui ont travaillé simultanément, mais de manière indépendante, sur ce sujet. Ce sont l'équipe de H.D. Zhou et ses collaborateurs [ZBW⁺10] ainsi que l'équipe de C. Stock et ses collaborateurs [SCS⁺11].

H.D. Zhou et ses collaborateurs ont étudié les ondes de spin dans des échantillons poudres et un monocristal (plan de diffusion (\vec{a}, \vec{b})) avec le spectromètre à temps de vol CHRNS au NIST : figure D.32. La qualité des

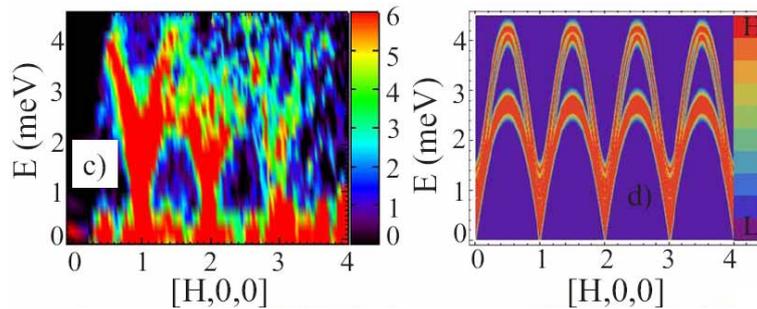


FIGURE D.32: Ondes de spin dans un monocristal de $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$: à gauche figure (c) mesuré par H.D. Zhou et ses collaborateurs. $T = 1.5$ K ; spectromètre CHRNS au NIST ; $\lambda = 2.5\text{\AA}$; à droite figure (d) calculé.

données n'a pas permis d'obtenir des informations exactes sur les ondes de spin le long de $(H, 0, 0)$ et donc de proposer un modèle adéquat. De plus, le plan de diffusion était assez mal choisi car il ne contient pas l'axe \vec{c} , il ne permet donc pas de voir la dispersion dans cette direction et d'accéder aux constantes d'échanges J_3, J_4, J_5 .

C. Stock et ses collaborateurs, à travers un article très complet, ont étudié les ondes de spin dans des échantillons monocristallins (plan de diffusion (\vec{a}^*, \vec{c}^*)) avec le spectromètre 3-axe PANDA à FRM2 (Munich) : figure D.33. Leurs données sont de bonne qualité et couvrent les deux directions pertinentes de l'espace réciproque : les directions \vec{a}^* et \vec{c}^* . On retrouve sur leurs données la confirmation des informations que nous avons extraites de l'expérience : nombre et forme des branches, gap de ≈ 0.35 meV etc. En revanche leur modélisation est différente et ne rend pas bien compte de la branche du haut.

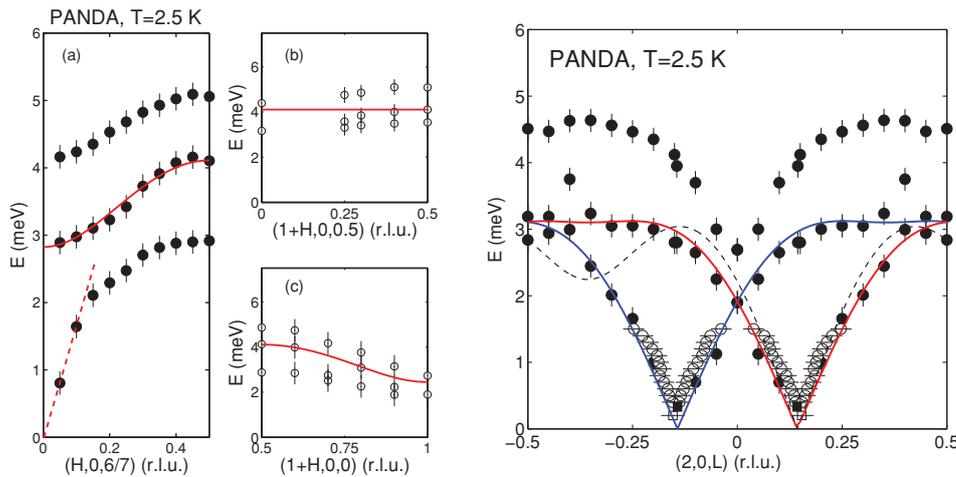


FIGURE D.33: Ondes de spin dans un monocristal de $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ mesurées par C. Stock et ses collaborateurs. $T = 2.5 \text{ K}$; spectromètre PANDA à FRM2 (Munich); $E_f = \{2.5, 5\} \text{ meV}$ (pour les basses énergies et hautes énergies respectivement). Les données ont été symétrisées autour de $L = 0$. Les courbes bleu et rouge représentent les dispersions calculées. Extrait de [SCS⁺11].

J. Jensen a très récemment [Jen11] proposé une discussion des différentes données expérimentales et interprétation publiées à propos des ondes de spins au sein du composé $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$. Les calculs des états excités du Hamiltonien ont été fait dans le cadre d'une théorie de champ moyen : les trois moments magnétiques au sein d'un triangle ont été traités comme un trimère de spin $\frac{5}{2}$ dont il a calculé tous les niveaux d'énergies et états propres puis il a calculé les excitations du système numériquement dans une approximation linéaire, en utilisant la *Random Phase Approximation*. **La conclusion principale de ses travaux est qu'il confirme tous les résultats que nous avons discutés aussi bien du point de vue expérimental que théorique.** Il ne s'attendait pas à ce que l'approche de type Holstein-Primakov dans le cadre de l'approximation linéaire que nous avons utilisé puisse si bien rendre compte des résultats expérimentaux sans traiter les spins d'un même triangle comme un trimère.

Quantitativement J. Jensen propose des constantes d'échanges un peu différentes des nôtres : $J_1 = 1.25 \text{ meV}$, $J_2 = 0.2 \text{ meV}$, $J_3 = 0.1 \text{ meV}$, $J_4 = 0.064 \text{ meV}$, $J_5 = 0.29 \text{ meV}$, $D_c = 0.0038 \text{ meV}$. Il a trouvé que les constantes d'échanges que nous avons déterminées D.9 conduisent à une susceptibilité magnétique surévaluée d'environ 25% autour de T_N . Enfin J. Jensen a trouvé que le moment magnétique projeté le long de l'axe du champ moyen local était réduit d'environ 6% du fait des fluctuations quantiques.

D.5 Fluctuations magnétiques dans la phase paramagnétique

Classe d'universalité chirale. L'étude des transitions de phase et des phénomènes critiques est un sujet central des physiciens du milieu de la physique statistique. H. Kawamura [Kaw98] a proposé que les composés magnétiques chiraux soient décrits par une nouvelle classe d'universalité⁵⁴. Cette notion de classe d'universalité, largement étudiée dans le cas des composés ferromagnétiques et antiferromagnétiques non frustrés, l'a beaucoup moins été dans le cas des composés magnétiques chiraux et frustrés. A titre d'exemple, on peut citer le composé

54. Si on suppose que les transitions du second ordre peuvent être décrites par un petit nombre de paramètres telle que la dimensionnalité de l'espace (d), les symétries du paramètre d'ordre et l'échelle des interactions (1^{er} voisin, longue portée en $\frac{1}{r^2}$ etc), l'ensemble des systèmes physiques possédants les mêmes paramètres forment une classe d'universalité : Ils sont décrits par les mêmes exposants critiques.

CsMnBr₃ qui présente un réseau triangulaire d'ions manganèse porteurs de spins XY (2 degrés de liberté). Ce composé présente une transition antiferromagnétique pour laquelle l'ordre magnétique qui apparait est associé à l'apparition d'une chiralité triangulaire (moments magnétiques à 120°). Les exposants critiques associés à cette transition ont été mesurés [MCG87, MGC89] [ANU⁺88, KSIA88] et correspondent à des valeurs proches des exposants critiques calculés par Kawamura pour cette classe d'universalité chirale (antiferromagnétique XY triangulaire) [Kaw98]. D'autres composés ont aussi été étudiés, tel que CsNiCl₃ (antiferromagnétique Heisenberg spin triangulaire) [BWL93, EFM94, ESMK97], les métaux de terres rares (antiferromagnétique hélicoïdal) [DPVB95] ...

Concernant les langasites au fer, nous avons proposé un Hamiltonien qui rend très bien compte de la structure magnétique basse température ainsi que des excitations de basse énergie qui émergent de cet état fondamental de Ba₃NbFe₃Si₂O₁₄. Par contre, nous n'avons pas encore discuté le comportement magnétique autour de la température de Néel du composé.

- Comment vont disparaître les corrélations magnétiques symétriques lors de la transition à T_N ?
- Des corrélations chirales vont-elles persister au dessus de T_N comme c'est le cas dans le composé MnSi ?
- De part leur chiralité, les langasites au fer vont-elles appartenir à une des classes d'universalité chirales telles que les a introduites Kawamura (cf paragraphe D.5) ?

Ce sont quelques-unes des questions que nous allons essayer de discuter dans la suite de ce chapitre.

D.5.1 Mise en évidence expérimentale

Sondes expérimentales. Un instrument de choix pour étudier les corrélations magnétiques reste la diffusion de neutron. Cette étude a donc été faite avec les mêmes instruments que pour l'étude des excitations magnétiques : les spectromètres à temps de vol IN5 et le spectromètre 3-axes IN20 équipé de CRYOPAD. Le même monocristal de Ba₃NbFe₃Si₂O₁₄ que pour les études des excitations magnétiques a été orienté tel que \vec{a} soit vertical. Ce cristal était placé dans un cryostat orange de manière à sonder les températures comprises entre 1.5 K et 40 K.

Fluctuations magnétiques symétriques

L'étude des corrélations magnétiques symétriques a été faite avec le spectromètre IN5 aux températures {1.5 K, 10 K, 26 K, 28 K et 40 K}. L'intensité mesurée a été intégrée en énergie entre -0.02 meV et 3.4 meV de manière à sommer les signaux élastique et quasi-élastiques. Une longueur d'onde $\lambda = 4 \text{ \AA}$ a été utilisée. La figure D.34 montre la présence de poids spectral $I(0, K, L)$ sur les noeuds du réseau réciproque : $\vec{Q} = \vec{H}$, ainsi que sur les positions des pics de Bragg magnétiques : $\vec{Q} = \vec{H} \pm \vec{\tau}$ jusqu'à 40 K. L'arc de cercle continu centré en $\vec{Q} = \vec{0}$ (en rouge sur la figure à 40 K) est un signal parasite dû à l'aluminium du cryostat.

Le poids spectral en $\vec{Q} = \vec{H} \pm \vec{\tau}$ diminue avec la température (très visible en le comparant avec le poids spectral des pics de Bragg nucléaires qui reste quasiment constant). Comme l'intensité au dessus de T_N reste localisée sur ces positions (au moins jusqu'à 40 K), cela signifie que les fluctuations magnétiques traduisent des corrélations de même périodicité que l'ordre hélicoïdal et donc que des corrélations hélicoïdales persistent bien au delà de T_N : nos mesures se sont limitées à 40 K, mais vu l'amplitude du signal, nul doute que ces corrélations persistent bien au delà. C. Stock et ses collaborateurs [SCS⁺10] ont d'ailleurs mesuré des corrélations magnétiques encore situées sur les satellites magnétiques jusqu'à 100 K. On peut donc imaginer le composé comme étant composé de tubes d'hélices selon \vec{c} à base triangulaire avec les moments à 120° décorrélés des tubes voisins dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) . L'ordre magnétique à T_N résulte donc de la mise en place de corrélations dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) entre les triangles et donc de J_2 .

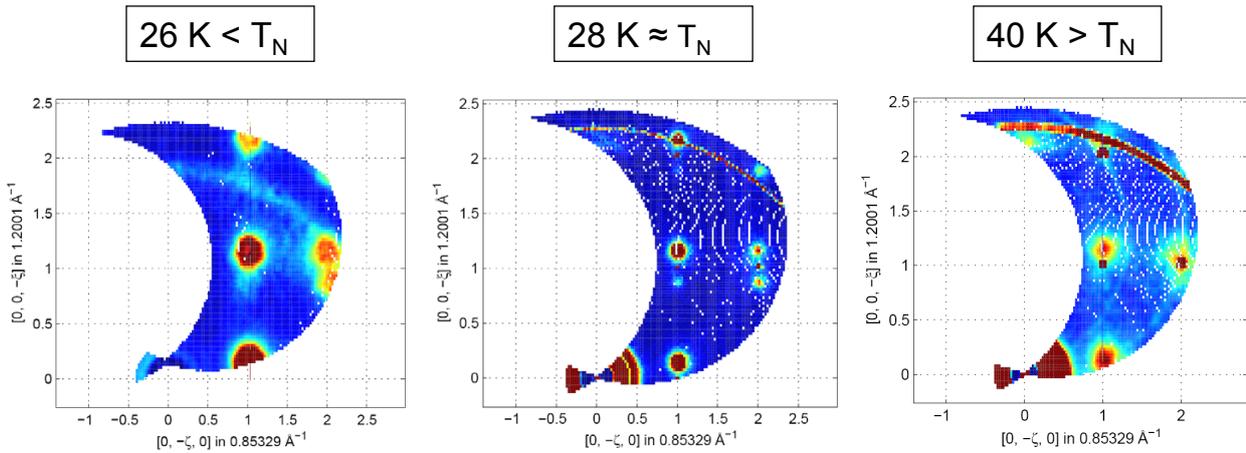


FIGURE D.34: Coupes du plan $I(0, K, L, E)$ intégrées en énergie entre -0.02 meV et 3.4 meV pour différentes températures. L'intensité est représentée à l'aide d'une échelle colorimétrique qui a été ajustée pour chaque température. Cristal de langasite $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ mesuré sur le spectromètre IN5 à $\lambda = 4 \text{ \AA}$.

Fluctuations magnétiques chirales.

Mise en évidence. Si les corrélations hélicoïdales chirales persistent à plus haute température, elles peuvent être mesurées dans une expérience de diffusion de neutrons avec analyse longitudinale de polarisation. C'est pourquoi nous avons utilisé le spectromètre IN20 équipé de CRYOPAD. Nous avons fait des scans en \vec{Q} et en énergie autour des noeuds du réseau réciproque et des satellites magnétiques de 4 K à 45 K. Nous avons en particulier suivi la raie magnétique $(0, 1, 1 - \tau, E = 0 \text{ meV})$ avec une analyse longitudinale de polarisation. Le signal élastique provenant des canaux spin-flip et non spin-flip et leur combinaison est représenté dans la figure D.35. On observe que des fluctuations associées à des corrélations chirales persistent au dessus de T_N : jusqu'à environ 35 K. Comme les fluctuations magnétiques chirales disparaissent plus vite que les fluctuations magnétiques hélicoïdales non chirales et qu'elles restent centrées sur les positions des satellites magnétiques, lorsqu'on augmente la température, l'hélicité disparaîtrait en partie à cause d'un mélange de chiralité : le système passerait donc par une gamme de température [28 K, 35 K] dans laquelle les deux chiralités $(-1, 1)$ et $(1, -1)$ coexisteraient au sein des différents « tubes triangulaire d'hélice » jusqu'à ce que le système devienne équi-domaine.

Étude quantitative des fluctuations magnétiques chirales.

Modélisation des scans en \vec{Q} . Nous avons aussi réalisé une étude plus fine des résultats en modélisant le pic diffus des scans faits dans la direction $(0, 1, L)$ par une lorentzienne de la forme :

$$I(L) = I_0 + \frac{A}{2\pi} \frac{w}{(L - x_0)^2 + (\frac{w}{2})^2} \quad (\text{D.49})$$

Même si un traitement plus rigoureux doit inclure en particulier le facteur de Bose, les paramètres affinés des fits de ce traitement préliminaire ont été représentés dans la figure D.36.

Vecteur de propagation. On remarque tout d'abord que le vecteur de propagation semble présenter des faibles variations ($< 2\%$) autour de la température de Néel. Elles ne sont peut être pas significatives car les barres d'erreurs

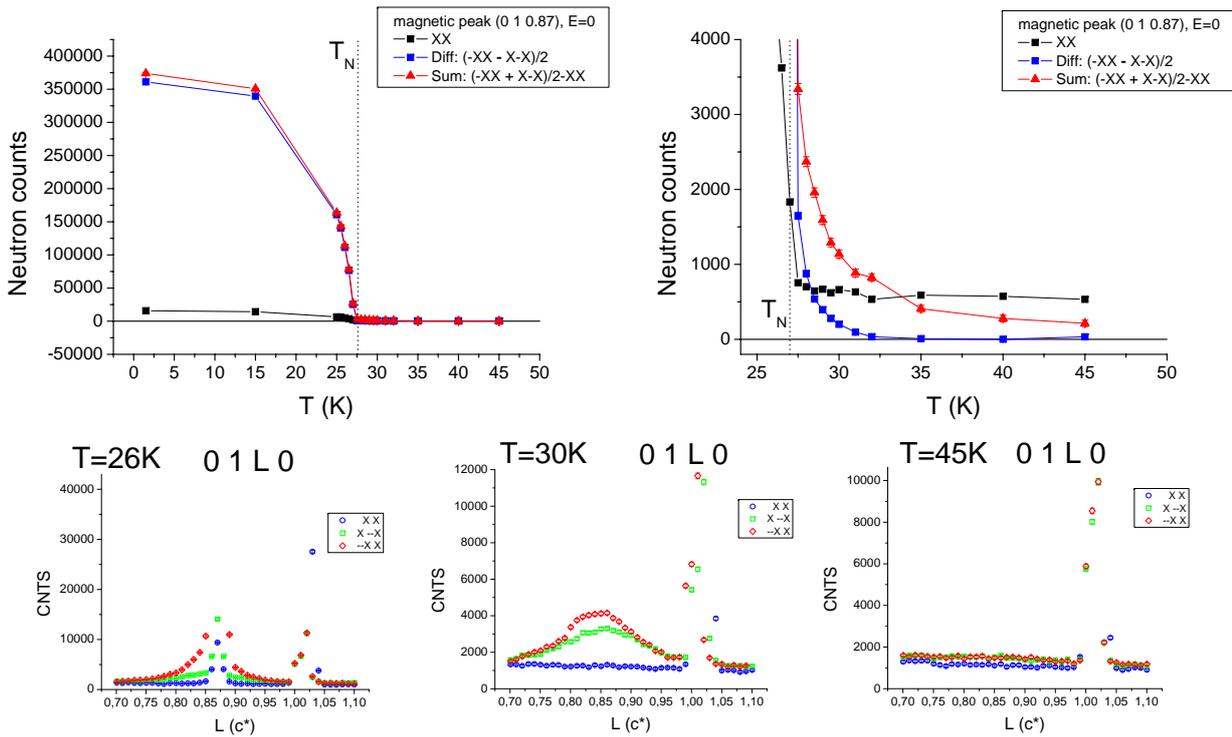


FIGURE D.35: Intensité diffusée associée au canal non spin-flip XX et aux partie **chirale** et **non chirale** issue des canaux spin-flip X-X et -XX. La figure de droite est un agrandissement de la figure de gauche. Figure (c,d,e) Scan selon la direction \vec{c}^* pour une énergie de transfert nulle. L'intensité diffusée dans les canaux XX, X-X et -XX a été tracée pour les températures 26 K, 30 K, 45 K. Un cristal de langasite $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ a été utilisé avec le spectromètre IN20 à la longueur d'onde $\lambda \approx 2.36 \text{ \AA}$.

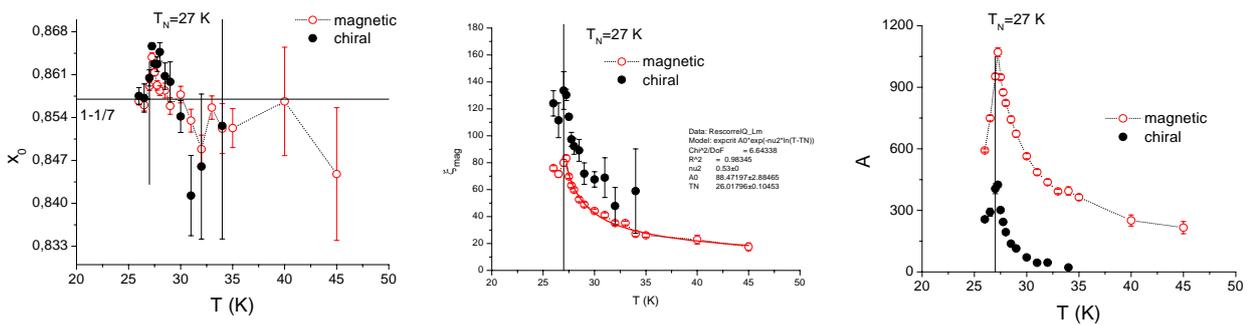


FIGURE D.36: Variation thermique des paramètres d'affinement des pics diffus $\vec{S}(\vec{Q}, 0)$ (en rouge) et $\vec{C}(\vec{Q}, 0)$ (en noir) par des lorentziennes (équation (D.49)). (gauche) Abscisse du pic, (milieu) longueur de corrélation $\xi_{\text{mag}} = \frac{2\pi}{w}$, (droite) Intensité intégrée du pic.

sont vraisemblablement sous estimées.

Intensité du diffus. L'intensité diffusée ou diffus est donnée par le paramètre A de l'équation (D.49). Il représente l'aire intégrée du pic de diffusion considéré. La courbe (c) montre que l'intensité du diffus est maximum à la température de Néel. On peut comprendre ce résultat de la manière suivante :

- Pour $T > T_N$, le diffus diminue lorsque on augmente la température du système car les corrélations magnétiques disparaissent avec l'augmentation de la température.
- Pour $T < T_N$, ce résultat traduit le fait que le poids spectral du diffus est transféré vers le pic de Bragg correspondant.

Longueur de corrélation. Concernant la longueur de corrélation associée au diffus, elle est maximum à la température d'ordre comme attendu (voir figure D.36 au centre). La décroissance à $T > T_N$ suit une loi critique :

$$\xi_{\text{mag}} \propto \left(\frac{T}{T_N} - 1 \right)^{-\nu} \quad \text{avec } \nu = 0.54 \text{ pour le langasite} \quad (\text{D.50})$$

Cette exposant critique est à cheval entre l'exposant critique d'un ordre hélicoïdal $\nu = 0.57(2)$ [Die89] et l'exposant critique d'un système de spins XY couplés antiferromagnétiquement sur un réseau de triangle : ν est compris entre 0.54(2) [Kaw92] et 0.50(1) [PM94]. Notons que pour des spins Heisenberg couplés antiferromagnétiquement sur un réseau de triangles : $\nu \approx 0.59(2)$ [Kaw92, PM94, LD94]. Je pense qu'il faut considérer nos mesures avec méfiance car le nombre de points autour de T_N n'est pas suffisamment grand pour pouvoir discriminer des exposants critiques aussi proches.

L'équipe de C. Stock [SCS⁺11] a aussi mesuré les exposants critiques du langasite au fer. Les mesures montreraient que ceux-ci sont compatibles avec ceux d'un système de spins XY couplés antiferromagnétiquement sur un réseau de triangles. En particulier, pour la longueur de corrélation ξ_{mag} , ils ont trouvé que $\nu = 0.53$ conviendrait. Il est aussi intéressant de noter que nos mesures semblent montrer que la longueur de corrélation associée aux corrélations chirales semble plus grande que la longueur de corrélation associée aux corrélations non chirales. Ce résultat est tout à fait surprenant. Traduirait-il une persistance des corrélations chirales (hélicité) à plus grande échelle que les corrélations magnétiques non chirales ? Serait ce une signature du fait que les corrélations dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) , qui sont non chirales disparaissent plus vite que les corrélations hélicoïdales persistant dans la direction \vec{c} ? Ces questions restent encore ouvertes.

Bilan et discussion. Les affinements des constantes d'échanges dans l'étude des ondes de spins ont montré que J_1 prédominait devant les autres constantes d'échanges. On peut donc imaginer, qu'à plus haute température, seules persisteraient les fluctuations liées à l'interaction J_1 c'est à dire à des corrélations intra-triangles. Ainsi le poids spectral de la diffusion magnétique se déplacerait vers les noeuds du réseau réciproque. Ces fluctuations devraient alors être visibles dans une gamme de température plus élevée, en effet la température de Curie-Weiss vaut 174 K. On peut maintenant se demander comment va se faire cette transition, par un changement continu ou brutal de la position du signal diffus ? Ces questions restent ouvertes et nécessiteraient de plus amples investigations à haute température.

D'autre part, on a déduit des mesures que l'ordre à grande portée était provoqué par l'interaction d'échange inter-triangle J_2 . On peut noter que ce résultat n'était pas du tout évident a priori puisque l'interaction d'échange dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) J_2 et l'interaction dominante hors plan J_3 sont du même ordre de grandeur (table D.9).

On peut résumer l'évolution des corrélations magnétiques de ce système dans la figure D.37. Naturellement ces résultats restent à confirmer expérimentalement, notamment pour la phase haute température à $T > 100$ K.

Enfin, il serait tentant d'affiner plus d'exposants critiques à partir des données d'IN20, par exemple les exposants associés à l'aimantation d'un sous-réseau sous la T_N , mais nous avons mesuré trop peu de points autour de la transition pour obtenir des informations réellement quantitatives. C'est pourquoi nous allons faire des mesures

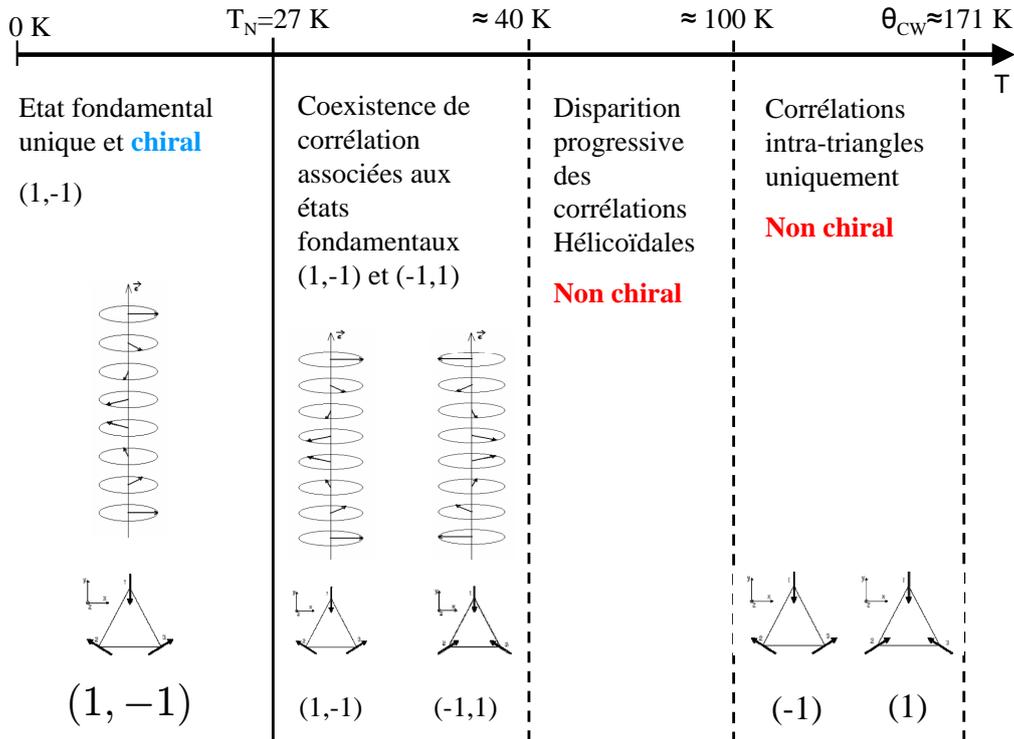


FIGURE D.37: Bilan provisoire de l'évolution des corrélations magnétiques au sein du langasite $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ et de l'ordre à courte portée associé.

de capacité calorifique précises en collaboration avec Florence Levy-Bertrand⁵⁵ afin d'obtenir l'exposant critique associé à la capacité calorifique ainsi que des mesures de vitesse de propagation d'ondes sonores (collaboration Guy Quirion⁵⁶) afin d'obtenir l'exposant critique associé au paramètre d'ordre.

D.5.2 Résultats des autres équipes

Les équipes de C. Stock et de H. D. Zhou ont également étudiés les fluctuations magnétiques de $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ dans la phase paramagnétique.

L'équipe de Zhou a mesuré les fluctuations magnétiques élastiques uniquement dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) ce qui les a conduit à une interprétation erronée de leurs résultats [ZBW⁺10] interprétés en terme de fluctuations correspondant uniquement à des corrélations intra-triangles même immédiatement au dessus de la température de Néel.

Les résultats de l'équipe de C. Stock [SCS⁺10] concernant les fluctuations magnétiques sont relativement compatibles avec les résultats que nous avons obtenus concernant les fluctuations magnétiques associés à des corrélations chirales et non chirales. Quelques points de désaccord subsistent. C. Stock et ses collaborateurs affirment que des fluctuations magnétiques chirales centrées sur la position des satellites magnétiques persistent jusqu'à des

55. Institut Neel, CNRS/UJF 25 rue des Martyrs BP 166 38042 Grenoble cedex 9

56. Memorial University of Newfoundland St. John's, Nfld. A1B 3X7 Canada

températures supérieures à 45 K ce qui est en contradiction avec les mesures faites avec le spectromètre IN20 : voir la figure D.38.

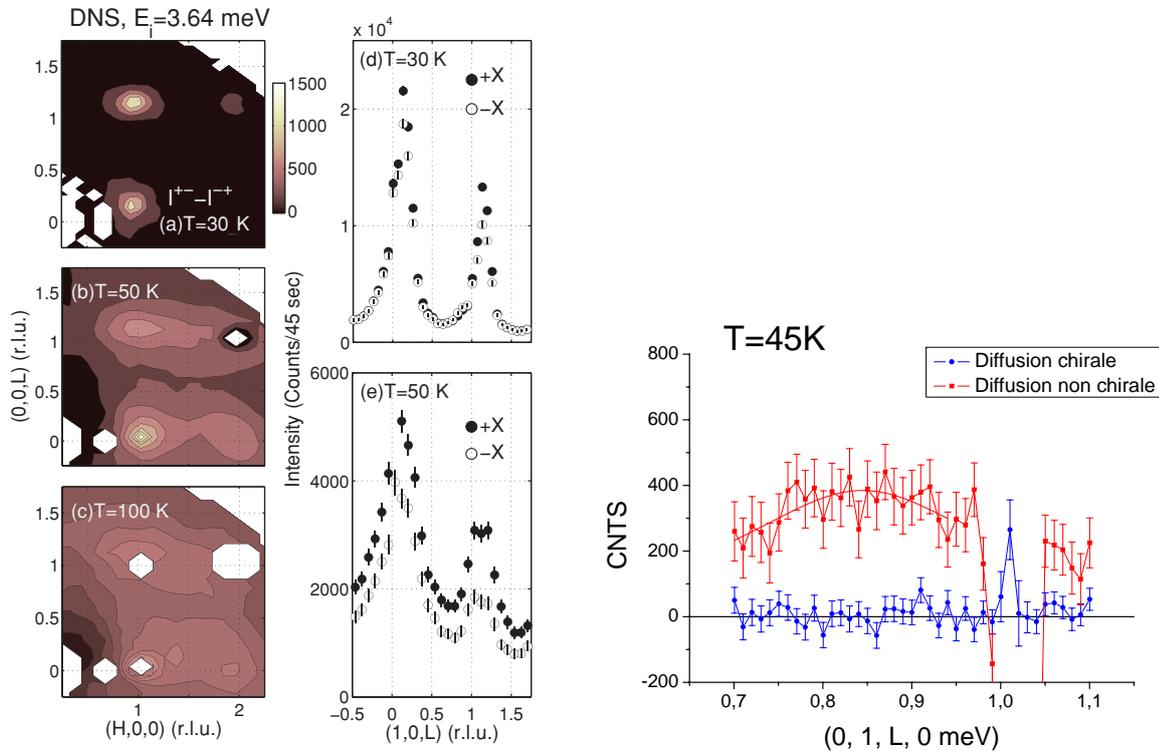


FIGURE D.38: (A gauche) Partie chirale de la section efficace mesuré avec le spectromètre 3-axe DNS (RFM2, Munich). Extrait de [SCS⁺11].
(A droite) Scan dans la direction $(0, 0, L)$ pour une énergie nulle fait à la température de 45 K avec le spectromètre IN20.

D.6 Conclusion et perspectives

Nous avons étudié les propriétés structurales, magnétiques et diélectriques des langasites au fer en utilisant le composé $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ comme fil conducteur puisque tous les langasites étudiés présentent des propriétés physiques assez similaires. Le composé non centro-symétrique $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ présente une transition magnétique d'un état paramagnétique vers un état antiferromagnétique incommensurable. L'état ordonné consiste en des moments magnétiques coplanaires dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) orienté à 120° les uns des autres. Les moments tournent le long de l'axe \vec{c} . $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ est donc un composé doublement chiral de par l'arrangement intra-triangle à 120° des moments et de par l'ordre hélicoïdal. Il est remarquable que la phase ordonnée soit monodomaine en présentant une unique hélicité et une unique chiralité triangulaire dans tout le cristal. Ces résultats ont pu être obtenus à l'aide de mesures macroscopique d'aimantation et d'expériences de diffraction de neutrons y compris polarisés avec analyse sphérique de polarisation. L'étude des composés substitués a mis en évidence des différences dans les températures de Néel et de Curie-Weiss ainsi que dans la norme du vecteur de propagation entre les familles de composés à l'antimoine et la famille de composés au niobium/tantale mais dans l'ensemble, les propriétés magnétiques de tous les langasites au fer sont extrêmement proches.

Bien que les mesures de susceptibilités électriques et la non-centrosymétrie du groupe d'espace des langasites au fer nous laissent entrevoir des indices prometteurs quant à leurs propriétés multiferroïques, nous n'avons malheureusement pas réussi à mettre en évidence d'ordre électrique. Par contre un couplage magnétodiélectrique a été observé dans $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ pour un champ électrique et un champ magnétique appliqués perpendiculairement à l'axe \vec{c} .

Les mesures de rapport de flipping ont permis de mettre en évidence qu'environ 20% de l'aimantation des ions fer était délocalisée sur les ions oxygènes participant à l'échange. On a ainsi pu expliquer le moment magnétique réduit des ions fer mesuré dans les expériences de diffraction de neutron.

L'étude des excitations magnétiques a permis de valider un Hamiltonien modèle à 5 interactions d'échange et une interaction de Dzyaloshinskii-Moryia en perturbation de $J_1 (\vec{D} // \vec{c})$. Ce hamiltonien rend très bien compte des dispersions des excitations magnétiques ainsi que des sections efficaces associées aux corrélations symétriques et antisymétriques du vecteur d'interaction magnétique \vec{M}_\perp . Ces sections efficaces associées aux corrélations antisymétriques dynamiques ont été observées dans la phase ordonnée sans avoir besoin d'appliquer de champ magnétique extérieur, ce qui constitue une première à notre connaissance.

Enfin, nous avons mis en évidence l'existence de fluctuations magnétiques au dessus de T_N associées à des corrélations magnétiques hélicoïdales de même période que l'état fondamental. La chiralité de ces corrélations disparaît autour de 40 K, bien avant les corrélations magnétiques hélicoïdales symétriques et laissent donc supposer l'existence de différentes températures caractéristiques dans le système. L'étude quantitative des exposants critiques constitue une perspective intéressante pour ce composé.

D'autres perspectives s'ouvrent à nous. On pourrait envisager d'étudier le magnétisme du langasite de langasite au fer à base de Tantale $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$. En effet ce cristal a une chiralité structurale opposée à celle de $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$. On s'attend donc à ce que l'état magnétique $(1, 1)$ ou $(-1, -1)$ soit stabilisé. Les symétries du système seront peut être différentes et donc les propriétés multiferroïques également.

Une dernière perspective est l'étude plus en profondeur de la présence de satellites magnétiques découverts en $\pm 2\vec{\tau}$ et $\pm 3\vec{\tau}$ dans la coupe du plan (b^*, c^*) à énergie nulle à 1.5 K. Ils traduisent une déformation de l'hélice et une rotation non harmonique des moments magnétiques le long de l'hélice qui reste à déterminer, ainsi que les conséquences de cette nouvelle structure magnétique sur les propriétés du langasite de fer.

Bibliographie

- [ANU⁺88] Y. Ajiro, T. Nakashima, Y. Unno, H. Kadowaki, M. Mekata, and N. Achiwa. New critical exponent β of the xy antiferromagnet on stacked triangular lattice, csmnBr_3 . *Journal of the Phys. Soc. of Jap.*, 57(8) :2648–2650, 1988.
- [Blu63] M. Blume. Polarization effects in the magnetic elastic scattering of slow neutrons. *Phys. Rev.*, 130(5) :1670–1676, Jun 1963.
- [Blu64] M. Blume. Polarization effects in slow neutron scattering ii. spin-orbit scattering and interference. *Phys. Rev.*, 133(5A) :A1366–A1369, Mar 1964.
- [Bro06a] P.J. Brown. *International tables for crystallography : Magnetic form factors*, volume C. 2006.
- [Bro06b] P.J. Brown. *International tables of cristallography*, volume C. 2006.
- [BWL93] D. Beckmann, J. Wosnitza, H. v. Löhneysen, and D. Visser. Crossover to chirality in the critical behavior of the easy-axis antiferromagnet csnNiCl_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 71(17) :2829–2832, Oct 1993.
- [CR74] E. Clementi and C. Roetti. Roothaan-hartree-fock atomic wavefunctions : Basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms, $z < 54$. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 14 :177–478, 1974.
- [Die89] H. T. Diep. Magnetic transitions in helimagnets. *Phys. Rev. B*, 39(1) :397–404, Jan 1989.
- [DPVB95] P. de V. Du Plessis, A. M. Venter, and G. H. F. Brits. Neutron diffraction and ultrasonic studies of the helical implies/implied by paramagnetic phase transition in dysprosium and holmium. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 7(50) :9863–9882, 1995.
- [DSL10] G Douchet, F. Sthal, T. Leblois, and E Bigler. Langasite as a piezoelectric material for near-field microscopy resonant cantilevers. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, 57 :2531, 2010.
- [Dys56] F.J. Dyson. General theory of spin-wave interactions. *Phys. Rev.*, 102(5), 1956.
- [EFM94] M. Enderle, G. Furtuna, and Steiner M. Chiral universality in csmNiCl_3 and csnNiCl_3 . *Journal of Physics : Condensed Matter*, 6(27) :L385–L390, 1994.
- [ESM97] M. Enderle, R. Schneider, Y. Matsuoka, and K. Kakurai. Chiral critical behaviour in csnNiCl_3 . *Physica B : Condensed Matter*, 234-236 :554 – 556, 1997. Proceedings of the First European Conference on Neutron Scattering.
- [Gil07] B. Gillon. *La technique classique du rapport de flipping. Application aux aimants moléculaires et aux aimants photo-commutables*. EDP Sciences, 2007.
- [Han04] *Handbook of chemistry and physics , 84th Edition*. CRC PRESS, 2003–2004.
- [Her68] Herpin. *théorie du magnétisme*. P.U.F., 1968.
- [HM65] J. Hubbard and W. Marshall. Covalency effects in neutron diffraction from ferromagnetic and anti-ferromagnetic salts. *Proc. Phys. Soc.*, 86 :561– 572, 1965.
- [HP40] T. Holstein and H. Primakoff. Field dependence of the intrinsic domain magnetization of a ferromagnet. *Phys. Rev.*, 58(12) :1098–1113, Dec 1940.
- [HSP69] W.J. Hehre, R.F. Stewart, and J.A. Pople. Self consistent molecular orbital methods. i. use of gaussian expansions of slater type atomic orbitals. *J. of Chem. Phys.*, 51 :2657–2664, 1969.
- [IOT⁺01] I. Itawaki, H. Ohsato, K. Tanka, H. Morikoshi, J. Satoh, and K. Kawasaki. Mechanism of the piezoelectricity of the langasite based on the crystal structures. *J. of the Eur. Ceram. Soc.*, 21 :1409–1412, 2001.

- [ISTK77] Y. Ishikawa, G. Shirane, J. A. Tarvin, and M. Kohgi. Magnetic excitations in the weak itinerant ferromagnet mnsi. *Phys. Rev. B*, 16(11) :4956–4970, Dec 1977.
- [ITBR76] Y. Ishikawa, K. Tajima, D. Bloch, and M. Roth. Helical spin structure in manganese silicide mnsi. *Solid State Communications*, 19(6) :525 – 528, 1976.
- [Jen11] J. Jensen. Chiral spin-wave excitations of the spin-5/2 trimers in the langasite compound $\text{ba}_3\text{nbfe}_3\text{si}_2\text{o}_{14}$. *arXiv :1106.1052v1*, 2011.
- [JFS⁺10] M. Janoschek, P. Fischer, J. Schefer, B. Roessli, V. Pomjakushin, M. Meven, V. Petricek, G. Petrákovskii, and L. Bezmaternikh. Single magnetic chirality in the magnetoelectric $\text{ndfe}_3(\text{bo}_3)_4$. *PRB*, 81 :094429, 2010.
- [Kaw92] H. Kawamura. Monte carlo study of chiral criticality xy and heisenberg stacked-triangular antiferromagnets. *J. Phys. Soc. Jap.*, 61(4) :1299–1325, 1992.
- [Kaw98] H. Kawamura. Universality of phase transitions of frustrated. *J. Phys. Cond. Matt.*, 10 :4707–4754, 1998.
- [KLH⁺07] M. Kenzelmann, G. Law, A. B. Harris, G. Gasparovic, C. Broholm, A. P. Ramirez, G. A. Jorge, and M. Jaime. Direct transition from a disordered to a multiferroic phase on a triangular lattice. *PRL*, 98 :267205, 2007.
- [Klj07] Jakob Kljun. Synthesis of langasites for magnetic studies. Master’s thesis, 2007.
- [KMK⁺83] A.A. Kaminskii, B.V. Mill, G. G. Khodzhabyan, A.F. Konstantinova, A.I. Okorochkov, and I.M. Silvestrova. Investigation of trigonal $(\text{la}_{1-x}\text{nd}_x)_3\text{ga}_5\text{si}_2\text{o}_{14}$ crystals. i : Growth and optical properties. *Physica Status Solidi A*, 80 :387, 1983.
- [KSIA88] H. Kadowaki, S. M. Shapiro, T. Inami, and Y. Ajiro. New universality class of antiferromagnetic phase transition in csmnbr_3 . *Journal of the Phys. Soc. of Jap.*, 57(8) :2640–2643, 1988.
- [KSSD83] A.A. Kaminskii, I.M. Silvestrova, S.E. Sarkisov, and G.A. Denisenko. Investigation of trigonal $(\text{la}_{1-x}\text{nd}_x)_3\text{ga}_5\text{si}_2\text{o}_{14}$ crystals. ii : Spectral laser and electromechanical properties. *Physica Status Solidi A*, 80 :607, 1983.
- [LBR⁺07] J. E. Lorenzo, C. Boullier, L. P. Regnault, U. Ammerahl, and A. Revcolevschi. Dynamical spin chirality and spin anisotropy in $\text{sr}_{14}\text{cu}_{24}\text{o}_{41}$: A neutron polarization analysis study. *Phys. Rev. B*, 75(5) :054418, Feb 2007.
- [LD94] D. Loison and H. T. Diep. Antiferromagnetic stacked triangular lattices with heisenberg spins : Phase transition and effect of next nearest neighbor interaction. *Phys. Rev. B*, 50(22) :16453–16458, Dec 1994.
- [Mal07] S.V. Maleyev. Chiral scattering in complex magnets. *Physica B*, 397 :11–14, 2007.
- [Mar08] Karol Marty. *Etude des langasites magnétiques : de la frustration magnétique au multiferroïsme*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble I, 2008.
- [MBK⁺82] B. Mill, A. Butashin, G. Khodzhabyan, E. Belokoneva, and N. Belov. Modified rare-earth gallates with a $\text{ca}_3\text{ga}_2\text{ge}_4\text{o}_{14}$ structure. *Soviet Physics Doklady*, 27 :434, 1982.
- [MBS⁺10] Karol Marty, Pierre Bordet, Virginie Simonet, Mickael Loire, Rafik Ballou, Céline Darie, Jakob Kljun, Pierre Bonville, Olivier Isnard, Pascal Lejay, Bartosz Zawilski, and Charles Simon. Magnetic and dielectric properties in the langasite-type compounds : $\text{A}_3\text{bfe}_3\text{d}_2\text{o}_{14}$ ($\text{a}=\text{ba}$, sr , ca ; $\text{b}=\text{ta}$, nb , sb ; $\text{d}=\text{ge}$, si). *Phys. Rev. B*, 81(5) :054416, Feb 2010.
- [MCG87] T. E. Mason, M.F. Collins, and B.D. Gaulin. Experimental confirmation of the existence of a new universality class for stacked triangular lattices. *Journal of Physics C : Solid State Physics (1968-1988)*, 20(35) :L945–L948, 1987.

- [MGC89] T. E. Mason, B. D. Gaulin, and M. F. Collins. Neutron scattering measurements of critical exponents in csmnbr_3 : A $z_2 \geq 1$ antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, 39(1) :586–590, Jan 1989.
- [Mil08] Frederic Mila. *Physique du solide III et IV*. EPFL, 2007–2008.
- [MPS⁺98] S.V. Maleyev, V.P. Plakhty, O. P. Smirnov, J. Wosnitza, D. Visser, R.K. Kremer, and J. Kulda. The first observation of dynamical chirality by means of polarized neutron scattering in the triangular-lattice antiferromagnet. *J. Phys. Cond. Mat.*, 10(5) :951, 1998.
- [MSR⁺08] K. Marty, V. Simonet, E. Ressouche, R. Ballou, P. Lejay, and P. Bordet. Single domain magnetic helicity and triangular chirality in structurally enantiopure $\text{ba}_3\text{nbfe}_3\text{si}_2\text{o}_{14}$. *Phys. Rev. Lett.*, 101(24) :247201, Dec 2008.
- [NBA⁺07] A. A. Nugroho, N. Bellido, U. Adem, G. Nénert, Ch. Simon, M. O. Tjia, M. Mostovoy, and T. T. M. Palstra. Enhancing the magnetoelectric coupling in ymno_3 by ga doping. *Phys. Rev. B*, 75(17) :174435, May 2007.
- [Pet09] S. Petit. *Les ondes de spins*. LLB, 2009.
- [PG90] R. Papoular and B. Gillon. Maximum entropy reconstruction of spin density maps in crystals from polarized neutron diffraction data. *Europhys. Lett.*, 13 :429, 1990.
- [PGPS99] V. P. Plakhty, A. G. Gukasov, R. J. Papoular, and O. P. Smirnov. Spin density on ligands o^{2-} and covalency of fe^{3+} ions in octahedral sites of the $\text{ca}_3\text{fe}_2\text{ge}_3\text{o}_{12}$ garnet : a polarised neutron diffraction study. *EPL (Europhysics Letters)*, 48(2) :233, 1999.
- [PM94] M. L. Plumer and A. Mailhot. Tricritical behavior of the frustrated xy antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, 50(21) :16113–16116, Dec 1994.
- [PNM⁺09] C. Pfleiderer, A. Neubauer, S. Mühlbauer, S. Jonietz, M. Janoschek, S. Legl, R. Ritz, W. Münzer, C. Franz, P. G. Niklowitz, T. Keller, R. Georgii, P. Böni, B. Binz, and Rosch A. Quantum order in the chiral magnet mnsi . *JPCM*, 21(16) :164215, 2009.
- [RBFE04] B. Roessli, P. B. Böni, W.E. Fischer, and Y. Endoh. Magnetic field dependence of chiral fluctuations in mnsi . *Physica B*, 345 :124–127, 2004.
- [RC93] Juan Rodríguez-Carvajal. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B : Condensed Matter*, 192(1-2) :55 – 69, 1993.
- [RM78] V.C. Rakhecha and N.S. Murthy. Spin-transfer due to covalency for the tetrahedral-site fe^{3+} ions in fe_3o_4 . *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 11(21) :4389, 1978.
- [Rob07] Julien Robert. *Systèmes magnétiques à frustration géométrique : approche expérimentale et théorique*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble I, 2007.
- [SB68] R. I. Schermer and M. Blume. Polarization effects in slow-neutron scattering. iii. nuclear polarization. *Phys. Rev.*, 166(2) :554–561, Feb 1968.
- [Sch73] H. Schmid. On a magnetoelectric classification of materials. *Int. J. of Mag.*, 4 :337–361, 1973.
- [SCS⁺10] C. Stock, L.C. Chapon, A. Schneidewind, Y. Su, P.G. Radaelli, D.F. McMorrow, A. Bombardi, N. Lee, and S.W. Cheong. Helical spin waves, magnetic order, and fluctuations in the langasite compound $\text{ba}_3\text{nbfe}_3\text{si}_2\text{o}_{14}$. *arXiv :1007.4216v1*, 2010.
- [SCS⁺11] C. Stock, L. C. Chapon, A. Schneidewind, Y. Su, P. G. Radaelli, D. F. McMorrow, A. Bombardi, N. Lee, and S.-W. Cheong. Helical spin waves, magnetic order, and fluctuations in the langasite compound $\text{ba}_3\text{nbfe}_3\text{si}_2\text{o}_{14}$. *Phys. Rev. B*, 83(10) :104426, Mar 2011.
- [STM⁺98] J. Sato, H. Takeda, H. Morikoshi, K. Shimamura, P. Rudolph, and T. Fukuda. Czochralski growth of $\text{re}_3\text{ga}_5\text{si}_2\text{o}_{14}$ (re=la, pr, nd) single crystals for the analysis of the influence of rare earth substitution on piezoelectricity. *J. of Crystal Growth*, 191 :746–753, 1998.

- [Syr05] A. V. Syromyatnikov. Chiral fluctuations in triangular antiferromagnets at $t \ll t_N$. *Phys. Rev. B*, 71(14) :144408, Apr 2005.
- [TF70] B.C. Tofield and B.E.F. Fender. Covalency parameters for cr^{3+} , fe^{3+} and mn^{4+} in an oxide environment. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 31(12) :2741 – 2749, 1970.
- [Whi87] R.M. White. *Quantum Theory of Magnetism*. Springer Verlag, 3rd edition edition, 1987.
- [WSO65] R.M. White, M. Sparks, and I. Ortenburger. Diagonalisation of the antiferromag magnon phonon interaction. *Phys. Rev.*, 139(2A), 1965.
- [ZBW⁺10] H. D. Zhou, Y. Barlas, C. R. Wiebe, Y. Qiu, J. R. D. Copley, , and J. S. Gardner. Inter and intratrimer excitations in the multiferroic $ba_3nbfe_3si_2o_{14}$. *Phys. Rev. B*, 82, 2010.
- [ZLK⁺09] H. D. Zhou, L. L. Lumata, P. L. Kuhns, A. P. Reyes, E. S. Choi, and N. S. Dalal. $Ba_3nbfe_3si_2o_{14}$: A new multiferroic with a 2d triangular fe^{3+} . *Chem. Mater.*, 21, 2009.

Conclusion

CETTE thèse expérimentale a permis d'étudier différents aspects des composés multiferroïques et magnétoélectriques et notamment l'influence des propriétés magnétiques sur les propriétés diélectriques et magnétoélectriques. Nous nous sommes aussi intéressés en détail aux propriétés de chiralité magnétique. En pratique, nous nous sommes focalisés sur deux familles de composés pour lesquels nous avons des échantillons monocristallins ou/et sous forme de poudre : les langasites au fer, dont le fil conducteur fut le composé $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, et le trisulfure de phosphore de manganèse MnPS_3 . L'étude de ces composés a fait appel à un panel de techniques expérimentales large allant des expériences de diffusion de neutrons au développement de dispositifs de caractérisation diélectrique et magnétoélectrique qui n'étaient pas disponibles à l'institut Néel. Les résultats de diffusion de neutrons ont été modélisés et interprétés. Les mesures macroscopiques diélectriques et magnétiques ont quant à elles été corrigées autant que faire ce peut des artefacts et biais de mesures.

Les langasites au fer présentent une structure cristalline non centrosymétrique et chirale. Les atomes de fer de la structure, qui forment un réseau triangulaire de triangles, portent un moment magnétique $S = \frac{5}{2}$. Ces composés présentent une transition magnétique d'un état paramagnétique vers un état antiferromagnétique incommensurable. L'état ordonné consiste en des moments magnétiques coplanaires dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) orientés à 120° les uns des autres. Les moments tournent le long de l'axe \vec{c} . $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ est donc un composé doublement chiral de par l'arrangement intra-triangle des moments et de par l'ordre hélicoïdale. Il est remarquable que la phase ordonnée soit monodomaine en présentant une unique hélicité et une unique chiralité triangulaire dans tout le cristal. Ces résultats ont pu être obtenus à l'aide de mesures macroscopique d'aimantation et d'expériences de diffraction de neutrons y compris polarisés avec analyse sphérique de polarisation.

L'étude des composés substitués a mis en évidence des différences dans les températures de Néel et de Curie-Weiss ainsi que dans la norme du vecteur de propagation entre les familles de composés à l'antimoine et la famille de composés au niobium/tantale mais dans l'ensemble, les propriétés magnétiques de tous les langasites au fer sont extrêmement proches.

Bien que les mesures de susceptibilités électriques et la non-centrosymétrie du groupe d'espace des langasites au fer nous laissaient entrevoir des indices prometteurs quant à leurs propriétés multiferroïques, nous n'avons malheureusement pas réussi à mettre en évidence d'ordre électrique. Par contre un couplage magnéto-diélectrique a été observé dans $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ pour un champ électrique et un champ magnétique appliqués perpendiculairement à l'axe \vec{c} .

L'étude des excitations magnétiques par diffusion inélastique de neutrons a permis de valider un Hamiltonien modèle à 5 interactions d'échange et une interaction de Dzyaloshinskii-Moryia en perturbation de J_1 ($\vec{D} // \vec{c}$). Ce hamiltonien rend très bien compte des dispersions des excitations magnétiques ainsi que des sections efficaces associées aux corrélations symétriques et antisymétriques du vecteur d'interaction magnétique \vec{M}_\perp . Nous avons montré que les sections efficaces associées aux corrélations antisymétriques dynamiques sont la conséquence et la signature de la chiralité magnétique de l'état fondamental. De plus leur observation dans la phase ordonnée sans avoir besoin d'appliquer de champ magnétique extérieur, constitue une première à notre connaissance et résulte de l'absence de domaine magnétiques.

L'étude des fluctuations magnétiques correspondants aux corrélations symétriques et antisymétriques (chirales) a permis de mettre en évidence différentes échelles d'énergie avec une persistance des corrélations chirales au dessus de la température de Néel (environ 27 K) jusqu'à environ 40 K puis la persistance de corrélations symétriques

intra-triangle probablement jusqu'à la température de Curie-Weiss.

Un certain nombre de perspectives concerne les propriétés magnétiques des langasites au fer. Nous pourrions déjà envisager d'étudier le magnétisme du langasite au fer à base de Tantale $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$. En effet le cristal de $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ à notre disposition a une chiralité structurale opposée à celle de $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$. On s'attend donc à ce que la chiralité magnétique du système, les symétries ainsi que les propriétés multiferroïques puissent être différentes. L'ordre hélicoïdal de $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ n'est pas non plus parfaitement caractérisé puisque l'hélice serait déformée comme en témoigne la présence de satellites magnétiques harmoniques.

Le trisulfure de phosphore de manganèse : MnPS_3 constitue un système très intéressant puisqu'il présente un réseau bidimensionnel hexagonal d'atomes de manganèse porteurs d'un moment magnétique de spin $S = \frac{5}{2}$. Ce composé, paramagnétique à haute température, s'ordonne antiferromagnétiquement à environ 78 K. L'ordre magnétique est également associé à un moment toroïdal non nul, ce qui conduit à un éventuel ordre ferrotoroïdique pur (c'est à dire sans ferroélectricité ni ferromagnétisme associés). L'ordre magnétique présente une transition spin-flop autour de $\mu_0 H = 4 \text{ T}$.

L'étude des symétries dans une approche à la Landau a permis de montrer qu'un couplage magnétoélectrique linéaire non diagonal est autorisé pour la représentation irréductible associé à l'ordre antiferromagnétique observé expérimentalement en champ nul, en accord avec un moment toroïdal non nul. De plus cette approche prévoit des modifications importantes du tenseur magnétoélectrique linéaire lors de la transition spin-flop avec notamment une extinction des composantes non nulles et l'apparition de composantes non nulles, entre autres diagonales.

Les mesures directes des composantes du couplage magnétoélectrique linéaire n'ont malheureusement pas été très concluantes mais ce couplage a été mis en évidence à l'aide d'une expérience de diffraction de neutrons polarisés avec une analyse de polarisation sphérique ce qui a permis de « jouer » avec les domaines antiferromagnétiques de MnPS_3 à l'aide de refroidissements sous champs magnétique et électrique croisés.

Un certain nombre de questions restent encore à éclaircir pour MnPS_3 . Notamment pourquoi les moments magnétiques forment en réalité un angle d'environ 8° par rapport à l'axe \vec{c}^* ? Comme cet angle ne correspond à aucune direction cristallographique privilégiée associée à l'environnement local des ions Mn^{2+} , cette orientation des moments résulte probablement d'une compétition de termes d'anisotropie. Des calculs ab-initio permettraient probablement de proposer une origine, que l'on pourrait tester expérimentalement en comparant des calculs d'ondes de spins avec les spectres déjà mesurés (A. R. Wildes, H. M. Ronnow, B. Roessli, M. J. Harris, and K. W. Godfrey, Phys. Rev. B 74, 094422 (2006)). Enfin, il serait intéressant d'utiliser une approche à la Landau de manière à exprimer les variations des différents tenseurs (susceptibilités électrique et magnétique, couplage magnétoélectrique etc.) en fonction du moment toroïdal par maille unité.

Perspectives générales Concernant l'étude des composés multiferroïques et magnétoélectriques, de nombreuses questions restent débattues par la communauté scientifique. Entre autres, le vecteur chiralité et le moment toroïdal peuvent-ils être considérés comme les paramètres d'ordre de transition magnétique? Si oui, des exposants critiques particuliers sont-ils associés aux composés ferrotoroïdiques purs et aux composés chiraux? Comment ces paramètres d'ordre vont-ils influencer les propriétés diélectriques de composés multiferroïques impropres et magnétoélectrique? Un certain nombre de composés tels que TbMnO_3 , $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$, les delafossites, etc ont permis de mettre en évidence une influence forte de la chiralité sur les propriétés diélectriques. Quelle est la généralité de ces résultats et dans quelle mesure peuvent-ils être expliqués par les symétries du système? Enfin comment les relier au Hamiltonien du système, c'est à dire identifier l'origine microscopique de ces propriétés?

Résumé

CETTE thèse expérimentale a permis d'étudier différents aspects des composés multiferroïques et magnétoélectriques et notamment l'influence des propriétés magnétiques sur les propriétés diélectriques et magnétoélectriques dans deux familles de composé : le trisulfure de phosphore de manganèse MnPS_3 et les langasites au fer. Nous nous sommes aussi intéressés en détail aux propriétés de chiralité magnétique dynamique du composé $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ de cette dernière famille.

Les langasites au fer présentent une structure cristalline non centrosymétrique et chirale. Les mesures macroscopiques d'aimantation et les expériences de diffraction de neutrons, y compris polarisés avec analyse de polarisation, ont permis de mettre en évidence une double chiralité magnétique (triangulaire et hélicoïdale). Les signatures de cette chiralité statique sont également observées dans les excitations magnétiques, notamment sous la forme d'une section efficace non nulle associée aux corrélations dynamiques antisymétriques. Ces résultats ont été interprétés à l'aide de calculs d'onde de spins conduits dans une approche linéaire. Enfin différentes échelles d'énergie ont été mises en évidence dans les fluctuations paramagnétiques avec en particulier des fluctuations magnétiques associées aux corrélations antisymétriques.

Il a été mis en évidence dans le trisulfure de manganèse MnPS_3 un ordre magnétique antiferromagnétique également associé à un moment toroïdal macroscopique non nul ainsi qu'un couplage magnétoélectrique non diagonal non nul. Ce couplage a été mis en évidence à l'aide d'une expérience de diffraction de neutrons polarisés avec une analyse de polarisation sphérique ce qui a permis de « jouer » avec les domaines antiferromagnétiques de MnPS_3 à l'aide de refroidissements au passage de la température de Néel sous des champs magnétique et électrique croisés.

Abstract

THIS Phd report shows several aspects of multiferroic and magnetoelectric properties and especially the effect of magnetic properties on dielectric and magnetoelectric behavior of two families of compounds : the manganese trisulfure phosphorus MnPS_3 and the iron langasite. We also present in details the magnetic dynamical chirality properties of the compound $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ of the langasite family.

Iron langasites show a non centrosymmetric and a chiral crystal structure. The macroscopic magnetization measurements and neutron scattering experiments, including the use of polarized neutrons and polarization analysis, have allowed to enlighten a double magnetic chirality (helical and triangular). This chirality has a signature in the magnetic excitations and notably by non zero cross sections associated to dynamical antisymmetric correlations of spins. Those results are interpreted by spin-wave calculations in a linear approach. At last, different energy scales appear in the paramagnetic fluctuations with, in particular, magnetic fluctuations associated to antisymmetric correlations.

The MnPS_3 manganese trisulfure compound exhibits an antiferromagnetic order with an non zero macroscopic toroidization and a non zero non diagonal magnetoelectric coupling. This coupling has been enlightened by spherical neutron polarimetry experiment. We played with antiferromagnetic domains by cooling the sample through its Néel temperature under crossed magnetic and electric fields.

Mots-clef

- Analyse de polarisation de neutrons
- Diffusion inélastique
- CRYOPAD
- Onde de spins
- Chiralité
- Fluctuations magnétiques chirales
- Multiferroïques
- Magnetoélectrique
- Langasites
- MnPS_3