HAL
open science

Couplage magnéto-électrique dynamique dans les composés multiferroïques : langasites de fer et manganites hexagonaux

Laura Chaix

▶ **To cite this version:**

Laura Chaix. Couplage magnéto-électrique dynamique dans les composés multiferroïques : langasites de fer et manganites hexagonaux. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENY031 . tel-01331542v2

HAL Id: tel-01331542

https://theses.hal.science/tel-01331542v2

Submitted on 22 Nov 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

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

Laura CHAIX

Thèse dirigée par **Sophie de Brion et Virginie Simonet**
et codirigée par **Eric Ressouche**

préparée au sein **de l'Institut Laue-Langevin et l'Institut Néel**
et de **l'École Doctorale de Physique de Grenoble**

Couplage magnéto-électrique dynamique dans les composés multiferroïques :

langasites de fer et manganites hexagonaux

Thèse soutenue publiquement le **16 septembre 2014**,
devant le jury composé de :

Mme Mechthild Enderle
Senior scientist, Institut Laue-Langevin (Grenoble, France), Présidente

Mme Françoise Damay
Chargée de recherche, Laboratoire Léon Brillouin, CNRS-CEA (Gif sur Yvette, France), Rapporteur

M. Dirk van der Marel
Professeur, Université de Genève (Genève, Suisse), Rapporteur

M. Alain Sacuto
Professeur, Université Paris VII Denis Diderot (Paris, France), Examinateur

M. Andrew Harrison
Professeur, Diamond Light Source (Oxfordshire, Royaume-Uni), Examinateur

Mme Sophie de Brion
Maître de conférences, Université Grenoble Alpes (Grenoble, France), Directrice de thèse

Mme Virginie Simonet
Chargée de recherche, Institut Néel, CNRS (Grenoble, France), Directrice de thèse

M. Eric Ressouche
Chercheur-Ingénieur, INAC - CEA (Grenoble, France), Co-Directeur de thèse

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Physique de la matière condensée et du rayonnement

T H È S E

Présentée par

Laura CHAIX

Titre :

Couplage magnéto-électrique dynamique dans les composés multiferroïques :

langasites de fer et manganites hexagonaux

A ma mère et à mon père,
A mon frère et à ma soeur.

« Happiness only real when shared. »
Into the wild

Remerciements

C'est avec une grande émotion que j'aborde une partie de ce manuscrit très agréable à écrire : les remerciements. Ce travail est le fruit d'une collaboration avec un grand nombre de personnes et n'aurait pas pu voir le jour sans ces nombreuses contributions. C'est donc avec mon plus grand respect que je vais adresser mes remerciements (et en m'excusant d'avance pour les éventuels oublis) à toutes les personnes qui ont interagi et travaillé avec moi durant ces trois années.

Tout d'abord, je tenais à remercier les membres de mon jury : **Mechthild Enderle**, d'avoir accepté de présider ce jury, **Françoise Damay** et **Dirk van der Marel**, d'avoir pris le temps de rapporter ce travail et **Alain Sacuto** et **Andrew Harrison**, d'avoir accepté de faire partie de mon jury. Merci d'avoir jugé cette thèse, d'avoir apporté un regard critique et des remarques très constructives sur mon travail, ce fut un réel plaisir de vous exposer mes travaux.

Ensuite je souhaitais remercier vivement mes trois directeurs de thèse :

Sophie de Brion, merci pour ta patience, ta gentillesse et ton honnêteté. Merci pour ta confiance et de m'avoir toujours dit les choses, mes qualités comme mes défauts, c'est comme cela qu'on progresse. Merci d'avoir partagé avec tant de générosité ton savoir et ton vécu (du coup je suis ton parcours !). Grâce à tes grandes qualités scientifiques et humaines, ces trois années ont été pour moi très agréables.

Virginie Simonet, merci d'avoir été si présente et disponible, de m'avoir toujours poussée et encouragée. Merci pour ton enthousiasme, ton dynamisme et surtout ta grande patience. Tu m'as appris à ne pas baisser les bras et à toujours persévérer et tu as su m'inculquer une rigueur scientifique, et tout cela avec une telle gentillesse et toujours avec le sourire.

Eric Ressouche, je te remercie pour ta pédagogie et ta bonne humeur en toutes circonstances. Merci de m'avoir initiée à la diffraction de neutrons et d'avoir toujours été présent et disponible. Merci également pour tes multiples conseils, que ce soit scientifiques mais également plus axés sur mon avenir. Je garderai un excellent souvenir des manips sur D23 !

Ce fut un réel plaisir de travailler avec vous durant ces trois années. Vraiment merci pour tout !

Un grand merci à **Rafik Ballou**, merci d'avoir partagé tes connaissances et tes outils avec tant de générosité et de gentillesse. Merci également pour tous les agréables moments que nous avons partagé en manip que ce soit à l'ILL, au LLB ou à SOLEIL.

Merci particulièrement à **Sylvain Petit** d'avoir participé intensivement à ce travail et de m'avoir initiée aux calculs d'ondes de spin. Merci d'avoir toujours été disponible lorsque je ne comprenais plus rien aux manganites ou aux calculs d'onde de spin. Je te remercie également pour

ta gentillesse, ta grande générosité et tes multiples conseils.

Merci vivement à **Andres Cano** pour tes nombreuses idées qui ont toujours été d'une grande aide dans l'interprétation de ce travail. Merci également d'avoir participé à cette étude avec optimisme et d'avoir partagé tes connaissance avec enthousiasme et générosité.

Je remercie également **Jacques Ollivier** et **Louis-Pierre Regnault**, de m'avoir accueillie sur IN5 et IN22 respectivement, d'avoir partagé avec beaucoup d'intérêt leur savoir et de m'avoir expliqué avec patience la diffusion de neutrons.

Je tenais à remercier **Pascal Roy**, **Jean-Blaise Brubach**, **Fabrice Willaert** et **Gaëlle Creff**. Je vous remercie de m'avoir accueillie sur la ligne AILES. Merci pour vos multiples conseils et votre disponibilité à n'importe quelle heure du jour et de la nuit. Je garderai un très bon souvenir de mes campagnes de manip à SOLEIL qui se sont toujours déroulées dans une ambiance très chaleureuse.

Merci beaucoup à **Maximilien Cazayous** et **Constance Toulouse**, d'avoir partagé leurs connaissances et de m'avoir initiée à la spectroscopie Raman. Merci également à **Alexandre Feret** de nous avoir prêté sa source THz.

Merci aux directeurs de l'Institut Laue-Langevin et de l'Institut Néel : **Bill Stirling**, **Helmut Schober**, **Charles Simon** et **Alain Schuhl** de m'avoir accueillie au sein de leurs instituts.

Je remercie également **Juan Rodriguez Carvajal** et le chef du groupe diffraction, **Laurent Chapon**, ainsi que toutes les personnes que j'ai pu côtoyer à l'Institut Laue-Langevin durant ces trois ans : **Hannu Mutka**, **Emmanuelle Suard**, **Stéphane Raymond**, **Béatrice Grenier**, **Simon Baudoin**, **Bachir Ouladdiaf**... Et bien entendu les (ex)-thésards et post-docs : **Anna-Lisa**, **Romain**, **Antonietta**...

Merci aussi à toutes les personnes avec qui j'ai collaboré à l'Institut Néel : **Florence Lévy-Bertrand** (pour ces quelques nuits presque blanches à SOLEIL), **Claire Colin** (pour ces 14 Juillet ou 1er mai passés sur D23), **Benjamin Canals**, **Marie-Bernadette Lepetit**, **Hamdi Barkaoui**, **Jérôme Debray** (pour toutes les heures passées avec moi à préparer des cristaux, à la dernière minute un vendredi soir, bien évidemment !), **Joël Balay**, **Abdellali Hadj-Azzem**, **Pascal Lejay** et **Pierre Strobel** (pour leurs cristaux de grande qualité), **Laurent Del-Rey**.

Et merci également à : **Christine Opagiste** (de m'avoir donnée la possibilité d'enseigner), **Hervé Cercellier** (car c'est aussi grâce à toi que je suis là), **Thierry Klein**, **Elsa Lhotel**, **Mehdi Amara**, **Rose-Marie Galera**, **Pierre Molho**, **Jan Vogel**, **Laurent Ranno**, **Pierre-Etienne Wolf**, **Julien Michel**, **Patrick Belmain**, **Cécile**, **Céline Darie**, **Didier Dufeu**, **Eric Eyraud**, **Yves Deschanels**, **Arnaud Ralko**, **Louise Infuso**...

Merci également aux (ex)-thésards et post-docs de l'Institut Néel : **Emilie**, **Karim**, **Amina**, **José Luiz**, **Ahmad**, **Ketty**, **Ovidiu**, **Ioan**... Bonne continuation à vous tous !

Merci à **Aurélie** et **Guillaume**, mes ex-collègues de structure nucléaire du LPSC, merci pour vos multiples conseils, débats et discussions. Bonne continuation !

Un grand merci à **Dr. Drouet** alias **Floriane** : tu as vécu ma thèse comme j'ai vécu la tienne ! Merci d'avoir été là à n'importe quelle heure du jour et de la nuit pendant ces trois ans (même cinq ans) ! Nous avons encore plein de choses à vivre...

Et bien sûr un grand merci à l'équipe du 4 rue Antoine Chollier : **Lisa**, **Anaïs**, (avec **Nana** et, bien évidemment, **Capuche**). Merci tout simplement à vous les filles, merci d'avoir compris et de m'avoir poussée sans relâche durant ces trois années. Je ne vous oublierai pas à l'autre bout de la planète et j'espère sincèrement que nous continuerons ensemble (de près ou de loin)...

Merci aussi à tous mes amis : **Anne**, **Mehdi**, **Damien**, **Estelle**, **Julia**, **Joce**, **Benji**, **Camille**, **Noémie**, **Ugo**, **Josy**, **Didi**, **Jacques**, **Jérôme**, **Mélina**, **Pierre**, **Rachel**, **Carine**... Je vous remercie d'avoir été présents durant ces trois ans (et plus !), pour vos conseils, pour nos discussions, débats et nos soirées au métro et/ou au family's !

Merci à vous **maman** et **papa**, merci de m'avoir toujours appris la valeur des choses, d'avoir été compréhensifs et disponibles en toutes circonstances. Un grand merci à ma soeur **Lucie** (sache que je suis très fière de toi) et à mon frère **Rémi** (tu seras un chirurgien en or !), merci d'avoir toujours été présents, merci pour tous les moments que nous avons (et que nous allons) partager, vous allez tellement me manquer ! Un grand merci à "**l'homme de l'ombre**", alias **Rémi**, d'avoir relu sans relâche ce manuscrit, d'avoir intensivement participé à la préparation du pot, merci également pour ta présence et ta bonne humeur. Merci à **Vivianne** et **Jean-Michel** pour votre présence, votre aide et votre soutien. Merci à mes deux grand-mères et une pensée bien particulière à mes grand-pères... Un grand merci à **Carole**, **Rémi** et **Emma**. Et bien sûr merci à toute ma famille !

Et non je ne t'ai pas oublié, merci à toi **Martial**, de m'avoir soutenue, portée (et supportée) durant ces huit derniers mois ! Maintenant c'est à moi de t'épauler. J'ai hâte de commencer notre nouvelle vie en Californie...

« Dans la vie rien n'est à craindre, tout est à comprendre. »
Marie Curie

Table des matières

1 Introduction générale **1**

2 Introduction **3**

2.1 Structures magnétiques complexes : de la frustration à la chiralité 5

2.1.1 Frustration magnétique et ordre magnétique complexe 5

2.1.1.1 Frustration d'interaction 5

2.1.1.2 Frustration géométrique 6

2.1.2 Chiralité et magnétisme 7

2.1.2.1 Chiralité en cristallographie 7

2.1.2.2 Chiralité en magnétisme 8

2.2 Multiferroïsme et couplage magnéto-électrique 11

2.2.1 Aspects statiques 11

2.2.1.1 Les composés multiferroïques 11

2.2.1.2 Le couplage magnéto-électrique statique 12

2.2.2 Aspects dynamiques 15

2.2.2.1 Observations expérimentales 15

2.2.2.2 Mécanismes microscopiques 15

2.2.2.3 Exemple du composé $TbMnO_3$ 16

2.3 Objectifs et apports de la thèse 17

Bibliographie 21

3 Techniques expérimentales **25**

3.1 Diffusion de neutrons 27

3.1.1 Principe général 27

3.1.1.1 Propriétés et production des neutrons 27

3.1.1.2 Section efficace de diffusion 28

3.1.2 Diffusion élastique cohérente des neutrons 33

3.1.3 Diffusion inélastique cohérente de neutrons 35

3.1.4 Diffusion de neutrons polarisés 36

3.1.4.1 Principe d'une expérience de neutrons polarisés avec analyse de polarisation 36

3.1.4.2 Expression de la section efficace 36

3.1.4.3 Analyse de polarisation longitudinale 38

3.1.5 Description des instruments 40

3.1.5.1 Diffractomètre D23 40

3.1.5.2 Spectromètre temps de vol IN5 40

3.1.5.3 Spectromètre trois-axes IN22 42

3.2 Spectroscopie optique d'absorption THz/FIR 43

3.2.1 Propriétés et production du rayonnement synchrotron 43
3.2.2 Spectromètre à transformée de Fourier sur la ligne AILES du Synchrotron SOLEIL 43
3.2.2.1 Principe de l'interféromètre de Michelson 43
3.2.2.2 Caractéristiques de la ligne AILES 46
3.2.2.3 Formalisme d'interaction 49
3.2.2.4 Principe de la mesure et quantités mesurées 52
3.3 Neutrons et THz : deux sondes complémentaires 54
Bibliographie 56

4 Étude du langasite de fer : nouvelle excitation magnéto-électrique et modulations de la structure magnétique 59
4.1 Etat de l'art des études dans le composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ 62
4.1.1 Structure cristallographique 62
4.1.2 Structure magnétique et propriétés magnétiques chirales 63
4.1.3 Ondes de spin 69
4.1.4 Propriétés magnéto-électriques statiques et polarisation électrique 70
4.2 Spectroscopie THz : nouvelle excitation magnéto-électrique 72
4.2.1 Résultats expérimentaux de spectroscopie THz 72
4.2.2 Comparaison avec les mesures de diffusion inélastique de neutrons 75
4.2.3 Interprétation des résultats : modèle phénoménologique basé sur les symétries 76
4.2.4 Comparaison avec le composé $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ 77
4.3 Diffusion de neutrons : nouveaux résultats expérimentaux 79
4.3.1 Satellites additionnels 79
4.3.2 Neutrons non polarisés 79
4.3.3 Neutrons polarisés avec analyse de polarisation longitudinale 79
4.3.4 Extinction dans les ondes de spin 87
4.3.5 Composante papillon 87
4.4 Modulation de l'ordre magnétique 88
4.4.1 Anisotropie magnéto-cristalline : hélice en accordéon 89
4.4.1.1 Modèle 1 : anisotropie magnéto-cristalline conduisant à un axe facile d'aimantation 89
4.4.1.2 Modèle 2 : anisotropie magnéto-cristalline conduisant à un plan facile d'aimantation combinée à DM selon $\vec{c}$: 90
4.4.1.3 Conclusion 91
4.4.2 Autre chiralité triangulaire : ($\varepsilon_H = +1$, $\varepsilon_\Delta = -1$) 93
4.4.3 Perte de l'axe 3 93
4.4.4 Terme de Kaplan-Shekhtman-Entin-Wohlman-Aharony 96
4.4.5 Discussion et conclusion 97
4.5 Comparaison avec le composé $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ 98
4.5.1 Structures cristallographique et magnétique 98

4.5.2 Mesures de diffusion inélastique de neutrons 99
4.5.2.1 Résultats expérimentaux 99
4.5.2.2 Sélection du modèle 100
4.6 Discussion 100
4.7 Conclusions 104
4.8 Perspective : diffusion inélastique de neutrons sous irradiation THz 105
4.8.1 Résultats 105
4.8.2 Discussion 107
Bibliographie 108

5 Etude du couplage magnéto-électrique dynamique dans le composé manganite hexagonal $ErMnO_3$ 111
5.1 Généralités sur les composés $RMnO_3$ hexagonaux 113
5.1.1 Structure cristallographique 113
5.1.2 Structure magnétique 115
5.1.2.1 Structure magnétique associée aux ions Mn^{3+} 115
5.1.2.2 Structure magnétique associée aux ions R^{3+} 116
5.1.3 Couplage Mn/Terre rare 117
5.1.4 Multiferroïcité et couplage magnéto-électrique statique 119
5.1.5 Transition iso-structurale 120
5.1.5.1 Remarques générales 120
5.1.5.2 Lien avec la structure magnétique 121
5.1.6 Aspects dynamiques 123
5.1.6.1 Ondes de spin associées à l'ordre magnétique des ions Mn^{3+} . . . 123
5.1.6.2 Mode hybride spin-réseau 126
5.1.7 Cas particulier du composé $ErMnO_3$ 126
5.2 Etude du couplage magnéto-électrique dynamique dans le composé $ErMnO_3$ 128
5.2.1 Résultats expérimentaux de spectroscopie THz/FIR 128
5.2.2 Comparaison avec des mesures de diffusion inélastique de neutrons 132
5.2.2.1 Neutrons non polarisés 132
5.2.2.2 Neutrons polarisés avec analyse de polarisation longitudinale . . . 137
5.2.3 Simulations d'ondes de spin associées à l'ordre du Mn 138
5.2.4 Comparaison avec le composé $YMnO_3$ 139
5.2.4.1 Mesures de spectroscopie THz 139
5.2.4.2 Simulations d'ondes de spin associées à l'ordre du Mn 142
5.3 Interpretation : hybridation entre un magnon et une excitation de champ cristallin 144
5.3.1 Calculs de champ cristallin 144
5.3.2 Confrontation des calculs avec les résultats expérimentaux 149
5.4 Conclusions et perspectives 151
Bibliographie 153

6 Conclusion générale **157**

Annexes **159**

A Annexe A **159**

A.1 Caractéristiques de la source THz 159

A.2 Le dispositif expérimental 160

Chapitre 1

Introduction générale

La découverte de nouveaux composés multiferroïques présentant un fort couplage magnéto-électrique a suscité un grand intérêt depuis le début du siècle, justifié à la fois par les questions fondamentales en jeu et les perspectives d'applications technologiques. L'intérêt de ces composés réside dans le couplage entre les ordres, magnétiques et électriques, avec la possibilité, d'un point de vue statique, de manipuler l'aimantation (resp. polarisation) par application d'un champ électrique (resp. magnétique). Si les aspects statiques sont aujourd'hui relativement bien compris, la découverte plus récente d'excitations magnéto-électriques a ouvert un nouveau champ d'investigations. Dans les multiferroïques, ces excitations hybrides, appelées électromagnons peuvent être comprises comme des magnons excités par la composante électrique d'une onde électromagnétique et sont la signature dans le régime dynamique du couplage magnéto-électrique. La compréhension des mécanismes à l'origine de ces nouvelles excitations est un des enjeux récents de la physique de la matière condensée, et la possibilité de moduler ces excitations via un champ électrique et/ou magnétique est une piste également explorée pour de futures applications à définir dans le domaine du transport de l'information par exemple.

C'est dans ce contexte qu'a débuté ma thèse, les motivations principales en étaient l'étude expérimentale du couplage magnéto-électrique dynamique dans deux types de composés : les langasites de fer $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ et $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$, ainsi que le manganite hexagonal $ErMnO_3$. La méthode originale d'investigation que nous avons employée est basée sur la complémentarité de deux techniques expérimentales : la spectroscopie d'absorption THz/FIR et la diffusion inélastique de neutrons (polarisés et non polarisés).

Les deux chapitres suivants auront pour objectifs de rappeler succinctement les principaux concepts physiques associés à cette étude et les principales caractéristiques des deux techniques expérimentales utilisées. Le Chapitre 4 sera consacré à l'étude magnétique statique et magnéto-électrique dynamique des langasites de fer $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ et $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$. Le Chapitre 5 présentera l'étude du couplage magnéto-électrique dynamique dans le composé multiferroïque $ErMnO_3$ et sa comparaison avec le composé $YMnO_3$.

Chapitre 2

Introduction

Sommaire

2.1 Structures magnétiques complexes : de la frustration à la chiralité 5

2.1.1 Frustration magnétique et ordre magnétique complexe 5

2.1.1.1 Frustration d'interaction 5

2.1.1.2 Frustration géométrique 6

2.1.2 Chiralité et magnétisme 7

2.1.2.1 Chiralité en cristallographie 7

2.1.2.2 Chiralité en magnétisme 8

2.2 Multiferroïsme et couplage magnéto-électrique 11

2.2.1 Aspects statiques 11

2.2.1.1 Les composés multiferroïques 11

2.2.1.2 Le couplage magnéto-électrique statique 12

2.2.2 Aspects dynamiques 15

2.2.2.1 Observations expérimentales 15

2.2.2.2 Mécanismes microscopiques 15

2.2.2.3 Exemple du composé $TbMnO_3$ 16

2.3 Objectifs et apports de la thèse 17

Bibliographie 21

Cette thèse expérimentale porte sur un aspect particulier des propriétés des composés multiferroïques : le couplage magnéto-électrique dynamique. Nous avons étudié deux types de composés prometteurs pour l'observation d'un tel couplages : les langasites de fer et le manganite hexagonal $ErMnO_3$. Cette brève introduction a pour objectif de rappeler les concepts physiques abordés dans la suite de ce manuscrit. L'idée étant de survoler les différents concepts pour essayer de donner un aperçu de la richesse de la physique impliquée dans ces deux familles de composés.

2.1 Structures magnétiques complexes : de la frustration à la chiralité

2.1.1 Frustration magnétique et ordre magnétique complexe

Le terme de frustration est très vaste et peut avoir plusieurs définitions en fonction du contexte dans lequel il est employé. En physique de la matière condensée, et plus particulièrement dans le domaine du magnétisme, la frustration peut être définie comme :

L'impossibilité du système à satisfaire simultanément les contraintes contradictoires qui lui sont imposées et donc à minimiser son énergie.

Ce concept a été introduit dans les verres de spin par G. Toulouse en 1977 [Tou77].

Les propriétés magnétiques d'un système sont usuellement décrites par l'Hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \tag{2.1}$$

Où J_{ij} représente l'interaction d'échange isotrope entre les spins i et j et qui est prise, par convention, positive pour une interaction antiferromagnétique et négative pour une interaction ferromagnétique. Ces spins peuvent avoir plusieurs degrés de liberté : unidimensionnel, bidimensionnel et tridimensionnel pour des spins Ising, XY et Heisenberg respectivement. L'état fondamental d'un tel système est déterminé lorsque l'énergie est minimisée pour une configuration de spins. Dans un système magnétique frustré il est impossible de minimiser simultanément toutes les interactions entre paires de moments magnétiques.

Il existe deux origines à la frustration magnétique : celle induite par la compétition entre les interactions d'échange, appelée frustration d'interaction, et celle provenant de la géométrie du réseau, appelée frustration géométrique. Ces deux notions sont décrites dans les paragraphes suivants.

2.1.1.1 Frustration d'interaction

Un exemple couramment utilisé pour décrire cette propriété est le réseau carré avec des spins Ising en interaction, où les interactions premiers voisins sont ferromagnétiques et celles seconds voisins, antiferromagnétiques. Dans cet exemple, schématisé dans la Figure 2.1 (a), les interactions premiers voisins (ferromagnétiques J_1) sont satisfaites tandis que celles entre les seconds voisins (antiferromagnétiques J_2) sont frustrées.

Un second exemple peut être présenté en considérant des spins Heisenberg le long d'une chaîne avec des interactions premiers et seconds voisins (J_1 et J_2 respectivement), comme représenté sur la Figure 2.1 (b). Pour $J_2 = 0$, l'alignement des spins le long de cette chaîne pourra être parallèle ($J_1 < 0$) ou antiparallèle ($J_1 > 0$). Cependant, si $J_2 \neq 0$ tel que $J_1 < 4\ J_2$, la compétition entre les interactions J_1 et J_2 conduit à une hélice se propageant le long de la chaîne. Si de tels systèmes en compétition d'interaction s'ordonnent, les structures magnétiques associées seront complexes, par exemple de type hélicoïdal ou cycloïdal [Vil59, Yos59].

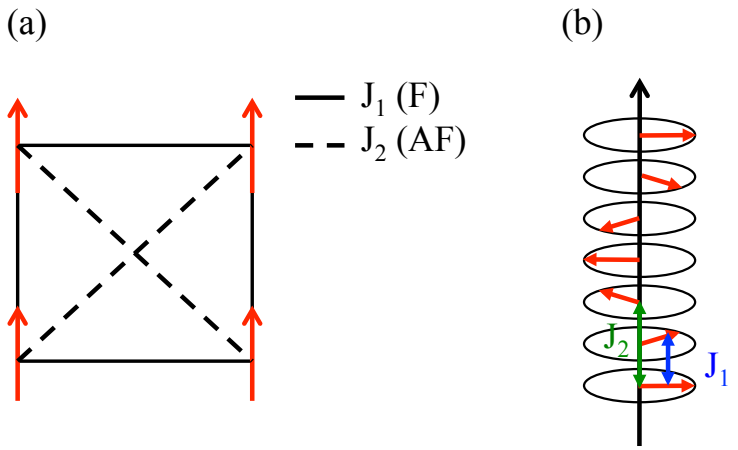


FIGURE 2.1 – **Exemples de frustration d'interaction.** (a) Cas du réseau carré avec des spins Ising en interaction. Les traits pointillés représentent les interactions frustrées. (b) Cas d'une chaîne avec des spins Heisenberg. La compétition entre les interactions J_1 et J_2 conduit à une hélice se propageant le long de la chaîne.

2.1.1.2 Frustration géométrique

Un exemple souvent employé pour décrire ce phénomène est le triangle avec des spins Ising en interaction antiferromagnétique. La Figure 2.2 (a) présente cet exemple avec trois ions magnétiques en interaction antiferromagnétique placés aux sommets du triangle. Les deux premiers spins étant antiparallèles, le troisième est frustré car il ne peut pas minimiser simultanément ses interactions avec les deux autres. L'état fondamental d'un tel système est dégénéré six fois.

En considérant des spins XY ou Heisenberg (Figure 2.2 (b)), un compromis est obtenu avec un arrangement à 120° des spins au sein des triangles. Dans ce cas aucune interaction n'est frustrée et l'énergie du système peut être minimisée, sans pour autant que les trois interactions soient pleinement satisfaites. En fixant un spin sur le triangle (spin 2 sur la Figure 2.2 (b)), deux configurations sont obtenues en fonction du sens de rotation (horaire ou anti-horaire) des spins au sein du triangle autour d'une boucle orientée. Cette propriété fait référence à la chiralité magnétique triangulaire, qui sera définie dans la suite de ce manuscrit (paragraphe 2.1.2).

Pour un réseau étendu d'une telle configuration (spins XY ou Heisenberg en interaction antiferromagnétique sur un triangle), dans le cas de triangles reliés par leurs arêtes, un ordre magnétique unique peut s'établir avec des spins à 120° (Figure 2.2 (c)). L'arrangement des spins des triangles voisins est imposé par la configuration des spins sur un triangle pris comme origine.

Dans le cas du réseau Kagomé [Syô51] où la connectivité est plus faible entre les triangles (triangles reliés par leurs sommets), il y a une dégénérescence de l'état fondamental. En effet, pour des spins à 120° au sein d'un triangle, deux configurations de spins sont possibles pour le triangle voisin et ceci produit, de proche en proche, une infinité de solutions (Figure 2.2 (d)).

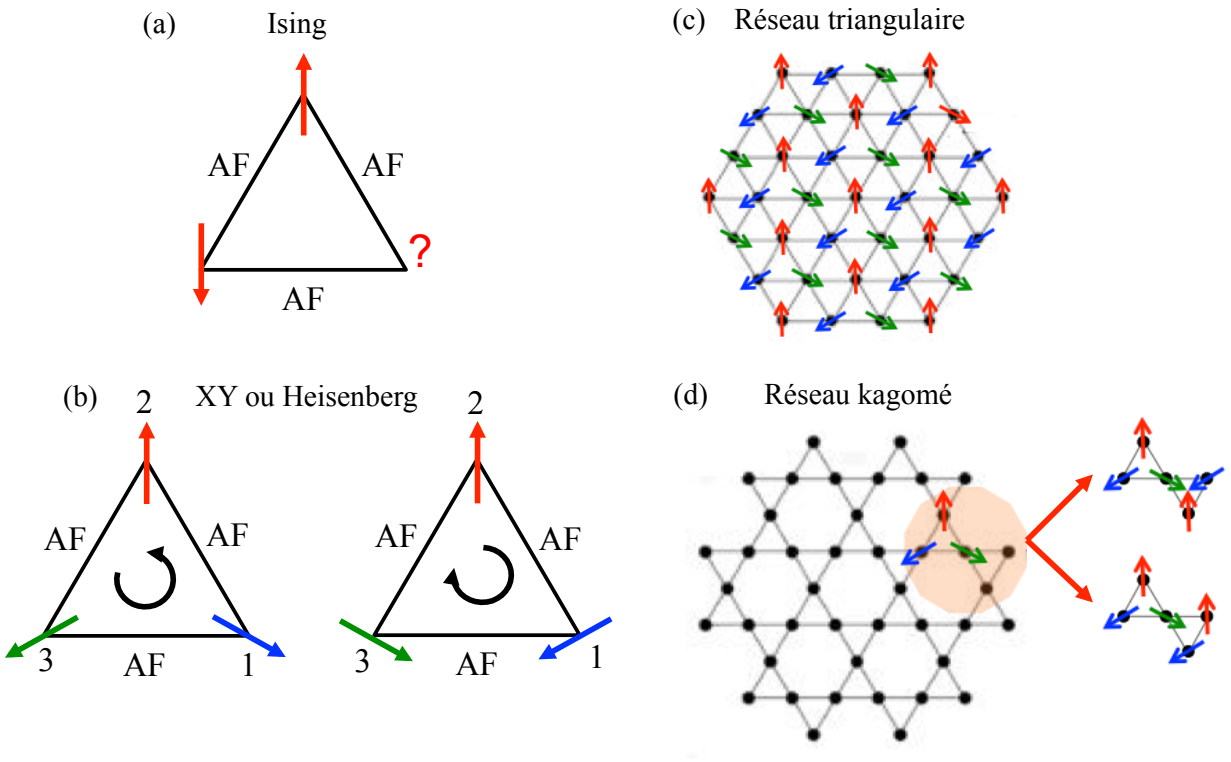


FIGURE 2.2 – **Représentations schématiques de structures magnétiques géométriquement frustrées.** Cas d'un triangle avec des spins Ising (a) et XY ou Heisenberg (b) en interaction antiferromagnétique. Réseaux triangulaire (c) et Kagomé (d) avec des spins XY ou Heisenberg en interaction antiferromagnétique.

2.1.2 Chiralité et magnétisme

La notion de chiralité a été introduite par Lord Kelvin en 1904 [Kel04], qui la définit de la manière suivante :

« 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. Two equal and similar right hands are homochirally similar. Equal and similar right and left hands are heterochirally similar or 'allochirally' similar [...] »

C'est-à-dire qu'un objet sera chiral s'il ne coïncide pas avec son image dans un miroir. Ces deux objets sont appelés, de manière générale, énantiomorphes (du grec "formes opposées"), ou énantiomères dans le cas des molécules. La notion de chiralité est très importante, notamment en chimie, en biologie et en physique.

2.1.2.1 Chiralité en cristallographie

En cristallographie la notion de chiralité ne fait plus référence à la symétrie miroir mais à la symétrie d'inversion spatiale [Fla03]. Une structure cristallographique sera chirale si elle ne se

superpose pas à son image obtenue par la symétrie d'inversion spatiale à une translation et/ou une rotation près.

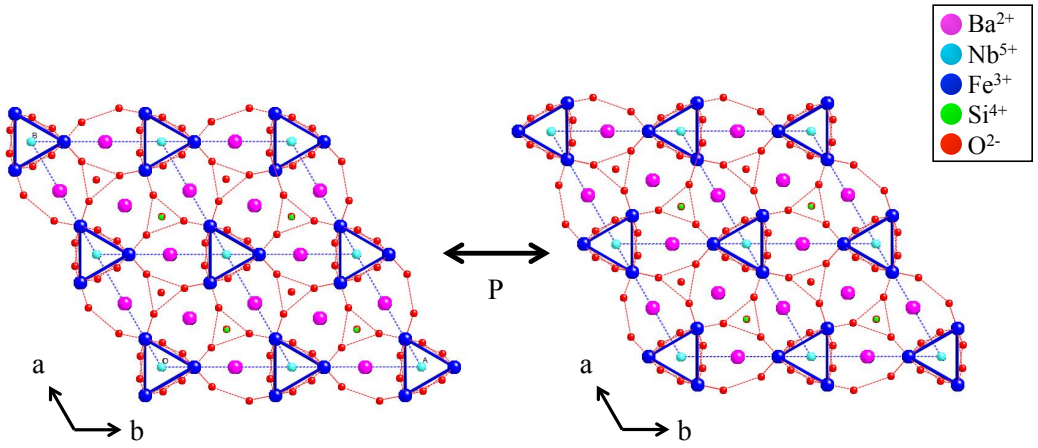


FIGURE 2.3 – **Chiralité structurale du langasite de fer sous ses deux formes énantiomères.** Les deux structures sont reliées par la symétrie d'inversion spatiale P.

La Figure 2.3 présente la structure cristallographique chirale du langasite de fer sous ses deux formes énantiomères. La symétrie d'inversion spatiale P permet de passer d'une structure à l'autre. Pour qu'une structure cristallographique soit chirale, il faut donc que le groupe d'espace soit non centro-symétrique. Cette condition, nécessaire, n'est cependant pas suffisante. En effet, en plus d'une structure non-centrosymétrique, le groupe ponctuel ne doit pas contenir des rotations impropres, c'est-à-dire des rotations combinées avec un miroir ou l'inversion.

2.1.2.2 Chiralité en magnétisme

La concept de chiralité en magnétisme est abordé de manière très générale dans la suite de ce manuscrit. Pour une description complète, le lecteur pourra consulter l'article de revue de Simonet *et al.* [Sim12].

Une première description de la chiralité magnétique, introduite par J. Villain en 1977 [Vil77], fait référence au sens de rotation des spins (H : Horaire, ou AH : Anti-Horaire) suivant un repère orienté. Dans cette description, la chiralité est décrite par le vecteur suivant :

$$\vec{\Xi}_{ij} = \vec{S}_i \times \vec{S}_j \tag{2.2}$$

Où $\vec{\Xi}_{ij}$, représente le vecteur chiralité pour deux spins coplanaires successifs i et j. Les trois exemples suivants possèdent un vecteur chiralité :

– Une hélice magnétique, où les spins, contenus dans un plan, tournent autour d'un axe orienté, $\vec{c}$, perpendiculaire à ce plan, en se propageant le long de cet axe. Dans ce cas, deux sens de rotation des spins sont possibles par rapport à l'axe orienté (chiralité hélicoïdale, Figure 2.4

(a)). Par exemple, pour un ordre hélicoïdal se propageant suivant l'axe $\vec{c}$ avec un vecteur de propagation $\tau = \frac{1}{7}$, le vecteur chiralité moyen s'écrit :

$$\vec{\Xi}_H = \frac{1}{7} \sum_{i,j=1}^{7} (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) \tag{2.3}$$

$$\vec{\Xi}_H = S^2 \, sin(\frac{2\pi}{7}) \, \varepsilon_H \, \frac{\vec{c}}{|\vec{c}|} \tag{2.4}$$

Avec ε_H, un paramètre qui peut prendre comme valeur $\pm$ 1 suivant le sens de rotation autour de l'axe $\vec{c}$: $\varepsilon_H = +1$ pour l'hélice de gauche de la Figure 2.4 (a) et $\varepsilon_H = -1$ pour celle de droite.

– Une cycloïde, qui est constituée de spins contenus dans un plan, se propageant le long d'un axe contenu dans ce plan, $\vec{z}$, et qui tournent autour d'un axe orienté perpendiculairement à celui-ci. Deux sens de rotation différents sont possibles (chiralité cycloïdale, Figure 2.4 (b)).

– Un triangle avec des spins à 120° positionnés sur les sommets numérotés 1, 2 et 3 (chiralité triangulaire, Figure 2.4 (c)). Les spins tournent d'un angle de $\frac{2\pi}{3}$ autour d'une boucle orientée (pointillés gris sur la Figure 2.4 (c)). Donc en fixant un spin sur l'un des sites, deux sens de rotation sont possibles. Dans ce cas, le vecteur chiralité moyen s'écrit :

$$\vec{\Xi}_\Delta = \frac{\sqrt{3}}{2} \, S^2 \, \varepsilon_\Delta \, \vec{z} \tag{2.5}$$

Avec $\varepsilon_\Delta = +1$ pour le triangle de gauche de la Figure 2.4 (c) et $\varepsilon_\Delta = -1$ pour celui de droite.

Une seconde définition, proposée par L. D. Barron [Bar86], est plus restrictive. Dans cette description, la "vraie" chiralité est celle prenant en compte l'inversion spatiale P uniquement et dont l'effet ne peut pas être annulé par le renversement du temps (T) combiné avec des rotations. Un objet dont l'image par l'inversion spatiale se superpose avec celle obtenue par une rotation combinée au renversement du temps, est appelé "fausse" chiralité, même si les deux énantiomorphes ont des vecteurs chiralité opposés. Dans le cas du triangle avec des spins à 120°, l'inversion spatiale renverse uniquement le triangle mais pas le sens de rotation des spins. Cet objet est donc achiral au sens de L. D. Barron. Pour une hélice, les deux énantiomorphes ont deux vecteurs chiralité opposés et la symétrie d'inversion spatiale permet de passer d'un énantiomorphe à l'autre. L'action de P sur cet objet est impossible à obtenir par une rotation combinée au renversement du temps. Cet objet constitue donc un exemple de "vraie" chiralité au sens de L. D. Barron. Dans le cas de la cycloïde, la symétrie d'inversion spatiale ainsi qu'une rotation d'ordre 2 combinée au renversement du temps permettent de passer d'un énantiomorphe à l'autre, décrivant une "fausse" chiralité.

Pour terminer, si on considère les propriétés dynamiques et les fluctuations du spin, l'équation du mouvement pour un spin $\vec{S}_i$, en interaction (interaction d'échange isotrope J_{ij} entre les spins $\vec{S}_i$ et $\vec{S}_j$), s'écrit :

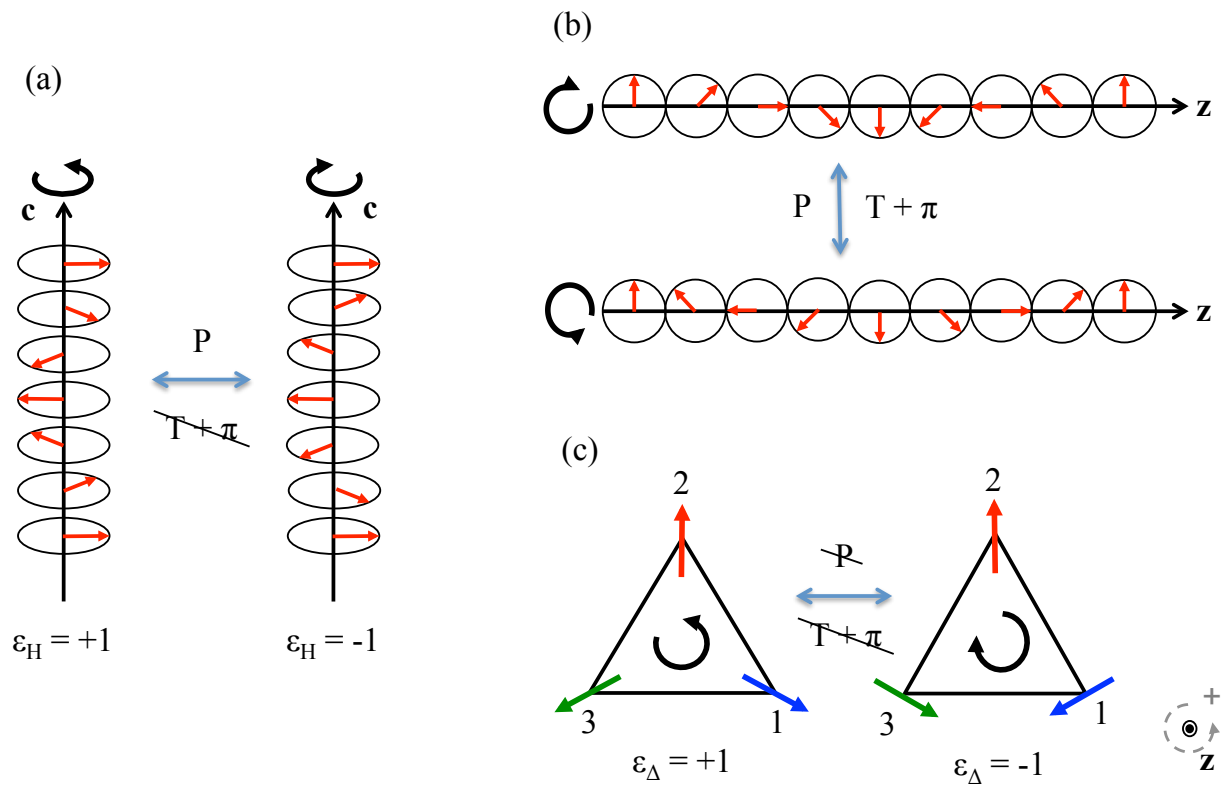


FIGURE 2.4 – **Représentations schématiques de structures magnétiques ayant un vecteur chiralité.** (a) Une hélice magnétique se propageant suivant l'axe $\vec{c}$ sous ses deux formes énantiomorphes. Les deux hélices sont reliées uniquement par l'inversion spatiale P ("vraie" chiralité). (b) Une cycloïde magnétique se propageant suivant l'axe $\vec{z}$ sous ses deux formes énantiomorphes. Ces deux objets sont reliés par l'inversion spatiale P ainsi qu'une rotation d'ordre 2 combinée au renversement du temps ("fausse" chiralité). (c) Structure magnétique avec un arrangement des spins à 120° sur un triangle. Les deux configurations possèdent des vecteurs chiralités opposés et ne sont pas reliées par l'inversion spatiale P (achiral).

$$\hbar \frac{\partial \vec{S}_i}{\partial t} + \sum_j J_{ij} \left(\vec{S}_i \times \vec{S}_j\right) = 0 \tag{2.6}$$

Le terme $J_{ij} \left(\vec{S}_i \times \vec{S}_j\right) = J_{ij}\, \vec{\Xi}_{ij}$, faisant intervenir la chiralité vectorielle, peut être interprété comme la variation temporelle du champ moléculaire produit par les corrélations magnétiques présentes dans le système, soit en d'autres termes un courant de spin.

Une autre description de la chiralité est donnée lorsque les spins ne sont plus coplanaires, il s'agit de la chiralité scalaire. Cet aspect, moins intuitif, ne sera pas discuté dans ce manuscrit car dans le composé chiral que j'ai étudié, le langasite de fer (voir Chapitre 4), seule la chiralité vectorielle est considérée.

La chiralité magnétique est donc une notion très riche, pouvant donner lieu à des phénomènes intéressants, associée à des ordres magnétiques complexes ou encore avoir un rôle clef dans cer-

tains mécanismes microscopiques à l'origine du couplage magnéto-électrique par l'intermédiaire du courant de spin. Nous allons voir cette possibilité dans la section suivante.

2.2 Multiferroïsme et couplage magnéto-électrique

2.2.1 Aspects statiques

Avant la théorie de Maxwell unifiant les champs électrique et magnétique de l'onde électromagnétique, ces grandeurs physiques étaient considérées comme indépendantes. En 1894, P. Curie évoque la possibilité d'un couplage entre les degrés de liberté magnétique et électrique au sein même d'un matériau en considérant uniquement les symétries du système [Cur] :

"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."

L'idée est reprise par Landau et Lifshitz en 1959 et, peu de temps après, I. E. Dzyaloshinskii prédit un tel couplage dans le composé Cr_2O_3 [Dzy59].

Au-delà de l'application de champs extérieurs pour espérer observer un couplage magnéto-électrique, l'idée d'un matériau où les deux ordres, magnétique et électrique, pourraient coexister, a été proposé en 1970 par K. Aizu, qui introduisit ainsi le concept de composés multiferroïques [Aiz70].

2.2.1.1 Les composés multiferroïques

Une classification des ordres ferroïques, basée sur la brisure des symétries d'inversion spatiale et de renversement du temps, a été proposée par H. Schmid [Ake07] (Figure 2.5). Quatre états ferroïques sont considérés : la ferroelasticité, la ferroélectricité, le ferromagnétisme et la ferrotoroïdicité. Un composé multiferroïque est un composé où au minimum deux de ces ordres ferroïques coexistent. Cette notion s'est aujourd'hui étendue aux ordres antiferroïques. L'étude des composés multiferroïques a connu un intérêt croissant depuis ces 15 dernières années grâce à la découverte de matériaux où la ferroélectricité est induite par un ordre magnétique complexe.

Ces composés sont classés en deux familles :

- **Les multiferroïques de type I** sont des composés où les transitions de phase des ordres ferroïques sont distinctes. Les températures de transition sont différentes. Les paramètres d'ordres ferroïques sont en général faiblement couplés et la polarisation électrique peut être importante. Nous pouvons citer comme exemple le composé perovskite $BiFeO_3$ [Wan03].

- **Les multiferroïques de type II** sont des composés où les transitions de phase des ordres ferroïques sont couplées et où les différents ordres apparaissent à la même température. Le couplage magnéto-électrique est fort mais la polarisation induite par l'ordre magnétique est

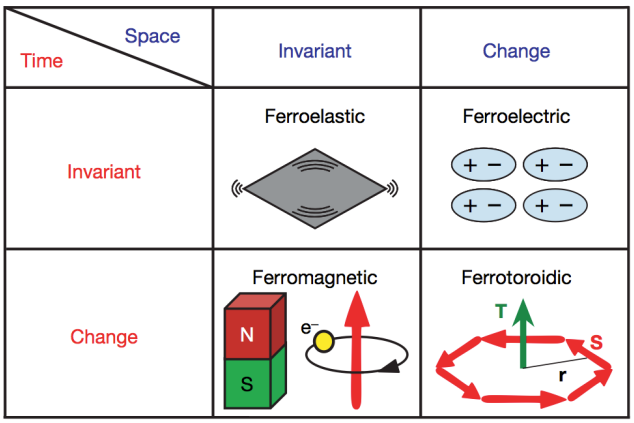


FIGURE 2.5 – **Classification des ordres ferroïques suivant les brisures ou non des symétries d'inversion spatiale et de renversement du temps.** Extrait de [Ake07].

généralement faible. Les composés $RMnO_3$ orthorhombiques [Kim05] ou encore le composé $TbMn_2O_5$ [Hur04] sont des exemples de composés multiferroïques de type II.

2.2.1.2 Le couplage magnéto-électrique statique

Le couplage entre les ordres électrique et magnétique au sein d'un matériau engendre des propriétés intéressantes, notamment la possibilité de manipuler la polarisation électrique (resp. aimantation) en appliquant un champ magnétique (resp. électrique). Dans une description thermodynamique "à la Landau" [Lan59], l'énergie libre d'un système peut être développée en puissances du paramètre d'ordre. Pour un matériau soumis à des champs électrique $\vec{E}$ et magnétique $\vec{H}$ et présentant un ordre ferroélectrique, un ordre ferromagnétique, ainsi qu'un couplage magnéto-électrique, le couplage magnéto-électrique se manifeste par des termes croisés EH dans l'expression de l'énergie libre [Fie05, Eer06]. Par différentiation de F par rapport à E_i et H_i, on obtient l'expression de la polarisation P_i et de l'aimantation M_i :

$$P_i = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^s + \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2}\beta_{ijk} H_j H_k + \frac{1}{2}\gamma_{ijk} H_i E_j - ... \tag{2.7}$$

$$M_i = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^s + \frac{1}{2}\mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_i + \frac{1}{2}\beta_{ijk} E_i H_j + \frac{1}{2}\gamma_{ijk} E_j E_k - ... \tag{2.8}$$

Avec P_i^s et M_i^s, la polarisation électrique et l'aimantation spontanées et ε_0 (μ_0) et ε_{ij} (μ_{ij}), les permittivités (perméabilités) du vide et relatives. α_{ij} correspond au tenseur magnéto-électrique linéaire traduisant une dépendance linéaire de la polarisation (resp. aimantation) en fonction du champ magnétique (resp. électrique). β_{ij} et γ_{ij} représentent des tenseurs magnéto-électriques non linéaires où les dépendances en champs de la polarisation et de l'aimantation sont d'ordres supérieurs.

Concernant le couplage magnéto-électrique linéaire, Brown *et al.* [Bro68] ont montré que la réponse d'un matériau à un tel couplage est limitée par la relation :

$$\alpha_{ij}^2 < \chi_{ii}^e \, \chi_{jj}^m \tag{2.9}$$

avec χ_{ii}^e et χ_{jj}^m, les tenseurs de susceptibilités électrique et magnétique. Ainsi, pour espérer observer un couplage magnéto-électrique linéaire fort, les susceptibilités électrique et magnétique du matériau doivent être élevées (composés ferroélectriques et ferromagnétiques).

Pour terminer, tous les groupes de Schubnikov[1] n'autorisent pas un couplage magnéto-électrique. Une classification de ces groupes d'après leur symétrie, avec les couplages autorisés ou non pour chaque groupe, a été réalisée par H. Schmid [Sch73].

L'intérêt pour l'étude des propriétés des composés multiferroïques a diminué vers la fin des années 70, en raison de la difficulté à trouver de nouveaux composés où les deux ordres ferroïques coexistaient et où le couplage magnéto-électrique était fort. Un renouveau de cette thématique a vu le jour dans les années 2000, après la découverte des multiferroïques de type II, où la polarisation électrique est induite par un ordre magnétique complexe et où le couplage magnéto-électrique est important [Hil00, Fie05, Eer06, Che07]. Plusieurs mécanismes microscopiques ont alors été suggérés pour expliquer l'origine de cette ferroélectricité dans ce type de composés :

1. **Mécanisme basé sur le courant de spin ou le couplage Dzyaloshinskii-Moriya inverse :** l'apparition de la polarisation est induite par une structure magnétique complexe, telle que la cycloïde, où les spins ne sont pas colinéaires. Dans ce type de structures magnétiques, une polarisation $\vec{P}$ apparaît dans le plan de la cycloïde et perpendiculaire à la direction de propagation des spins [Che07]. Le mécanisme microscopique à l'origine de cette polarisation est la présence d'un courant de spin $\vec{j}_s \propto [\vec{S}_i \times \vec{S}_j]$, induit par la structure non colinéaire. Dans cette approche, la polarisation $\vec{P}$ est proportionnelle à :

$$\vec{P} \propto \vec{e}_{ij} \times \vec{j}_s \propto \vec{e}_{ij} \times [\vec{S}_i \times \vec{S}_j] \tag{2.10}$$

avec $\vec{e}_{ij}$, le vecteur unitaire connectant les spins $\vec{S}_i$ et $\vec{S}_j$ (Figure 2.6 (a)). Deux hypothèses microscopiques ont été proposées. Dans l'approche de Sergienko *et al.* [Ser06], la polarisation est induite par un déplacement uniforme des ions O^{2-} afin de minimiser l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya (DM) (Figure 2.6 (b)). Ce mécanisme prédit avec réussite la direction de la polarisation induite par la structure magnétique complexe du composé $TbMnO_3$ [Ken05, Ser06]. Contrairement à l'approche de Katsura *et al.* [Kat05], où la polarisation électrique est induite par la déformation des orbitales électroniques et non par un déplacement des ions, comme dans le composé $LiCuVO_4$ [Mou11].

1. Les groupes de Schubnikov sont des groupes ponctuels prenant en compte la symétrie de renversement du temps.

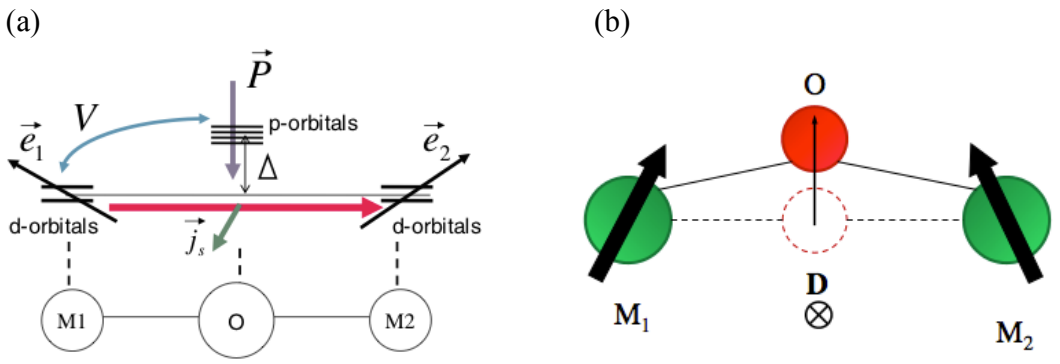


FIGURE 2.6 – **Représentations schématiques du mécanisme basé sur le courant de spin ou le couplage Dzyaloshinskii-Moriya inverse.** (a) Selon Katsura *et al.*, la structure non colinéaire des spins conduit à un courant de spin $\vec{j}_s$. La direction de la polarisation est donnée par $\vec{P} \propto \vec{e}_{ij} \times \vec{j}_s$ donc perpendiculaire à $\vec{j}_s$ et $\vec{e}_{ij}$, avec $\vec{e}_{ij}$, le vecteur unitaire reliant les spins des ions M1 et M2. Extrait de [Kat05]. (b) Dans l'approche de Sergienko *et al.*, la minimisation de l'interaction de DM conduit à un déplacement des ions O qui produit une polarisation électrique. Extrait de [Rov11].

2. **Striction d'échange :** un second mécanisme a été proposé et prend en compte un phénomène basé sur la striction d'échange, i. e. une minimisation du terme de l'interaction de super échange. L'ordre magnétique induit, par effet de magnétostriction, un déplacement des ions qui implique l'apparition de la polarisation électrique. Ce mécanisme est à l'origine de la ferroélectricité dans les composés RMn_2O_5 [Rad09].

3. **Les composés ferroaxiaux :** un modèle phénoménologique a été proposé pour expliquer l'apparition d'une polarisation dans des structures magnétiques hélicoïdales. Celui-ci prend en compte un couplage trilinéaire entre la chiralité de l'hélice magnétique ($\vec{\Xi}_H$), la polarisation ($\vec{P}$) et une composante ferroaxiale liée à la structure cristallographique (vecteur axial macroscopique $\vec{A}$: rotations structurales collectives d'une partie du cristal invariante par la symétrie d'inversion spatiale et de renversement du temps). Ce mécanisme a été identifié comme à l'origine de l'apparition, dans le composé $CaMn_7O_{12}$, d'une polarisation électrique, qui est bien supérieure à celle mesurée dans d'autres composés multiferroïques de type II (P $\approx$ 0.3 μC /cm^2) [Joh12]. Dans ce composé, la polarisation électrique est perpendiculaire au plan de rotation de l'hélice magnétique, ce qui est incompatible avec le modèle basé sur un courant de spin [Kat05]. En revanche, une composante ferroaxiale structurale est présente et gouverne le couplage entre l'hélice magnétique et la polarisation. Ce mécanisme a également été évoqué dans le composé $MnSb_2O_6$ qui cristallise dans le groupe d'espace trigonal P321, identique à celui du composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ [Joh13]. La structure magnétique de $MnSb_2O_6$ est décrite par trois cycloïdes magnétiques colinéaires arrangées en triangles dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$) et se propageant suivant l'axe $\vec{c}$. Une polarisation $\vec{P}$ est prédite selon le vecteur axial macroscopique $\vec{A}$, dans le plan de propagation des cycloïdes, le long d'un axe d'ordre 2. Trois domaines à 120° sont possibles pour les cycloïdes magnétiques. La polarisation $\vec{P}$

pourrait ainsi être renversée en manipulant ces domaines magnétiques et vice versa.

2.2.2 Aspects dynamiques

2.2.2.1 Observations expérimentales

L'existence d'excitations magnéto-électriques dans les composés multiferroïques a été prédite théoriquement il y a une trentaine d'années [Bar70]. Les preuves expérimentales ont été obtenues pour la première fois dans les composés $GdMnO_3$ et $TbMnO_3$ par des mesures de spectroscopie THz [Pim06]. Ces auteurs ont observé l'excitation d'un mode identifié comme un magnon par la composante électrique de l'onde électromagnétique. Cette excitation hybride, appelée électromagnon, a été décrite comme un magnon "habillé" de charges électriques et qui possède donc un caractère dipolaire électrique. Par la suite, d'autres électromagnons ont été observés dans d'autres composés, notamment les perovskites RMn_2O_5 [Sus07], le composé hexaferrite $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$ [Kid09] ou encore le composé CuO [Jon14]. L'excitation duale de l'électromagnon, c'est-à-dire un phonon excité par la composante magnétique de l'onde électromagnétique, n'avait, en revanche, pas été reportée avant notre étude [Cha13] (voir Chapitre 4, Section 4.2).

Les techniques de spectroscopie optique (THz/Infra-Rouge et Raman) sont particulièrement bien adaptées pour sonder ce type d'excitations hybrides grâce à la possibilité de déterminer les règles d'excitation des modes par les champs électrique $\vec{e}$ et magnétique $\vec{h}$ de l'onde électromagnétique [Pim06, Cha14, Tou14]. Ces techniques ne sondent que le centre de la première zone de Brillouin, contrairement à la diffusion inélastique de neutrons, grâce à laquelle la dispersion des excitations dans tout l'espace réciproque peut être établie. Ces deux techniques sont donc complémentaires. En outre, les neutrons interagissent avec les moments magnétiques des électrons non appariés du système ainsi qu'avec les noyaux et ne sont pas sensibles à la charge. Les électromagnons sont compris comme issus d'un couplage entre les degrés de libertés magnétique et de réseau. De ce fait, la contribution nucléaire de ces excitations devrait pouvoir être détectée par des mesures de diffusion inélastique de neutrons polarisés avec analyse de polarisation longitudinale et sphérique (séparation des contributions nucléaire et magnétique ou terme d'interférence nucléaire/magnétique, voir Chapitre 3, paragraphe 3.1.4). Or cette hybridation n'a pas été observée pour les électromagnons étudiés avec cette technique, où seule la contribution magnétique des différents modes a pu être mesurée jusqu'à présent [Sen07, Cha14, Jon14], sauf peut être pour le composé multiferroïque $YMnO_3$ [Pai09]. Cette apparente contradiction entre mesures optiques et diffusion neutronique est encore incomprise par la communauté scientifique et est, de fait, un enjeu important. Sa compréhension pourrait apporter des informations sur la nature réelle de ces excitations hybrides.

2.2.2.2 Mécanismes microscopiques

Plusieurs modèles de mécanismes microscopiques ont été développés pour expliquer l'origine des électromagnons :

1. **Mécanisme de type courant de spin ou Dzyaloshinskii-Moriya inverse :**
   Dans ce modèle, le courant de spin ($\vec{S}_i \times \vec{S}_j$) d'une structure magnétique non colinéaire conduit à une polarisation électrique $\vec{P} \propto \vec{e}_{ij} \times \vec{j}_s \propto \vec{e}_{ij} \times [\vec{S}_i \times \vec{S}_j]$. Les électromagnons prédits par ce mécanisme sont activés par la composante électrique de l'onde électromagnétique parallèle au vecteur courant de spin ($\vec{j}_s \propto \vec{S}_i \times \vec{S}_j$) [Kat07]. Pour une structure magnétique correspondant à une cycloïde confinée dans le plan ($\vec{b}$, $\vec{c}$), et se propageant selon l'axe $\vec{b}$, la polarisation $\vec{P}$ est parallèle à l'axe $\vec{c}$. Dans cette configuration, ce modèle prédit deux branches de magnon. La première correspond à des fluctuations de spins dans le plan de la cycloïde et possède un caractère purement magnétique. La seconde branche correspond à des fluctuations de spins hors du plan de la cycloïde et est électro-activée par un champ électrique de l'onde électromagnétique $\vec{e} \parallel \vec{a}$. Si la cycloïde est basculée dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$) sous l'action d'un champ magnétique, la polarisation $\vec{P}$ se retrouve parallèle à l'axe $\vec{a}$ et l'électromagnon devient actif pour $\vec{e} \parallel \vec{c}$.

2. **Mécanisme basé sur l'interaction d'échange d'Heisenberg :**
   Dans ce modèle, l'interaction de super-échange isotrope ($\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$) est responsable du couplage magnéto-électrique dynamique à travers un phénomène magnéto-strictif [VA09]. Dans le composé $TbMnO_3$ par exemple, ce mécanisme implique la modification de l'interaction de super-échange à la suite du déplacement des ions oxygène induit par l'application du champ électrique de l'onde électromagnétique $\vec{e} \parallel \vec{a}$. Ce mécanisme génère une excitation de l'électromagnon pour $\vec{e} \parallel \vec{a}$ quelle que soit l'orientation de la cycloïde.

3. **Mécanisme basé sur l'hybridation entre un magnon et une transition entre niveaux de champ cristallin électro-active :**
   Avant mon travail de thèse, ce dernier mécanisme avait été suggéré dans deux composés à deux sous-réseaux magnétiques à base de métaux de transition et de terre rares ($HoMn_2O_5$, $Tb_3Fe_5O_{12}$) [Kan10, Sir08]. Dans cette approche, l'électro-activité du magnon provient de son hybridation avec une transition entre niveaux de champ cristallin, elle même électro-active (voir Chapitre 5, Section 5.3).

2.2.2.3 Exemple du composé $TbMnO_3$

Dans le composé $TbMnO_3$, deux principaux électromagnons ont été mesurés, l'un centré à 20 cm^{-1} et le second vers 60 cm^{-1}. Ces deux électromagnons sont excités par la composante électrique de l'onde électromagnétique $\vec{e} \parallel \vec{a}$ ($E^{\omega} \parallel a$), quelle que soit la direction de la composante magnétique (Figure 2.7) [Pim06, Tak08]. Les courbes de dispersion de ces excitations ont été déterminées par des mesures de diffusion inélastique de neutrons permettant d'associer le premier (resp. second) mode à 20 cm^{-1} (60 cm^{-1}) à une excitation de centre (resp. bord) de zone [Sen07].

Dans ce composé, l'ordre magnétique de la phase multiferroïque en champ magnétique nul correspond à une cycloïde confinée dans le plan ($\vec{b}$, $\vec{c}$) et se propageant selon l'axe $\vec{b}$ (Figure 2.8 (c)). La polarisation électrique induite par cette structure magnétique complexe est dans le plan de

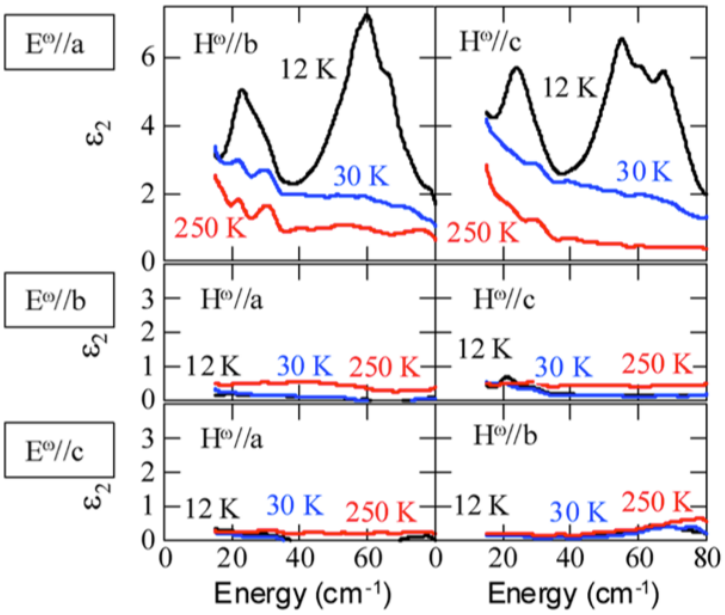


FIGURE 2.7 – **Electromagnons mesurés dans le composé $TbMnO_3$.** Partie imaginaire de la constante diélectrique en fonction de l'énergie pour différentes orientations des champs électrique E^ω et magnétique H^ω de l'onde électromagnétique par rapport aux axes cristallographiques $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ et à différentes températures 12 K, 30 K et 250 K. Extrait de [Tak08].

la cycloïde, le long de l'axe $\vec{c}$. En appliquant un champ magnétique statique selon l'axe $\vec{b}$, la cycloïde bascule dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$), ce qui induit une polarisation selon l'axe $\vec{a}$ (Figure 2.8 (d)). L'origine de cette polarisation est expliquée par un mécanisme de type Dzyaloshinskii-Moriya inverse. Il est donc naturel de considérer que le couplage magnéto-électrique dynamique pourrait être induit par un mécanisme similaire. Cet aspect a été réfuté par Valdés Aguilar *et al.* [VA09], qui observent la même règle d'excitation de ces électromagnons ($\vec{e} \parallel \vec{a}$) lorsqu'un champ magnétique statique est appliqué selon l'axe $\vec{b}$, donc quelle que soit la direction de la cycloïde et donc de la polarisation (Figure 2.8 (b)). Un autre mécanisme a donc été suggéré pour expliquer ces deux électromagnons : il s'agit d'un modèle basé sur un couplage d'échange de type Heisenberg. Un troisième électromagnon, moins intense, a également été identifié dans ce composé et serait quant à lui issu d'un mécanisme de type Dzyaloshinskii-Moriya inverse [Shu10]. Ce composé est un bon exemple de la complexité et de la diversité des mécanismes à l'origine du couplage magnéto-électrique dynamique, avec deux mécanismes différents à l'origine des trois électromagnons mesurés dans ce même composé.

2.3 Objectifs et apports de la thèse

Ce travail de thèse porte sur l'étude des propriétés dynamiques et plus particulièrement du couplage magnéto-électrique dynamique dans les composés multiferroïques langasites de fer et manganites hexagonaux. Nous avons étudié ces propriétés par deux techniques expérimentales

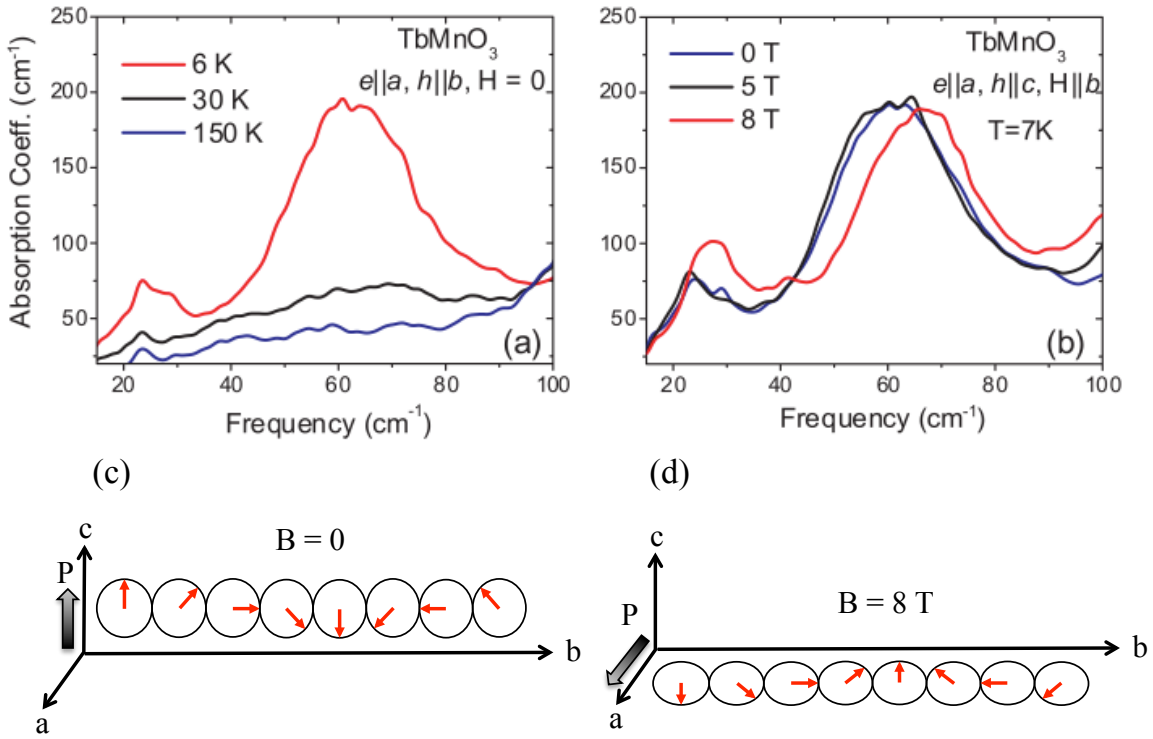


FIGURE 2.8 – **Spectres d'absorption infrarouge du composé $TbMnO_3$.** (a) En champ magnétique nul, avec les champs électrique et magnétique de l'onde électromagnétique $\vec{e} \parallel \vec{a}$ et $\vec{h} \parallel \vec{b}$ et à différentes températures 6 K, 30 K et 150 K. (b) À T = 7 K, avec les champs électrique et magnétique de l'onde électromagnétique $\vec{e} \parallel \vec{a}$ et $\vec{h} \parallel \vec{c}$ et pour différentes valeurs de champ magnétique appliqué selon $\vec{b}$ (0, 5 et 8 T). (c) et (d) représentation schématique de la cycloïde magnétique du composé $TbMnO_3$ en champ magnétique nul et avec un champ magnétique de 8 T appliqué le long de l'axe $\vec{b}$. Extrait de [VA09].

complémentaires : la spectroscopie d'absorption THz/FIR et la diffusion inélastique de neutrons non polarisés et polarisés avec analyse de polarisation longitudinale. Ces deux techniques, utilisées en complément l'une de l'autre, sont particulièrement bien adaptées pour sonder les excitations dans les systèmes fortement corrélés où les degrés de libertés de spin et de réseau peuvent être couplés.

1. **Les langasites de fer :**

   $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ et $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ appartiennent à la famille des langasites de fer et cristallisent dans le groupe d'espace P321 qui est non-centrosymétrique. Ces deux composés, de chiralités structurales opposées, présentent un ordre magnétique complexe. Cet ordre résulte de la frustration géométrique induite par le réseau triangulaire de triangles d'ions magnétique mais aussi de la compétition des interactions entre les plans. Outre la chiralité structurale des échantillons, ces composés possèdent également un ordre magnétique

monochiral (chiralité triangulaire et hélicoïdale). Ils sont donc de bons candidats pour l'observation d'un couplage magnéto-électrique dynamique, en particulier parce qu'ils possèdent un couplage magnéto-électrique statique. De plus, la connaissance de leurs propriétés multiferroïques était encore sujette à débat lorsque j'ai commencé ma thèse. Dans ce travail, nous allons voir que de nouvelles preuves expérimentales montrent que la structure magnétique proposée avant cette étude est incomplète. Des satellites d'ordres supérieurs ont été mis en évidence par des mesures de diffraction de neutrons sur monocristal, avec et sans analyse de polarisation longitudinale. Une extinction est également observée dans les ondes de spin. Ces deux résultats ne sont pas expliqués par la structure magnétique connue du langasite de fer. Les objectifs de cette étude étaient les suivants :

- Rechercher un couplage magnéto-électrique dynamique dans ce composé en utilisant les techniques complémentaires suivantes : la spectroscopie THz et la diffusion de neutrons.

- Affiner la structure magnétique du langasite de fer expliquant les nouvelles observations.

- Trouver les mécanismes microscopiques permettant de comprendre les propriétés multiferroïques et magnéto-électriques de ce composé.

2. **Les manganites hexagonaux :**

Les manganites hexagonaux $RMnO_3$ sont des multiferroïques de type I largement étudiés pour leurs propriétés magnéto-électriques statiques. Lorsque R est une terre rare magnétique, les diagrammes de phases obtenus sont très riches du fait de la présence de plusieurs sous-réseaux magnétiques (deux pour la terre rare et un pour le Mn) et du couplage entre ces différents sous-réseaux. Dans cette étude nous nous sommes intéressés au couplage magnéto-électrique dynamique dans le composé $ErMnO_3$. Ce travail avait pour objectifs les points suivants :

- Utiliser la complémentarité des techniques de spectroscopie THz et de diffusion de neutrons pour rechercher un couplage magnéto-électrique dynamique dans ce composé.

- Identifier les conséquences du couplage métal de transition 3d - terre rare sur les excitations magnéto-électriques.

En parallèle à ces deux études, j'ai également travaillé sur un composé spinelle au fer, $GeFe_2O_4$, suspecté d'être multiferroïque en raison de sa structure magnétique complexe induite par le réseau pyrochlore d'ions magnétiques, siège de frustration magnétique géométrique. Nous avons entamé les études des propriétés statiques de ce composé par des mesures d'aimantation et de diffraction de neutrons avec et sans champ magnétique dans le but de déterminer son diagramme de phase champ magnétique/température. Nous avons également commencé les études des propriétés dynamiques de ce matériau en mesurant les ondes de spin par diffusion inélastique de neutrons. Cette étude est en cours et ne sera pas présentée dans ce manuscrit.

Bibliographie

[Aiz70] K. Aizu. Possible species of ferromagnetic, ferroelectric, and ferroelastic crystals. *Physical Review B*, **2** :754, 1970.

[Ake07] B. B. V. Aken, J.-P. Rivera, H. Schmid, and M. Fiebig. Observation of ferrotoroidic domains. *Nature*, **449** :702, 2007.

[Bar70] V. G. Bary'akhtar and I. E. Chupis. Quantum theory of oscillations in a ferroelectrics ferromagnets. *Soviet Physics Solid State*, **11** :2628, 1970.

[Bar86] L. D. Barron. True and false chirality and absolute asymmetric synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, **108** :5539, 1986.

[Bro68] W. F. Brown, R. M. Hornreich, and S. Shtrikman. Upper bound on the magnetoelectric susceptibility. *Physical Review*, **168** :574, 1968.

[Cha13] L. Chaix, S. de Brion, F. Lévy-Bertrand, V. Simonet, R. Ballou, B. Canals, P. Lejay, J. B. Brubach, G. Creff, F. Willaert, P. Roy, and A. Cano. Thz magnetoelectric atomic rotations in the chiral compound $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$. *Physical Review Letters*, **110** :157208, 2013.

[Cha14] L. Chaix, S. de Brion, S. Petit, R. Ballou, L.-P. Regnault, J. Ollivier, J.-B. Brubach, P. Roy, J. Debray, P. Lejay, A. Cano, E. Ressouche, and V. Simonet. Magneto- to electroactive transmutation of spin waves in $ErMnO_3$. *Physical Review Letters*, **112** :137201, 2014.

[Che07] S.-W. Cheong and M. Mostovoy. Multiferroics : a magnetic twist for ferroelectricity. *Nature Matererials*, **6** :13, 2007.

[Cur] P. Curie. Oeuvres de pierre curie. *Société Française de Physique*.

[Dzy59] I. Dzyaloshinskii. On the magneto-electric effect in antiferromagnet. *Soviet Physics JETP*, **10** :628, 1959.

[Eer06] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, **442** :759, 2006.

[Fie05] M. Fiebig. Revival of the magnetoelectric effect. *Journal of Physics D : Applied Physics*, **38** :R123, 2005.

[Fla03] H. D. Flack. Chiral and achiral crystal structures. *Helvetica Chimica Acta*, **86** :905, 2003.

[Hil00] N. A. Hill. Why are there so few magnetic ferroelectrics ? *The Journal of Physical chemistry B*, **104** :6694, 2000.

[Hur04] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, and S.-W. Cheong. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields. *Nature*, **429** :392, 2004.

[Joh12] R. D. Johnson, L. C. Chapon, D. D. Khalyavin, P. Manuel, P. G. Radaelli, and C. Martin. Giant improper ferroelectricity in the ferroaxial magnet $CaMn_7O_{12}$. *Physical Review Letters*, **108** :067201, 2012.

[Joh13] R. D. Johnson, K. Cao, L. C. Chapon, F. Fabrizi, N. Perks, P. Manuel, J. J. Yang, Y. S. Oh, S.-W. Cheong, and P. G. Radaelli. $MnSb_2O_6$: a polar magnet with a chiral crystal structure. *Physical Review Letters*, **111** :017202, 2013.

[Jon14] S. P. P. Jones, S. M. Gaw, K. I. Doig, D. Prabhakaran, E. M. Hétroy Wheeler, A. T. Boothroyd, and J. Lloyd-Hughes. High-temperature electromagnons in the magnetically induced multiferroic cupric oxide driven by intersublattice exchange. *Nature Communications*, **5**, 2014.

[Kan10] T. D. Kang, E. Standard, K. H. Ahn, A. A. Sirenko, G. L. Carr, S. Park, Y. J. Choi, M. Ramazanoglu, V. Kiryukhin, and S. W. Cheong. Coupling between magnon and ligand-field excitations in magnetoelectric $Tb_3Fe_5O_{12}$ garnet. *Physical Review B*, **82** :014414, 2010.

[Kat05] H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky. Spin current and magnetoelectric effect in noncollinear magnets. *Physical Review Letters*, **95** :057205, 2005.

[Kat07] H. Katsura, A. V. Balatsky, and N. Nagaosa. Dynamical magnetoelectric coupling in helical magnets. *Physical Review Letters*, **98** :027203, 2007.

[Kel04] B. W. T. Kelvin. Baltimore lectures on molecular dynamics and the wave theory of light p 619. , 1904.

[Ken05] 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 $TbMno_3$. *Physical Review Letters*, **95** :087206, 2005.

[Kid09] N. Kida, D. Okuyama, S. Ishiwata, Y. Taguchi, R. Shimano, K. Iwasa, T. Arima, and Y. Tokura. Electric-dipole-active magnetic resonance in the conical-spin magnet $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$. *Physical Review B*, **80** :220406, 2009.

[Kim05] T. Kimura, G. Lawes, T. Goto, Y. Tokura, and A. P. Ramirez. Magnetoelectric phase diagrams of orthorhombic $RMnO_3$ (R = Gd, Tb, and Dy). *Physical Review B*, **71** :224425, 2005.

[Lan59] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. Statistical physics, course of theoretical physics. *Third edition*, Volume 5, 1959.

[Mou11] M. Mourigal, M. Enderle, R. K. Kremer, J. M. Law, and B. Fåk. Ferroelectricity from spin supercurrents in $LiCuVO_4$. *Physical Review B*, **83** :100409, 2011.

[Pai09] S. Pailhès, X. Fabrèges, L. P. Regnault, L. Pinsard-Godart, I. Mirebeau, F. Moussa, M. Hennion, and S. Petit. Hybrid goldstone modes in multiferroic $YMnO_3$ studied by polarized inelastic neutron scattering. *Physical Review B*, **79** :134409, 2009.

[Pim06] A. Pimenov, A. A. Mukhin, V. Y. Ivanov, V. D. Travkin, A. M. Balbashov, and A. Loidl. Possible evidence for electromagnons in multiferroic manganites. *Nature Physics*, **2** :97, 2006.

[Rad09] P. G. Radaelli, C. Vecchini, L. C. Chapon, P. J. Brown, S. Park, and S.-W. Cheong. Incommensurate magnetic structure of YMn_2o_5 : A stringent test of the multiferroic mechanism. *Physical Review B*, **79** :020404, 2009.

[Rov11] P. Rovillain. Une approche optique de l'intrication entre le magnétisme et la ferroélectricité dans les multiferroïques, 2011.

[Sch73] H. Schmid. On a magnetoelectric classification of materials. *International Journal of magnetism*, **4** :337, 1973.

[Sen07] D. Senff, P. Link, K. Hradil, A. Hiess, L. P. Regnault, Y. Sidis, N. Aliouane, D. N. Argyriou, and M. Braden. Magnetic excitations in multiferroic $TbMnO_3$: Evidence for a hybridized soft mode. *Physical Review Letters*, **98** :137206, 2007.

[Ser06] I. A. Sergienko and E. Dagotto. Role of the dzyaloshinskii-moriya interaction in multiferroic perovskites. *Physical Review B*, **73** :094434, 2006.

[Shu10] A. M. Shuvaev, V. D. Travkin, V. Y. Ivanov, A. A. Mukhin, and A. Pimenov. Evidence for electroactive excitation of the spin cycloid in $TbMnO_3$. *Physical Review Letters*, **104** :097202, 2010.

[Sim12] V. Simonet, M. Loire, and R. Ballou. Magnetic chirality as probed by neutron scattering. *The European Physical Journal Special Topics*, **213** :5, 2012.

[Sir08] A. A. Sirenko, S. M. O'Malley, K. H. Ahn, S. Park, G. L. Carr, and S. W. Cheong. Infrared-active excitations related to Ho^{3+} ligand-field splitting at the commensurate-incommensurate magnetic phase transition in $HoMn_2O_5$. *Physical Review B*, **78** :174405, 2008.

[Sus07] A. B. Sushkov, R. V. Aguilar, S. Park, S.-W. Cheong, and H. D. Drew. Electromagnons in multiferroic YMn_2O_5 and $TbMn_2O_5$. *Physical Review Letters*, **98** :027202, 2007.

[Syô51] I. Syôzi. Statistics of kagomé lattice. *Progress of Theoretical Physics*, **6** :306, 1951.

[Tak08] Y. Takahashi, N. Kida, Y. Yamasaki, J. Fujioka, T. Arima, R. Shimano, S. Miyahara, M. Mochizuki, N. Furukawa, and Y. Tokura. Evidence for an electric-dipole active continuum band of spin excitations in multiferroic $TbMnO_3$. *Physical Review Letters*, **101** :187201, 2008.

[Tou77] G. Toulouse. Theory of the frustration effect in spin glasses : I. *Communications on Physics*, **2** :115, 1977.

[Tou14] C. Toulouse, J. Liu, Y. Gallais, M.-A. Measson, A. Sacuto, M. Cazayous, L. Chaix, V. Simonet, S. de Brion, L. Pinsard-Godart, F. Willaert, J. B. Brubach, P. Roy, and S. Petit. Lattice and spin excitations in multiferroic h-$YMnO_3$. *Physical Review B*, **89** :094415, 2014.

[VA09] R. Valdés Aguilar, M. Mostovoy, A. B. Sushkov, C. L. Zhang, Y. J. Choi, S.-W. Cheong, and H. D. Drew. Origin of electromagnon excitations in multiferroic $RMnO_3$. *Physical Review Letters*, **102** :047203, 2009.

[Vil59] J. Villain. La structure des substances magnétiques. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **11** :303, 1959.

[Vil77] J. Villain. Two-level systems in a spin-glass model. I. general formalism and two-dimensional model. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, **10** :4793, 1977.

[Wan03] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh. Epitaxial $BiFeO_3$ multiferroic thin film heterostructures. *Science*, **299** :1719, 2003.

[Yos59] A. Yoshimori. A new type of antiferromagnetic structure in the rutile type crystal. *Journal of the Physical Society of Japan*, **14** :807, 1959.

Chapitre 3

Techniques expérimentales

Sommaire

3.1 Diffusion de neutrons **27**
3.1.1 Principe général 27
3.1.1.1 Propriétés et production des neutrons 27
3.1.1.2 Section efficace de diffusion 28
3.1.2 Diffusion élastique cohérente des neutrons 33
3.1.3 Diffusion inélastique cohérente de neutrons 35
3.1.4 Diffusion de neutrons polarisés 36
3.1.4.1 Principe d'une expérience de neutrons polarisés avec analyse de polarisation 36
3.1.4.2 Expression de la section efficace 36
3.1.4.3 Analyse de polarisation longitudinale 38
3.1.5 Description des instruments 40
3.1.5.1 Diffractomètre D23 40
3.1.5.2 Spectromètre temps de vol IN5 40
3.1.5.3 Spectromètre trois-axes IN22 42
3.2 Spectroscopie optique d'absorption THz/FIR **43**
3.2.1 Propriétés et production du rayonnement synchrotron 43
3.2.2 Spectromètre à transformée de Fourier sur la ligne AILES du Synchrotron SOLEIL 43
3.2.2.1 Principe de l'interféromètre de Michelson 43
3.2.2.2 Caractéristiques de la ligne AILES 46
3.2.2.3 Formalisme d'interaction 49
3.2.2.4 Principe de la mesure et quantités mesurées 52
3.3 Neutrons et THz : deux sondes complémentaires **54**
Bibliographie **56**

Ce chapitre est consacré à la description des techniques expérimentales utilisées lors de cette thèse : la diffusion de neutrons et la spectroscopie d'absorption THz/FIR. Un aperçu des principaux instruments utilisés, ainsi que la description du formalisme d'interaction de la sonde avec l'échantillon associé à chaque technique seront présentés.

3.1 Diffusion de neutrons

3.1.1 Principe général

3.1.1.1 Propriétés et production des neutrons

Le neutron est un particule élémentaire prédite par Ernest Rutherford en 1920 et découverte par James Chadwick en 1932 [Cha32]. Il fait partie de la famille des fermions (spin 1/2) et sa masse vaut m_n =1,67493 $\times 10^{-27}$ kg. Il est composé de trois quarks : 2 quarks *down* et 1 quark *up*, qui lui confèrent une charge nulle (*down* : -1/3 e et *up* : 2/3 e). Son moment magnétique vaut $\mu_n = \frac{e\hbar}{2m_n}$ = -1,9130427(5) magnétons nucléaires. Le neutron est un outil très puissant pour sonder la matière condensée [1] pour plusieurs raisons :

1. Les neutrons thermiques ont une vitesse v $\approx$ 2200 m.s^{-1} et l'énergie d'un neutron libre est égale à son énergie cinétique E $\approx$ 25 meV. De plus, les neutrons peuvent être considérés comme des ondes planes de longueur d'onde λ et de vecteur d'onde $\vec{k}$. Pour une énergie E $\approx$ 25 meV (T = 300 K), nous avons : $\lambda \approx$ 1.8 Å et k $\approx$ 3.5 Å^{-1}. La longueur d'onde des neutrons thermiques correspond donc à l'ordre de grandeur des distances inter-atomiques dans les solides, ce qui fait du neutron un très bon outil pour étudier les structures cristallines par diffraction. De plus, l'énergie est du même ordre de grandeur que les énergies des excitations magnétiques ou phononiques de basse énergie [2], ce qui fait du neutron un outil de choix pour l'étude de telles excitations.
2. Le neutron ne possède pas de charge, il interagit donc directement avec les noyaux en pénétrant profondément dans la matière.
3. Le neutron possède un moment magnétique de spin qui lui confère la propriété d'interagir avec les champs magnétiques du système et plus particulièrement avec ceux induits par les électrons non appariés. Ceci fait du neutron une sonde idéale pour le magnétisme.

Cette sonde requiert cependant des modes de production assez particuliers. Deux types d'installation existent comme sources de production.

1. Les sources de types réacteur nucléaire : le neutron est produit par fission de l'Uranium enrichi $^{235}_{92}$U en isotopes fissiles par des neutrons thermiques. Ce type de production est auto-alimenté par la réaction en chaîne de fission induite par un neutron :

$$^{235}_{92}U +^{1}_{0} n \rightarrow^{236}_{92} U \rightarrow X + Y + k^{1}_{0} n \tag{3.1}$$

   Avec X et Y les produits de fission et k le nombre de neutrons émis par fission, en moyenne 2.47. La probabilité pour qu'un neutron provoque la fission d'un noyau d'$^{235}_{92}$U est plus grande pour des neutrons thermiques. Or les neutrons émis par fission sont rapides (énergie cinétique

1. Dans cette perspective, son énergie est faible et il peut être traité de manière non-relativiste : $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$.
2. Pour le spectre des neutrons thermiques à l'Institut Laue-Langevin : E $\in$ [10 meV - 100 meV], $\lambda \in$ [3 Å - 1 Å] et T $\in$ [120 K - 1200 K].

E ≈ 5 MeV). L'utilisation d'un modérateur (majoritairement de l'eau lourde D_2O) est donc nécessaire pour ralentir ces neutrons rapides à une énergie acceptable pour provoquer la fission et entretenir la réaction en chaîne. Dans un réacteur à haut flux utilisé pour produire des neutrons, seule une partie des neutrons émis alimente la réaction en chaîne, l'autre partie étant utilisée pour alimenter les dispositifs expérimentaux. Les sources de neutrons de ce type sont les plus courantes : nous pouvons citer l'Institut Laue-Langevin à Grenoble, qui fournit le flux de neutrons le plus intense du monde (1.5×10^{15} n/s/cm^2 avec une puissance thermique de 58 MW), ou encore le réacteur Orphée au Laboratoire Léon Brillouin à Saclay (14 MW).

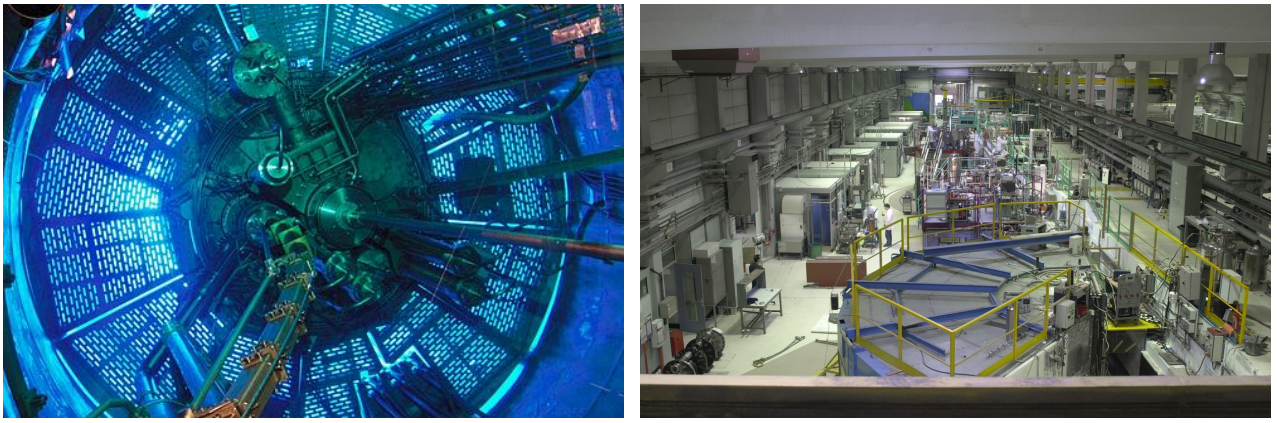


FIGURE 3.1 – **Photos du réacteur à haut flux de l'Institut Laue-Langevin à Grenoble.** Gauche : vue de l'intérieur de la piscine où est contenu le coeur du réacteur. Droite : hall des guides avec différents instruments. Nous pouvons voir le spectromètre temps de vol IN5 au premier plan.

2. Les sources à spallation : le principe est de bombarder une cible de noyaux lourds (Pb ou $^{238}_{92}$U) par un faisceau de protons de haute énergie (1 GeV). Plusieurs particules sont émises lors de ce processus de bombardement (neutrons, protons, neutrinos ...). Ce type de source peut être pulsé, les neutrons sont alors émis par paquets à une fréquence de 50 Hz. Les sources à spallation connaissent un développement important depuis quelques années grâce au fait que la production de déchets est moins importante avec ce type de source. Nous pouvons citer les sources ISIS en Angleterre, PSI en Suisse ou encore le projet ESS (European Spallation Source) qui va voir le jour en Suède.

3.1.1.2 Section efficace de diffusion

Dans le cadre de cette thèse, le neutron a été une sonde incontournable pour les raisons mentionnées ci-dessus. Dans ce paragraphe, je vais présenter le formalisme d'interaction du neutron avec la matière dans le cadre d'une expérience de diffusion. Les processus de capture ou encore de fission ne seront pas mentionnés. Cette description sera très synthétique. Pour plus de détails sur ce formalisme, le lecteur pourra se référer aux deux tomes du cours de Lovesey [Lov84a, Lov84b] et à la référence [Squ78].

Lors d'une expérience de diffusion, un neutron incident de vecteur d'onde $\vec{k_i}$, d'énergie E_i et de spin σ_i, diffuse sur un échantillon dans un petit angle solide dΩ autour du vecteur d'onde final $\vec{k_f}$, avec une énergie finale E_f, et un spin σ_f (Figure 3.2 (a)). Lors du processus de diffusion, la cible passe d'un état $|\lambda_i\rangle$ à $|\lambda_f\rangle$. Le neutron peut lui communiquer une impulsion $\hbar\vec{Q}$, $\vec{Q}$ étant le vecteur de diffusion qui est défini comme la différence entre les vecteurs d'onde incident et final : $\vec{Q} = \vec{k_i}$ - $\vec{k_f}$ (Figure 3.2 (b)). De plus, le neutron peut également transférer de l'énergie à l'échantillon : $\hbar\omega$ = E_i - E_f = E_{λ_f} - E_{λ_i}, avec E_{λ_i} et E_{λ_f}, les énergies initiale et finale de la cible.

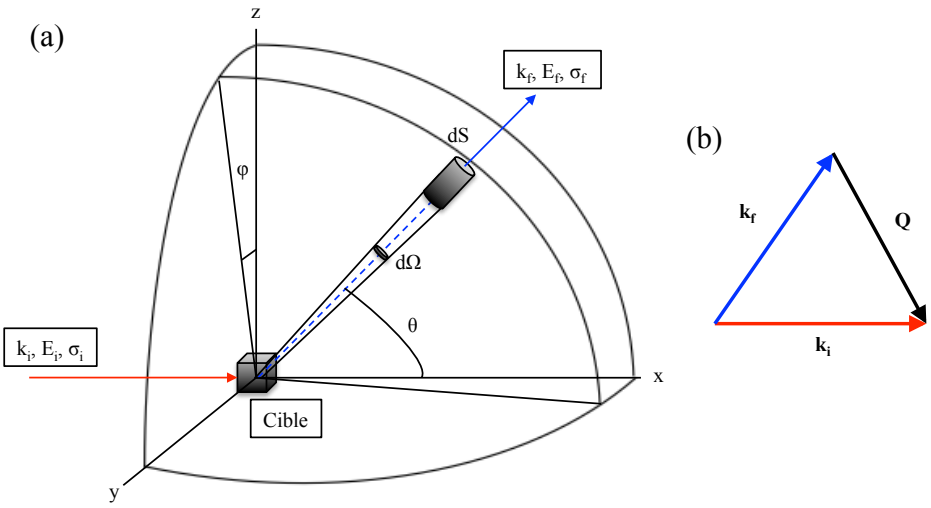


FIGURE 3.2 – **Représentation schématique d'une expérience de diffusion d'un neutron incident de vecteur d'onde $\vec{k_i}$, d'énergie E_i et de spin σ_i sur une cible.** (a) Représentation géométrique du principe de diffusion. (b) Définition du vecteur de diffusion $\vec{Q}$ en fonction des vecteurs d'onde incident $\vec{k_i}$ et final $\vec{k_f}$.

La section efficace différentielle partielle $\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}$ est directement proportionnelle à l'intensité diffusée mesurée par les détecteurs :

$$I_{\text{diffusée}} = I_0\, F_{\text{échelle}}\, f_{\text{corr}}\, \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \tag{3.2}$$

Avec I_0, l'intensité incidente, $F_{\text{échelle}}$, le facteur d'échelle caractéristique du nombre de diffuseurs dans l'échantillon (noyaux des atomes et moments magnétiques) et f_{corr}, un terme de correction représentant les défectuosités expérimentales.

À partir de la règle d'or de Fermi, cette section efficace s'écrit, dans l'approximation de Born [3] :

3. L'approximation de Born au premier ordre revient à dire que pour des neutrons lents, l'interaction entre la cible et la sonde est faible, les ondes sphériques créées lors du processus de diffusion d'un faisceau incident ne seront pas sources d'une seconde diffusion. Dans ce cas, l'amplitude de diffusion correspond à la transformée de Fourier du potentiel V.

$$\frac{d^2\sigma_{\lambda_i\to\lambda_f,\vec{k_i}\to\vec{k_f},\sigma_i\to\sigma_f}}{d\Omega dE_f} = \frac{k_f}{k_i}\frac{(2\pi)^4 m^2}{\hbar^4}|\langle\lambda_f,\vec{k_f},\sigma_f|V|\lambda_i,\vec{k_i},\sigma_i\rangle|^2\delta(E_{\lambda_i}-E_{\lambda_f}+E_i-E_f) \tag{3.3}$$

Avec V, le potentiel diffuseur et σ_i, σ_f, les états de spin du neutron incident et diffusé. Ce potentiel peut prendre plusieurs formes suivant la nature de l'interaction :

1. **Contribution nucléaire** : la diffusion des neutrons par les noyaux se fait à travers l'interaction forte. Le potentiel diffuseur V est de courte portée en comparaison avec la longueur d'onde des neutrons thermiques. Nous pouvons choisir ce potentiel sous la forme du pseudo-potentiel de Fermi pour le noyau j :

$$V_j(\vec{r}) = \frac{(2\pi)\hbar^2}{m} b_j \delta(\vec{r}-\vec{R_j}) \tag{3.4}$$

Avec $\vec{r}$, la coordonnée du neutron, $\vec{R_j}$, celle du noyau j et b_j sa longueur de diffusion.

Dans ce cas, en intégrant sur l'énergie du neutron et en faisant la moyenne statistique sur les états initiaux et finaux de la cible, la section efficace de diffusion nucléaire s'écrit :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_N(\vec{Q},\omega) = \frac{1}{2\pi\hbar}\frac{k_f}{k_i}\sum_{j,j'} b_j b_{j'}^* \int_{-\infty}^{\infty}\langle e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{R_{j'}}(0)}\cdot e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R_j}(t)}\rangle e^{-i\omega t}dt \tag{3.5}$$

Revenons quelques instants sur la longueur de diffusion b_j. Cette grandeur est réelle lorsque la diffusion ne comporte pas d'absorption, son amplitude caractérise la force de l'interaction du neutron avec le noyau cible et dépend de l'espèce chimique, de l'isotope considéré et de l'état de spin du noyau. Sa contribution dans la section efficace va être différente si l'on considère la section efficace cohérente $\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_N^{coh}$ ou incohérente $\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_N^{inc}$:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_N^{coh}(\vec{Q},\omega) = \frac{1}{2\pi\hbar}\frac{k_f}{k_i}\sum_{j,j'} \bar{b_j}\bar{b_{j'}} \int_{-\infty}^{\infty}\langle e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{R_{j'}}(0)}\cdot e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R_j}(t)}\rangle e^{-i\omega t}dt \tag{3.6}$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_N^{inc}(\vec{Q},\omega) = \frac{1}{2\pi\hbar}\frac{k_f}{k_i}\sum_{j} (\bar{b_j^2}-(\bar{b_j})^2) \int_{-\infty}^{\infty}\langle e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{R_j}(0)}\cdot e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R_j}(t)}\rangle e^{-i\omega t}dt \tag{3.7}$$

Le potentiel diffusant peut varier d'un atome à l'autre pour le même élément chimique (variations pour les isotopes et les états de spin du noyau). La diffusion cohérente est reliée aux corrélations entre les diffuseurs, comme si le système était constitué de diffuseurs identiques (longueur de diffusion moyenne), tandis que la diffusion incohérente donne des informations sur les corrélations d'un objet diffusant avec lui même (autocorrélations). Cette dernière sera intéressante pour sonder l'évolution d'une particule dans le temps (aspects dynamiques).

La section efficace de diffusion nucléaire est donc la somme de ces deux contributions :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_N(\vec{Q},\omega) = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_N^{coh}(\vec{Q},\omega) + \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_N^{inc}(\vec{Q},\omega) \tag{3.8}$$

Dans le cas spécifique d'un réseau mono-atomique, cette section efficace peut se réécrire de la manière suivante :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_N(\vec{Q},\omega) = \frac{\sigma_{coh}}{4\pi}\frac{k_f}{k_i}N_{at}S_{coh}(\vec{Q},\omega) + \frac{\sigma_{inc}}{4\pi}\frac{k_f}{k_i}N_{at}S_{inc}(\vec{Q},\omega) \tag{3.9}$$

Avec $S(\vec{Q},\omega)$, la fonction de diffusion, N_{at}, le nombre d'atome dans le système et $\sigma_{coh} = 4\pi(\bar{b})^2$, $\sigma_{inc} = 4\pi(\bar{b^2} - (\bar{b})^2)$. $S_{coh}(\vec{Q},\omega)$ correspond à la double transformée de Fourier dans l'espace et le temps de la fonction de corrélation de paires $\langle\rho^j(\vec{r'}+\vec{r},t)\cdot\rho^{j'}(\vec{r'},0)\rangle$. Cette fonction correspond à la corrélation de la fonction densité de noyau, exprimant ainsi la probabilité, en ayant un atome j' en r' à $t=0$ de trouver un autre atome j en $r'+r$, t secondes plus tard. $S_{inc}(\vec{Q},\omega)$ correspond à la double transformée de Fourier dans l'espace et le temps de la fonction d'autocorrélation de paires dépendante du temps : $\langle\rho^j(\vec{r'}+\vec{r},t)\cdot\rho^j(\vec{r},0)\rangle$.

Dans un cas plus général, la section efficace totale peut s'écrire sous une forme condensée que nous utiliserons dans la suite de ce manuscrit :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_N(\vec{Q},\omega) = \frac{k_f}{k_i}\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\langle N^\dagger(\vec{Q},0)\cdot N(\vec{Q},t)\rangle e^{-i\omega t}dt \tag{3.10}$$

Ou, en notation réduite :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_N(\vec{Q},\omega) = \langle N^\dagger(\vec{Q},0)\cdot N(\vec{Q},t)\rangle_\omega \tag{3.11}$$

Avec $N(\vec{Q},t) = \sum_j b_j e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_j(t)}$, le facteur de structure nucléaire. La notation † représente le complexe conjugué.

2. **Contribution du spin nucléaire** : le neutron interagit également avec les spins des noyaux. La contribution nucléaire cohérente de spin est négligeable sauf à très basse température où un ordre des spins nucléaires peut être envisagé ou en présence d'un fort champ magnétique. La section efficace correspondant à cette contribution s'écrit, en notation réduite :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_{SN}(\vec{Q},\omega) = \langle T^\dagger(\vec{Q},0)\cdot T(\vec{Q},t)\rangle_\omega \tag{3.12}$$

Avec $T(\vec{Q},t)$, le facteur de structure spin nucléaire. Dans notre étude, cet aspect ne sera pas considéré.

3. **Contribution magnétique** : comme vu précédemment, le neutron est également sensible au champ magnétique produit par les électrons non appariés. Dans ce cas le potentiel diffuseur peut s'écrire :

$$W_m = -\vec{\mu_n} \cdot \vec{B_e} \tag{3.13}$$

Avec $\vec{B_e}(\vec{R}) = \sum_i \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\vec{\text{rot}} \left(\frac{\vec{\mu_e} \times \vec{R_i}}{R_i^3} \right) - \frac{2\mu_B}{\hbar} \frac{\vec{p_e} \times \vec{R_i}}{R_i^3} \right)$, la somme des champs magnétiques produits par les électrons non appariés, résultant d'une contribution de spin (moment magnétique de spin de l'électron $\vec{\mu_e}$) et d'une contribution orbitalaire, $\vec{p_e}$ étant la quantité de mouvement de l'électron. $\vec{R_i}$ est le vecteur position du neutron avec comme origine la position de l'électron et $\vec{\mu_n}$ correspond au moment magnétique du neutron [4].

En utilisant ce potentiel dans l'expression de la section efficace décrit dans l'équation (3.3), la contribution magnétique de la section efficace de diffusion s'écrit :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_M (\vec{Q},\omega) = \frac{p^2}{2\pi\hbar} \frac{k_f}{k_i} \sum_{j,j'} f_j(\vec{Q}) f_{j'}(\vec{Q}) \int_{-\infty}^{\infty} \langle \vec{m}_\perp^{j'}(0)\, \vec{m}_\perp^{j}(t)\, e^{i\vec{Q}\cdot(\vec{R_j}(t)-\vec{R_{j'}}(0))} \rangle \, e^{-i\omega t} dt \tag{3.14}$$

Avec $p = \gamma \frac{e^2}{2m_e}$, la longueur de diffusion équivalente pour 1 μ_B, $f_j(\vec{Q})$, le facteur de forme magnétique. Cette quantité rend compte de l'extension spatiale des électrons qui ne peuvent pas être considérés comme ponctuels, comme c'est le cas pour les noyaux (b_j est une constante). $f_j(\vec{Q})$ diminue quand $\vec{Q}$ augmente ce qui implique que les neutrons seront plus sensibles au magnétisme pour des petits vecteurs de diffusion. $\vec{m}_\perp^j$ représente la composante du moment magnétique porté par l'atome j dans le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion $\vec{Q}$. Cette section efficace correspond à la double transformée de Fourier dans l'espace et le temps de la fonction de corrélation associée à la densité d'aimantation $\vec{m}^j(t)$: $\langle \vec{m}_\perp^j(\vec{r'} + \vec{r}, t) \cdot \vec{m}_\perp^{j'}(\vec{r'}, 0) \rangle$.

Elle peut se réécrire sous une forme plus compacte :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_M (\vec{Q},\omega) = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q},0) \cdot \vec{M}_\perp(\vec{Q},t) \rangle e^{-i\omega t} dt \tag{3.15}$$

Ou en notation réduite :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_M (\vec{Q},\omega) = \langle \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q},0) \cdot \vec{M}_\perp(\vec{Q},t) \rangle_\omega \tag{3.16}$$

4. On rappelle que les moments magnétiques de spin de l'électron $\vec{\mu_e}$ et du neutron $\vec{\mu_n}$ sont reliés aux spins de chaque entité par : $\vec{\mu_e} = -g\mu_B \vec{s_e}$ avec g $\approx$ 2 le facteur de Landé et $\vec{\mu_n} = -\gamma\mu_N \vec{\sigma_n}$ avec $\gamma \approx 1.91$ le rapport gyromagnétique du neutron.

Avec $\vec{M}_\perp(\vec{Q},t) = \frac{\gamma r_0}{g}\sum_j f_j(\vec{Q})\vec{m}_\perp^j(t)e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_j(t)}$, le vecteur interaction magnétique correspondant à la projection du facteur de structure magnétique $\vec{M}(\vec{Q},t)$ dans le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion. Ce vecteur dépend du facteur de forme et de la projection du moment magnétique porté par l'atome j dans le plan perpendiculaire à $\vec{Q}$.

Pour terminer, la section efficace de diffusion totale s'écrit en sommant les contributions nucléaire et magnétique :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)(\vec{Q},\omega) = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_N(\vec{Q},\omega) + \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_M(\vec{Q},\omega) \tag{3.17}$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)(\vec{Q},\omega) = \frac{k_f}{k_i}\frac{1}{2\pi\hbar}\left(\int_{-\infty}^{\infty}\langle N^\dagger(\vec{Q},0)\cdot N(\vec{Q},t)\rangle e^{-i\omega t}dt + \int_{-\infty}^{\infty}\langle \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q},0)\cdot \vec{M}_\perp(\vec{Q},t)\rangle e^{-i\omega t}dt\right) \tag{3.18}$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)(\vec{Q},\omega) = \langle N^\dagger(\vec{Q},0)\cdot N(\vec{Q},t)\rangle_\omega + \langle \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q},0)\cdot \vec{M}_\perp(\vec{Q},t)\rangle_\omega \tag{3.19}$$

3.1.2 Diffusion élastique cohérente des neutrons

Nous allons maintenant évoquer le formalisme associé à la diffusion élastique de neutrons dans un cristal, appelée diffraction, sans transfert d'énergie avec la cible : $\hbar\omega = E_i$ - $E_f = E_{\lambda_f}$ - $E_{\lambda_i} = 0$. Dans ce cas, la section efficace s'écrit :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_{el}^{coh}(\vec{Q},\omega=0) = \langle N^\dagger(\vec{Q},0)\cdot N(\vec{Q},t)\rangle_{\omega=0} + \langle \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q},0)\cdot \vec{M}_\perp(\vec{Q},t)\rangle_{\omega=0} \tag{3.20}$$

1. **Contribution nucléaire** : la section efficace a pour expression :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_N^{coh}(\vec{Q}) = \frac{(2\pi)^3}{V}N_{\text{cell}}\sum_{\vec{H}}|N(\vec{Q})|^2\delta(\vec{Q}-\vec{H}) \tag{3.21}$$

Avec $\frac{(2\pi)^3}{V}$, le volume de la cellule unité dans l'espace réciproque, N_{cell}, le nombre de cellules unités dans le cristal et $\vec{H} = h\vec{a^*} + k\vec{b^*} + l\vec{c^*}$, un vecteur reliant l'origine avec un noeud du réseau réciproque. $\delta(\vec{Q}-\vec{H})$ représente la condition de Bragg d'une réflexion. Cette condition sera satisfaite, pour un cristal parfait, lorsque le vecteur de diffusion coïncidera avec un vecteur du réseau réciproque.

En diffusion élastique, le facteur de structure nucléaire $N(\vec{Q})$ a pour expression :

$$N(\vec{Q}) = \sum_\nu b_\nu e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r_\nu}}e^{-W_\nu} \tag{3.22}$$

La somme porte sur les ν atomes de la maille élémentaire. $\vec{r_\nu}$ représente la position de l'atome ν dans la maille et W_ν correspond au facteur de Debye-Waller traduisant l'atténuation des facteurs de structures nucléaires et magnétiques par l'agitation thermique.

2. **Contribution magnétique** : la section efficace devient :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_M^{coh}(\vec{Q}) = \frac{(2\pi)^3}{V} N_{\text{cell}} \sum_{\vec{H}} \sum_{\vec{\tau}} |\vec{M}_\perp(\vec{Q})|^2 \delta(\vec{Q} - \vec{H} - \vec{\tau}) \tag{3.23}$$

Où le facteur de structure magnétique $\vec{M}(\vec{Q})$ s'écrit :

$$\vec{M}(\vec{Q} = \vec{H} + \vec{\tau}) = \sum_\nu f_\nu(\vec{Q})\, \vec{m}_{\nu\vec{\tau}}\, e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r_\nu}} e^{-W_\nu} \tag{3.24}$$

Considérons que tous les atomes du système portent un moment magnétique défini par le vecteur $\vec{\mu_{n\nu}}$ donnant l'amplitude et la direction de celui-ci, cette distribution spatiale de moment magnétique peut être développée en série de Fourier dans l'état ordonné. $\vec{m}_{\nu\vec{\tau}}$ correspond à la composante de Fourier de cette distribution associée au vecteur de propagation $\vec{\tau}$. En d'autres termes, le vecteur de propagation $\vec{\tau}$ de la structure magnétique traduit la périodicité de la structure magnétique par rapport à la structure cristalline. Pour un vecteur de propagation $\vec{\tau} = \vec{0}$, les mailles nucléaire et magnétique sont confondues (exemple d'un composé ferromagnétique). Pour un vecteur de propagation $\vec{\tau} = (0\ 0\ \frac{1}{7})$, la structure magnétique est de périodicité égale à 7 mailles nucléaires suivant l'axe $\vec{c}$ dans l'espace direct (par exemple, une hélice magnétique se propageant suivant l'axe $\vec{c}$). Les pics de surstructure magnétique seront en $\pm\vec{\tau}$ des pics de Bragg nucléaire.

Nous avons vu précédemment (équation (3.2)) que l'intensité diffusée mesurée est directement proportionnelle à la section efficace et à un terme correctif f_{corr}. En diffraction ce terme peut avoir plusieurs contributions :

1. Facteur de Lorentz L(θ) [Mci88] : facteur géométrique dépendant de l'angle de diffusion et qui exprime la façon dont la sphère d'Ewald intercepte le réseau réciproque. Pour une configuration expérimentale de scans en rotation échantillon, le détecteur restant dans le plan équatorial (géométrie 4 cercles), ce facteur s'écrit :

$$L(\theta) = \frac{1}{sin(2\theta)} \tag{3.25}$$

2. Contamination par la $\frac{\lambda}{2}$: le faisceau incident de neutrons peut être contaminé par une réflexion de Bragg sur le monochromateur de type (2h, 2k, 2l) : $I(\vec{Q}) \propto |F_{\text{h k l}}|^2 + C(\frac{\lambda}{2})|F_{\text{2h 2k 2l}}|^2$, avec F le facteur de structure et $C(\frac{\lambda}{2}) = \frac{(\frac{\lambda}{2})^3}{\lambda^3}\frac{\Phi(\frac{\lambda}{2})}{\Phi(\lambda)}$. Φ est le flux de neutrons incident.

3. Extinction : ce terme dépend de la qualité du cristal. Plus le cristal est parfait, plus le faisceau sera atténué.

4. Absorption : dans tout le formalisme décrit précédemment, nous n'avons pas tenu compte de ce terme, mais le neutron peut être absorbé par les atomes de l'échantillon. Cela dépend de la section efficace d'absorption, si celle-ci est élevée ou non pour l'atome considéré. Dans ce cas, le faisceau sera atténué.

3.1.3 Diffusion inélastique cohérente de neutrons

Lors d'un processus de diffusion inélastique, le neutron est sensible aux excitations du système. La section efficace de diffusion inélastique cohérente s'écrit, de manière très générale :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_{inel}^{coh}(\vec{Q},\omega) = \langle N^\dagger(\vec{Q},0)\cdot N(\vec{Q},t)\rangle_\omega + \langle \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q},0)\cdot \vec{M}_\perp(\vec{Q},t)\rangle_\omega \tag{3.26}$$

Dans ce paragraphe, nous allons seulement écrire les sections efficaces de diffusion à un phonon, pour un réseau mono-atomique, et un magnon, pour un arrangement ferromagnétique avec un seul moment magnétique par cellule unité.

1. **Contribution nucléaire** : la partie nucléaire de la section efficace de diffusion inélastique prend en compte le terme de création ou d'annihilation d'un phonon d'énergie $\omega_s^p(\vec{q})$ par un neutron. Pour la création d'un phonon, nous avons :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_{phon}^{coh}(\vec{Q},\omega) = \frac{\sigma_{coh}}{4\pi}\frac{k_f}{k_i}\frac{(2\pi)^3}{V}\frac{1}{2M}e^{-2W}\sum_s\sum_{\vec{H}}\frac{(\vec{Q}\cdot\vec{e}_s)^2}{\omega_s^p}\langle n_s+1\rangle\delta(\omega-\omega_s^p) \\ \delta(\vec{Q}-\vec{H}-\vec{q}) \tag{3.27}$$

Avec n_s, le facteur de Bose, s correspondant à la branche considérée, décrivant le fait que les phonons suivent la statistique de Bose-Einstein :

$$n_s = \frac{1}{exp\left(\frac{E_q^s}{k_BT}\right)-1} \tag{3.28}$$

$\delta(\omega-\omega_s^p)$ correspond au terme de création ($\delta(\omega+\omega_s^p)$ à celui d'annihilation) d'un phonon et M est la masse de l'atome. Le terme $(\vec{Q}\cdot\vec{e}_s)^2$ exprime le fait que la diffusion sur la branche s sera maximum pour $\vec{Q} \parallel \vec{e}_s$, $\vec{e}_s$ étant la direction de polarisation du mode. De plus, le fait que ce terme soit proportionnel à $\vec{Q}^2$ nous indique que pour avoir une intensité diffusée importante, il faudra se placer loin de l'origine de l'espace réciproque.

2. **Contribution magnétique** : la partie magnétique de la section efficace de diffusion inélastique prend en compte le terme de création ou d'annihilation d'un magnon d'énergie $\omega_s^m(\vec{q})$. Pour la création d'un magnon, nous avons :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)^{coh}_{magn}(\vec{Q},\omega) = (\gamma r_0)^2 \frac{k_f}{k_i}\frac{(2\pi)^3}{V}\frac{S}{2}(1+\frac{\tilde{Q}_\perp^2}{\tilde{Q}^2})e^{-2W}|f(\vec{Q})|^2 \sum_s \sum_\tau \langle n_s+1\rangle \delta(\omega-\omega_s^m) \delta(\vec{Q}-\tau-\vec{q}) \tag{3.29}$$

Le terme $|f(\vec{Q})|^2$, avec $f(\vec{Q})$ le facteur de forme, indique que l'intensité diffusée diminue avec $\vec{Q}$. Ainsi, pour espérer avoir un signal maximum, nous devrons nous placer à petit vecteur de diffusion. Le terme $(1+\frac{\tilde{Q}_\perp^2}{\tilde{Q}^2})$, avec $\tilde{Q}$ un vecteur unitaire dans la direction $\vec{Q}$, montre que les neutrons sont sensibles aux fluctuations des composantes de spin perpendiculaires au vecteur de diffusion.

3.1.4 Diffusion de neutrons polarisés

Nous avons vu que le neutron est une sonde incontournable pour étudier les structures cristallographiques et magnétiques ainsi que les excitations, phonons ou magnons. L'utilisation des neutrons polarisés peut fournir des informations encore plus pertinentes sur l'état du système, permettant notamment de séparer les contributions nucléaires, magnétiques et magnétiques chirales.

3.1.4.1 Principe d'une expérience de neutrons polarisés avec analyse de polarisation

Dans une expérience de diffusion de neutrons polarisés avec analyse de polarisation, un faisceau de neutrons incidents polarisés dans un état $|\uparrow\rangle$ ou $|\downarrow\rangle$ diffuse sur l'échantillon et l'analyse de polarisation du faisceau diffusé est effectuée en aval. La sélection de l'état de polarisation du faisceau incident peut être réalisée grâce à un monochromateur en alliage d'Heusler placé dans un champ magnétique permanent. Cette polarisation est maintenue grâce à des champs de guidage. Le faisceau de neutrons incidents diffuse sur l'échantillon et son interaction avec la matière retournera (processus *spin-flip*) ou non (processus *non spin-flip*) la polarisation. L'analyse de la polarisation du faisceau diffusé $\vec{P}_f$ est réalisée en général grâce à des flippers et un analyseur également en alliage d'Heusler. La Figure 3.3 présente une vue schématique d'une expérience de diffusion de neutrons polarisés sur le spectromètre trois-axes IN22 à l'Institut Laue-Langevin utilisant le dispositif CRYOPAD, brièvement décrit plus loin.

3.1.4.2 Expression de la section efficace

L'expression générale de la section efficace de diffusion en fonction de la polarisation incidente du faisceau de neutrons $\vec{P}_0$, appelée équation de Blume-Maleyev, fut établie indépendamment par Blume et Maleyev dans les années 60 [Blu63, Blu64, Mal61].

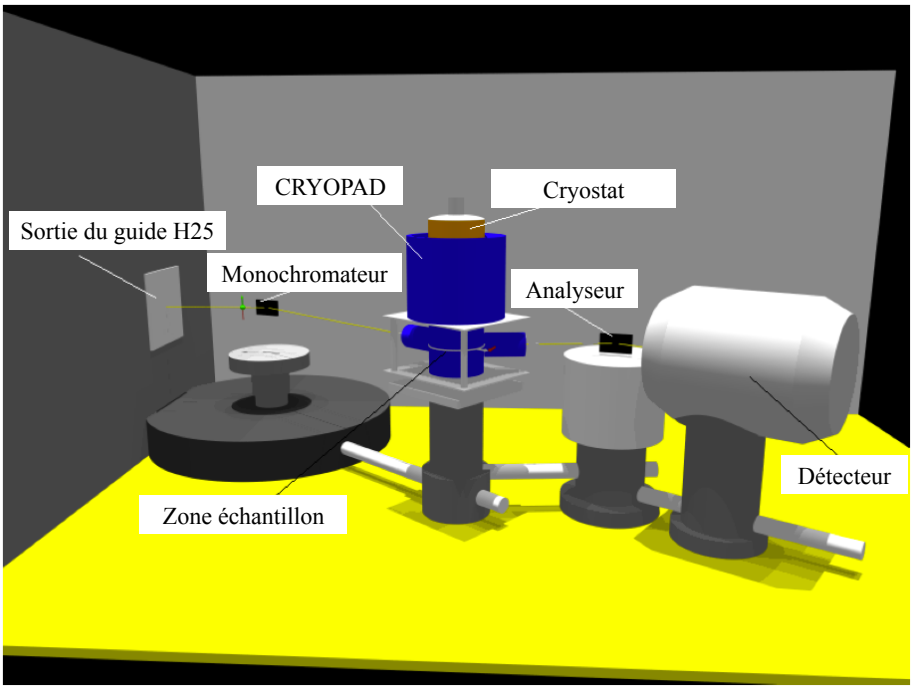


FIGURE 3.3 – **Représentation schématique d'une expérience de diffusion de neutrons polarisés sur le spectromètre trois-axes IN22 utilisant le dispositif CRYOPAD.** La sélection d'un état de polarisation est réalisée grâce à un monochromateur en alliage d'Heusler, la polarisation du faisceau diffusé est analysée en aval par un analyseur également en alliage d'Heusler. Extrait de [Bou05].

Celle-ci s'écrit, sous une forme très générale :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)(\vec{Q},\omega) =$$
$$\langle N^\dagger(\vec{Q},0)\cdot N(\vec{Q},t)\rangle_\omega \Rightarrow \sigma_N \text{ : terme nucléaire}$$
$$+\langle \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q},0)\cdot \vec{M}_\perp(\vec{Q},t)\rangle_\omega \Rightarrow \sigma_M \text{ : terme magnétique symétrique}$$
$$+\vec{P}_0\cdot\langle N^\dagger(\vec{Q},0)\cdot \vec{M}_\perp(\vec{Q},t)+N(\vec{Q},t)\cdot \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q},0)\rangle_\omega \Rightarrow R \text{ : terme d'interférence nuc/mag}$$
$$+i\vec{P}_0\cdot\langle \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q},0)\times \vec{M}_\perp(\vec{Q},t)\rangle_\omega \Rightarrow M_{chir} \text{ : terme magnétique antisymétrique ou chiral}$$

Cette expression fait intervenir quatre principales contributions :

- Un terme nucléaire σ_N et un terme magnétique symétrique σ_M, qui ont déjà été présentés dans le cadre du formalisme de diffusion de neutrons non polarisés.

- Un terme d'interférence nucléaire/magnétique R, qui fait intervenir des produits scalaires croisés des facteurs de structure nucléaire et magnétique.

– Un terme magnétique antisymétrique ou également appelé diffusion magnétique chirale M_{chir}, qui pourra être non nul pour certains composés présentant un ordre magnétique caractérisé par un vecteur chiralité, tel qu'un ordre hélicoïdal.

La deuxième équation de Blume-Maleyev [Blu63] exprime la polarisation diffusée $\vec{P}_f$ en fonction de la polarisation incidente $\vec{P}_0$ et des sections efficaces :

$$\vec{P}_f \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right) (\vec{Q},\omega) =$$
$$\vec{P}_0 \langle N^\dagger(\vec{Q},0) \cdot N(\vec{Q},t) \rangle_\omega - \vec{P}_0 \langle \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q},0) \cdot \vec{M}_\perp(\vec{Q},t) \rangle_\omega + \langle N^\dagger(\vec{Q},0) \cdot M(\vec{Q},t) \rangle_\omega$$
$$+ \langle M^\dagger(\vec{Q},0) \cdot N(\vec{Q},t) \rangle_\omega + i \langle (\vec{P}_0 \times M^\dagger(\vec{Q},0)) \cdot N(\vec{Q},t) \rangle_\omega + i \langle N^\dagger(\vec{Q},0) \cdot (\vec{P}_0 \times M(\vec{Q},t)) \rangle_\omega$$
$$+ \langle \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q},0) \cdot (\vec{P}_0 \cdot \vec{M}_\perp(\vec{Q},t)) \rangle_\omega + \langle (\vec{P}_0 \cdot \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q},0)) \cdot \vec{M}_\perp(\vec{Q},t) \rangle_\omega - i \langle \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q},0) \times \vec{M}_\perp(\vec{Q},t) \rangle_\omega$$

3.1.4.3 Analyse de polarisation longitudinale

Trois directions de la polarisation sont habituellement définies. Elles sont décrites par un référentiel lié au vecteur de diffusion $\vec{Q}$:

– $P \parallel$ X : la direction de la polarisation est selon le vecteur de diffusion $\vec{Q}$
– $P \parallel$ Y : la direction de la polarisation est dans le plan de diffusion (perpendiculaire à $\vec{Q}$)
– $P \parallel$ Z : la direction de la polarisation est perpendiculaire au plan de diffusion (axe vertical)

Différentes orientations de la polarisation incidente et diffusée sont alors possibles dans ce référentiel. Celles-ci sont répertoriées dans le Tableau 3.1.

Polarisation	$P_0 \parallel$ X	$P_0 \parallel$ Y	$P_0 \parallel$ Z
P_f^X	P_{xx}	P_{yx}	P_{zx}
P_f^Y	P_{xy}	P_{yy}	P_{zy}
P_f^Z	P_{xz}	P_{yz}	P_{zz}

Table 3.1 – Matrice de polarisation dans le référentiel lié au vecteur de diffusion $\vec{Q}$: (X, Y, Z). P_0 et P_f représentent les polarisations incidente et diffusée.

Ces configurations expérimentales permettent d'accéder à des contributions différentes de la section efficace. Dans une expérience de diffusion de neutrons polarisés avec analyse de polarisation longitudinale, la polarisation incidente est selon le même axe du référentiel que la direction d'analyse. Ainsi, seules les quantités P_{xx}, P_{yy} et P_{zz} sont accessibles [5].

Notons :

5. Une analyse de polarisation sphérique permet d'accéder aux termes transverses de la matrice de polarisation : P_{xy}, P_{xz}, P_{yx}, P_{yz}, P_{zx}, P_{zy}.

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)^{+-}(\vec{Q},\omega) = \sigma^{+-} \quad \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)^{-+}(\vec{Q},\omega) = \sigma^{-+} \\ \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)^{++}(\vec{Q},\omega) = \sigma^{++} \quad \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)^{--}(\vec{Q},\omega) = \sigma^{--} \end{aligned} \tag{3.32}$$

L' indice + correspond à un état de polarisation du spin $|\uparrow\rangle$ et l'indice − à un état de polarisation du spin $|\downarrow\rangle$. σ^{+-} et σ^{-+} représentent les sections efficaces associées à un processus *spin-flip* et σ^{++} et σ^{--} les sections efficaces associées à un processus *non spin-flip*.

Pour des processus *non spin-flip* ou *spin-flip*, nous avons :

(i) $\sigma_{xx}^{\pm\pm}$, $\sigma_{yy}^{\pm\pm}$ ou $\sigma_{zz}^{\pm\pm}$: qui correspondent aux sections efficaces *non spin-flip* avec le faisceau incident polarisé et la direction d'analyse selon X, Y ou Z

(ii) $\sigma_{xx}^{\pm\mp}$, $\sigma_{yy}^{\pm\mp}$ ou $\sigma_{zz}^{\pm\mp}$: qui correspondent aux sections efficaces *spin-flip* avec le faisceau incident polarisé et la direction d'analyse selon X, Y ou Z

En supposant une parfaite polarisation incidente et une parfaite analyse de polarisation, celles-ci sont reliées aux termes σ_N, σ_M, M_{chir} et R par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \sigma_{xx}^{++} &= \sigma_{xx}^{--} = \sigma_N \\ \sigma_{xx}^{+-} &= \sigma_M^y + \sigma_M^z + M_{chir} \\ \sigma_{xx}^{-+} &= \sigma_M^y + \sigma_M^z - M_{chir} \\ \sigma_{yy}^{++} &= \sigma_N + \sigma_M^y + R_y \\ \sigma_{yy}^{--} &= \sigma_N + \sigma_M^y - R_y \\ \sigma_{yy}^{+-} &= \sigma_{yy}^{-+} = \sigma_M^z \\ \sigma_{zz}^{++} &= \sigma_N + \sigma_M^z + R_z \\ \sigma_{zz}^{--} &= \sigma_N + \sigma_M^z - R_z \\ \sigma_{zz}^{+-} &= \sigma_{zz}^{-+} = \sigma_M^y \end{aligned} \tag{3.33}$$

Ainsi, grâce à une expérience de diffusion de neutrons polarisés avec analyse de polarisation longitudinale, en mesurant les intensités $I_{xx}^{\pm\pm}$, $I_{yy}^{\pm\pm}$, $I_{zz}^{\pm\pm}$, $I_{xx}^{\pm\mp}$, $I_{yy}^{\pm\mp}$ ou $I_{zz}^{\pm\mp}$, nous pouvons extraire les contributions nucléaire (σ_N), magnétique symétrique (σ_M), magnétique chirale (M_{chir}) et d'interférence nucléaire/magnétique (R) de la section efficace.

3.1.5 Description des instruments

Nous avons utilisé trois types d'instruments disponibles à l'Institut Laue-Langevin : le diffractomètre D23, spécifique à la diffraction sur monocristal, le spectromètre temps de vol IN5, pour la diffusion inélastique de neutrons et le spectromètre trois-axes IN22 combiné avec CRYOPAD pour la diffusion inélastique de neutrons polarisés avec analyse de polarisation. Ces instruments sont décrits brièvement dans les paragraphes suivants.

3.1.5.1 Diffractomètre D23

Ce diffractomètre est un instrument CRG (Collaborative Research Group) du CEA implanté à l'Institut Laue-Langevin. Il s'agit d'un diffractomètre à bras levant permettant d'étudier des monocristaux avec ou sans neutrons polarisés. Le détecteur peut faire un angle γ dans le plan horizontal et ν dans le plan vertical. L'échantillon tourne autour de son axe vertical (Figure 3.4), le faisceau incident de neutrons étant monochromatique ($1 \leq \lambda \leq 3$ Å). L'environnement échantillon est très varié sur cet instrument : cryostats standard ou à dilution, bobines supraconductrices (12 T ou 15 T) ou encore cellules de pression. La photo de la Figure 3.4 (partie gauche) présente une vue du diffractomètre D23 avec un environnement échantillon de type cryostat standard. Ce type de cryostat permet d'atteindre des gammes en température de 1.5 K - 320 K.

3.1.5.2 Spectromètre temps de vol IN5

Le principe d'une mesure temps de vol consiste à évaluer l'énergie d'une particule en mesurant sa vitesse. Dans ce type d'instrument, des pulses de neutrons monochromatiques sont envoyés sur l'échantillon. Cette étape est réalisée par l'intermédiaire de trois choppers différents (Figure 3.5). Le faisceau incident monochromatique d'énergie E_i diffuse sur l'échantillon et en ressort avec une énergie E_f. Un multidétecteur est utilisé pour mesurer toute une partie de l'espace réciproque simultanément (une rotation de l'échantillon autour de son axe vertical permet un balayage de l'espace réciproque). La vitesse finale du neutron, donc son énergie, est également analysée par l'évaluation de son temps de parcours sur la distance échantillon/détecteur qui est connue.

La résolution en énergie d'un spectromètre varie en λ^{-3}. Ainsi pour avoir une meilleure résolution, il suffit d'augmenter la longueur d'onde du faisceau incident. Les données collectées dépendent des trois directions de l'espace réciproque et de l'énergie. Il faut donc trier ou traiter la matrice I($\vec{Q}$, ω) pour avoir des coupes de l'intensité diffusée en fonction d'une direction de l'espace réciproque et/ou de l'énergie. Cette étape est réalisée grâce au logiciel Horace. Sur le spectromètre temps de vol IN5 à l'Institut Laue-Langevin, l'énergie incidente disponible est comprise entre [0.2 meV - 20 meV].

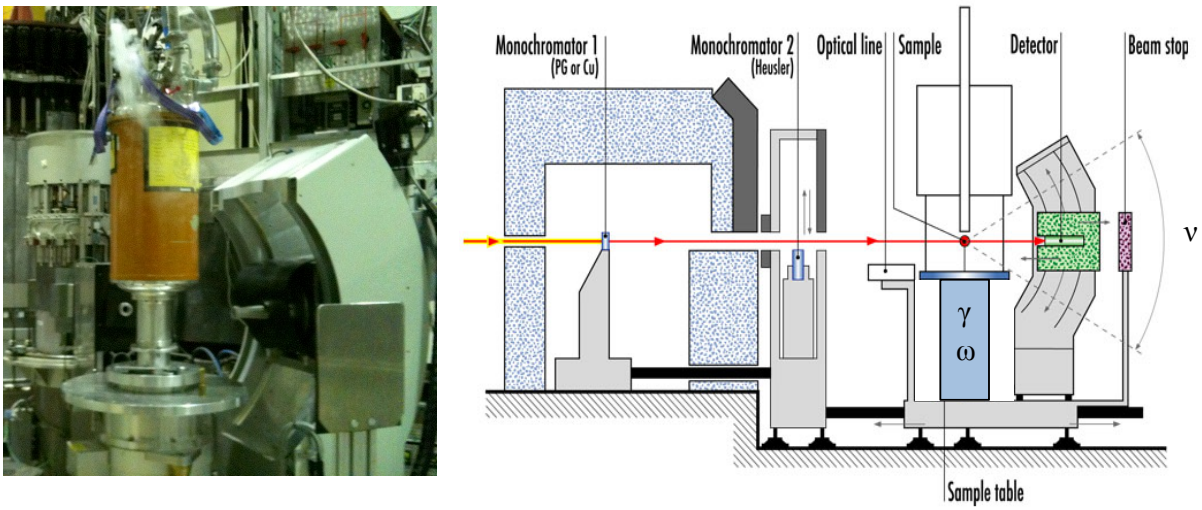


FIGURE 3.4 – **Diffractomètre D23 installé à l'Institut Laue-Langevin.** Gauche : photo d'une partie du diffractomètre en environnement échantillon de type cryostat standard. Droite : représentation schématique du diffractomètre avec les angles de rotation de l'échantillon (ω) et du détecteur (γ, ν). Extrait de [D23].

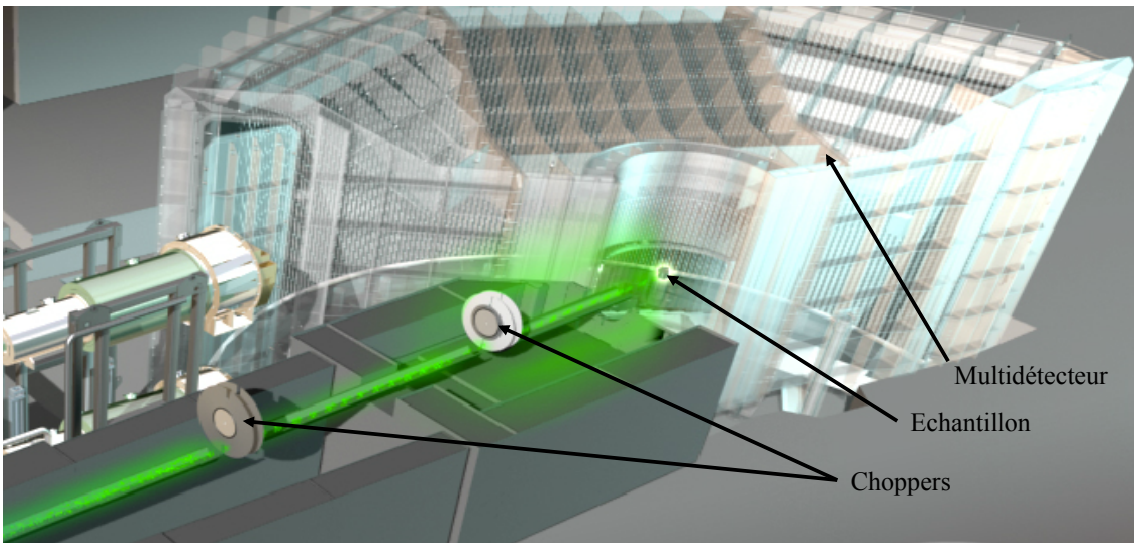


FIGURE 3.5 – **Représentation schématique du spectromètre temps de vol IN5 à l'Institut Laue-Langevin.** Vue d'ensemble du spectromètre, la sélection d'un faisceau pulsé monochromatique se fait grâce à des choppers et un multidétecteur mesure l'intensité diffusée $I(\vec{Q}, \omega)$. Extrait de [IN5].

3.1.5.3 Spectromètre trois-axes IN22

Ce type de spectromètre est composé de trois axes (Figure 3.6) :

Axe 1 : celui d'un monocristal monochromateur.

Axe 2 : celui de l'échantillon monocristallin.

Axe 3 : celui d'un cristal analyseur. Ce cristal sélectionne les neutrons diffusés caractérisés par un couple ($\vec{Q}$, ω).

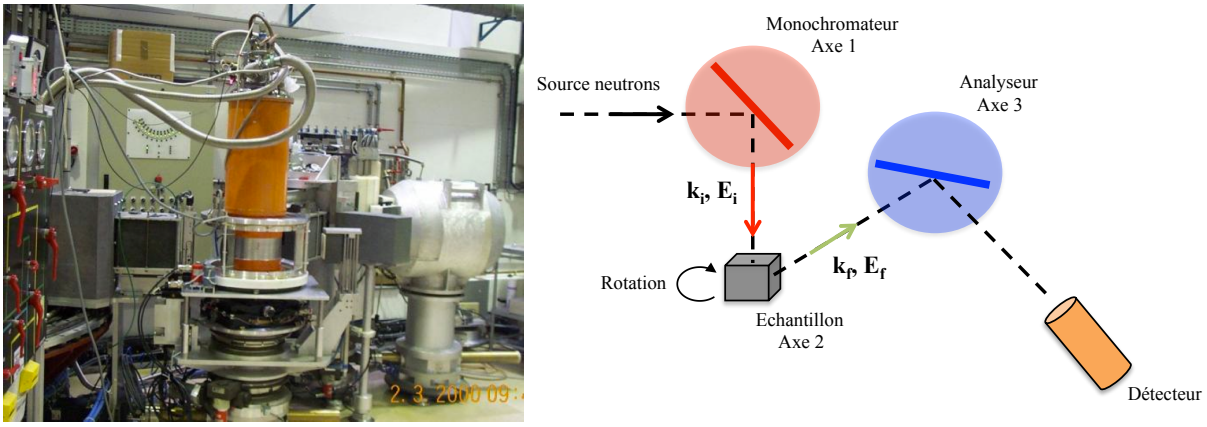


FIGURE 3.6 – **Spectromètre trois-axes IN22 à l'Institut Laue-Langevin.** Gauche : photo du spectromètre en environnement échantillon cryostat standard. Droite : représentation schématique en vue de dessus d'un spectromètre trois-axes.

Ce type de spectromètre est destiné aux études inélastiques nucléaires ou magnétiques : mesures des courbes de dispersion des phonons ou magnons. Le spectromètre trois-axes IN22 est un instrument CRG (Collaborative Research Group) du CEA, également installé à l'Institut Laue-Langevin. Il est compatible avec le dispositif CRYOPAD (Cryogenic Polarisation Analysis Device). Ce dispositif est principalement utilisé pour des expériences utilisant des neutrons polarisés avec analyse de polarisation sphérique. Nous l'avons utilisé dans le cadre d'expériences de diffusion de neutrons polarisés avec analyse de polarisation longitudinale. Ce dispositif est conçu afin de manipuler les polarisations des faisceaux incident et diffusé sans que ceux-ci soient dépolarisés par des champs magnétiques parasites. L'environnement échantillon est placé en champ magnétique nul grâce à des écrans supraconducteur, permettant également de découpler la polarisation du faisceau incident de celle du faisceau diffusé. Les polarisations des faisceaux incident et diffusé sont manipulées par des nutateurs et bobines de précession. Le faisceau incident est polarisé verticalement grâce au cristal en alliage d'Heusler. Cet état de polarisation est maintenu jusqu'à un premier nutateur qui fait basculer la polarisation dans le plan perpendiculaire à $\vec{k_i}$. La direction de polarisation (x, y ou z) est ensuite sélectionnée grâce aux bobines de précession. Le faisceau incident diffuse sur l'échantillon dans un environnement en champ magnétique nul. La polarisation du faisceau diffusé est ensuite manipulée pour choisir une direction d'analyse (x, y ou z) (analysée en aval par le

cristal en alliage d'Heusler), les angles de rotation des nutateurs et bobines de précession de sortie permettent de déterminer la direction de la polarisation diffusée.

3.2 Spectroscopie optique d'absorption THz/FIR

3.2.1 Propriétés et production du rayonnement synchrotron

Le rayonnement synchrotron est un rayonnement électromagnétique émis par une particule chargée relativiste lorsque celle-ci est déviée de sa trajectoire par un champ magnétique. Après avoir été démontrée en 1898 par A. Liénard [Lié98], l'émission d'un tel rayonnement par une particule chargée sur une orbite circulaire fut observée pour la première fois sur le synchrotron du laboratoire de recherche de General Electrics [Eld47, Eld48]. Depuis ces premières observations expérimentales, le rayonnement synchrotron est devenu un outil très puissant pour sonder la matière et de nombreuses sources se sont développées : nous pouvons citer le synchrotron Français SOLEIL à Gif-sur-Yvette, le synchrotron Européen ESRF à Grenoble ou encore le synchrotron Anglais DIAMOND situé dans l'Oxfordshire.

Le synchrotron SOLEIL est une machine de troisième génération, c'est-à-dire que le rayonnement est émis sur toute la circonférence de l'anneau, dans les aimants de courbure mais aussi dans les parties droites grâce aux onduleurs. Un schéma de ce synchrotron est présenté dans la Figure 3.7. Les électrons produits par un canon à électrons sont accélérés dans l'accélérateur linéaire (LINAC) puis circulaire (Booster) jusqu'à une énergie de 2.75 GeV. Ils sont ensuite injectés dans l'anneau de stockage qui est un polygone de 354 m de périmètre, où ils émettent le rayonnement synchrotron qui est enfin envoyé dans les lignes de lumière. Les aimants de courbure et les onduleurs sont les éléments magnétiques permettant aux électrons d'émettre le rayonnement synchrotron. L'énergie perdue lors de l'émission du rayonnement est compensée par des cavités radiofréquence accélératrices.

Le synchrotron SOLEIL possède 31 lignes de lumières dont la ligne AILES, qui est la ligne sur laquelle nous avons réalisé nos expériences de spectroscopie THz. Sur cette ligne, le rayonnement synchrotron est émis grâce à un aimant de courbure. Celle-ci possède une gamme spectrale de l'IR (Infra-Rouge) jusqu'au THz : (E $\in$ [1 meV - 400 meV] ou [8 cm^{-1} - 3000 cm^{-1}]) [6] (Figure 3.8). La ligne AILES est équipée d'interféromètres de type Michelson (interféromètres Bruker 125).

3.2.2 Spectromètre à transformée de Fourier sur la ligne AILES du Synchrotron SOLEIL

3.2.2.1 Principe de l'interféromètre de Michelson

Dans ce paragraphe, je vais décrire très sommairement le principe d'un interféromètre de Michelson et le formalisme de la spectroscopie à transformée de Fourier. Pour une description plus

6. Dans la suite de ce manuscrit, nous utiliserons les deux unités d'énergie : meV et cm^{-1} (pour la diffusion inélastique de neutrons et la spectroscopie THz respectivement). Rappelons que 1 THz correspond à 33 cm^{-1} et 4.14 meV et que 1 meV équivaut à 8.1 cm^{-1}.

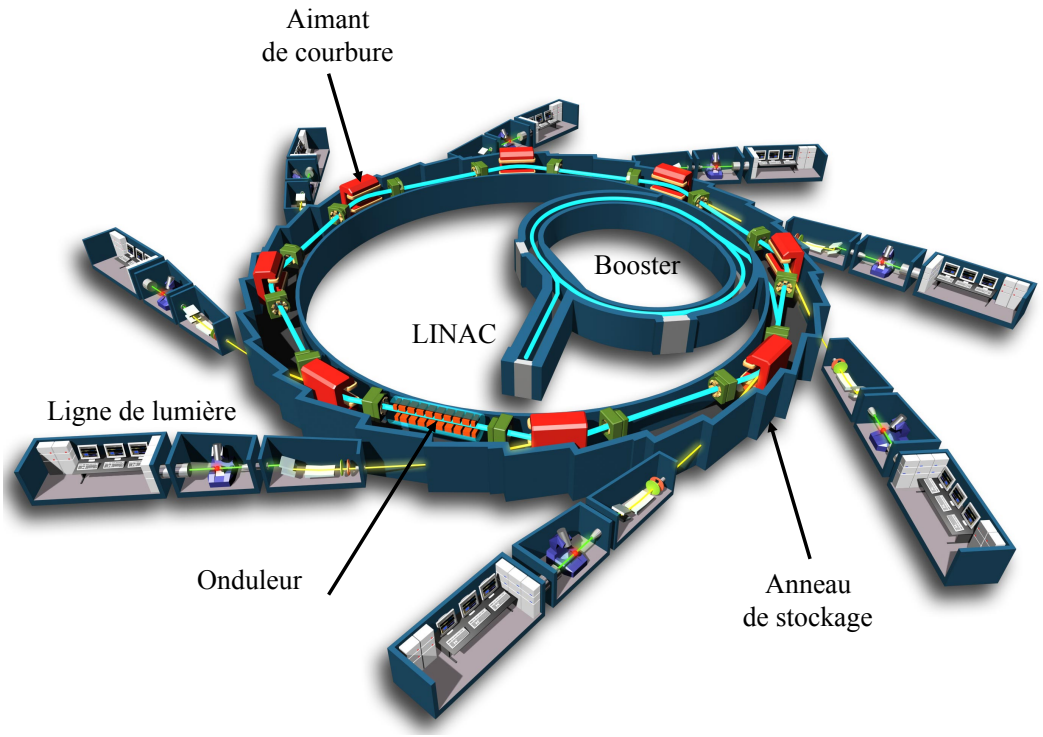


FIGURE 3.7 – **Représentation schématique du synchrotron SOLEIL.** L'accélérateur linéaire (LINAC), circulaire (Booster) et les éléments magnétiques (onduleurs et aimants de courbure) ont été identifiés sur le schéma. Extrait de [EDS].

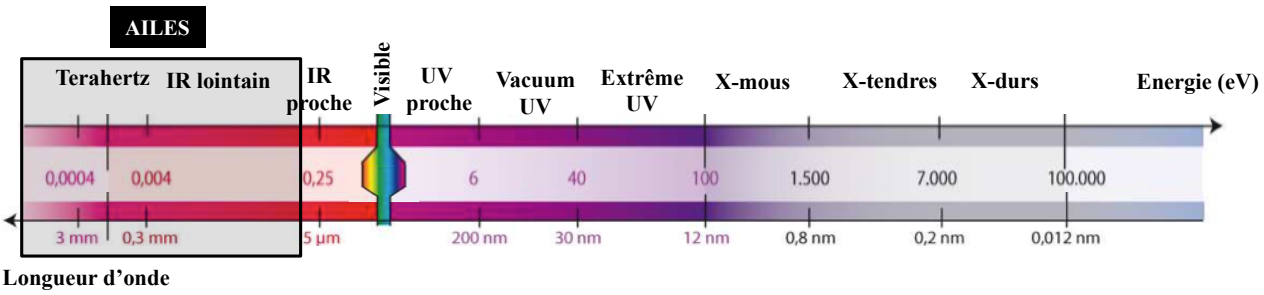


FIGURE 3.8 – **Spectre du rayonnement électromagnétique.** La gamme spectrale disponible sur la ligne AILES est encadrée en noir. Extrait de [AILa].

complète, le lecteur pourra se référer aux deux tomes de R. J. Bell ou P. R. Griffiths et J. A. de Haseth [Bel72, Gri86].

Un interféromètre de Michelson est composé de deux miroirs : $M1$ qui est mobile et $M2$ qui est fixe, et d'une lame séparatrice semi-réfléchissante S (Figure 3.9). Le principe de ce spectromètre est le suivant : un faisceau lumineux polychromatique dans la gamme THz-IR arrive sur la lame séparatrice S. La moitié du faisceau est transmise à travers la lame vers le miroir mobile $M1$

et l'autre moitié du faisceau est réfléchie en direction du miroir fixe $M2$. Une fois réfléchi sur les deux miroirs $M1$ et $M2$, le faisceau est recombiné sur la lame séparatrice pour enfin être envoyé sur l'échantillon qui absorbe une partie du rayonnement, la partie transmise est ensuite mesurée par le détecteur. Le déplacement du miroir mobile $M1$ entraîne une différence de phase Φ entre les deux faisceaux lumineux induite par une différence de chemin optique x. Ces deux faisceaux se recombinent sur la lame séparatrice. Ce principe est la base d'une mesure sous forme d'interférogramme. En effet, l'intensité mesurée dans le détecteur $I(x)$, qui forme l'interférogramme, dépend de la différence de chemin optique x. Si le miroir $M1$ est déplacé d'une distance d par rapport à la position correspondant à aucune différence de chemin optique, alors $x = 2d$.

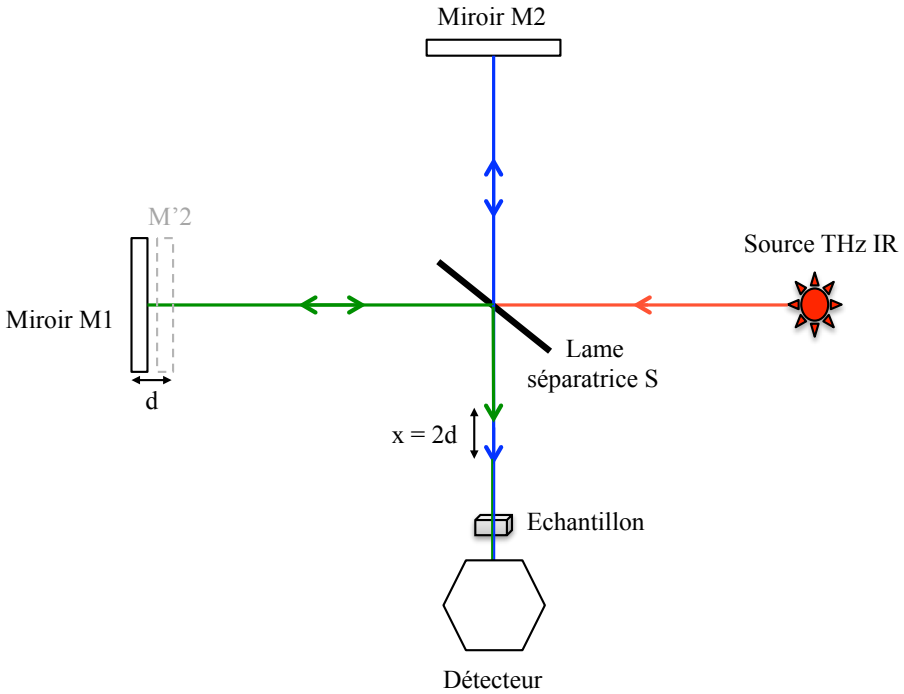


FIGURE 3.9 – **Représentation schématique du principe de l'interféromètre de Michelson.**

Pour une source monochromatique, de longueur d'onde λ et de nombre d'onde $\nu = \frac{1}{\lambda}$, l'intensité $I(x)$ reçue par le détecteur est fonction de la différence de chemin optique x et a pour expression :

$$I(x) = B(\nu)\cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \tag{3.34}$$

Avec $B(\nu)$, l'intensité de la source. L'intensité $I(x)$ est donc modulée sinusoïdalement en fonction de x et donc du déplacement du moteur $M1$. Pour un déplacement à vitesse constante, $I(x)$ est maximum si $x = n\lambda$, avec n un nombre entier et minimum pour $x = (2n+1)\frac{\lambda}{2}$. Cela signifie que pour $x = n\lambda$, les deux faisceaux sont en phase en interfèrent de manière constructive alors que pour $x = (2n+1)\frac{\lambda}{2}$, ils sont en opposition de phase et interfèrent de manière destructive.

Pour une source polychromatique, l'interférogramme $I(x)$ se réécrit en sommant sur toutes les composantes spectrales :

$$I(x) = \int_0^{+\infty} B(\nu) \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) d\nu \tag{3.35}$$

Or $B(\nu)$ est une fonction paire : $B(-\nu) = B(\nu)$. $I(x)$ s'écrit donc sous une forme exponentielle :

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\nu)\, e^{j\frac{2\pi x}{\lambda}}\, d\nu \tag{3.36}$$

On reconnait que $I(x)$ est la transformée de Fourier inverse de $B(\nu)$, donc :

$$B(\nu) = TF(I(x)) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x)\, e^{-j\frac{2\pi x}{\lambda}}\, dx \tag{3.37}$$

L'interférogramme $I(x)$ réel est limité par le déplacement d du miroir qui est fini, donc par une différence de chemin optique maximale x_{max}. Celle-ci détermine la résolution en énergie du spectre obtenu : plus x_{max} est grande, plus la résolution en énergie sera bonne. Afin de prendre en compte cette limitation, il faut multiplier l'interférogramme $I(x)$ par une fonction d'apodisation $T(x)$ qui peut être une fonction triangle, rectangle ou plus complexe. Le spectre obtenu $I(\nu)$ réel correspond au produit de convolution de la TF de $I(x)$, $B(\nu)$, par la TF de $T(x)$:

$$I(\nu) = TF(I(x)) \otimes TF(T(x)) \tag{3.38}$$

La Figure 3.10 présente un interférogramme $I(x)$ mesuré et le spectre obtenu $I(\nu)$ par transformée de Fourier sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL.

3.2.2.2 Caractéristiques de la ligne AILES

La ligne AILES est équipée de deux spectromètres à transformée de Fourier (interféromètres de type Michelson) répartis sur deux stations :

Station A : consacrée aux études de la matière diluée (haute résolution : $x_{max} = 8.8$ m, $\frac{\Delta E}{E} = 10^{-4}$ meV $= 0.0007$ cm^{-1}).

Station B : dédiée aux études de la matière condensée (résolution intermédiaire : $x_{max} = 1.6$ m, $\frac{\Delta E}{E} = 0.001$ meV $= 0.008$ cm^{-1}).

Pour les études du couplage magnéto-électrique dynamique, nous avons utilisé le spectromètre à transformée de Fourier de la station B, représenté schématiquement sur la Figure 3.11. Le faisceau incident entre dans l'interféromètre et est séparé en deux parties avant d'être envoyé sur les miroirs mobile et fixe. Grâce à différents miroirs, le faisceau recombiné sur la lame séparatrice est focalisé sur l'échantillon. L'intensité transmise à travers l'échantillon est ensuite détectée grâce à deux

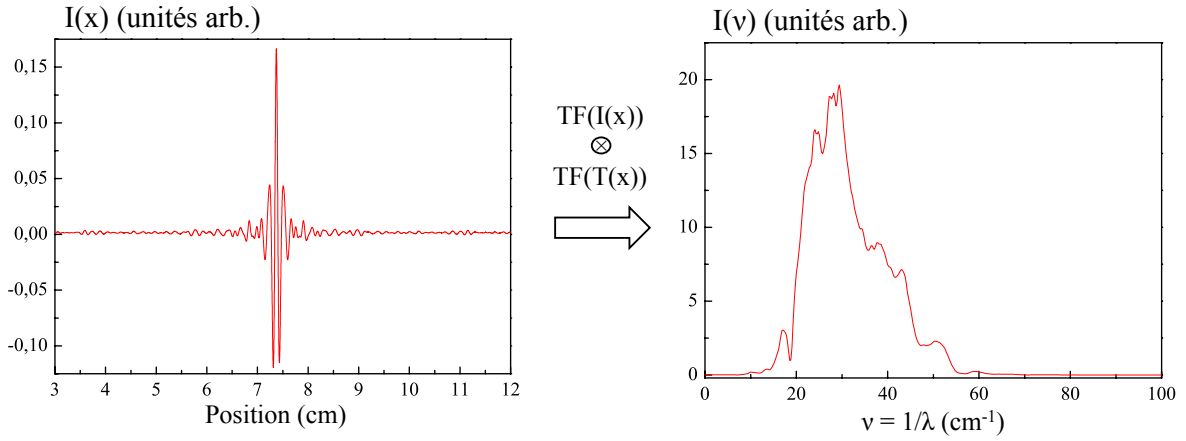


FIGURE 3.10 – **Obtention du spectre $I(\nu)$ par le produit de convolution de la transformée de Fourier de l'interférogramme $I(x)$ et de la transformée de Fourier d'une fonction d'apodisation $T(x)$.**

bolomètres : un bolomètre à Hélium pompé couvrant un domaine de détection dans le THz (5-50 cm^{-1}) (appelé bolomètre 1.6 K) et un bolomètre standard pour l'IR lointain (FIR : Far InfraRed) (20-600 cm^{-1}) (appelé bolomètre 4 K) [7].

Plusieurs lames séparatrices peuvent être utilisées en fonction de la gamme spectrale désirée. Le Tableau 3.2 récapitule les gammes spectrales accessibles avec les différentes lames séparatrices. Seules les lames en Mylar d'épaisseur de 6 μm (appelée BMS 6 μm) et 125 μm (appelée BMS 125 μm) ont été utilisées lors de nos expériences. Ceci est justifié dans la Figure 3.12, qui montre l'intensité transmise à travers un trou de 2.5 mm de diamètre pour les deux lames. La lame séparatrice BMS 6 μm est bien adaptée pour sonder des excitations au-dessus de 15 cm^{-1} et jusqu'à 50 cm^{-1} tandis que la lame séparatrice BMS 125 μm est mieux adaptée entre 10 et 45 cm^{-1} (hormis autour de 26 cm^{-1}) [8].

L'utilisation du rayonnement synchrotron comme sonde des excitations de basse énergie en matière condensée est justifiée dans la Figure 3.13. Celle-ci présente la comparaison entre le rayonnement issu d'une source synchrotron et celui d'une source de laboratoire (type Globar) dans la gamme THz. Deux aspects sont comparés : la reproductibilité des mesures (division de deux spectres successifs) (Figure 3.13 (a)) et l'intensité du rayonnement (Figure 3.13 (b)) pour les deux sources. L'intérêt d'utiliser le rayonnement synchrotron pour la spectroscopie d'absorption THz/FIR réside donc dans la haute brillance de celui-ci dans la gamme spectrale étudiée qui est supérieure à celle d'une source de laboratoire (Figure 3.13 (b)). De plus la stabilité du faisceau conduit à une réduction du bruit de fond qui est considérable ($\frac{\Delta I}{I_0} < 10^{-4}$) (Figure 3.13 (a)).

7. Le principe de détection d'un bolomètre est basé sur la conversion de l'énergie du rayonnement électromagnétique en chaleur.

8. Cet aspect provient de la présence d'un creux à cette énergie dans l'intensité détectée du aux réflexions multiples sur les surfaces de la lame. Ceci se traduit par la présence de franges d'interférences (ou "lobes") dans l'intensité detectée.

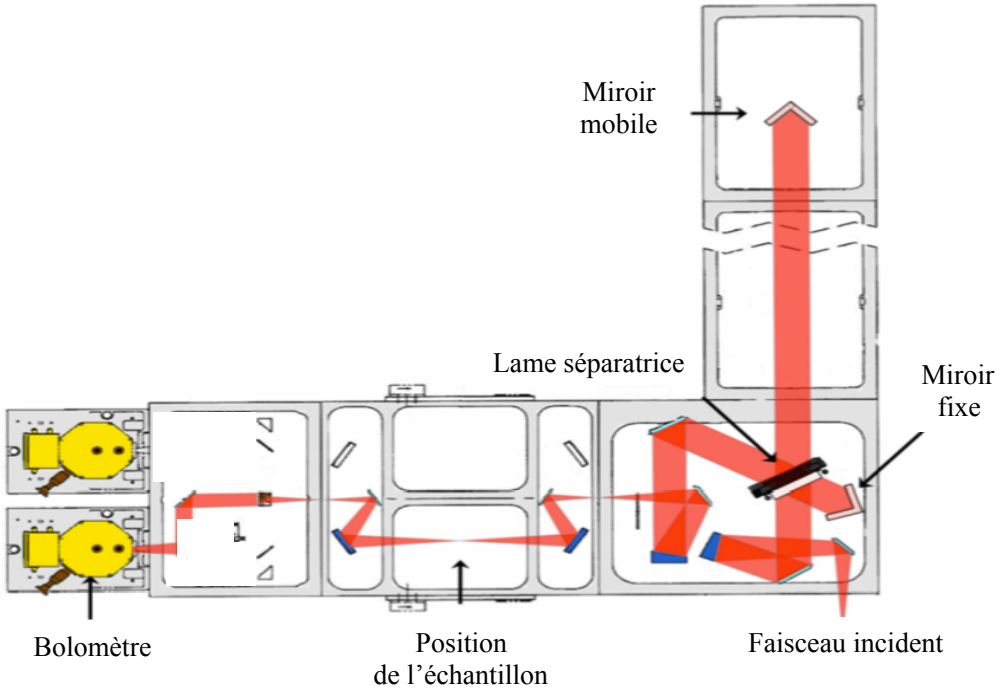


FIGURE 3.11 – **Représentation schématique du spectromètre à transformée de Fourier de la ligne AILES.** Les différentes composantes de l'interféromètre de Michelson, la chambre contenant l'échantillon et le bolomètre utilisé pour la détection ont été identifiés sur le schéma. Extrait de [Bar12].

Lame séparatrice	Gamme spectrale
Composite Si sur 125 μm Mylar	8 à 50 cm^{-1}
Composite Si sur 50 μm Mylar	15 à 100 cm^{-1}
Composite Si sur 6 μm Mylar	15 à 650 cm^{-1}
Revêtement en Ge sur KBr	400 à 4500 cm^{-1}
Revêtement en Si sur CaF2	1200 à 9000 cm^{-1}
Revêtement en TiO2 sur Quartz	8500 à 25000 cm^{-1}

TABLE 3.2 – Gammes spectrales accessibles par les différentes lames séparatrices disponibles sur la ligne AILES. Les lames séparatrices que nous avons utilisées sont surlignées en rouge.

Pour terminer, la ligne AILES possède plusieurs caractéristiques essentielles pour l'étude du couplage magnéto-électrique dynamique :

1. Le faisceau incident est naturellement polarisé avec la composante électrique verticale (Figure 3.14) dans le domaine du THz. En faisant tourner l'échantillon autour de la direction de propagation $\vec{k}$ de l'onde, nous pouvons aligner les axes cristallographiques suivant la composante électrique $\vec{e}$ ou magnétique $\vec{h}$ de l'onde incidente afin de déterminer les règles d'excitations des modes magnétiques ou phononiques par ces deux composantes.

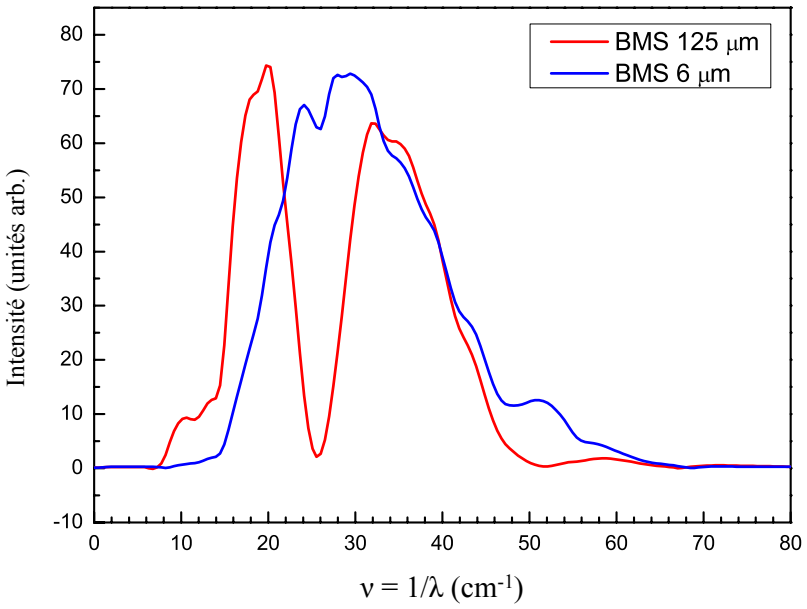


FIGURE 3.12 – **Intensité transmise à travers un trou de 2.5 mm de diamètre.** Deux lames séparatrices ont été utilisées : celles en Mylar d'épaisseur 6 μm (BMS 6 μm) et 125 μm (BMS 125 μm). Les spectres ont été mesurés avec une résolution de 0.5 cm^{-1} et le bolomètre 1.6 K.

2. L'échantillon est placé à l'intérieur d'un système cryogénique de type tube à gaz pulsé permettant d'atteindre des températures de 4 K, idéal pour mesurer les excitations magnétiques de type magnonique.

3.2.2.3 Formalisme d'interaction

Une onde électromagnétique interagit avec le milieu dans lequel elle se propage. Elle est modifiée en présence d'excitations lorsque les fréquences caractéristiques des modes sont en résonance avec sa propre fréquence. Dans ce paragraphe, nous allons décrire le formalisme d'interaction pour un solide cristallin homogène, linéaire et en régime quasi-stationnaire.

Définissons tout d'abord la réponse linéaire d'un milieu diélectrique (isolant, de conductivité électrique $\sigma = 0$), magnétique et présentant un couplage magnéto-électrique à des champs alternatifs électrique $\overrightarrow{E_\omega}$ et magnétique $\overrightarrow{H_\omega}$. L'induction $\vec{B_\omega}$ et le vecteur de déplacement électrique $\vec{D_\omega}$ sont décrits par les équations constitutives du milieu :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{B_\omega} &= [\hat{\mu}]\,\mu_0 \overrightarrow{H_\omega} + [\hat{\chi}^{me}]\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}\,\overrightarrow{E_\omega} \\ \overrightarrow{D_\omega} &= [\hat{\varepsilon}]\,\varepsilon_0 \overrightarrow{E_\omega} + [\hat{\chi}^{em}]\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}\,\overrightarrow{H_\omega} \end{aligned} \tag{3.39}$$

Avec $[\hat{\mu}]$, $[\hat{\varepsilon}]$ les tenseurs de perméabilité magnétique et permittivité électrique relatives dynamiques, $[\hat{\chi}^{me}]$ et $[\hat{\chi}^{em}]$ les tenseurs de susceptibilités magnéto-électriques dynamiques. μ_0 et ε_0 correspondent aux perméabilité magnétique et permittivité électrique du vide respectivement.

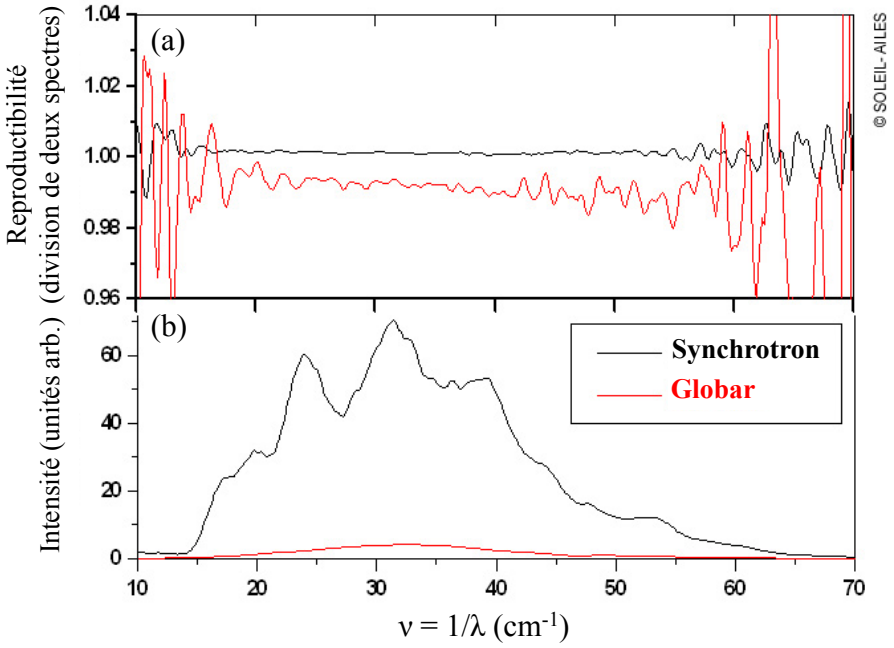


FIGURE 3.13 – **Comparaison entre le rayonnement synchrotron et une source de laboratoire dans la gamme du THz.** (a) Reproductibilité des mesures obtenue par division de deux spectres successifs. (b) Intensité détectée pour les deux sources. Les spectres ont été obtenus avec la lame séparatrice BMS 6 μm, une résolution de 0.5 cm^{-1} et le bolomètre 1.6 K sur la ligne AILES. Extrait de [AILb].

Pour des milieux uniaxiaux, comme les composés que j'ai étudiés, ces tenseurs s'écrivent :

$$[\hat{\mu}] = \begin{pmatrix} \mu_\perp & 0 & 0 \\ 0 & \mu_\perp & 0 \\ 0 & 0 & \mu_\parallel \end{pmatrix}, [\hat{\varepsilon}] = \begin{pmatrix} \varepsilon_\perp & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_\perp & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_\parallel \end{pmatrix} \tag{3.40}$$

$$[\hat{\chi}^{me}] = \begin{pmatrix} 0 & -\chi^{me}_{\perp\perp} & \chi^{me}_{\perp\parallel} \\ \chi^{me}_{\perp\perp} & 0 & -\chi^{me}_{\perp\parallel} \\ -\chi^{me}_{\parallel\perp} & \chi^{me}_{\parallel\perp} & 0 \end{pmatrix}, [\hat{\chi}^{em}] = \begin{pmatrix} 0 & \chi^{em}_{\perp\perp} & -\chi^{em}_{\perp\parallel} \\ -\chi^{em}_{\perp\perp} & 0 & \chi^{em}_{\perp\parallel} \\ \chi^{em}_{\parallel\perp} & -\chi^{em}_{\parallel\perp} & 0 \end{pmatrix} \tag{3.41}$$

Avec $[\hat{\mu}] = (\mu^\infty + [\hat{\chi}^{mm}])$ et $[\hat{\varepsilon}] = (\varepsilon^\infty + [\hat{\chi}^{ee}])$. $[\hat{\chi}^{mm}]$ et $[\hat{\chi}^{ee}]$ représentent les tenseurs de susceptibilités magnétique et électrique dynamiques. Les indices $\perp$ et $\parallel$ font référence aux composantes des champs $\overrightarrow{E_\omega}$ et $\overrightarrow{H_\omega}$ perpendiculaires ou parallèles à l'axe $\vec{z}$ de symétrie uniaxiale. Dans les langasites trigonaux, il s'agit d'un axe d'ordre 3 (noté $\vec{c}$). Dans les manganites hexagonaux, il s'agit d'un axe d'ordre 6 (noté $\vec{c}$).

Les champs $\overrightarrow{B_\omega}$ et $\overrightarrow{D_\omega}$ sont solutions des équations de Maxwell et peuvent s'écrire sous forme d'ondes planes progressives de pulsation $\omega = 2\pi\nu$ et de vecteur d'onde $\overrightarrow{k}$:

$$\overrightarrow{B_\omega} = \overrightarrow{B_0}\, e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}$$
$$\overrightarrow{D_\omega} = \overrightarrow{D_0}\, e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} \tag{3.42}$$

En réinjectant ces solutions dans les équations de Maxwell pour un milieu isolant, i.e. sans charge et courant libre ($\rho = 0$ et $j = 0$), nous avons :

$$\text{div}\, \overrightarrow{D_\omega} = 0 \Rightarrow \vec{k}\cdot\overrightarrow{D_\omega} = 0$$
$$\text{div}\, \overrightarrow{B_\omega} = 0 \Rightarrow \vec{k}\cdot\overrightarrow{B_\omega} = 0 \tag{3.43}$$

Donc $\overrightarrow{D_\omega} \perp \vec{k}$ et $\overrightarrow{B_\omega} \perp \vec{k}$.

$$\overrightarrow{\text{rot}}\, \overrightarrow{E_\omega} = -\frac{\partial \overrightarrow{B_\omega}}{\partial t} \Rightarrow \vec{k}\times\overrightarrow{E_\omega} = \omega\overrightarrow{B_\omega}$$
$$\overrightarrow{\text{rot}}\, \overrightarrow{H_\omega} = \frac{\partial \overrightarrow{D_\omega}}{\partial t} \Rightarrow \vec{k}\times\overrightarrow{H_\omega} = -\omega\overrightarrow{D_\omega} \tag{3.44}$$

Donc $\vec{k}$, $\overrightarrow{E_\omega}$, $\overrightarrow{B_\omega}$ forment un trièdre direct, ainsi que $\vec{k}$, $\overrightarrow{H_\omega}$, $\overrightarrow{D_\omega}$.

La relation de dispersion $k = f(\omega)$ est déterminée en injectant les expressions (3.39) dans les équations (3.43) et (3.44). En faisant un développement limité au premier ordre en susceptibilités et en considérant le cas $\vec{k} \parallel \vec{z}$ $\overrightarrow{E_\omega} \perp \vec{z}$ $\overrightarrow{H_\omega} \perp \vec{z}$ pour un milieu uniaxe, celle-ci s'écrit :

$$k \approx \left[n_0 + \tfrac{1}{2}(\hat{\chi}^{mm}_{\perp} + \hat{\chi}^{ee}_{\perp} + \hat{\chi}^{me}_{\perp\perp} + \hat{\chi}^{em}_{\perp\perp})\right]\frac{\omega}{c} = \tilde{N}(\omega)\,\frac{\omega}{c} \tag{3.45}$$

Avec $n_0 = \sqrt{\mu^\infty\varepsilon^\infty}$. $\tilde{N}(\omega)$ définit un indice de réfraction complexe, qui s'exprime en fonction des tenseurs de susceptibilités dynamiques.

Le Tableau 3.3 synthétise les différentes composantes des tenseurs de susceptibilités dynamiques impliquées pour différentes orientations de $\vec{k}$, $\overrightarrow{E_\omega}$ et $\overrightarrow{H_\omega}$ par rapport à l'axe $\vec{z}$

	$[\hat{\chi}^{mm}]$	$[\hat{\chi}^{ee}]$	$[\hat{\chi}^{me}]$	$[\hat{\chi}^{em}]$
$\vec{k} \parallel \vec{z}$ $\overrightarrow{E_\omega} \perp \vec{z}$ $\overrightarrow{H_\omega} \perp \vec{z}$	$\hat{\chi}^{mm}_{\perp}$	$\hat{\chi}^{ee}_{\perp}$	$\hat{\chi}^{me}_{\perp\perp}$	$\hat{\chi}^{em}_{\perp\perp}$
$\vec{k} \perp \vec{z}$ $\overrightarrow{E_\omega} \perp \vec{z}$ $\overrightarrow{H_\omega} \parallel \vec{z}$	$\hat{\chi}^{mm}_{\parallel}$	$\hat{\chi}^{ee}_{\perp}$	$\hat{\chi}^{me}_{\parallel\perp}$	$\hat{\chi}^{em}_{\perp\parallel}$
$\vec{k} \perp \vec{z}$ $\overrightarrow{E_\omega} \parallel \vec{z}$ $\overrightarrow{H_\omega} \perp \vec{z}$	$\hat{\chi}^{mm}_{\perp}$	$\hat{\chi}^{ee}_{\parallel}$	$\hat{\chi}^{me}_{\perp\parallel}$	$\hat{\chi}^{em}_{\parallel\perp}$

Table 3.3 – Composantes des tenseurs de susceptibilité dynamique en fonction des orientations des champs $\overrightarrow{E_\omega}$ et $\overrightarrow{H_\omega}$.

La forme microscopique de ces tenseurs de susceptibilités dynamiques peut être déterminée en utilisant la formule de Kubo [Kub54] de la théorie de la réponse linéaire. Dans cette approche, ces tenseurs ont pour expressions [Miy12, Kéz14] :

$$[\hat{\chi}_{ji}^{mm}(\omega)] = [\hat{\chi}_{ji}^{mm}(\omega)]_1 + i\,[\hat{\chi}_{ji}^{mm}(\omega)]_2 = \frac{\mu_0}{VN\hbar}\sum_n \left[\frac{(\omega_{n0}-\omega)}{(\omega_{n0}-\omega)^2+\delta^2}\,\{\langle 0|\,m_j\,|n\rangle\,\langle n|\,m_i\,|0\rangle\}\right. \\ \left. +i\,\frac{\delta}{(\omega_{n0}-\omega)^2+\delta^2}\,\{\langle 0|\,m_j\,|n\rangle\,\langle n|\,m_i\,|0\rangle\}\right] \tag{3.46}$$

$$[\hat{\chi}_{ji}^{ee}(\omega)] = [\hat{\chi}_{ji}^{ee}(\omega)]_1 + i\,[\hat{\chi}_{ji}^{ee}(\omega)]_2 = \frac{1}{VN\hbar\varepsilon_0}\sum_n \left[\frac{(\omega_{n0}-\omega)}{(\omega_{n0}-\omega)^2+\delta^2}\,\{\langle 0|\,p_j\,|n\rangle\,\langle n|\,p_i\,|0\rangle\}\right. \\ \left. +i\,\frac{\delta}{(\omega_{n0}-\omega)^2+\delta^2}\,\{\langle 0|\,p_j\,|n\rangle\,\langle n|\,p_i\,|0\rangle\}\right] \tag{3.47}$$

$$[\hat{\chi}_{ji}^{me}(\omega)] = [\hat{\chi}_{ji}^{me}(\omega)]_1 + i\,[\hat{\chi}_{ji}^{me}(\omega)]_2 = \frac{1}{VN\hbar}\sqrt{\tfrac{\mu_0}{\varepsilon_0}}\sum_n \left[\frac{(\omega_{n0}-\omega)}{(\omega_{n0}-\omega)^2+\delta^2}\,\{\langle 0|\,m_j\,|n\rangle\,\langle n|\,p_i\,|0\rangle\}\right. \\ \left. +i\,\frac{\delta}{(\omega_{n0}-\omega)^2+\delta^2}\,\{\langle 0|\,m_j\,|n\rangle\,\langle n|\,p_i\,|0\rangle\}\right] \tag{3.48}$$

$$[\hat{\chi}_{ji}^{em}(\omega)] = [\hat{\chi}_{ji}^{em}(\omega)]_1 + i\,[\hat{\chi}_{ji}^{em}(\omega)]_2 = \frac{1}{VN\hbar}\sqrt{\tfrac{\mu_0}{\varepsilon_0}}\sum_n \left[\frac{(\omega_{n0}-\omega)}{(\omega_{n0}-\omega)^2+\delta^2}\,\{\langle 0|\,p_j\,|n\rangle\,\langle n|\,m_i\,|0\rangle\}\right. \\ \left. +i\,\frac{\delta}{(\omega_{n0}-\omega)^2+\delta^2}\,\{\langle 0|\,p_j\,|n\rangle\,\langle n|\,m_i\,|0\rangle\}\right] \tag{3.49}$$

Avec V, le volume unitaire par spin, N, le nombre de spins et m_j et p_j, les opérateurs dipolaires magnétique et électrique. Les éléments de matrices de ces expressions seront non-nuls pour des transitions de l'état fondamental $|0\rangle$ aux états excités $|n\rangle$ faisant intervenir m_j et p_j. $\hbar\omega_{n0}$ représente l'énergie séparant l'état fondamental des états excités.

3.2.2.4 Principe de la mesure et quantités mesurées

Nous allons maintenant relier nos mesures de spectroscopie THz aux différentes susceptibilités magnétique, électrique et magnéto-électrique. Le principe de la mesure repose sur la détermination successive de la référence $I_0(\omega)$ et de l'intensité transmise $I(\omega, e)$ à travers un échantillon d'épaisseur e (Figure 3.14). La référence est mesurée pour chaque campagne de mesure et dans la même configuration expérimentale (bolomètre, lame séparatrice). Nous avons procédé de deux manières différentes : soit $I_0(\omega)$ correspond à l'intensité transmise sans échantillon à 300 K soit à l'intensité transmise à travers l'échantillon à une température de référence T_0.

$I(\omega, e)$ et $I_0(\omega)$ sont reliées au coefficient de transmission $T(\omega, e)$ par la relation suivante :

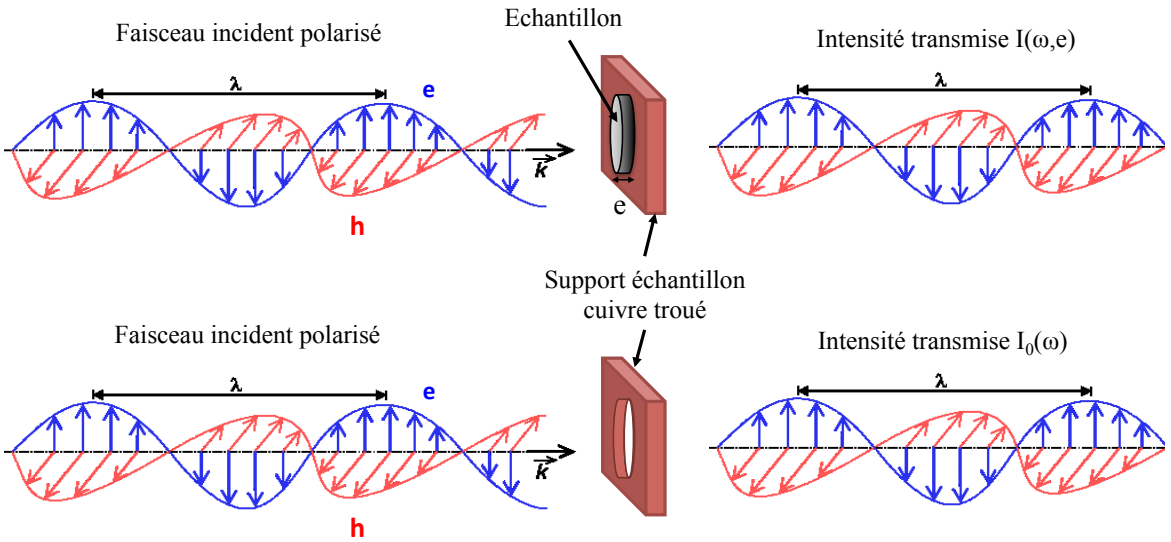


FIGURE 3.14 – **Principe de l'expérience d'absorption sur la ligne AILES.** Deux mesures de l'intensité sont réalisées : en présence d'échantillon ($I(\omega,e)$) (haut) et en absence d'échantillon dans la même configuration expérimentale ($I_0(\omega)$) (bas).

$$T(\omega,e) = \frac{I(\omega,e)}{I_0(\omega)} \tag{3.50}$$

En prenant en compte un terme d'atténuation $e^{-\alpha(\omega)e}$ et un terme de réflexions multiples sur les surfaces de l'échantillon (interférences), l'intensité transmise $I(\omega,e)$ s'écrit :

$$I(\omega,e) = e^{-\alpha(\omega)e}\frac{I_M(\omega)}{1+M(\omega)sin^2(\frac{\phi(\omega)}{2})} \tag{3.51}$$

$I_M(\omega) = \dfrac{I_0(\omega)}{(1-R)^2}$ et $M(\omega) = \dfrac{4R}{(1-R)^2}e^{-\alpha(\omega)e}$. Avec $\alpha(\omega)$ le coefficient d'absorption, $R = \left(\dfrac{1-n}{1+n}\right)^2$ [9] le facteur de réflexion, et $\phi(\omega) = 2\,n\,e\,\omega\cos\theta$ le terme d'interférences sur une lame mince, θ correspondant à l'angle d'incidence (normale dans notre cas) [Pér96].

La transmission $T(\omega,e)$ peut se réécrire sous une forme approximative :

$$T(\omega,e) \approx \left(\frac{4n}{(n+1)^2}\right)^2 e^{-\alpha(\omega)e}(1+\text{terme d'interférence}) \tag{3.52}$$

Les hypothèses de cette approximation sont : $\dfrac{4R}{(1-R)^2}e^{-\alpha(\omega)e} << 1$ et $\left(\dfrac{4n}{(n+1)^2}\right)^2 \approx C^{ste}$. Ceci est justifié dans le domaine de fréquence étudié (THz) où les contributions à l'indice sont faibles (voir par exemple les mesures dans le composé $TbMnO_3$ [Pim06]).

9. Avec n, le module de l'indice de refraction complexe $n = |\tilde{N}(\omega)|$.

On en déduit l'absorbance :

$$\mathrm{Abs}(\omega, e) \approx -\ln(T(\omega, e)) \approx \alpha(\omega)\, e\, (1 + \text{terme d'interférence}) \tag{3.53}$$

Le terme d'interférence est éliminé en utilisant un filtre numérique à transformée de Fourier. On a alors accès au coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en divisant l'absorbance déduite de la transmission par l'épaisseur e de l'échantillon. $\alpha(\omega)$ est directement proportionnel à la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe $\tilde{N} = n_1 + in_2$ et donc aux parties imaginaires des tenseurs de susceptibilités dynamiques :

$$\alpha(\omega) = \frac{2n_2}{c}\omega \tag{3.54}$$

$$n_2 \approx \tfrac{1}{2}([\hat{\chi}^{mm}(\omega)]_2 + [\hat{\chi}^{ee}(\omega)]_2 + [\hat{\chi}^{me}(\omega)]_2 + [\hat{\chi}^{em}(\omega)]_2) \tag{3.55}$$

Ainsi en déterminant le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction des différentes orientations des composantes électrique $\overrightarrow{E_\omega}$ et magnétique $\overrightarrow{H_\omega}$ de l'onde électromagnétique par rapport à l'axe $\vec{z}$ (le rayonnement étant naturellement polarisé avec $\overrightarrow{E_\omega}$ vertical sur la ligne AILES), nous avons accès à la susceptibilité dynamique imaginaire magnétique ($[\hat{\chi}^{mm}_{jj}(\omega)]$), électrique ($[\hat{\chi}^{ee}_{ii}(\omega)]$) et magnéto-électrique ($[\hat{\chi}^{me}_{ji}(\omega)]$ et $[\hat{\chi}^{em}_{ij}(\omega)]$).

3.3 Neutrons et THz : deux sondes complémentaires

La diffusion de neutrons et la spectroscopie d'absorption THz-FIR sont deux techniques expérimentales complémentaires pour sonder le couplage magnéto-électrique dynamique dans les systèmes fortement corrélés. En effet, chacune de ces deux techniques apporte des informations essentielles et la combinaison des deux permet de caractériser entièrement le spectre des excitations.

1. **Apports de la diffusion inélastique de neutrons :** cette technique permet de caractériser la dispersion des excitations dans l'espace réciproque. De plus, grâce à l'utilisation des neutrons polarisés avec une analyse de polarisation longitudinale, la nature nucléaire, magnétique et magnétique chirale des excitations peut être déterminée.
2. **Apports de la spectroscopie d'absorption :** cette technique permet, grâce à la polarisation incidente de l'onde électromagnétique, de préciser les règles de sélection des excitations par les composantes électrique $\vec{e}$ ($\overrightarrow{E_\omega}$) et magnétique $\vec{h}$ ($\overrightarrow{H_\omega}$) de l'onde THz. En plus des excitations traditionnelles de type magnonique et phononique, cette sonde est particulièrement bien adaptée à l'étude du couplage magnéto-électrique dynamique : excitation de magnons par la composante $\vec{e}$ de l'onde électromagnétique (électromagnons) ou excitation de phonons par la composante $\vec{h}$ de l'onde électromagnétique.

3. **Combinaison des deux techniques :** comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, la majorité des excitations magnéto-électrique ont été observées uniquement par spectroscopie optique, la diffusion inélastique de neutrons ne donnant pas des résultats très concluants sur l'observation d'un tel couplage. Une expérience où ces deux techniques sont employées simultanément est une perspective intéressante pour la compréhension des excitations magnéto-électriques. Dans cette expérience, le neutron serait utilisé comme sonde des excitations et l'onde THz comme champ amplificateur. Nous avons réalisé une telle expérience sur le composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$. Cette étude est présentée en perspective du chapitre suivant (Chapitre 4, Section 4.8). Le dispositif expérimental utilisé est décrit dans l'Annexe A.

Bibliographie

[AILa] http://www.synchrotron-soleil.fr/images/File/recherche/ligneslumiere/gamme-NRJ.pdf.

[AILb] http://www.synchrotron-soleil.fr/images/Image/soleil/Toutelactualite/Actualites/2008/THz-AILES/Schema-AILES-THz.jpg.

[Bar12] J. Barros. Optimisation de la source synchrotron cohérente dans le domaine des Térahertz pour la spectroscopie à haute résolution de molécules d'intérêt astrophysique, 2012.

[Bel72] R. J. Bell. Introductory Fourier transform spectroscopy, 1972.

[Blu63] M. Blume. Polarization effects in the magnetic elastic scattering of slow neutrons. *Physical Review*, **130** :1670–1676, 1963.

[Blu64] M. Blume. Polarization effects in slow neutron scattering ii. spin-orbit scattering and interference. *Physical Review*, **133** :A1366–A1369, 1964.

[Bou05] C. Boullier. Diffusion inélastique et polarimétrie neutronique : Application à certains systèmes magnétiques de basse dimension, 2005.

[Cha32] J. Chadwick. Possible existence of a neutron. *Nature*, **129** :312, 1932.

[D23] http://www.ill.eu/fr/instruments-support/instruments-groups/instruments/d23/description/instrument-layout/.

[EDS] S. S. EPSIM 3D/JF Santarelli. http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schéma_de_principe_du_synchrotron.jpg.

[Eld47] F. R. Elder, A. Gurewitsch, R. V. Langmuir, and H. Pollock. Radiation from electrons in a synchrotron. *Physical Review*, **71** :829, 1947.

[Eld48] F. R. Elder, R. V. Langmuir, and H. C. Pollock. Radiation from electrons accelerated in a synchrotron. *Physical Review*, **74** :52, 1948.

[Gri86] P. R. Griffiths and J. A. D. Haseth. Fourier transform infrared spectrometry, 1986.

[IN5] http://www.ill.eu/fileadmin/users_files/multimedia/IN5/ill_in5.swf.

[Kub54] R. Kubo. Note on the stochastic theory of resonance absorption. *Journal of the Physical Society of Japan*, **9** :935, 1954.

[Kéz14] I. Kézsmárki, D. Szaller, S. Bordács, V. Kocsis, Y. Tokunaga, Y. Taguchi, H. Murakawa, Y. Tokura, T. R. H. Engelkamp, and U. Nagel. One-way transparency of four-coloured spin-wave excitations in multiferroic materials. *Nature Communications*, **5** :3203, 2014.

[Lié98] A. M. Liénard. Champ électrique et magnétique. *L'Éclairage Électrique*, **16** :5, 1898.

[Lov84a] S. Lovesey. Therory of neutron scattering from condensed mater, volume I. Oxford Science Publications, 1984.

[Lov84b] S. Lovesey. Therory of neutron scattering from condensed mater, volume II. Oxford Science Publications, 1984.

[Mal61] S. Maleyev. *Soviet Physics JETP*, **14** :1168, 1961.

[Mci88] G. J. Mcintyre and R. F. D. Stansfield. A general lorentz correction for single-crystal diffractometers. *Acta Crystallographica*, **A44** :257, 1988.

[Miy12] S. Miyahara and N. Furukawa. Nonreciprocal directional dichroism and toroidalmagnons in helical magnets. *Journal of the Physical Society of Japan*, **81** :023712, 2012.

[Pim06] A. Pimenov, A. A. Mukhin, V. Y. Ivanov, V. D. Travkin, A. M. Balbashov, and A. Loidl. Possible evidence for electromagnons in multiferroic manganites. *Nature Physics*, **2** :97, 2006.

[Pér96] J.-P. Pérez, R. Carles, and R. Fleckinger. Electromagnétisme fondements et applications, 1996.

[Squ78] G. Squires. Introduction to the theory of thermal neutron scattering. *Cambridge University Press*, 1978.

Chapitre 4

Étude du langasite de fer : nouvelle excitation magnéto-électrique et modulations de la structure magnétique

Sommaire

4.1 Etat de l'art des études dans le composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ 62

4.1.1 Structure cristallographique 62

4.1.2 Structure magnétique et propriétés magnétiques chirales 63

4.1.3 Ondes de spin 69

4.1.4 Propriétés magnéto-électriques statiques et polarisation électrique 70

4.2 Spectroscopie THz : nouvelle excitation magnéto-électrique 72

4.2.1 Résultats expérimentaux de spectroscopie THz 72

4.2.2 Comparaison avec les mesures de diffusion inélastique de neutrons 75

4.2.3 Interprétation des résultats : modèle phénoménologique basé sur les symétries . 76

4.2.4 Comparaison avec le composé $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ 77

4.3 Diffusion de neutrons : nouveaux résultats expérimentaux 79

4.3.1 Satellites additionnels 79

4.3.2 Neutrons non polarisés 79

4.3.3 Neutrons polarisés avec analyse de polarisation longitudinale 79

4.3.4 Extinction dans les ondes de spin 87

4.3.5 Composante papillon 87

4.4 Modulation de l'ordre magnétique 88

4.4.1 Anisotropie magnéto-cristalline : hélice en accordéon 89

4.4.1.1 Modèle 1 : anisotropie magnéto-cristalline conduisant à un axe facile d'aimantation 89

4.4.1.2 Modèle 2 : anisotropie magnéto-cristalline conduisant à un plan facile d'aimantation combinée à DM selon $\vec{c}$: 90

4.4.1.3 Conclusion 91

4.4.2 Autre chiralité triangulaire : ($\varepsilon_H = +1$, $\varepsilon_\Delta = -1$) 93

4.4.3 Perte de l'axe 3 93

4.4.4 Terme de Kaplan-Shekhtman-Entin-Wohlman-Aharony 96

4.4.5 Discussion et conclusion 97
4.5 Comparaison avec le composé $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ 98
4.5.1 Structures cristallographique et magnétique 98
4.5.2 Mesures de diffusion inélastique de neutrons 99
4.5.2.1 Résultats expérimentaux 99
4.5.2.2 Sélection du modèle 100
4.6 Discussion 100
4.7 Conclusions 104
4.8 Perspective : diffusion inélastique de neutrons sous irradiation THz 105
4.8.1 Résultats 105
4.8.2 Discussion 107
Bibliographie 108

Ce chapitre présente l'état de l'art et ma contribution dans l'étude des propriétés magnéto-électriques dynamiques et magnétiques statiques du composé multiferroïque $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$. Le langasite de fer est un composé très étudié grâce à sa structure particulière qui lui confère des propriétés intéressantes : réseau triangulaire de triangles d'ions magnétiques Fe^{3+}, siège de frustration magnétique géométrique, ainsi qu'une structure cristallographique et magnétique chirales. La non centro-symétricité de son groupe d'espace, combinée à une structure magnétique complexe en faisait un bon candidat à la multiferroicité. Mon travail de thèse, dans la continuité des travaux de Karol Marty et Mickaël Loire, a porté sur l'étude d'un couplage magnéto-électrique dynamique dans ce composé. Nous avons également mis en évidence des modulations fines de la structure magnétique pouvant donner des indications sur les propriétés multiferroïques et sur le mécanisme microscopique à l'origine de ces excitations magnéto-électriques. Je conclurai cette étude par une comparaison avec le composé $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$, dont nous avons étudié un cristal de chiralité structurale opposée, afin de généraliser les propriétés de la famille des composés des langasites de fer.

4.1 Etat de l'art des études dans le composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$

Les langasites, de formule chimique $A_3BC_3D_2O_{14}$, sont des composés abondamment étudiés pour leurs propriétés piézoélectriques [Mil00] qui en font, par exemple, de bons candidats pour leur intégration dans des dispositifs de microscopie optique en champ proche [Dou10], mais aussi pour leurs propriétés magnétiques très riches. Les premières études des propriétés magnétiques des langasites ont été entreprises par Julien Robert [Rob08], qui explora les composés avec des terres rares sur le site A, formant un réseau Kagomé distordu, topologiquement équivalent à un réseau Kagomé idéal. Karol Marty aborda les propriétés statiques des différents composés avec du fer sur le site C [Mar08a] et Mickaël Loire poursuivit cette étude en explorant les propriétés magnétiques dynamiques du composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ [Loi11a]. Les propriétés magnéto-électriques statiques avaient été démontrées mais la présence d'une polarisation électriques était encore controversée lorsque j'ai commencé ma thèse. Dans cette partie, je présenterai l'état de l'art des études sur le composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ avant le début de ma thèse.

4.1.1 Structure cristallographique

Le langasite $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ cristallise dans le groupe d'espace P321 [Mil98, Mak05], non centro-symétrique. Celui-ci possède 6 opérations de symétrie [1], représentées dans la Figure 4.1, extraite des tables internationales de cristallographie. Dans cette famille, de nombreux composés sont synthétisables. L'étude présentée dans ce chapitre concerne les deux composés à base de fer : $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ et $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ (que j'appellerai composé au Nb et Ta respectivement). Les échantillons que nous avons étudiés ont été fabriqués à l'Institut Néel [Mar08a, Loi11a].

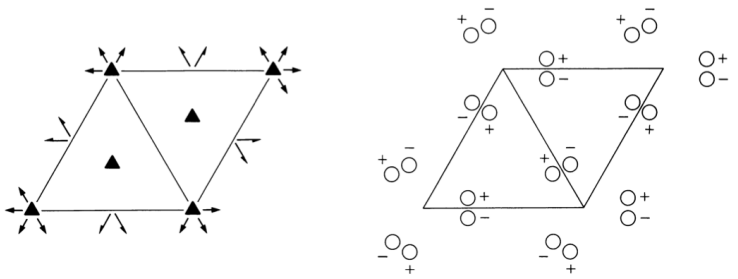
Le Tableau 4.1 rappelle les positions de Wyckoff pour le groupe d'espace P321. Les Fe sont situés sur le site 3f, les Ba sur le site 3e, les Si sur le site 2d, les Nb sur le site 1a et les O sur 2 sites distincts 6g et 2d [Mar08b, Mar10].

Multiplicité	Lettre de Wyckoff	Symétrie du site	Positions équivalentes
6	g	1	(x,y,z) (-y,x-y,z) (-x+y,-x,z) (y,x,-z) (x-y,-y,-z) (-x,-x+y,-z)
3	f	.2.	(x,0,1/2) (0,x,1/2) (-x,-x,1/2)
3	e	.2.	(x,0,0) (0,x,0) (-x,-x,0)
2	d	3..	(1/3,2/3,z) (2/3,1/3,-z)
2	c	3..	(0,0,z) (0,0,-z)
1	b	32.	(0,0,1/2)
1	a	32.	(0,0,0)

Table 4.1 – Positions de Wyckoff du groupe d'espace P321 extraites des tables internationales de cristallographie.

1. L'identité, deux axes d'ordre 3 (3^+ et 3^-) le long de l'axe $\vec{c}$ et 3 axes d'ordre 2 dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$), traversant les liaisons Fe^{3+}-Fe^{3+}.

$P321$	D_3^2	321	Trigonal
No. 150	$P321$		Patterson symmetry $P\bar{3}m1$



Origin at 321

Asymmetric unit $0 \le x \le \frac{2}{3}$; $0 \le y \le \frac{2}{3}$; $0 \le z \le \frac{1}{2}$; $x \le (1+y)/2$; $y \le \min(1-x,(1+x)/2)$

Vertices $0,0,0$ $\frac{1}{2},0,0$ $\frac{2}{3},\frac{1}{3},0$ $\frac{1}{3},\frac{2}{3},0$ $0,\frac{1}{2},0$
$0,0,\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$ $\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2}$ $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$

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 4.1 – **Extrait des tables internationales de cristallographie du groupe d'espace n°150 avec les opérations de symétrie du groupe [Tab].**

La structure cristallographique du langasite de fer est chirale, conduisant à deux éniantiomères possibles [2]. La Figure 4.2 présente cette structure sous ces deux formes possibles [3]. Le cristal au Nb que nous avons étudié possède une chiralité structurale gauche (chiralité structurale droite pour le composé au Ta). Celle-ci a été déterminée par diffraction anomale des rayons X. Ces deux chiralités structurales, gauche et droite, sont reliées par la symétrie d'inversion spatiale.

Dans cette structure, des plans d'ions Fe^{3+}, cations magnétiques, sont empilés selon l'axe $\vec{c}$ et forment un réseau triangulaire de triangles dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$, siège de frustration magnétique géométrique. C'est cette particularité, combinée à la chiralité structurale des échantillons, qui engendre les propriétés magnétiques complexes de ce composé.

4.1.2 Structure magnétique et propriétés magnétiques chirales

Dans le composé au Nb, seuls les ions Fe^{3+} portent un moment magnétique ($S = 5/2$, $L = 0$). Sa structure magnétique a largement été étudiée par des mesures macroscopique d'aimantation, de diffraction de neutrons polarisés et non polarisés sur poudre et monocristaux [Mar08a, Loi11a, Mar08b, Mar10].

En dessous de $T_N = 27$ K, le système s'ordonne dans une structure antiferromagnétique. Les

2. Nous avons vu dans l'introduction qu'une structure cristallographique est chirale si elle est non-centrosymétrique et que son groupe ponctuel ne contient que des symétries de rotation propres, non combinées à l'inversion ou à un miroir.

3. L'appellation chiralité structurale gauche et droite est arbitraire dans le cas présent, et a été choisie en fonction du sens d'enroulement des interactions d'échange interplan décrites plus loin.

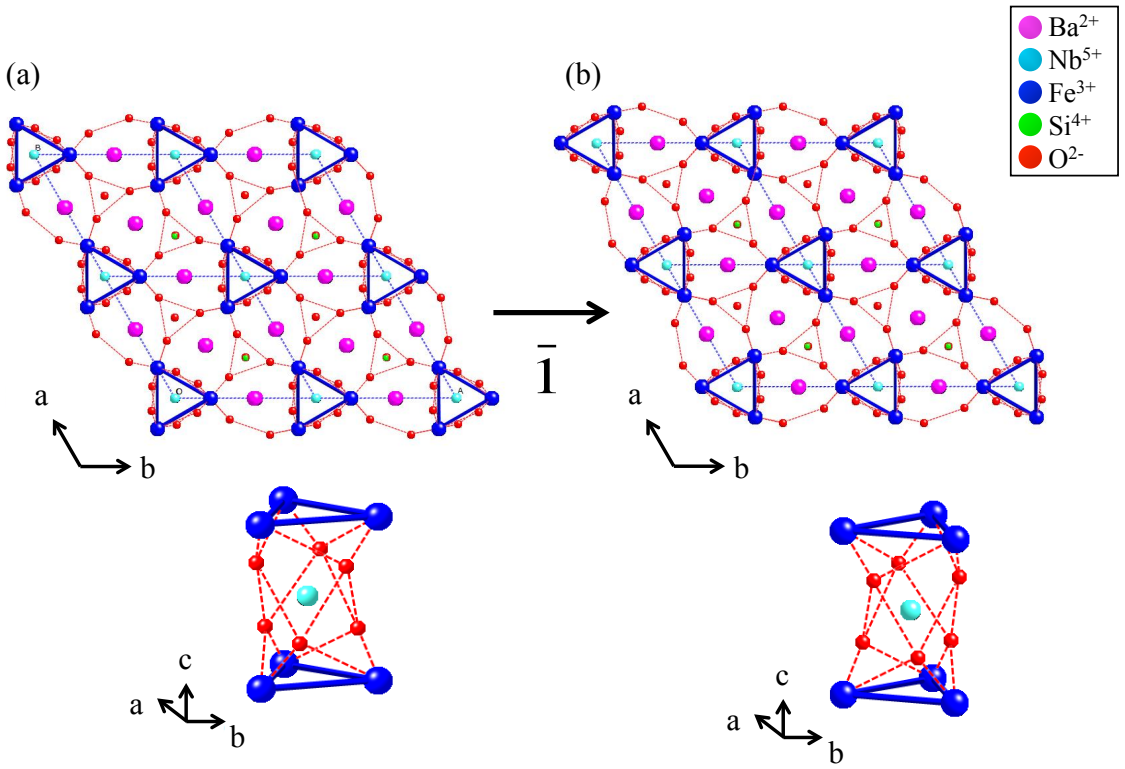


FIGURE 4.2 – **Structures cristallographiques du langasite de fer $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ sous les deux formes éniantiomères possibles.** (a) et (b) correspondent à la chiralité structurale gauche et droite respectivement. Les deux chiralités sont reliées par la symétrie d'inversion spatiale.

réflexions de Bragg magnétiques s'indexent toutes avec un vecteur de propagation $\vec{\tau} = (0\ 0\ \frac{1}{7})$, correspondant, dans l'espace réel, à une maille magnétique de périodicité égale à sept mailles cristallographiques selon l'axe $\vec{c}$. Cette structure correspond à un arrangement des moments magnétiques à 120°, confinés dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$, se propageant en hélices, d'un plan $(\vec{a}, \vec{b})$ à l'autre, suivant l'axe $\vec{c}$ avec un angle de $\frac{2\pi}{7}$, comme illustré dans la Figure 4.3.

Cet ordre magnétique est caractérisé par un sens unique de rotation (Horaire : H, Anti-Horaire : AH) des moments magnétiques au sein des hélices le long d'une ligne orientée, ainsi qu'un sens unique de rotation des moments magnétiques au sein des triangles autour d'une boucle orientée. Comme nous l'avons décrit dans l'introduction, ces deux propriétés sont appelées chiralité hélicoïdale (ε_H) et chiralité triangulaire (ε_Δ) respectivement [Sim12] (voir Chapitre 2, paragraphe 2.1.2). On définit donc l'état fondamental chiral du langasite de fer avec le couple de chiralité : $\varepsilon_H = \pm 1$, $\varepsilon_\Delta = \pm 1$, les valeurs ± 1 correspondant à un sens de rotation H (-1) et AH (+1). Ainsi, quatre états fondamentaux magnétiques chiraux sont à priori compatibles avec les différentes combinaisons H et AH de la chiralité hélicoïdale et triangulaire, comme décrit sur la Figure 4.4. Un résultat remarquable du composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ est qu'un seul état fondamental magnétique chiral est observé expérimentalement correspondant à un unique couple $(\varepsilon_H, \varepsilon_\Delta)$ pour une chiralité structurale donnée. Il s'agit du couple $(\varepsilon_H = -1, \varepsilon_\Delta = +1)$ [Sim12].

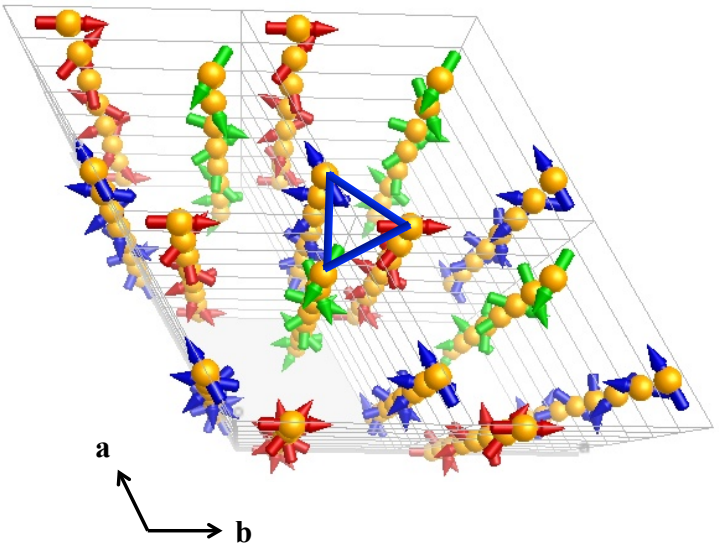


FIGURE 4.3 – **Représentation schématique de la structure magnétique du langasite de fer $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ en perspective.** Chaque couleur représente un réseau de Bravais. Extrait de [Mar08b].

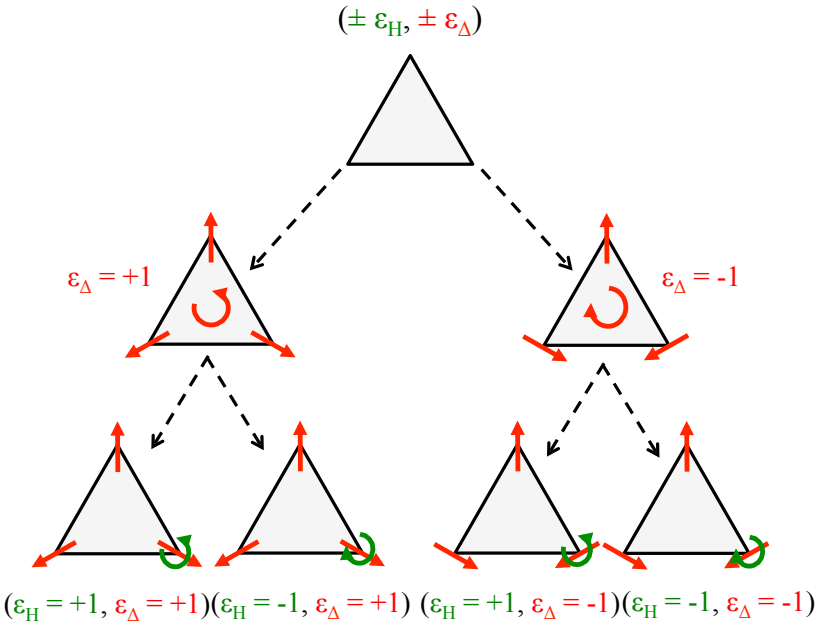


FIGURE 4.4 – **Les quatre états fondamentaux magnétiques chiraux possibles d'une structure magnétique avec des moments magnétiques à 120° au sein de triangles et se propageant en hélices.**

Afin d'expliquer cette observation expérimentale, un modèle invoquant la chiralité structurale combinée à cinq interactions de super-échange (ou super super-échange) antiferromagnétiques J_1 à

J_5 et à l'interaction de Dzyaloshinskii-Moryia (DM) [Dzy58, Mor60], a été proposé [Mar08b]. Ces différents termes sont décrits par l'Hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{échanges}} + \mathcal{H}_{DM} = \sum_{k=1}^{5} \sum_{i,j} J_{kij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \sum_{i,j} \vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) \tag{4.1}$$

Avec $\vec{D}_{ij}$, le vecteur de DM, J_1 et J_2, les interactions intra et inter-triangles dans les plans ($\vec{a}$, $\vec{b}$), J_4, l'interaction hors plan pour deux ions superposés et J_3 et J_5, les interactions torsadées hors plan (Figure 4.5).

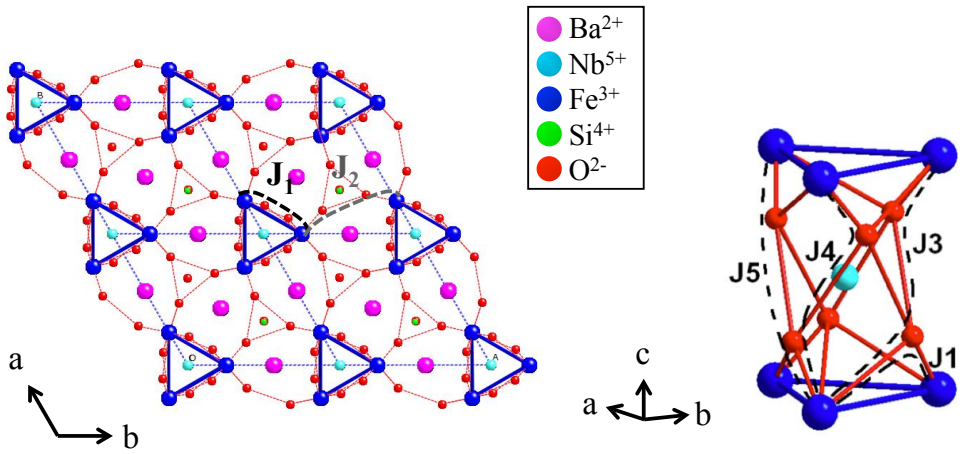


FIGURE 4.5 – **Structure cristallographique du langasite de fer correspondant à la chiralité structurale gauche.** Les cinq interactions d'échange J_1 à J_5 sont représentées. Extrait de [Mar10].

1. **La chiralité structurale combinée aux cinq interactions d'échange :** la chiralité structurale a des conséquences sur la géométrie des interactions d'échange torsadés hors plan. En effet, J_3 et J_5 sont différents et intervertis si l'on considère une chiralité structurale ou l'autre : pour la chiralité structurale gauche J_5>(J_3, J_4) et J_3>(J_5, J_4) pour la chiralité structurale droite. La dominance des interactions d'échange torsadées hors plan J_3 et J_5 est à l'origine de l'ordre hélicoïdal dans ce composé et relie la chiralité hélicoïdale à la chiralité triangulaire. Pour une chiralité structurale gauche et une chiralité triangulaire $\varepsilon_\Delta = +1$ (Figure 4.6 (a)), nous avons J_5>(J_3, J_4). Ceci implique que les moments magnétiques indexés 1 et 3' sont antiparallèles, conduisant à une hélice magnétique se propageant suivant l'axe $\vec{c}$ avec un sens de rotation horaire $\varepsilon_H = -1$ (sens de rotation entre les moments magnétiques 3 et 3'). En prenant en compte uniquement l'interaction J_5, l'angle entre les moments magnétiques indexés 3 et 3' correspond à 180° - 120° = 60° soit un vecteur de propagation de l'hélice magnétique $\vec{\tau}$ = (0 0 $\frac{1}{6}$). La compétition entre les interactions J_3, J_4 et J_5 impose la période de l'hélice magnétique correspondant au vecteur de propagation $\vec{\tau}$ = (0 0 $\frac{1}{7}$) déterminé expérimentalement. Le même raisonnement peut être réalisé pour la chiralité structurale droite, J_3>(J_5, J_4) et

une chiralité triangulaire $\varepsilon_\Delta = +1$ (Figure 4.6 (b)). Celui-ci conduit à une hélice magnétique suivant l'axe $\vec{c}$ avec un sens de rotation anti-horaire $\varepsilon_H = +1$. Les chiralités hélicoïdale et triangulaire sont reliées entre elles par l'intermédiaire des interactions d'échange torsadées le long de l'axe $\vec{c}$ et donc, de la chiralité structurale. Pour la chiralité structurale gauche, celle correspondant au cristal $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ que nous avons étudié, ce modèle sélectionne les deux états fondamentaux : ($\varepsilon_H = -1$, $\varepsilon_\Delta = +1$) et ($\varepsilon_H = +1$, $\varepsilon_\Delta = -1$).

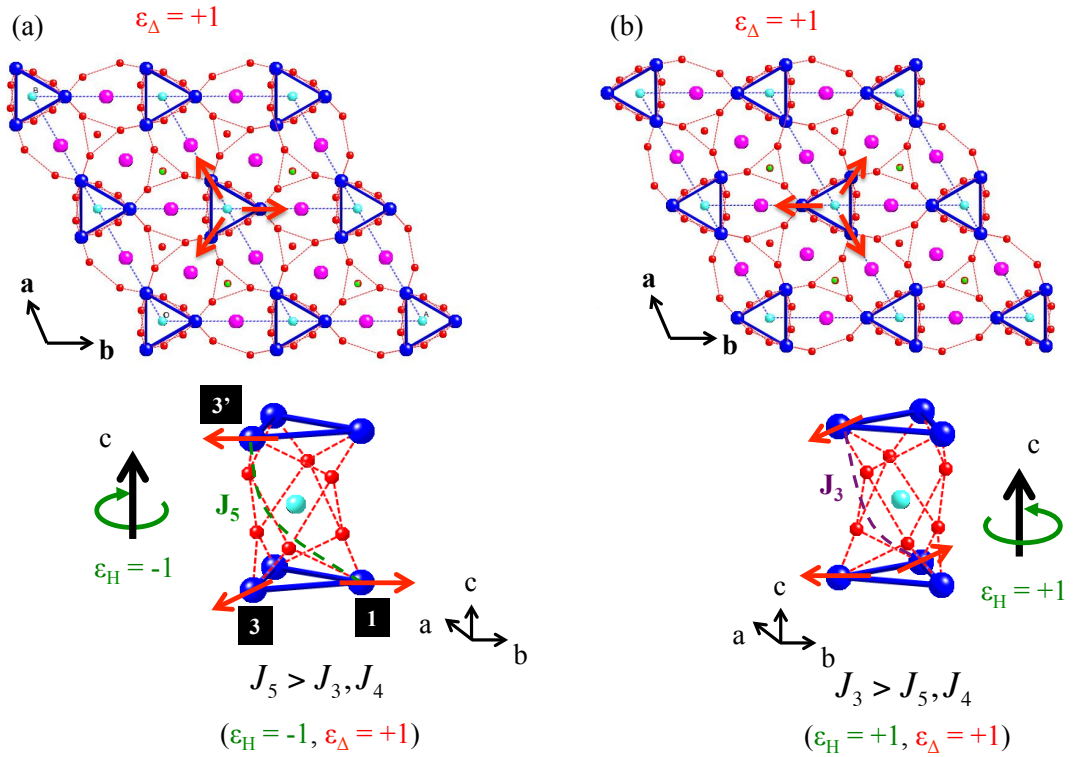


FIGURE 4.6 – **Structures cristallographiques du langasite de Fer $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ sous les deux formes énantiomères possibles.** (a) et (b) correspondent à la chiralité structurale gauche et droite respectivement. Les moments magnétiques des ions Fe^{3+} sont représentés par des flèches rouges et les interactions d'échanges hors plan J_3 et J_5 par des pointillés.

2. **L'interaction de Dzyaloshinskii-Moryia :** il a été proposé que cette interaction d'échange antisymétrique soit à l'origine de la sélection de l'état fondamental magnétique unique stabilisé [Mar08b, Zor11, Sim12] : ($\varepsilon_H = -1$, $\varepsilon_\Delta = +1$). Dans le langasite de fer, la liaison entre deux ions Fe^{3+} au sein des triangles, est traversée par un axe de symétrie local d'ordre 2 qui lui est perpendiculaire (traits pointillés cyan sur la Figure 4.7). D'après les règles de Moryia [Mor60], $\vec{D}_{ij}$ est confiné dans le plan perpendiculaire à cet axe de symétrie locale. De ce fait, deux composantes du vecteur de DM doivent être considérées : selon l'axe $\vec{c}$ et dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$), suivant la liaison Fe^{3+}-Fe^{3+}. Ces deux composantes peuvent être discutées séparément :

- La composante du vecteur de DM selon l'axe $\vec{c}$ favorise la composante des moments

magnétiques dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$) et son signe sélectionne une chiralité triangulaire et donc un seul état fondamental magnétique chiral parmi les deux possibles sélectionnés avec le modèle décrit précédemment (chiralité structurale + interactions d'échange). En effet, pour la chiralité structurale gauche, $\vec{D}_{ij} \cdot \vec{c} > 0$ sélectionne $\varepsilon_\Delta = -1$, donc ($\varepsilon_H = +1$, $\varepsilon_\Delta = -1$), tandis que $\vec{D}_{ij} \cdot \vec{c} < 0$ sélectionne $\varepsilon_\Delta = +1$, donc ($\varepsilon_H = -1$, $\varepsilon_\Delta = +1$). Dans le composé au Nb que nous avons étudié, l'état fondamental ($\varepsilon_H = -1$, $\varepsilon_\Delta = +1$) observé implique un vecteur de DM orienté selon l'axe - $\vec{c}$.

- La composante du vecteur de DM dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$), quant à elle, induit une composante "papillon" des moments magnétiques selon l'axe $\vec{c}$. Cette composante est appelée papillon car son amplitude est modulée avec la même périodicité que l'hélice, comme schématisé dans la Figure 4.7 (b). Nous verrons les preuves expérimentales d'un telle modulation dans la suite de ce manuscrit. Zorko *et al.* ont proposé, à partir de mesures de résonance de spin électronique, que le rapport entre les deux composantes du vecteur de DM est $\frac{D_{ab}}{D_c} = 2.6$ [Zor11].

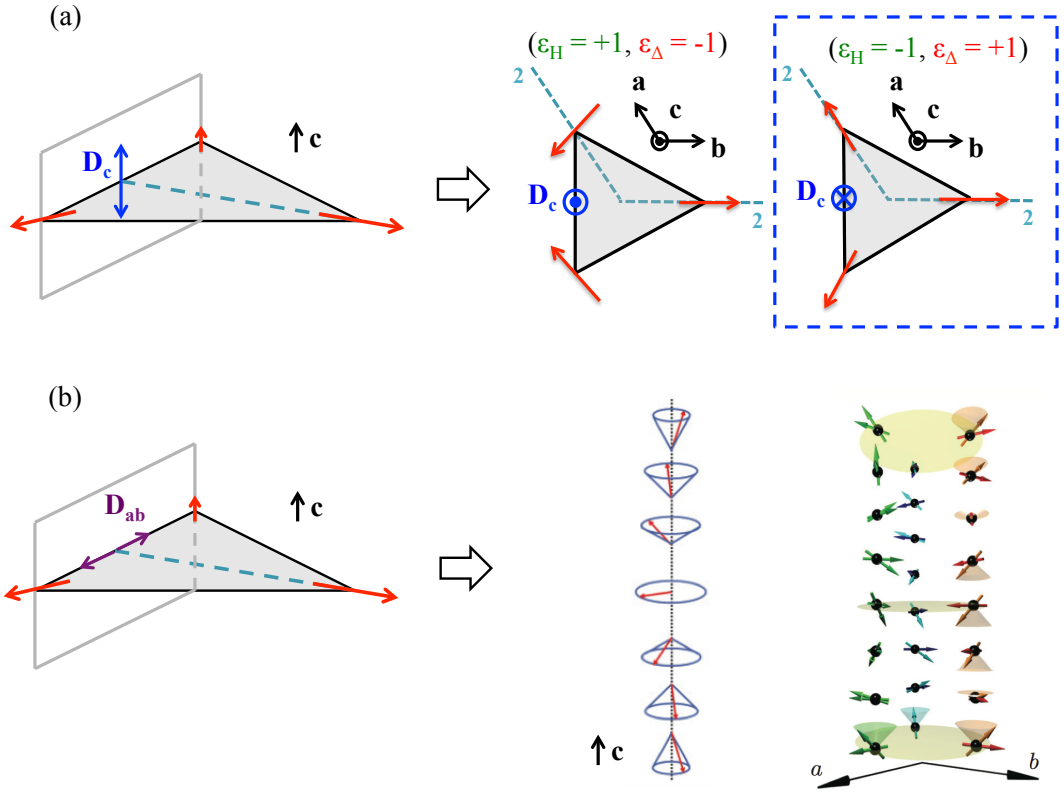


FIGURE 4.7 – **Composantes du vecteur de DM autorisées par symétrie.** (a) Composante selon l'axe $\vec{c}$. Son signe sélectionne un état fondamental magnétique chiral. Le cadre en pointillés bleus indique l'état fondamental observé expérimentalement. (b) Composante dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$). Celle-ci implique une composante papillon des moments magnétiques selon l'axe $\vec{c}$. Extrait de [Sca13].

4.1.3 Ondes de spin

Les excitations magnétiques ont été étudiées par diffusion inélastique de neutrons [Loi11b, Sto11, Zho10]. La Figure 4.8 (a) présente les résultats obtenus sur un monocristal de $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ à 1.5 K sur le spectromètre IN5 par Loire *et al.* [Loi11b]. Ces résultats expérimentaux sont comparés aux simulations d'ondes de spin utilisant le formalisme d'Holstein-Primakov dans le cadre de l'approximation linéaire (programme développé par Sylvain Petit) (Figure 4.8 (b)).

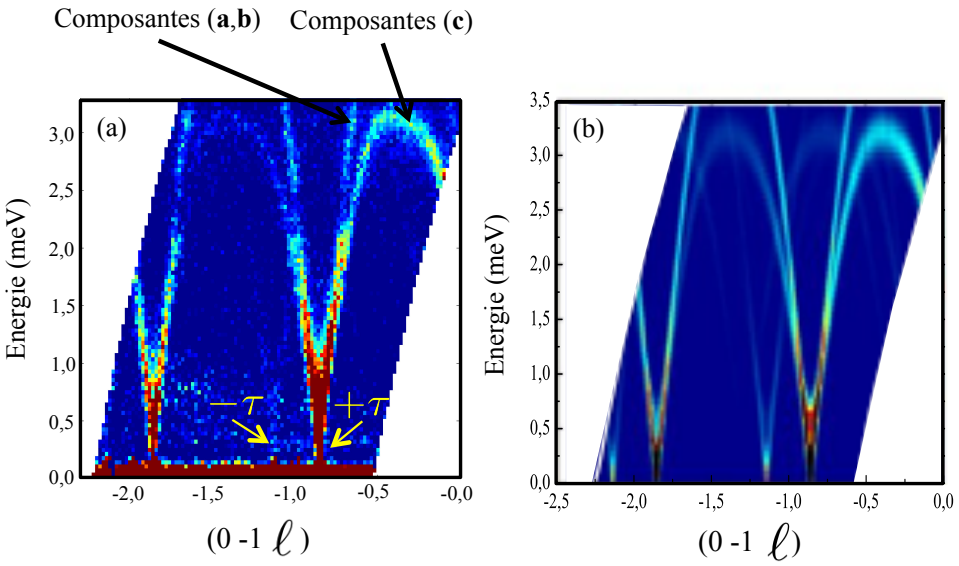


FIGURE 4.8 – **Ondes de spin dans le composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$.** (a) Facteur de structure dynamique mesuré à 1.5K sur l'instrument IN5. (b) Facteur de structure dynamique calculé. Les composantes de spin impliquées dans chaque branche sont indiquées avec des flèches. Extrait de [Loi11b].

Deux branches de magnons émergent des pics de surstructures magnétiques (satellites) en $|\vec{Q}| = |\vec{H} \pm \vec{\tau}|$, avec $\vec{\tau}$ le vecteur de propagation décrit précédemment et $\vec{H}$ un vecteur pointant sur un noeud du réseau réciproque. La branche de plus haute énergie correspond à des composantes de spin dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$), tandis que celle de plus basse énergie correspond à des composantes de spin selon l'axe $\vec{c}$. Enfin, le facteur de structure dynamique est plus faible pour les branches de magnons émergeant du satellite $-\tau$, signature de la chiralité structurale. Une comparaison des expériences avec les simulations d'ondes de spin a permis de valider le modèle décrit précédemment, confirmant l'état fondamental magnétique chiral ($\varepsilon_H = -1$, $\varepsilon_\Delta = +1$) et permettant de quantifier les interactions d'échange J_1 à J_5. Un bon accord a été obtenu pour $J_1 = 0.85 \pm 0.1$ meV, $J_2 = 0.24 \pm 0.05$ meV, $J_3 = 0.053 \pm 0.03$ meV, $J_4 = 0.017$ meV et $J_5 = 0.24 \pm 0.05$ meV. De plus, la branche impliquant les composantes de spin selon l'axe $\vec{c}$ présente un gap d'environ 0.35 meV qui est produit par la composante du vecteur de DM selon l'axe $\vec{c}$ ($\approx 1\% \mid J_1 \mid$) (Figure 4.9). La seconde branche possède un gap plus faible, de l'ordre de 0.1 meV qui n'est pas reproduit avec ce modèle (chiralité structurale + interactions d'échange + DM selon $\vec{c}$) [Loi11b].

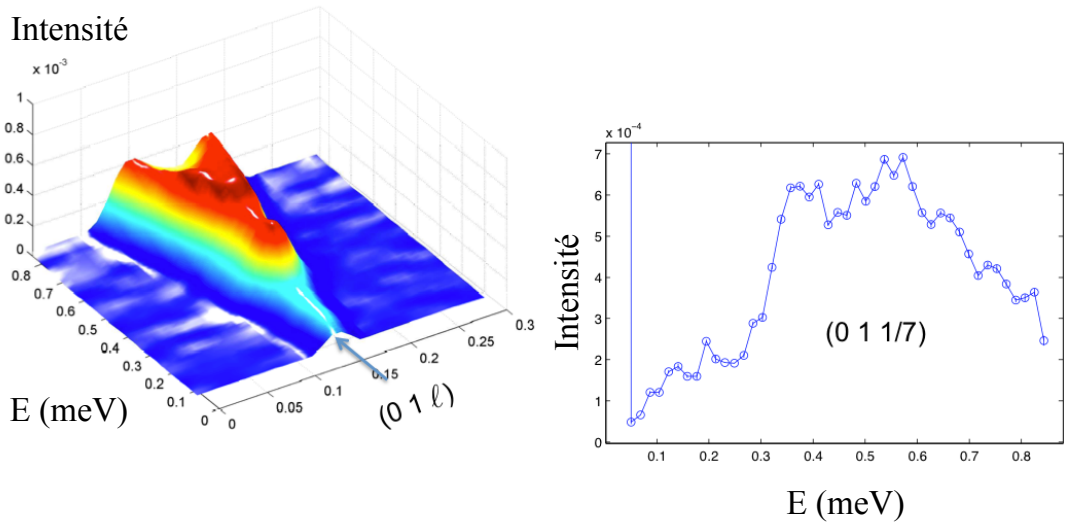


FIGURE 4.9 – **Gaps de basse énergie des ondes de spin dans le composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$.** Gauche : représentation 3D de l'intensité diffusée en fonction du plan (0 1 ℓ, E). Droite : coupe 1D de l'intensité diffusée en fonction de l'énergie en (0 1 τ). Extrait de [Sim12].

Des mesures de diffusion inélastique de neutrons polarisés ont été réalisées afin de déterminer les contributions magnétiques chirales dans les sections efficaces de diffusion [Loi11b, Loi11a] [4]. Ces mesures ont montré que la diffusion chirale sur la branche impliquant les composantes de spin selon l'axe $\vec{c}$ est nulle [5] tandis que celle sur la branche impliquant les composantes de spin dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$) est non nulle. Ce résultat met en évidence la chiralité intrinsèque des ondes de spin. Cette observation a été rendue possible grâce à la particularité de ce composé de posséder un état fondamental magnétique chiral mono-domaine, le mélange de domaines de chiralités opposées annulant en général le signal.

Ainsi, outre le fait de posséder une structure cristallographique et un état fondamental magnétique chiral mono-domaine, le composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ présente également des propriétés magnétiques dynamiques chirales.

4.1.4 Propriétés magnéto-électriques statiques et polarisation électrique

Le composé au Nb, qui cristallise dans le groupe d'espace P321 non centro-symétrique, présente un couplage magnéto-électrique statique, observé expérimentalement par des mesures macroscopiques de constante diélectrique [Mar10]. La Figure 4.10, décrit l'évolution de la capacité électrique (proportionnelle à la permittivité diélectrique) mesurée via des électrodes parallèles à l'axe $\vec{c}$ en fonction de la température pour un échantillon mono-cristallin. Une anomalie est observée à T_N = 27 K, c'est-à-dire à la température de mise en ordre magnétique.

4. La diffusion magnétique chirale mesurée par diffusion de neutrons correspond aux corrélations magnétiques dynamiques antisymétriques (voir Chapitre 3, paragraphe 3.1.4).

5. Car une seule composante de spin est impliquée ce qui conduit à un produit vectoriel nul.

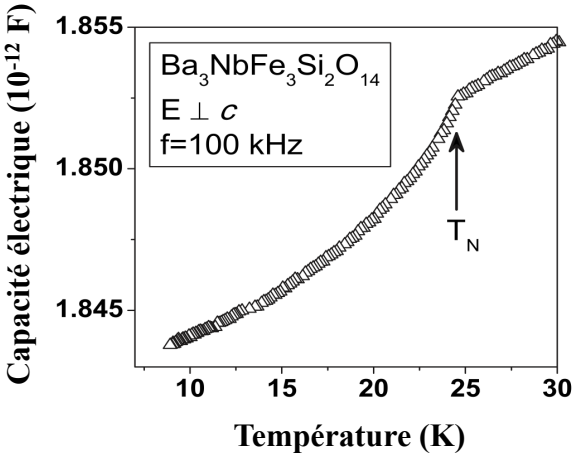


FIGURE 4.10 – **Évolution de la capacité électrique en fonction de la température dans le composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$. Extrait de [Mar10].**

L'existence d'une multiferroïcité dans ce composé restait controversée lorsque j'ai débuté ma thèse. Afin de pouvoir être qualifié de multiferroïque, un matériau doit présenter une phase ferroélectrique coexistante avec la phase magnétique. Une polarisation électrique spontanée doit donc être observée. Cependant, les mesures de polarisation électrique effectuées par Marty *et al.* [Mar08a] et Loire *et al.* [Loi11a] dans le langasite de fer, n'avaient donné aucun résultat permettant d'affirmer la présence d'une polarisation électrique tandis que Zhou *et al.* [Zho09] publiaient l'existence d'une polarisation électrique spontanée suivant l'axe $\vec{c}$ apparaissant à la température d'ordre magnétique. Cette dernière observation était cependant incompatible avec les investigations théoriques de Lee *et al.* [Lee10] qui prédisaient une polarisation électrique dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$.

Dans la phase paramagnétique, les éléments de symétrie du groupe d'espace P321 impliquent que la ferroélectricité est interdite [6] et qu'un ordre antiferroélectrique ainsi qu'un couplage magnéto-électrique linéaire sont autorisés [Sch73]. A l'apparition de l'ordre magnétique certaines symétries peuvent être brisées : perte de l'axe d'ordre 3 et/ou des axes d'ordre 2. Une transition de type P321 (groupe non polaire) → C2 (groupe polaire) autorise une polarisation électrique dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$, ce qui est compatible avec la prédiction théorique de Lee *et al.* [Lee10]. Une transition de type P321 (groupe non polaire) → D3 (groupe polaire) autorise une polarisation électrique selon l'axe $\vec{c}$, ce qui est compatible avec l'observation expérimentale de Zhou *et al.* [Zho09]. Nous allons voir dans la suite de ce manuscrit que le composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ est un bon candidat pour la perte de l'axe 3 à T_N (Section 4.4), ce qui permettra de trancher en faveur d'une polarisation électrique dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$. Cette approche est compatible avec les très récentes mesures de Lee *et al.* [Lee14]. Ce dernier point sera détaillé dans la suite de ce manuscrit.

6. Le groupe d'espace P321, bien que non-centrosymétrique, est non polaire car il contient plusieurs axes de rotation de directions différentes.

4.2 Spectroscopie THz : nouvelle excitation magnéto-électrique

Le composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ présente un couplage magnéto-électrique statique. Nous nous sommes donc intéressés à ses propriétés magnéto-électriques dynamiques. Cette première partie traite d'un aspect de mon travail, l'étude du couplage magnéto-électrique dynamique dans le langasite de fer.

4.2.1 Résultats expérimentaux de spectroscopie THz

Nous avons mesuré ce composé par spectroscopie THz sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL dans le but de sonder un tel couplage. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 3, l'onde incidente THz est naturellement polarisée sur cette ligne de lumière. De ce fait, nous pouvons mesurer différentes configurations pour les champs électrique $\vec{e}$ et magnétique $\vec{h}$ de l'onde incidente électromagnétique par rapport à l'axe $\vec{c}$ du cristal, qui est l'axe cristallographique le long duquel se propage l'hélice magnétique.

Deux échantillons ont été découpés dans le même monocristal. Dans l'échantillon 1, d'épaisseur 450 μm, l'axe $\vec{c}$ était dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde THz. Deux configurations expérimentales pouvaient alors être sondées en le faisant tourner de 90° : $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \parallel \vec{c}$ et $\vec{e} \parallel \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$. Dans l'échantillon 2, d'épaisseur 300 μm, l'axe $\vec{c}$ était le long de la direction de propagation de l'onde THz, permettant d'accéder à la configuration expérimentale $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$. Ces trois configurations sont schématisées dans la Figure 4.11. Ainsi, en comparant les excitations mesurées pour ces différentes configurations, nous pouvons remonter aux règles de sélection (nature et directions des champs excitateurs) des excitations sondées. Les spectres THz ont été mesurés avec une résolution de 0.5 cm^{-1} dans la gamme d'énergie 8-60 cm^{-1} et à différentes températures de 6 K à 300 K. La gamme d'énergie 8-18 cm^{-1} a été explorée en utilisant la lame séparatrice BMS 125 μm tandis que celle correspondant à 10-60 cm^{-1} a été obtenue grâce à la lame séparatrice BMS 600 μm (voir Chapitre 3, Section 3.2.2).

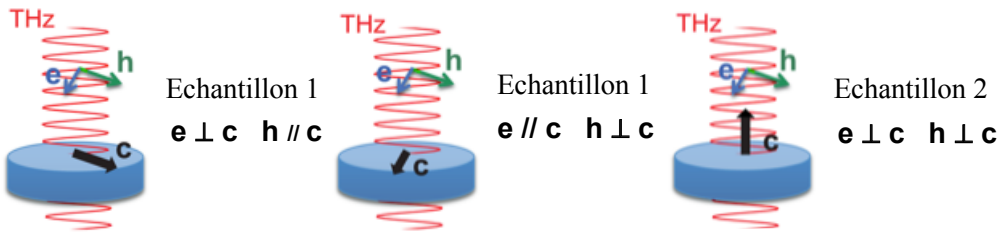


FIGURE 4.11 – **Configurations expérimentales sondées.** Dans l'échantillon 1, deux configurations sont accessibles : $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \parallel \vec{c}$ et $\vec{e} \parallel \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$. L'échantillon 2 permet de sonder la configuration $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$.

La partie gauche de la Figure 4.12 présente les spectres d'absorption mesurés avec la lame séparatrice BMS 600 μm et le bolomètre 1.6 K pour les différentes orientations des champs $\vec{e}$ et $\vec{h}$ de l'onde THz par rapport à l'axe $\vec{c}$. L'insert correspond à l'ajustement Gaussien des pics d'absorption à 16 K. La partie droite de la Figure 4.12 montre la dépendance en température de

la position (E), largeur (W) et aire (A) des ajustements Gaussiens. Afin de mettre en évidence les contributions magnétiques, celles-ci étant très faibles devant les contributions phononiques, les données ont été traitées de la manière suivante : l'absorption extrapolée à une température T_0 est obtenue en déterminant l'absorption à une température donnée T_0 et en calculant $\alpha(T_0) - \alpha(T)$ pour toutes les températures T. Celle-ci correspond à la moyenne du signal commun à toutes les courbes $\alpha(T_0) - \alpha(T)$ soustrait d'un bruit de fond linéaire. Cette procédure est réalisée pour toutes les températures T_0 variant de 6 K à 300 K. Les interférences dues aux réflexions sur les surfaces des échantillons ont été supprimées grâce à un filtre coupe bande à transformée de Fourier.

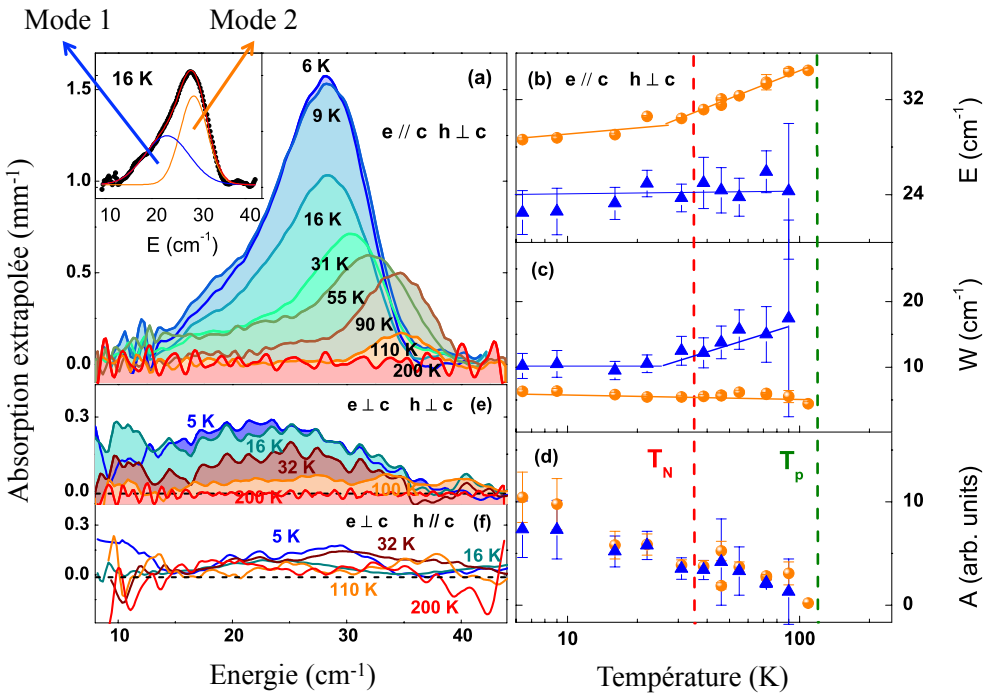


FIGURE 4.12 – **Excitations THz sondées avec la lame séparatrice BMS 600 μm et le bolomètre 1.6 K dans le composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$.** Spectres d'absorption extrapolée pour les configurations expérimentales $\vec{e} \parallel \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$ (a), $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$ (e) et $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \parallel \vec{c}$ (f). Insert : ajustement Gaussien du spectre à 16 K pour la configuration expérimentale $\vec{e} \parallel \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$. Dépendance en température de la position (b), largeur (c) et aire (d) des ajustements.

Pour la configuration expérimentale $\vec{e} \parallel \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$, un pic d'absorption asymétrique est observé à basse température (Figure 4.12 (a)). L'ajustement de cette bande d'absorption est effectué avec deux contributions Gaussiennes. A 16 K, ces deux pics sont centrés à 23 cm^{-1} (mode 1) et 29 cm^{-1} (mode 2) avec des largeurs respectives de 10 cm^{-1} et 5 cm^{-1} (Figure 4.12 (c)). Pour $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$, seule la composante $\vec{e}$ de l'onde THz a changé d'orientation par rapport à la configuration expérimentale précédente (Figure 4.12 (e)). Dans cette nouvelle configuration, un seul pic d'absorption est mesuré, correspondant au mode 1. Le fait que ce mode persiste dans les deux configurations expérimentales où la direction du champ $\vec{h}$ est identique alors que $\vec{e}$ a changé d'orientation nous permet de conclure que le mode 1 est excité par $\vec{h} \perp \vec{c}$. Cette indication est confirmée par la confi-

guration expérimentale $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \parallel \vec{c}$ où ce mode n'est pas observé alors que la direction du champ $\vec{h}$ est modifiée (Figure 4.12 (f)). Le mode 2, absent pour $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$ et $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \parallel \vec{c}$ (Figure 4.12 (e) et (f)), est quant à lui excité par $\vec{e} \parallel \vec{c}$.

La dépendance en température de l'énergie (E) du mode 1 reste constante tandis que l'énergie du mode 2 augmente lorsque la température augmente (Figure 4.12 (b)). Le temps de vie, qui correspond à l'inverse de la largeur (W) des pics, reste constant pour le mode 2 et décroît quand la température augmente au dessus de T_N pour le mode 1 (Figure 4.12 (c)). Enfin, l'aire des deux pics diminue lorsque la température augmente pour disparaitre à $T_p \approx 110$ K, dans la phase paramagnétique (Figure 4.12 (d)).

Nous avons sondé l'échantillon 1 dans la gamme d'énergie 8-18 cm^{-1}, grâce à la lame séparatrice BMS 125 μm et le bolomètre 1.6 K dans la configuration expérimentale $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \parallel \vec{c}$. Les données ont été traitées de la façon suivante : l'absorption de l'échantillon à 45 K, α(45 K), a été utilisée comme référence commune à toutes les températures en déterminant α(T)-α(45 K), appelée absorption relative, afin de mettre en évidence les contributions dues à l'ordre magnétique ($T_N = 27$ K < 45 K).

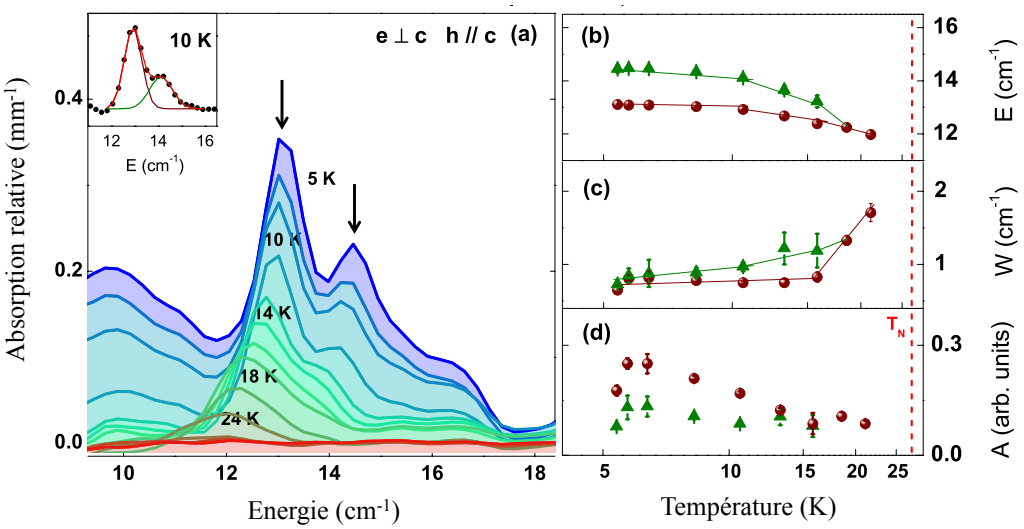


FIGURE 4.13 – **Excitation THz sondée avec la lame séparatrice BMS 125 μm et le bolomètre 1.6 K dans le composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$.** Spectres d'absorption relative pour la configuration expérimentale $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \parallel \vec{c}$ (a). Insert : ajustement Gaussien du spectre à 16K. Dépendance en température de la position (b), largeur (c) et aire (d) des ajustements.

La partie gauche de la Figure 4.13 présente l'absorption relative obtenue pour différentes températures. L'insert correspond à l'ajustement Gaussien des pics d'absorption. Nous observons un pic double centré vers 13 cm^{-1} (mode 3) à 10 K (12.9 cm^{-1} et 14.1 cm^{-1} avec une largeur de 0.8 cm^{-1} pour les deux sous-structures de ce pic) (flèches noires sur la Figure 4.13). La position en énergie de cette excitation (E) diminue et sa largeur (W) augmente quand la température augmente (Figure 4.13 (b) et (c)).

Ce mode disparaît juste en dessous de T_N et est excité par le champ magnétique ($\vec{h} \parallel \vec{c}$). Il possède donc les caractéristiques d'un magnon.

Pour résumer, les mesures THz sondent deux excitations qui persistent au-delà de T_N (110 K), ayant des règles de sélection différentes : l'une excitée par la composante $\vec{e}$ de l'onde THz (mode 2, $\vec{e} \parallel \vec{c}$) et l'autre excitée par la composante $\vec{h}$ (mode 1, $\vec{h} \perp \vec{c}$). Une troisième excitation, mode 3, est observée à plus basse énergie et disparaît en dessous de T_N. Afin de déterminer l'origine de ces excitations ayant des propriétés différentes, nous avons comparé ces résultats de spectroscopie d'absorption THz avec ceux de diffusion inélastique de neutrons.

4.2.2 Comparaison avec les mesures de diffusion inélastique de neutrons

La spectroscopie THz sonde le centre (0 0 0) de la première zone de Brillouin. Nous avons comparé ces mesures avec celles de diffusion inélastique de neutrons en centres de zone (0 -1 -1) et (0 1 0), la première zone de Brillouin n'étant pas accessible. Les mesures de diffusion inélastique de neutrons utilisées pour la comparaison sont celles présentées précédemment (paragraphe 4.1.3) combinées avec d'autres mesures réalisées sur le spectromètre IN12 à 1.5 K.

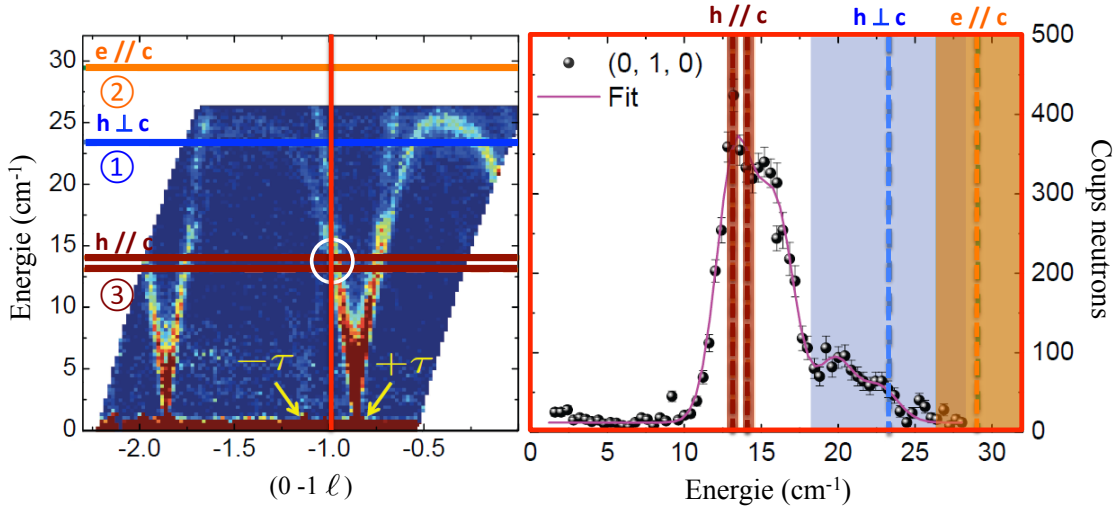


FIGURE 4.14 – **Ondes de spin sondées par diffusion inélastique de neutrons dans le composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$.** Gauche : coupe en $\vec{Q}$ représentant l'énergie en fonction de la direction (0 -1 ℓ), mesurée sur le spectromètre IN5. Droite : scan en énergie en (0 1 0) réalisé sur le spectromètre trois-axes IN12. Les positions en énergie et les règles d'excitation des trois modes mesurés en spectroscopie THz ont été reportées sur les données neutrons.

La partie gauche de la Figure 4.14 correspond à une coupe en $\vec{Q}$ de la matrice $I(\vec{Q}, \omega)$, représentant l'énergie en fonction de la direction (0 -1 ℓ). Les positions en énergie des trois modes observés en spectroscopie THz ont été reportées. Ces mesures montrent la dispersion des deux branches d'ondes de spin émergeant des satellites magnétiques $\pm\tau$ décrites précédemment.

En centre de zone (0 -1 -1), le signal observé correspond au croisement des branches de basse énergie et est à la position en énergie du mode 3 mesuré en spectroscopie THz ($\approx$ 13 cm^{-1}). Ceci

est confirmé sur la coupe montrant l'intensité diffusée en fonction de l'énergie, en centre de zone (0 1 0) (partie droite de la Figure 4.14). Ces branches sont associées à des composantes de spin selon l'axe $\vec{c}$, ce qui est en accord avec le fait que le mode 3 est observé pour $\vec{h} \parallel \vec{c}$ en spectroscopie THz. De par ces observations, nous confirmons que ce mode est un magnon [7]. Concernant les deux modes 1 et 2 de plus haute énergie persistants au-delà de T_N, le signal de diffusion de neutrons est très faible à leur position en énergie en centres de zone (0 -1 -1) et (0 1 0). Ces deux modes, très intenses par rapport au mode 3 dans les mesures de spectroscopie THz, sont donc absents des mesures de diffusion de neutrons présentées ici, ainsi que de celles décrites dans les références [Loi11b, Sto11].

Nous avons donc plusieurs signatures expérimentales pouvant exclure l'origine magnétique des modes 1 et 2 : ils persistent au-delà de T_N et ne sont pas identifiés sur les mesures de diffusion de neutrons sensibles au magnétisme (petit vecteur de diffusion et basse température). Ces excitations semblent donc être liées au réseau, malgré leurs positions à basse énergie et leur dépendance en température différente de celle des phonons habituels. De plus, le mode 1 est excité par la composante magnétique de l'onde THz ($\vec{h} \perp \vec{c}$), ce qui diffère de la règle d'excitation d'un phonon standard pas la composante électrique $\vec{e}$. Afin d'expliquer l'origine de ces phonons non conventionnels, A. Cano a développé un modèle phénoménologique basé sur les symétries du système [Cha13]. Ce modèle est brièvement décrit dans le paragraphe suivant.

4.2.3 Interprétation des résultats : modèle phénoménologique basé sur les symétries

Dans ce modèle, les modes 1 et 2 sont associés à un mode de rotation atomique, noté R_z, autour de l'axe $\vec{c}$ (noté $\vec{z}$). L'hypothèse de départ, uniquement basée sur les symétries, est que dans le groupe d'espace P321, le couplage linéaire est autorisé entre les rotations atomiques $\vec{R}$ et les déplacements atomiques linéaires. Cela signifie que dans notre système, les forces agissant sur les déplacements linéaires agissent également sur les rotations atomiques $\vec{R}$. Les déplacements polaires, impliquant un mouvement relatif des charges, font partie de ces déplacements linéairement et sont donc couplés à $\vec{R}$. Ainsi, les rotations atomiques $\vec{R}$, ressentent le rayonnement électromagnétique par l'intermédiaire de ce mouvement de charges, à travers la force de Lorentz. La forme la plus générale de cette interaction s'écrit : $\vec{f} \approx e\overrightarrow{E} + \frac{e}{c}\,\vec{r} \times \overrightarrow{H} + ie\,\vec{k}\,(\overrightarrow{E} \cdot \vec{r}) + \frac{e}{c}\,\dot{\vec{r}} \times \overrightarrow{H}$. Avec $\vec{r}$, la position de la charge e et $\overrightarrow{H}$ et $\overrightarrow{E}$ les champs magnétique et électrique. Seuls les deux premiers termes sont pertinents dans notre analyse. Cette force agit directement sur la répartition de charges du système, et donc sur sa polarisation électrique $\overrightarrow{P} = \sum e_i\,\vec{r}_i$.

Puisque le mode de rotation atomique, R_z, est linéairement couplé aux déplacements polaires selon $\vec{z}$, celui-ci est également linéairement couplé à la polarisation dynamique selon $\vec{z}$: P_z. Nous pouvons en déduire la force effective agissant sur le mode de rotation atomique R_z :

7. L'origine du dédoublement du magnon mode 3 est probablement issue d'une extinction dans les ondes de spin vers 1.6 meV, soit ≈ 13 cm^{-1} (voir Section 4.3). Cette extinction, invisible dans le spectre des ondes de spin mesuré par diffusion de neutron dans le composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ est bien visible dans celui du composé $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ (Figure 4.32 (d)). L'observation du dédoublement en spectroscopie THz dans le composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ est due à la résolution expérimentale (0.5 cm^{-1}), qui est meilleure que celle des neutrons.

$$f_{eff} = \frac{\alpha}{\omega_z^2} E_z + g\,\frac{\alpha}{\omega_z^2}\,(\overrightarrow{P_\perp} \times \dot{\overrightarrow{H_\perp}})_z \tag{4.2}$$

Avec $\overrightarrow{P_\perp}$, la polarisation électrique statique perpendiculaire à $\vec{z}$, α, une constante qui représente la force du couplage entre R_z et P_z, g, un facteur gyromagnétique et ω_z, la fréquence associée à P_z.

On en déduit le Lagrangien décrivant l'interaction de R_z avec les champs électrique $\vec{e}$ et magnétique $\vec{h}$ de l'onde électromagnétique :

$$\mathcal{L}_{int} = \frac{\alpha}{\omega_z^2}[e_z + g(\overrightarrow{P_\perp} \times \dot{\overrightarrow{h_\perp}})_z]R_z \tag{4.3}$$

L'excitation de R_z par la composante électrique (mode 2, électro-actif : $\vec{e} \parallel \vec{z}$) est directement décrite par le premier terme dans l'équation (4.3), tandis que l'excitation de R_z par la composante magnétique (mode 1, magnéto-actif : $\vec{h} \perp \vec{z}$) est plus complexe et est décrite par le second terme dans l'équation (4.3). Ce type de couplage trilinéaire ($(\overrightarrow{P_\perp} \times \dot{\overrightarrow{h_\perp}})_z R_z$) nécessite la présence d'une polarisation électrique statique perpendiculaire à l'axe $\vec{z}$: $\overrightarrow{P_\perp}$.

Expérimentalement, nous observons que les modes 1 et 2 apparaissent à $T_p \approx 110$ K, lorsque la température diminue. Le mode 1 pourrait donc être activé par l'apparition de cette polarisation $\overrightarrow{P_\perp}$ à T_p. Le mode 2 serait quant à lui issu d'une diminution simultanée de ω_z à T_p, quand la température diminue. Ceci est indiqué expérimentalement par l'amollissement de la position en énergie de celui-ci en dessous de T_p (Figure 4.12 (b)).

Revenons quelques instants sur cette polarisation perpendiculaire. Comme l'énergie et la quantité de mouvement doivent être conservées pour chaque terme de l'équation (4.3), si $\overrightarrow{P_\perp}$ était uniforme ($q = 0$), $\vec{e}$ et $\dot{\overrightarrow{h_\perp}}$ devraient se coupler à R_z en $q = 0$ dans les deux termes. En d'autres mots, les positions en énergie des modes 1 et 2 devraient être confondues dans nos mesures THz, si ces modes sont bien issus de la même excitation R_z [8]. Ceci provient du fait que cette technique expérimentale sonde le centre de la première zone de Brillouin ($q = 0$). Or, les positions en énergie des modes 1 et 2 sont différentes d'après nos mesures : mode 1 (24 cm^{-1}) et mode 2 (29 cm^{-1}) (Figure 4.12 (a)). Une des interprétations de cette différence est que $\overrightarrow{P_\perp}$ n'est pas uniforme mais est modulée avec un vecteur d'onde $q = Q$, conduisant à une polarisation hélicoïdale confinée dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$). Dans cette approche, cette différence en énergie permet de donner des informations sur la dispersion du mode de rotation R_z couplé aux composantes $\vec{e}$ et $\vec{h}$ de l'onde THz. En $q = 0$, R_z est activé par la composante $\vec{e}$ (mode 2 à 29 cm^{-1}) et en $q = \pm Q$, R_z est activé par la composante $\dot{\overrightarrow{h_\perp}}$ (mode 1 à 24 cm^{-1}).

4.2.4 Comparaison avec le composé $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$

Nous avons également étudié le composé au Ta par spectroscopie THz dans l'idée d'observer une excitation magnéto-électrique similaire à celle du composé au Nb. Ces mesures ont été réalisées

8. Ce qui est probablement le cas, d'après leurs dépendances en température très similaires.

dans les mêmes configurations expérimentales que pour le composé au Nb : deux échantillons ont été utilisés pour sonder toutes les orientations des champs électrique et magnétique de l'onde THz par rapport à l'axe $\vec{c}$ du cristal ($\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \parallel \vec{c}$, $\vec{e} \parallel \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$ et $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \parallel \vec{c}$).

La Figure 4.15 présente les spectres obtenus pour le composé au Ta comparés à ceux mesurés dans le composé au Nb. Pour le composé au Ta, les données ont été traitées en utilisant l'absorption de l'échantillon à 140 K, α(140 K), comme référence commune à toutes les températures en déterminant α(T)-α(140 K), soit l'absorption relative.

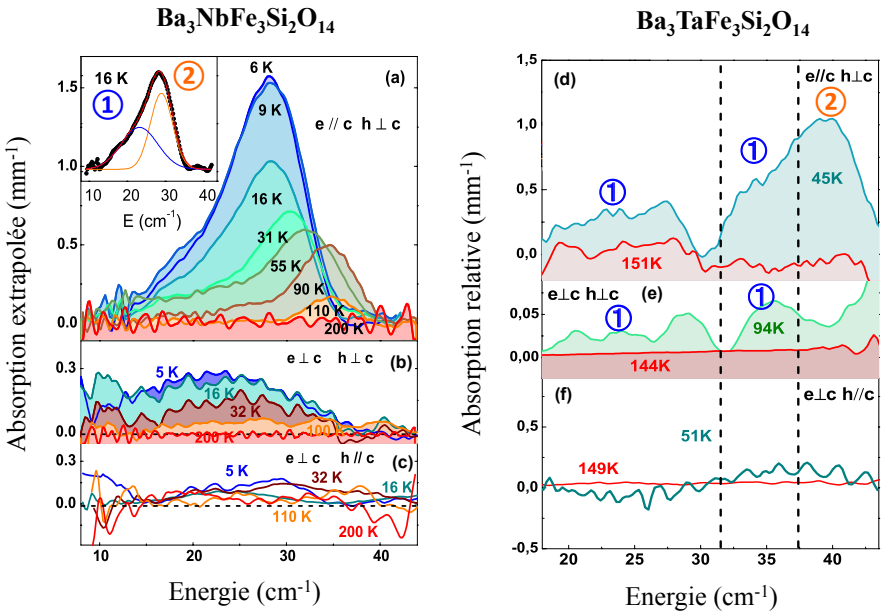


FIGURE 4.15 – **Comparaison des mesures de spectroscopie THz des composés $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ et $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$.** Spectres d'absorption du composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ pour les configurations expérimentales $\vec{e} \parallel \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$ (a), $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$ (b) et $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \parallel \vec{c}$ (c). Insert : ajustement Gaussien. (d), (e) et (f) Idem que (a), (b) et (c) pour le composé $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$.

Pour les deux composés, deux principaux modes sont observés : un mode excité par la composante magnétique de l'onde THz $\vec{h} \perp \vec{c}$ (mode 1) et un mode excité par la composante électrique $\vec{e} \parallel \vec{c}$ (mode 2). Cependant, pour le composé à base de Ta, le mode 1 est au moins double (ou plus) tandis qu'une seule contribution est observée pour le composé à base de Nb. De plus, le mode 2, qui est simple pour les deux composés, est centré à 29 cm^{-1} pour Nb et 40 cm^{-1} pour Ta. Ces deux modes disparaissent au-delà de T_N : 110 K (Nb) et 140 K (Ta). Ces similitudes, très fortes entre les deux composés, suggèrent que ces excitations magnéto-électriques sont de même nature. Ainsi le modèle phénoménologique développé par A. Cano peut également s'étendre au composé au Ta.

4.3 Diffusion de neutrons : nouveaux résultats expérimentaux

La connaissance de la structure magnétique fine du langasite de fer, $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$, est essentielle pour comprendre tous les couplages entre degrés de libertés de charge et magnétique observés expérimentalement dans ce composé (couplage magnéto-électrique statique et dynamique). Dans cette section je vais présenter un autre aspect de mon travail, qui porte sur l'observation de nouveaux faits expérimentaux et leur interprétation en terme de modulations de la structure magnétique chirale du langasite de fer présentée dans l'état de l'art.

4.3.1 Satellites additionnels

4.3.2 Neutrons non polarisés

Les premiers indices d'une modulation fine de la structure magnétique concernent l'observation de pics de surstructure (satellites) interdits par la structure magnétique du langasite de fer décrite dans l'état de l'art (structure magnétique hélicoïdale simple) par diffusion de neutrons non polarisés. La Figure 4.16 (b) présente une coupe à énergie nulle des mesures réalisées sur IN5, à 1.6K, dans la phase magnétique ordonnée. Cette coupe expérimentale est comparée aux positions des satellites magnétiques attendues si la structure magnétique du langasite de fer était une structure magnétique hélicoïdale simple (Figure 4.16 (a)) :

1. Pour une hélice parfaite : présence des satellites magnétiques uniquement en $|\vec{Q}|=|\vec{H}\pm\vec{\tau}|$ (points rouges sur la Figure 4.16 (a)).
2. Pour un arrangement à 120° des moments magnétiques au sein des triangles : extinction du facteur de structure magnétique le long de la direction $(0\ 0\ \ell)$ [9] (cadre noir sur la Figure 4.16 (a)).

Or, expérimentalement, ces deux conditions ne sont pas vérifiées. En effet, des satellites d'ordre supérieurs en $|\vec{Q}|=|\vec{H}\pm 2\vec{\tau}|$ et $|\vec{Q}|=|\vec{H}\pm 3\vec{\tau}|$ sont observés (cadres rouges sur la Figure 4.16 (b)). De plus, des satellites supplémentaires sont présents le long de la direction de l'espace réciproque $(0\ 0\ \ell)$ (cadres noirs sur la Figure 4.16 (b)).

4.3.3 Neutrons polarisés avec analyse de polarisation longitudinale

Pour déterminer la nature nucléaire/magnétique/magnétique chirale de ces satellites additionnels, nous avons réalisé des expériences de diffusion de neutrons polarisés avec analyse de polarisation longitudinale. Ces mesures ont été effectuées sur le spectromètre IN22 équipé avec CRYOPAD

9. Pour une hélice magnétique, avec 3 moments magnétiques à 120°, d'amplitude μ_ν et tournant dans le plan ($\hat{u}$, $\hat{v}$), le facteur de structure magnétique s'écrit :

$$\vec{M}(\vec{Q})=\sum_\nu f_\nu(\vec{Q})[\frac{\mu_\nu\cdot\hat{u}\pm i\mu_\nu\cdot\hat{v}}{2}]e^{\mp i\Phi_\nu}\ e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}_\nu} \tag{4.4}$$

Avec $\vec{r}_\nu$, la position de l'atome ν dans la cellule, $\vec{r}_1=(x,0,\frac{1}{2})$, $\vec{r}_2=(0,x,\frac{1}{2})$ et $\vec{r}_3=(-x,-x,\frac{1}{2})$ pour les 3 atomes de la maille. f_ν correspond au facteur de forme magnétique.

Soit en $\vec{Q}=\vec{H}\pm\vec{\tau}$ avec $\vec{H}=(0\ 0\ \ell)$ et $\vec{\tau}=(0\ 0\ \tau)$: $\vec{M}(0\,0\,\ell\pm\tau)=\sum_\nu f_\nu(\vec{Q})[\frac{\mu_\nu\cdot\hat{u}\pm i\mu_\nu\cdot\hat{v}}{2}]e^{\mp i\Phi_\nu}\ e^{i2\pi\frac{(\ell\pm\tau)}{2}}$

Avec $e^{\mp i\Phi_\nu}=1+e^{\mp i\frac{2\pi}{3}}+e^{\mp i\frac{4\pi}{3}}=0$, donc $\vec{M}(0\,0\,\ell\pm\tau)=\vec{0}$.

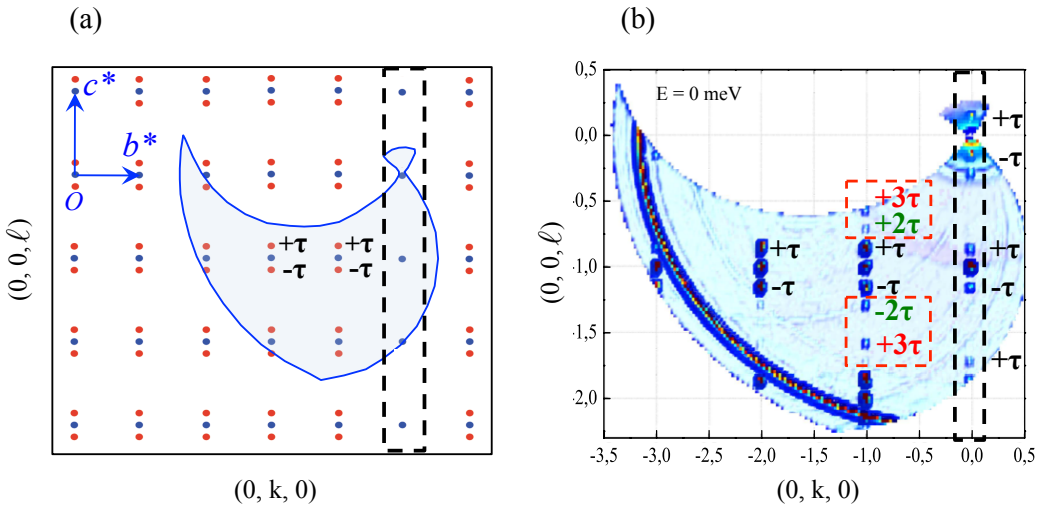


FIGURE 4.16 – **Diffusion de neutrons non polarisés, coupe à énergie nulle dans le plan de diffusion ($\vec{b}^*$, $\vec{c}^*$).** (a) Prédiction des positions des satellites pour la structure magnétique du langasite de fer telle que publiée. Les pointillés noirs mettent l'accent sur l'extinction du facteur de structure magnétique le long de (0 0 ℓ). (b) Mesures sur le spectromètre IN5. Les données ont été intégrées de E = -0.1 meV à E = 0.1 meV. Les pointillés rouges et noirs mettent l'accent sur l'observation de satellites interdits.

pour l'analyse de polarisation (voir Chapitre 3, paragraphe 3.1.4). Deux couples monochromateurs-analyseurs différents ont été utilisés : Heusler-Heusler (faisceau incident polarisé et analyse de polarisation) et Graphite-Heusler (faisceau incident non polarisé et analyse de polarisation).

Nous avons vu, dans le chapitre précédent, que la section efficace partielle de diffusion des neutrons polarisés s'écrit avec quatre termes différents : un terme nucléaire σ_N, un terme magnétique, correspondant aux fonctions de corrélation de paires symétrique σ_M et antisymétrique M_{chir} (que j'appellerai magnétique et magnétique chiral respectivement) et un terme d'interférence nucléaire magnétique R (voir Chapitre 3, paragraphe 3.1.4). Dans la configuration expérimentale choisie, la polarisation incidente $\vec{P}_0$ est selon le vecteur de diffusion $\vec{Q}$ ainsi que la direction d'analyse, d'où l'appellation d'analyse de polarisation longitudinale. Dans cette configuration expérimentale, nous avons accès aux termes nucléaire σ_N, magnétique σ_M et magnétique chiral M_{chir}, mais pas à celui d'interférence nucléaire magnétique R.

Avec le couple monochromateur-analyseur Heusler-Heusler ces termes s'écrivent [Sim12], en supposant une parfaite polarisation incidente et une parfaite analyse de polarisation :

$$\sigma_N \propto \frac{\sigma_x^{++} + \sigma_x^{--}}{2} \qquad \sigma_M \propto \frac{\sigma_x^{+-} + \sigma_x^{-+}}{2} \qquad M_{chir} \propto \frac{\sigma_x^{+-} - \sigma_x^{-+}}{2} \tag{4.5}$$

Avec σ_x^{++} et σ_x^{--}, les contributions *non spin-flip* et σ_x^{+-} et σ_x^{-+}, les contributions *spin-flip*. Les axes x, y et z définissent le repère orthonormé lié au vecteur de diffusion $\vec{Q}$ utilisé en diffusion de neutrons polarisés avec analyse de polarisation longitudinale ($x \parallel \vec{Q}$, $y \perp \vec{Q}$ dans le plan de diffusion et $z \perp \vec{Q}$ et perpendiculaire au plan de diffusion).

Dans le cas du couple Graphite-Heusler et en supposant une parfaite analyse de polarisation, ces termes s'écrivent :

$$\sigma_M + \sigma_N \propto \frac{\sigma_x^{0-} + \sigma_x^{0+}}{2} \qquad M_{chir} \propto \frac{\sigma_x^{0-} - \sigma_x^{0+}}{2} \tag{4.6}$$

Ainsi en mesurant l'intensité diffusée I^{++}, I^{--}, I^{+-} et I^{-+} dans la configuration Heusler-Heusler et I^{0+} et I^{0-} dans la configuration Graphite-Heusler, nous pouvons, grâce aux expressions précédentes, remonter aux contributions nucléaires, magnétiques et magnétiques chirales de la section efficace.

Contrairement à la configuration Graphite-Heusler, la configuration Heusler-Heusler permet de séparer les contributions magnétiques σ_M et nucléaires σ_N mais ne permet pas de s'affranchir de la polarisation initiale du faisceau de neutron pour déterminer la contribution magnétique chirale, ce qui peut engendrer des erreurs. Une mesure de cette contribution en configuration Graphite-Heusler est plus fiable. De plus, la configuration Graphite-Heusler permet d'avoir plus de flux, principalement parce que la réflectivité du graphite est environ 4 fois supérieur à celle de l'alliage de Heusler. C'est donc pour ces deux raisons que nous avons effectué les deux types de mesure. Cependant, il est important de noter que ces deux types de mesure (Graphite-Heusler et Heusler-Heusler) dépendent également de l'analyse de polarisation finale qui peut être dégradée par la qualité de l'analyseur en alliage de Heusler. Il faut donc rester prudent dans l'interprétation des résultats, notamment lors de la présence d'une faible intensité d'une contribution qui peut être issue de l'imperfection de l'analyse de polarisation.

La Figure 4.17 décrit la dépendance en température des contributions nucléaires+magnétiques (σ_N+σ_M) et magnétiques chirales (M_{chir}) de la section efficace du satellite interdit (0 0 τ). Ce graphique illustre son apparition à T_N, donc son lien avec l'ordre magnétique.

Nous avons mesuré un certain nombre de satellites dans les configurations expérimentales Heusler-Heusler et Graphite-Heusler à 2 K. Des "rocking curves" (rotation de l'échantillon autour de l'axe vertical) ont été mesurés à énergie nulle pour chaque satellites le long de (0 1 ℓ) et (0 0 ℓ). Les résultats des scans mesurés en configuration Heusler-Heusler sont présentés dans les Figures 4.18 (0 0 ℓ) et 4.19 (0 1 ℓ). Les Figures 4.20 et 4.21 montrent les mesures en configuration Graphite-Heusler le long des directions (0 0 ℓ) et (0 1 ℓ) respectivement. Les données ont été corrigées du facteur de Lorentz (voir Chapitre 3, paragraphe 3.1.2), de l'imperfection de la polarisation incidente (6%) et normalisées au même moniteur. Les différentes contributions nucléaires, magnétiques et magnétiques chirales ont été déterminées pour chacun des scans en utilisant les expressions (4.5) et (4.6). Une bonne correspondance des résultats est obtenue entre les deux configurations utilisées (Graphite-Heusler et Heusler-Heusler).

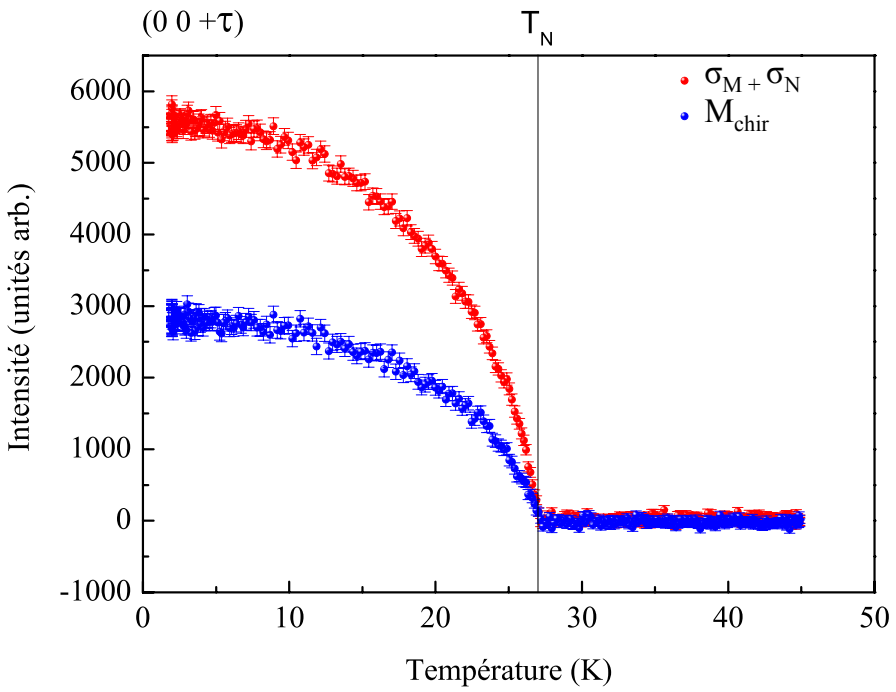


FIGURE 4.17 – **Dépendance en température de l'intensité du satellite (0 0 τ).** Les données ont été mesurées sur le spectromètre IN22 dans la configuration Graphite-Heusler. Les contributions nucléaires+magnétiques et magnétiques chirales ont été séparées.

Ces mesures confirment la présence de satellites additionnels et permettent de déterminer leur nature :

1. Présence de satellites additionnels d'ordre supérieur de type (0 k $\ell \pm 3\tau$) et (0 k $\ell \pm 2\tau$) (encadrés en rouge et vert sur les Figures 4.18, 4.19, 4.20 et 4.21). Les scans révèlent que les satellites de troisième ordre ont des contributions principalement magnétiques et magnétiques chirales, tandis que les satellites de second ordre ont des faibles contributions principalement nucléaires. Les satellites magnétiques de type (0 k $\ell \pm 3\tau$) sont incompatibles avec une structure hélicoïdale parfaite.

2. Présence de satellites additionnels suivant la direction (0 0 ℓ) avec des contributions magnétiques, magnétiques chirales (Figures 4.18 et 4.20). Ces satellites ne sont pas compatibles avec un arrangement à 120° des moments magnétiques au sein des triangles.

Les mesures des satellites de première ordre (en $\pm\tau$) le long de (0 1 ℓ) (encadrés en gris sur les Figures 4.19 et 4.21) ont été réalisées dans le but de comparer les satellites autorisés et interdits par la structure magnétique publiée.

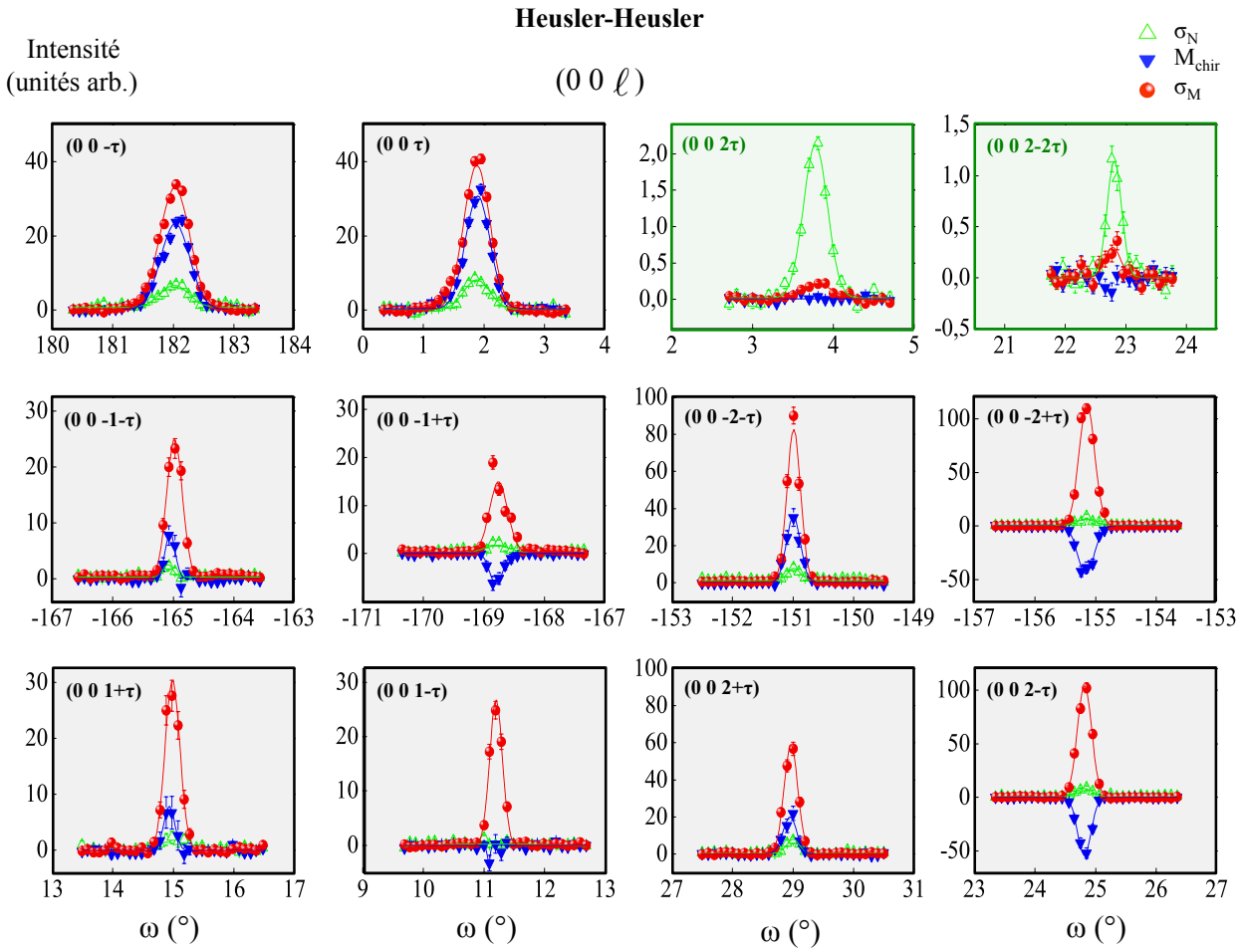


FIGURE 4.18 – **Satellites mesurés le long de la ligne (0 0 ℓ) sur le spectromètre trois-axes IN22 en analyse de polarisation longitudinale dans la configuration Heusler-Heusler avec la polarisation selon le vecteur de diffusion.** Les contributions nucléaires (vert), magnétiques (rouge) et magnétiques chirales (bleu) ont été séparées. Les traits rouges, bleus et verts correspondent aux résultats des ajustements Gaussiens.

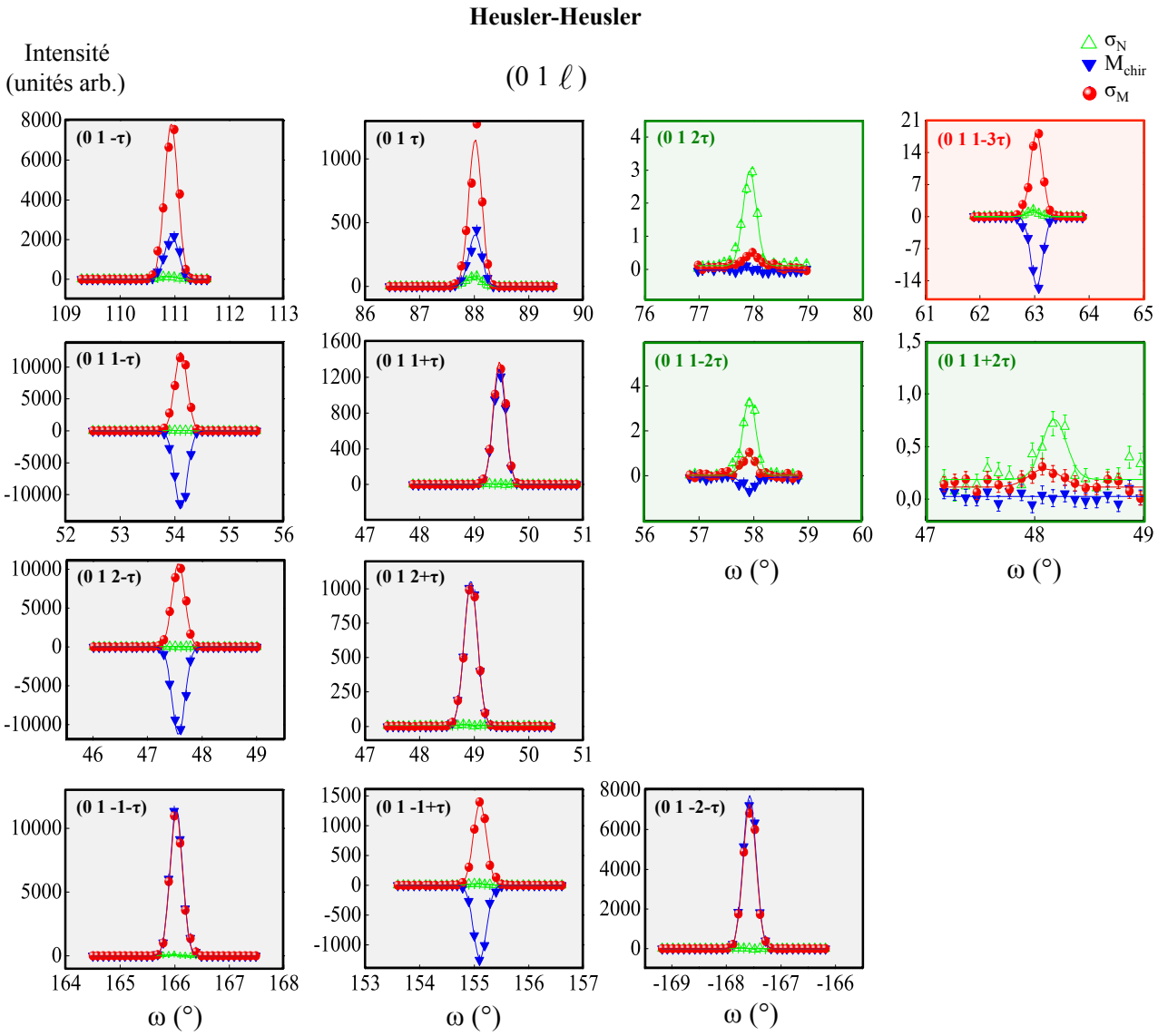


FIGURE 4.19 – **Idem que 4.18 le long de la ligne (0 1 ℓ).**

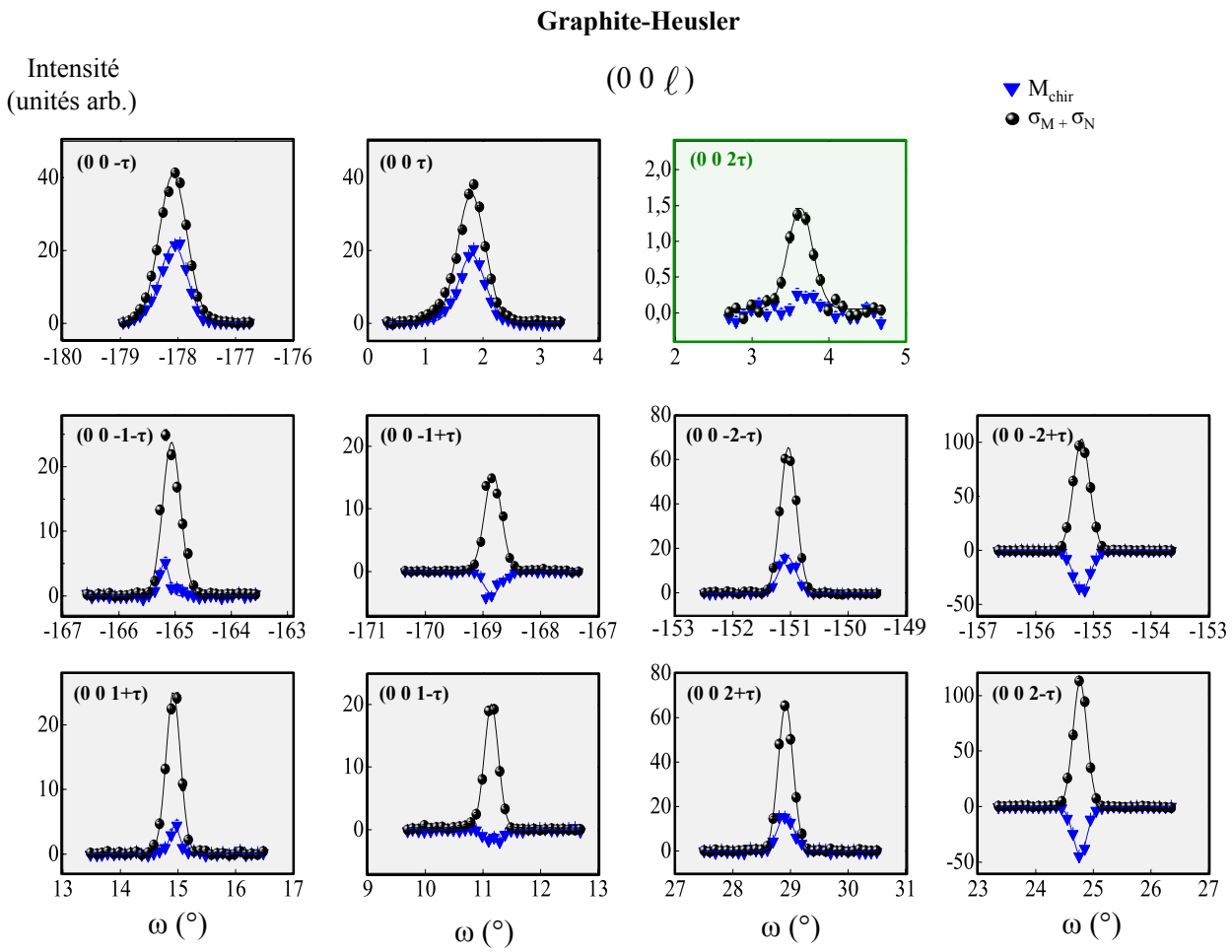


FIGURE 4.20 – **Satellites mesurés le long de la ligne (0 0 ℓ) sur le spectromètre trois-axes IN22 en analyse de polarisation longitudinale dans la configuration Graphite-Heusler avec la polarisation selon le vecteur de diffusion.** Les contributions nucléaires+magnétiques (noir) et magnétiques chirales (bleu) ont été séparées. Les traits noirs et bleus correspondent aux résultats des ajustements Gaussiens.

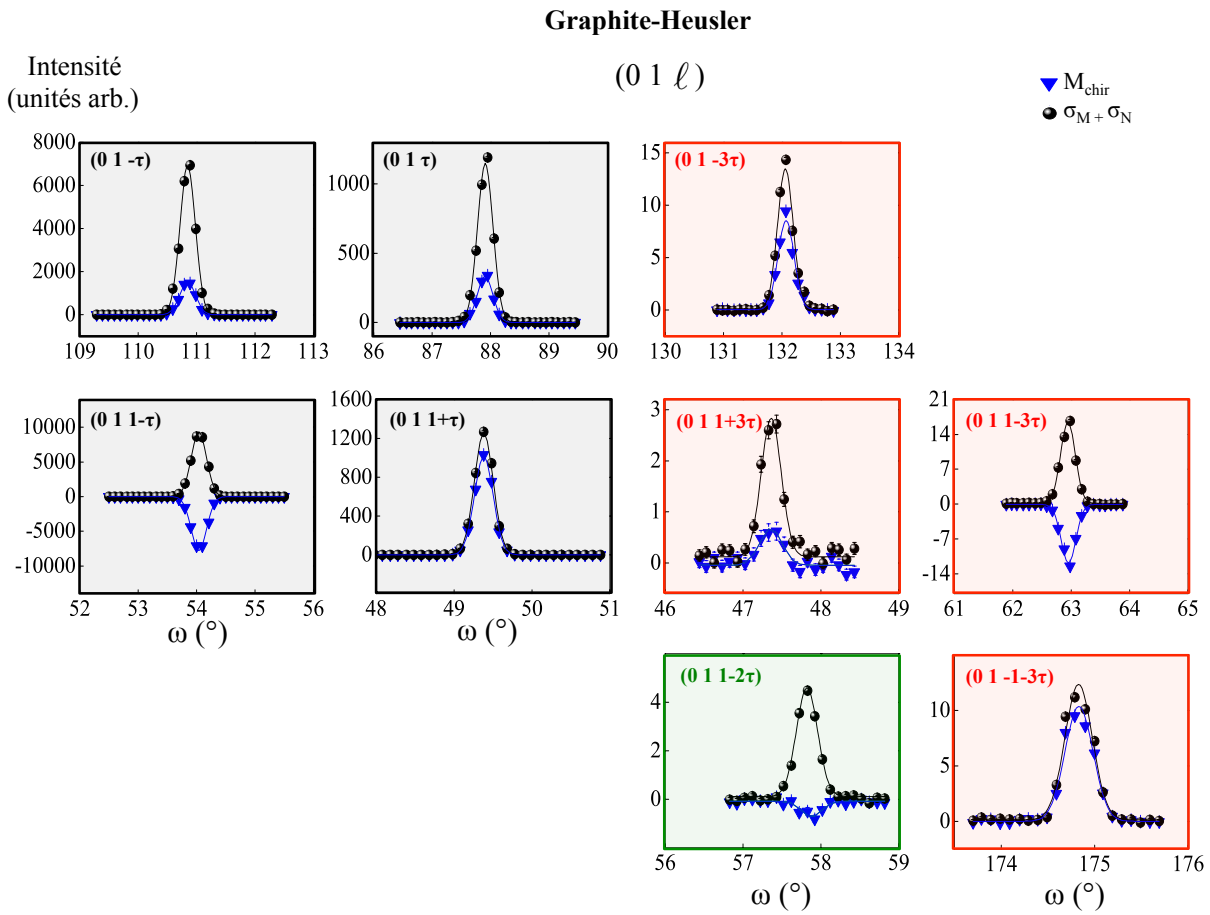


FIGURE 4.21 – **Idem que 4.20 le long de la ligne (0 1 ℓ).**

4.3.4 Extinction dans les ondes de spin

Outre la présence de satellites additionnels, une anomalie dans le spectre des ondes de spin est également observée. Celle-ci constitue une troisième preuve d'une modulation de la structure magnétique. En effet, en réexaminant finement le spectre des ondes de spin mesuré à 1.5 K sur le spectromètre temps de vol IN5, une diminution du poids spectral (extinction) correspondant à un anti-croisement des branches de magnons émergeant des satellites $+\tau$ / $-\tau$ et $+\tau$ / $+3\tau$ est observée autour de 2.3 meV, comme indiquée dans la Figure 4.22 (a).

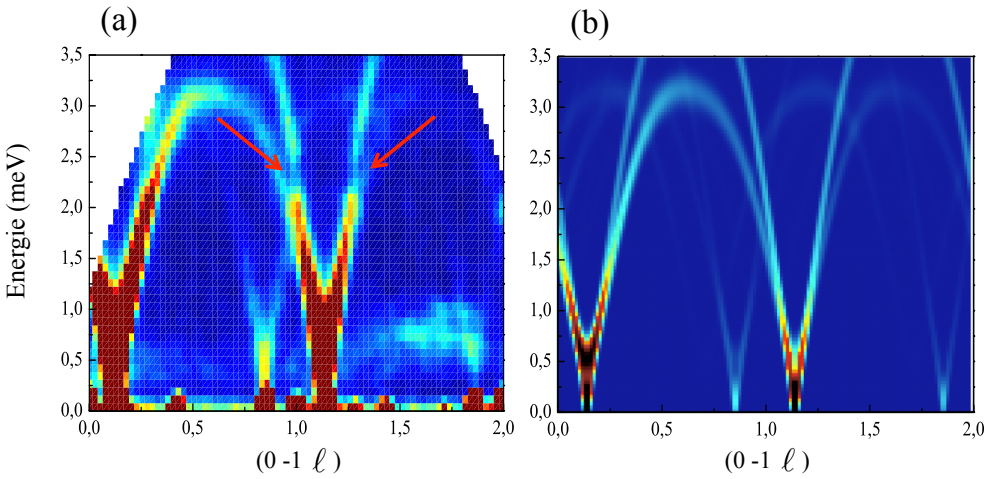


FIGURE 4.22 – **Extinction dans les ondes de spin observées par diffusion de neutrons sur une coupe en $\vec{Q}$ représentant l'énergie en fonction de la direction (0 -1 ℓ) (a) comparée aux simulations (b).** Les données ont été intégrées de k = -0.95 à k = -1.05. Le modèle utilisé pour les simulations prend en compte les cinq interactions d'échange et la composante de l'interaction de DM selon l'axe $\vec{c}$, dont les valeurs ont été données dans le paragraphe 4.1.3.

Cette extinction n'est pas reproduite par les simulations utilisant le modèle décrit précédemment (Figure 4.22 (b)) (chiralité structurale + cinq interactions d'échange + interaction de DM).

La présence des satellites additionnels combinée à l'extinction dans les ondes de spins, nous informe que la connaissance actuelle de la structure magnétique du langasite de fer n'est pas complète. En outre, l'existence d'un gap vers 0.1 meV (branche d'onde de spin impliquant les composantes de spin dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$), Figure 4.9) n'est pas non plus expliquée par ce modèle.

4.3.5 Composante papillon

Des mesures de diffraction résonnante magnétique des rayons X effectués par Scagnoli *et al.* [Sca13] indiquent également la présence de satellites additionnels. Ces mesures ont été réalisées avec une énergie des photons incidents de 709.8 eV correspondant au seuil L_3 du Fe. Ces expériences ont mis en évidence l'existence de pics de surstructures de type (0 0 nτ) apparaissant à T_N (Figure 4.23). Grâce à une analyse de polarisation linéaire et circulaire des rayons X , les auteurs attribuent l'existence des satellites additionnels de type (0 0 τ) et (0 0 3τ) à une origine magnétique. L'analyse

des symétries du système suggère, en outre, qu'il s'agit d'une composante hors plan des moments magnétiques dont l'amplitude est modulée avec le même vecteur de propagation que l'hélice. Cette modulation, appelée "papillon", serait induite par la composante du vecteur de DM dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$). De plus, les pics de type (0 0 2τ) seraient la signature d'une déformation du nuage électronique lors de la mise en ordre magnétique, avec une éventuelle brisure de symétrie faible correspondant à la perte de l'axe 3.

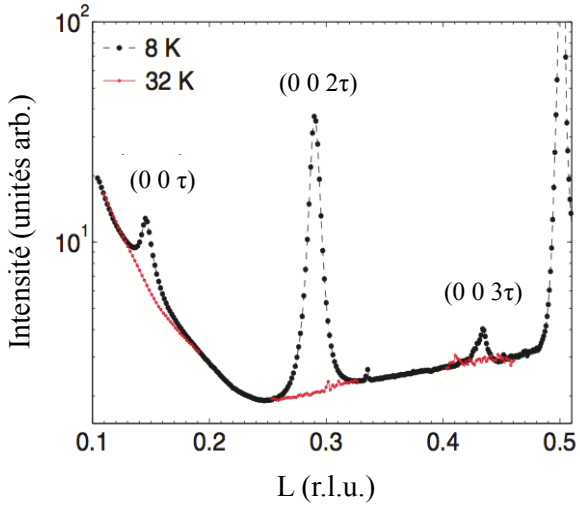


FIGURE 4.23 – **Satellites additionnels de type (0 0 nτ) sondés par diffraction résonnante des rayons X [Sca13].**

Les satellites additionnels de type (0 0 nτ) observés en diffusion de neutrons ne peuvent pas être expliqués par la présence de cette modulation papillon suivant l'axe $\vec{c}$, car les neutrons ne sondent que la composante des moments magnétiques perpendiculaire au vecteur de diffusion. Nous devons donc considérer une autre origine aux satellites additionnels mesurés en diffusion de neutrons.

4.4 Modulation de l'ordre magnétique

Afin d'expliquer les faits expérimentaux nous devons considérer un modèle plus complet prenant en compte d'autres paramètres. Je rappelle les observations qui nous ont conduit à reconsidérer la structure magnétique du langasite de fer :

1. Présence de satellites magnétiques additionnels d'ordre supérieur de type (0 k $\ell \pm 3\tau$) incompatibles avec une hélice parfaite.
2. Présence de satellites magnétiques additionnels suivant la direction (0 0 ℓ) incompatibles avec un arrangement à 120° des moments magnétiques au sein des triangles.
3. Extinction dans les ondes de spins.
4. Gap de 0.1 meV.

Nous avons testé différents modèles en utilisant le programme développé par Sylvain Petit qui calcule l'ordre magnétique associé au modèle et les ondes de spins correspondantes. A partir d'un arrangement magnétique initial et d'un Hamiltonien, le programme calcule l'orientation des moments magnétiques dans l'état fondamental par minimisation de l'énergie, il détermine également les ondes de spins correspondantes dans l'approximation linéaire et les facteurs de structure magnétiques et magnétiques chiraux. Ainsi, en comparant les résultats de la simulation des ondes de spin et du calcul des facteurs de structure avec l'expérience, nous pouvons converger vers le modèle le plus approprié et déterminer l'ordre magnétique associé.

4.4.1 Anisotropie magnéto-cristalline : hélice en accordéon

Nous avons tout d'abord considéré un terme d'anisotropie magnéto-cristalline complétant le modèle présenté précédemment pour l'état fondamental ($\varepsilon_H = -1$, $\varepsilon_\Delta = +1$). Compte tenu de la symétrie locale du site de fer, deux types d'anisotropie peuvent être envisagés :

(1) Un axe facile d'aimantation le long des axes d'ordre 2.

(2) Un plan facile d'aimantation perpendiculaire à ces axes d'ordre 2, combiné à la composante du vecteur de DM selon $\vec{c}$ pour favoriser une structure magnétique principalement planaire.

La Figure 4.24 schématise les directions d'anisotropie d'un axe et plan facile d'aimantation.

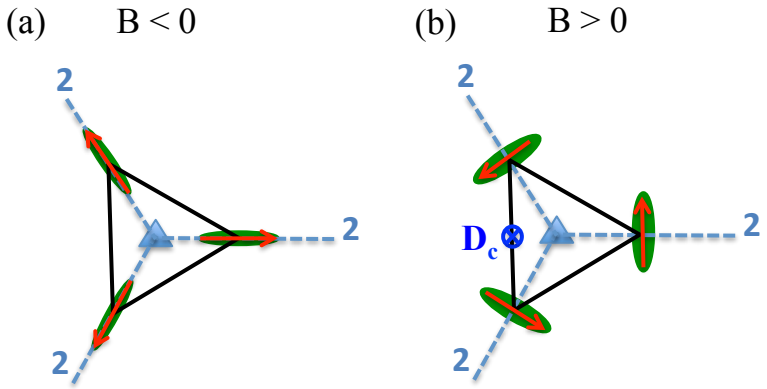


FIGURE 4.24 – **Directions de l'anisotropie magnéto-cristalline compte tenu de la symétrie locale du site de fer pour l'état fondamental ($\varepsilon_H = -1$, $\varepsilon_\Delta = +1$).** Axe facile d'aimantation le long des axes d'ordre 2 (a) et plan facile d'aimantation perpendiculaire aux axes d'ordre 2 (b). B représente le terme d'anisotropie.

4.4.1.1 Modèle 1 : anisotropie magnéto-cristalline conduisant à un axe facile d'aimantation

L'équation 4.7 présente le nouvel Hamiltonien avec le terme des cinq interactions d'échange isotropes J_{ij} ($\mathcal{H}_{\text{échanges}}$) et le terme d'anisotropie.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{échanges}} + \sum_i B_i (\vec{S}_i \cdot \vec{n})^2 \tag{4.7}$$

Avec B_i, le terme d'anisotropie. Son signe permet de sélectionner la direction de l'anisotropie par rapport à $\vec{n}$: si $B_i < 0$, l'énergie est minimisée lorsque les moments magnétiques sont alignés selon $\vec{n}$ conduisant à un axe facile d'aimantation. Les paramètres utilisés pour les simulations reproduisant au mieux les observations sont : $J_1 = 0.85$ meV, $J_2 = 0.24$ meV, $J_3 = 0.053$ meV, $J_4 = 0.017$ meV, $J_5 = 0.24$ meV et $\mid B \mid = 0.03$ meV.

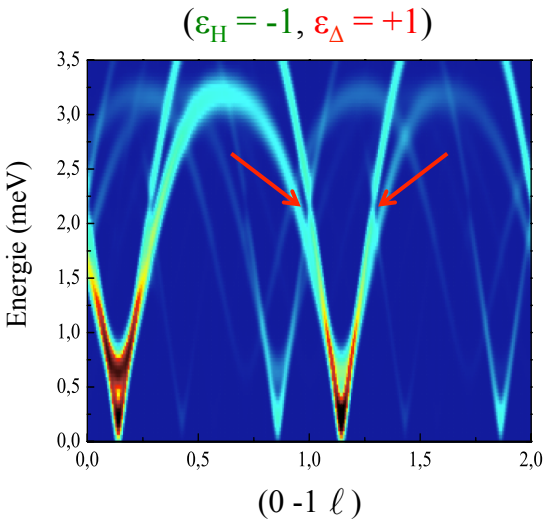


FIGURE 4.25 – **Simulations d'ondes de spin avec un modèle prenant en compte l'anisotropie magnéto-cristalline conduisant à un axe facile d'aimantation.**

Le calcul des facteurs de structure reproduit les contributions magnétiques et magnétiques chirales des satellites de type (0 k $\ell \pm \tau$) et (0 k $\ell \pm 3\tau$), tandis que celles des satellites (0 0 $\ell \pm \tau$) restent nulles.

En outre l'extinction vers 2.3 meV est également reproduite par ce modèle (Figure 4.25).

4.4.1.2 Modèle 2 : anisotropie magnéto-cristalline conduisant à un plan facile d'aimantation combinée à DM selon $\vec{c}$:

Ce modèle est décrit par l'Hamitonien suivant :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{échanges}} + \sum_{i,j} \vec{D_{ij}} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) + \sum_i B_i (\vec{S}_i \cdot \vec{n})^2 \tag{4.8}$$

Avec $\mathcal{H}_{\text{échanges}}$, le terme correspondant aux cinq interactions d'échange isotropes et B_i, le terme d'anisotropie : $B_i > 0$, l'énergie est minimisée lorsque les moments magnétiques sont perpendiculaires à $\vec{n}$. La composante de l'interaction de DM selon l'axe $\vec{c}$ ($\vec{D}_{ij} \cdot \vec{c} < 0$) permet de contenir les moments magnétiques principalement dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$).

Le résultat des simulations d'ondes de spin utilisant les paramètres $J_1 = 0.85$ meV, $J_2 = 0.24$ meV, $J_3 = 0.053$ meV, $J_4 = 0.017$ meV, $J_5 = 0.24$ meV, $\mid B \mid = 0.03$ meV et $D_c \approx 2.3\% \mid J_1 \mid$ est présenté dans la Figure 4.26. L'extinction est présente dans le spectre des ondes de spin simulées avec ce modèle.

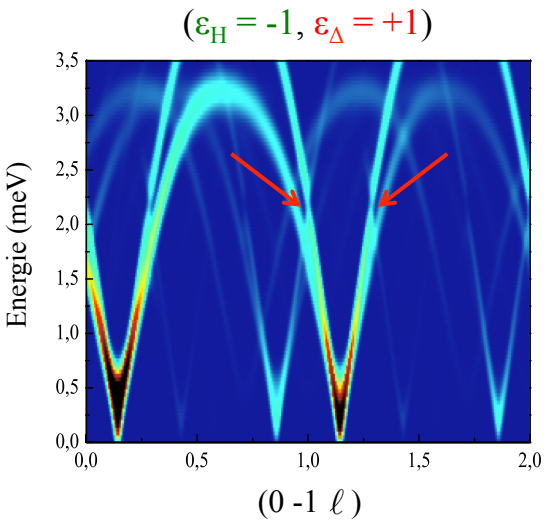


FIGURE 4.26 – **Simulations d'ondes de spin avec un modèle prenant en compte l'anisotropie magnéto-cristalline conduisant à un plan facile d'aimantation combinée à DM selon $\vec{c}$.**

Les contributions magnétiques et magnétiques chirales des satellites de type (0 k $\ell \pm \tau$) et (0 k $\ell \pm 3\tau$) sont également reproduites tandis que celles des satellites (0 0 $\ell \pm \tau$) restent nulles.

4.4.1.3 Conclusion

Les deux modèles prenant en compte les deux types d'anisotropie pour l'état fondamental ($\varepsilon_H = -1$, $\varepsilon_\Delta = +1$) (axe et plan facile) reproduisent les mêmes faits expérimentaux : contributions magnétiques et magnétiques chirales des satellites d'ordre supérieur et extinction dans les ondes de spin. En outre les valeurs des deux gaps en énergie dans le spectre des ondes de spin (voir Section 4.1.3) sont également reproduites avec ces deux modèles. La Figure 4.27 présente les deux gaps simulés pour le modèle 2. Nous pouvons observer un premier gap d'environ 0.3 meV pour la branche impliquant les composantes de spin selon l'axe $\vec{c}$ (Figure 4.27 (a)) et un gap plus faible, de l'ordre de 0.1 meV, pour la branche impliquant les composantes de spin dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$) (Figure 4.27 (b)).

Le Tableau 4.2 synthétise les résultats des simulations obtenus par les modèles 1 et 2 :

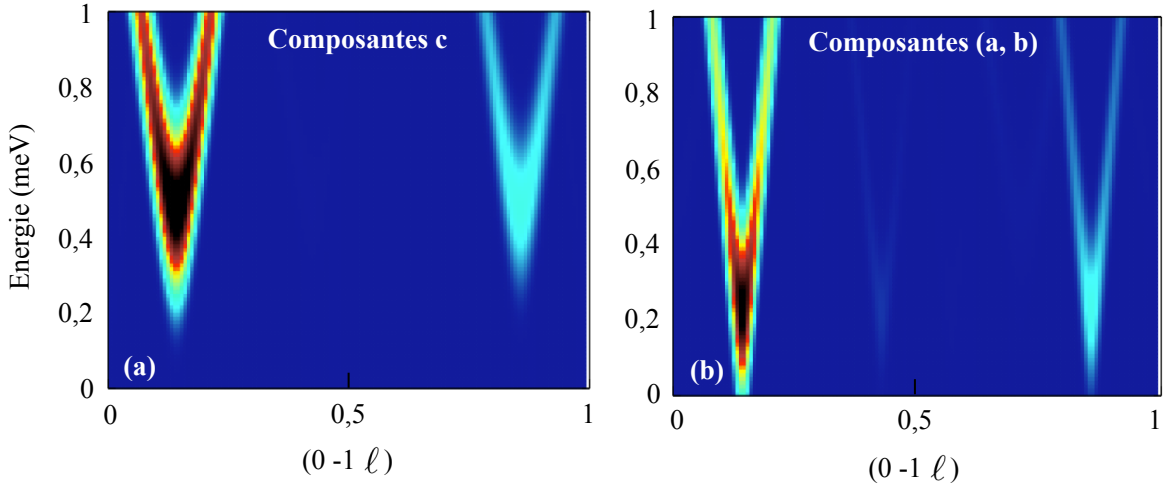


FIGURE 4.27 – **Gaps de basse énergie des ondes de spin simulées avec le modèle 2.** Les composantes de spin impliquées dans chaque branche ont été séparées, selon l'axe $\vec{c}$ (a) et dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$) (b). Le modèle prend en compte un plan facile d'aimantation ($\mid B \mid = 0.03$ meV) et la composante du vecteur de DM selon $\vec{c}$ ($D_c \approx 2.3\% \mid J_1 \mid$).

Faits expérimentaux	Modèle 1 (axe facile)	Modèle 2 (plan facile)
(0 k $\ell \pm 3\tau$)	Oui	Oui
(0 0 $\ell \pm \tau$)	**Non**	**Non**
Extinction	Oui	Oui
Gap 0.35 meV	Oui	Oui
Gap 0.1 meV	Oui	Oui

TABLE 4.2 – Synthèse des résultats des simulations pour les modèles 1 et 2.

Les modèles 1 et 2 conduisent à une même modulation de l'hélice magnétique en accordéon. Dans une telle structure, l'angle entre deux moments magnétiques le long de l'hélice ne fait plus parfaitement $\frac{2\pi}{7}$. Celui-ci est modulé le long de l'hélice de manière à satisfaire énergétiquement les directions d'anisotropie. En effet, il est plus faible pour des moments magnétiques proches des axes ou des plans faciles d'aimantation, et plus grand ailleurs. Le Tableau 4.3 synthétise les calculs de l'angle ϕ entre deux moments magnétiques successifs le long de l'axe $\vec{c}$ pour chacun des modèles.

Cependant, l'anisotropie magnéto-cristalline n'est pas suffisante pour expliquer l'observation des satellites additionnels magnétiques de type (0 0 $\ell \pm \tau$). Nous avons donc testé l'autre chiralité triangulaire : ($\varepsilon_H = +1$, $\varepsilon_\Delta = -1$) ($\vec{D}_{ij} \cdot \vec{c} > 0$).

	1→2 (°)	2→3 (°)	3→4 (°)	4→5 (°)	5→6 (°)	6→7 (°)
Sans anisotropie	51.43	51.43	51.43	51.43	51.43	51.43
Modèle 1 (axe facile)	44.5	52.2	58.6	47.1	46.6	58.2
Modèle 2 (plan facile)	60	49.3	45	55	56.3	45

TABLE 4.3 – Angle entre deux moments magnétiques successifs suivant l'axe $\vec{c}$ prenant en compte ou non l'anisotropie magnéto-cristalline.

4.4.2 Autre chiralité triangulaire : ($\varepsilon_H = +1$, $\varepsilon_\Delta = -1$)

Cette autre chiralité a été testée avec les deux modèles décrits précédemment et les mêmes paramètres :

- Modèle 1 : cinq interactions d'échange + anisotropie magnéto-cristalline conduisant à un axe facile d'aimantation le long des axes de rotation d'ordre 2 ($J_1 = 0.85$ meV, $J_2 = 0.24$ meV, $J_3 = 0.053$ meV, $J_4 = 0.017$ meV, $J_5 = 0.24$ meV, $\mid B \mid = 0.03$ meV).

- Modèle 2 : cinq interactions d'échange + anisotropie magnéto-cristalline conduisant à un plan facile d'aimantation perpendiculaire aux axes de rotation d'ordre 2 combinée à un terme de DM selon $\vec{c}$ ($J_1 = 0.85$ meV, $J_2 = 0.24$ meV, $J_3 = 0.053$ meV, $J_4 = 0.017$ meV, $J_5 = 0.24$ meV, $\mid B \mid = 0.03$ meV et $D_c \approx 2.3\% \mid J_1 \mid$).

La Figure 4.28 présente les résultats des ondes de spins simulées pour les deux modèles pour l'état fondamental ($\varepsilon_H = +1$, $\varepsilon_\Delta = -1$). Les simulations ne reproduisent pas l'extinction dans les ondes de spin. De plus, les résultats du calcul des facteurs de structure ne sont pas en accord avec les mesures. En effet, expérimentalement, l'intensité du satellite (0 1 1+3τ) est inférieure à celle du satellite magnétique (0 1 1-3τ) (Figure 4.21), le contraire étant obtenu avec le calcul.

Quel que soit le modèle considéré, l'état fondamental ($\varepsilon_H = +1$, $\varepsilon_\Delta = -1$) ne reproduit pas les observations expérimentales, celui-ci est donc exclu de la suite de cette analyse.

4.4.3 Perte de l'axe 3

Les contributions magnétiques et magnétiques chirales des satellites additionnels le long de (0 0 ℓ) n'étant toujours pas expliquées, nous avons considéré une distorsion structurale supplémentaire par rapport à l'anisotropie magnéto-cristalline pour l'état fondamental ($\varepsilon_H = -1$, $\varepsilon_\Delta = +1$). Cette distorsion conduit à la perte de l'axe de rotation d'ordre 3. Afin de s'assurer de ce scénario, nous avons calculé les facteurs de structure magnétiques et magnétiques chiraux et simulé les ondes de spin associées à cette nouvelle configuration magnétique en ne considérant plus les interactions d'échange premiers voisins au sein des triangles comme équivalentes. Les calculs ont été réalisés avec le même jeu de paramètres que ceux utilisés dans les deux modèles ci-dessus, mais avec deux interactions différentes au sein des triangles :

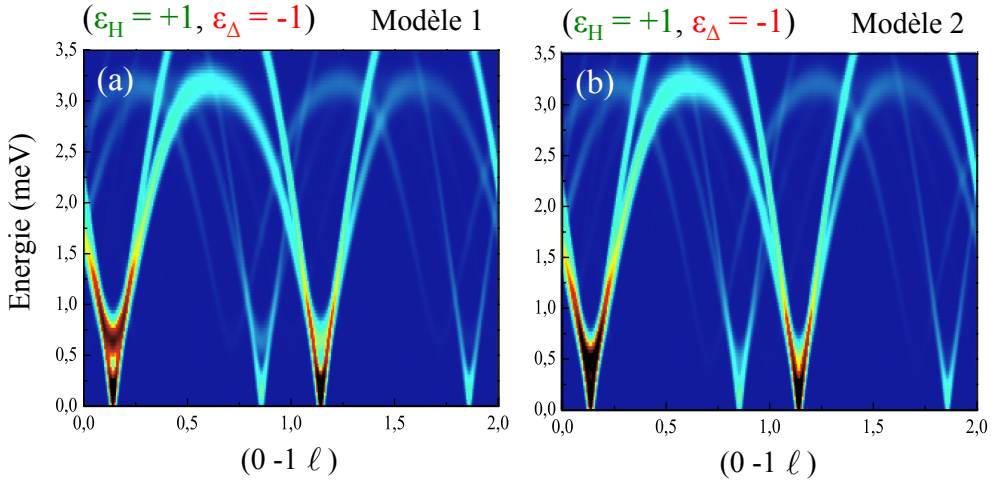


FIGURE 4.28 – **Simulations d'ondes de spin avec les deux modèles prenant en compte l'anisotropie magnéto-cristalline pour la chiralité ($\varepsilon_H = +1$, $\varepsilon_\Delta = -1$).** (a) Axe facile d'aimantation (modèle 1). (b) Plan facile d'aimantation combinée à DM selon $\vec{c}$ (modèle 2).

– Modèle 1 : six interactions d'échange $J_1 = 0.85$ meV, $J_1^{'} = 0.7$ meV [10], $J_2 = 0.24$ meV, $J_3 = 0.053$ meV, $J_4 = 0.017$ meV et $J_5 = 0.24$ meV + anisotropie magnéto-cristalline conduisant à un axe facile d'aimantation $\mid B \mid = 0.03$ meV.

– Modèle 2 : six interactions d'échange $J_1 = 0.85$ meV, $J_1^{'} = 0.7$ meV, $J_2 = 0.24$ meV, $J_3 = 0.053$ meV, $J_4 = 0.017$ meV et $J_5 = 0.24$ meV + anisotropie magnéto-cristalline conduisant à un plan facile d'aimantation $\mid B \mid = 0.03$ meV + DM selon $\vec{c}$ $D_c \approx 2.3\% \mid J_1 \mid$.

Les deux modèles donnent des résultats similaires. Les Figures 4.29 et 4.30 synthétisent sous forme de tableaux les facteurs de structures magnétiques et magnétiques chiraux mesurés et calculés avec le modèle 2. Les valeurs des facteurs de structure magnétiques, magnétiques chiraux et nucléaires issues de l'expérience ont été obtenues en déterminant l'aire des satellites à partir des ajustements Gaussiens présentés dans les Figures 4.18, 4.19, 4.20 et 4.21. Les facteurs de structure calculés ont été normalisés avec un facteur d'échelle.

L'accord quantitatif est correct entre les calculs et l'expérience pour les satellites additionnels de type (0 k $\ell \pm 3\tau$), comme le montre la Figure 4.31 (c), qui présente les intensités des facteurs de structure observées en fonction des intensités caculées. Cet accord est seulement qualitatif pour les satellites de type (0 0 $\ell \pm \tau$) (Figure 4.31 (b)). Le modèle ne peut rendre compte des satellites de type (0 k $\ell \pm 2\tau$), car ceux-ci ont une contribution principalement nucléaire et leur contribution magnétique est trop faible (Figures 4.18 et 4.19). La faible contribution magnétique

10. Les valeurs des interactions J_1 et $J_1^{'}$ non équivalentes ont été choisies pour satisfaire au mieux toutes les observations.

de ces satellites est peut-être due à une imperfection de l'analyse de polarisation.

La structure magnétique calculée correspond à un arrangement où les moments magnétiques ne sont plus parfaitement à 120° dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$), ce qui permet, en effet, de reproduire qualitativement les contributions magnétiques et chirales des satellites de type (0 0 $\ell \pm \tau$) (le facteur de structure magnétique n'est plus nul). Ce modèle, probablement trop simpliste pour reproduire les intensités, montre néanmoins que la perte de l'axe 3 conduit forcément à l'observation de satellites magnétiques de type (0 0 $\ell \pm \tau$) [11]. Cependant, la preuve expérimentale d'une transition structurale de type P321 → C2 n'a pas encore été clairement établie.

Heusler-Heusler											
Satellites	Magnétique Expérience	Magnétique Calcul	Chirale Expérience	Chirale Calcul	Nucléaire Expérience	Satellites	Magnétique Expérience	Magnétique Calcul	Chirale Expérience	Chirale Calcul	Nucléaire Expérience
(0 0 L)						**(0 1 L)**					
0 0 τ	21,3±0,8	6,6	15,0±0,6	6,6	4,3±0,3	**0 1 τ**	344,1±11,3	234,3	120,5±4,6	68,3	26,9±0,9
0 0 -τ	20,4±0,5	6,6	13,8±0,5	6,6	3,6±0,3	**0 1 -τ**	2390,1±83,9	2844,8	694,4±28	1062,7	59,5±3
0 0 1+τ	9,5±0,5	5,3	1,8±0,4	5,3		**0 1 1+τ**	390±6,8	261,0	365,9±6,5	237,4	3,2±0,7
0 0 1-τ	7,0±0,3	5,9				**0 1 1-τ**	3548,7±87,4	3824,5	-3515,6±86,5	-3679,3	39,7±3,7
0 0 -1+τ	5,5±0,4	5,9	-1,7±0,2	-5,9	0,7±0,1	**0 1 2+τ**	320,6±5,5	165,5	324,2±5,3	156,9	2,1±0,9
0 0 -1-τ	8,2±0,6	5,3	1,7±0,4	5,3	0,4±0,1	**0 1 2-τ**	3167,7±48,9	2883,3	-3334,4±52,2	-2872,2	21,2±2,9
0 0 2+τ	16,9±0,6	3,1	5,7±0,7	3,1	2,0±0,3	**0 1 -2+τ**	187,8±4,1	196,3	-170,8±2,5	-184,5	5±0,6
0 0 2-τ	31,0±0,9	3,8	-15,0±0,8	-3,8	2,7±0,4	**0 1 -2-τ**	2164,9±36,5	2444,7	2293,2±38,3	2438,6	8,5±2,1
0 0 -2+τ	36,7±1,4	3,8	-15,1±0,9	-3,8	2,4±0,3	**0 1 -1+τ**	412,3±9,9	272,5	-367,9±8,7	-236,5	9,3±0,9
0 0 -2-τ	23,5±1,2	3,1	10,4±0,9	3,1	1,7±0,3	**0 1 -1-τ**	3182,8±86	3753,0	3292,8±89,2	3691,7	36,4±3,4
2τ						**2τ**					
0 0 2-2τ	0,10±0,02	0,00011			0,3±0,02	**0 1 1-2τ**	0,28±0,028	0,005	-0,15±0,02	-0,0006	1,0±0,05
0 0 2τ	0,10±0,014	0,00011			0,8±0,03	**0 1 1+2τ**					0,2±0,03
						0 1 +2τ	0,18±0,02	0,013			0,9±0,04
						3τ					
						0 1 1-3τ	5,1±0,2	4,4	-4,1±0,2	-3,9	0,4±0,02

FIGURE 4.29 – **Tableau synthétique des facteurs de structures magnétiques, magnétiques chiraux et nucléaires mesurés dans la configuration Heusler-Heusler et calculés.** Le modèle prend en compte un plan facile d'aimantation $\mid B \mid = 0.03$ meV, la composante du vecteur de DM selon $\vec{c}$ $D_c \approx 2.3\% \mid J_1 \mid$ et deux interactions intra-triangulaires différentes $J_1 = 0.85$ meV et $J_1^{'} = 0.7$ meV.

11. Une hélice elliptique pourrait augmenter l'intensité des facteurs de structure magnétiques et chiraux des satellites de type (0 0 $\ell \pm \tau$), mais n'a pas été considérée dans cette analyse car le programme développé par Sylvain Petit ne permet pas de prendre en compte l'ellipsité.

Graphite-Heusler

Satellites	Mag+Nucl Expérience	Magnétique Calcul	Chirale Expérience	Chirale Calcul	Satellites	Mag+Nucl Expérience	Magnétique Calcul	Chirale Expérience	Chirale Calcul
(0 0 L)					**(0 1 L)**				
0 0 τ	20,7±0,6	6,6	10,5±0,4	6,6	**0 1 τ**	382,8±6	234,3	111,2±2,3	68,3
0 0 -τ	24,3±0,5	6,6	12,5±0,5	6,6	**0 1 -τ**	2279,4±40,5	2844,8	516,5±10,3	1062,7
0 0 1+τ	7,8±0,2	5,3	0,9±0,2	5,3	**0 1 1+τ**	380,0±4,7	261,0	305,3±3,4	237,4
0 0 1-τ	6,0±0,2	5,9	-0,7±0,1	-5,9	**0 1 1-τ**	3074,5±36,2	3824,5	-2554,2±35,23	-3679,3
0 0 -1+τ	5,7±0,2	5,9	-1,3±0,1	-5,9	**0 1 2+τ**				
0 0 -1-τ	9,2±0,5	5,3	1,1±0,2	5,3	**0 1 2-τ**				
0 0 2+τ	21,2±0,4	3,1	5,8±0,5	3,1	**0 1 -2+τ**				
0 0 2-τ	34,4±0,6	3,8	-13,3±0,4	-3,8	**0 1 -2-τ**				
0 0 -2+τ	36,4±0,5	3,8	-13,7±0,3	-3,8	**0 1 -1+τ**				
0 0 -2-τ	22,8±0,4	3,1	6,0±0,3	3,1	**0 1 -1-τ**				
2τ					**2τ**				
0 0 2-2τ					**0 1 1-2τ**	1,5±0,04	0,005	-0,2±0,03	-0,0006
0 0 2τ	0,57±0,03	0,00011			**0 1 1+2τ**				
					0 1 +2τ				
					3τ				
					0 1 1-3τ	5,1±0,1	4,4	-3,7±0,1	-3,9
					0 1 1+3τ	0,9±0,05	0,3	0,25±0,04	0,3
					0 1 -3τ	4,5±0,2	4,1	2,9±0,1	3,3
					0 1 -1-3τ	4,5±0,2	4,4	3,9±0,2	4,3

FIGURE 4.30 – **Tableau synthétique des facteurs de structures magnétiques, magnétiques chiraux et nucléaires mesurés dans la configuration Graphite-Heusler et calculés.** Mêmes paramètres que 4.29.

4.4.4 Terme de Kaplan-Shekhtman-Entin-Wohlman-Aharony

Les modèles 1 et 2, assez complexes, ne sont pas exclusifs, et nous avons envisagé une autre origine à cette modulation magnétique. Il s'agit de la partie symétrique hors-diagonale de l'échange anisotrope (terme nommé Kaplan-Shekhtman-Entin-Wohlman-Aharony ou KSEA). Cette interaction, évoquée indépendamment par Kaplan *et al.* [Kap83] et Schekhtman *et al.* [She92, She93], accompagne toujours le terme antisymétrique (terme de DM). Celle-ci permet de rendre compte, dans le composé $Ba_2CuGe_2O_7$, de plusieurs observations similaires aux nôtres, notamment l'extinction dans les ondes de spin et les satellites magnétiques en 3τ [Zhe98]. En prenant en compte ce terme, l'Hamiltonien s'écrit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{échanges}} + \sum_{i,j} \vec{D_{ij}} \cdot (\vec{S_i} \times \vec{S_j}) + \sum_{i,j} \vec{S_i} \cdot \overleftrightarrow{A_{ij}} \cdot \vec{S_j} \tag{4.9}$$

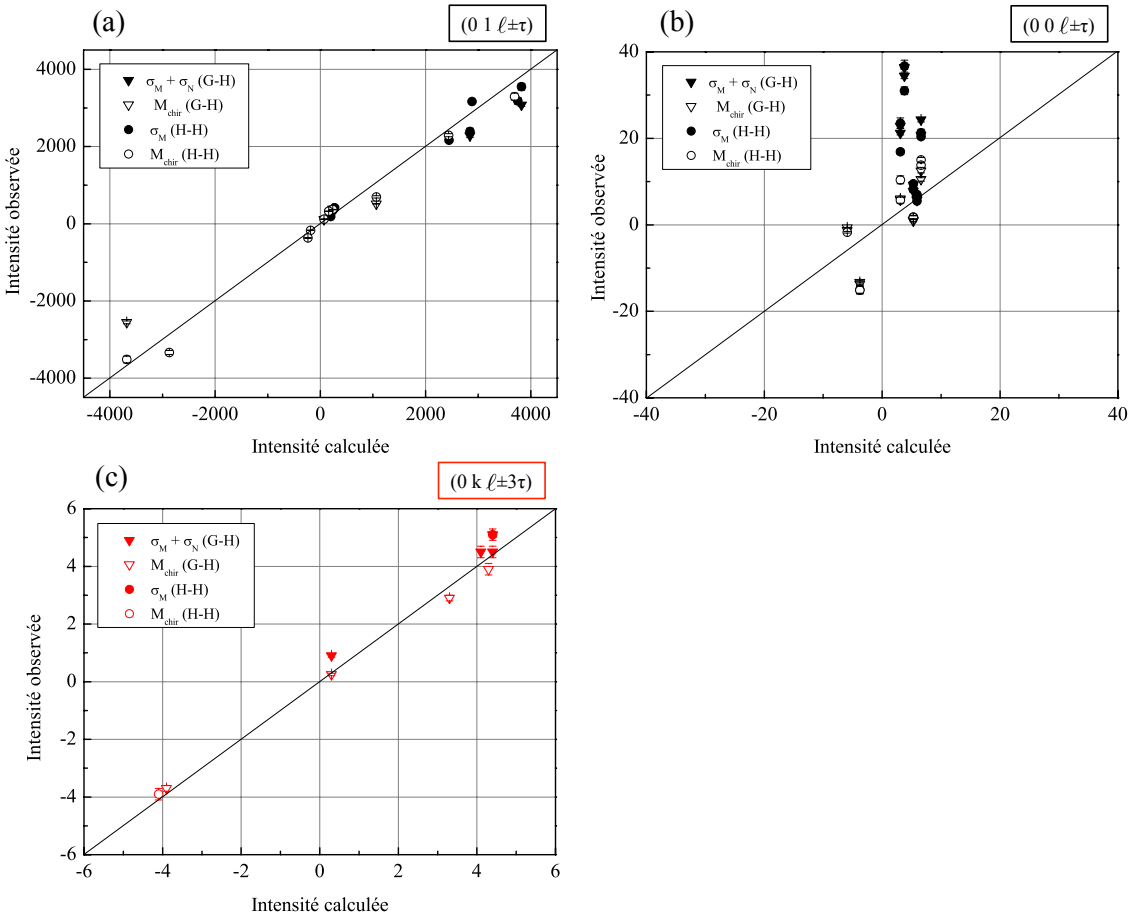


FIGURE 4.31 – **Intensités des facteurs de structure mesurées en fonction des intensités calculées dans les configurations Heusler-Heusler et Graphite-Heusler.** (a) et (b) satellites de premier ordre le long de (0 1 ℓ) et (0 0 ℓ). (c) Satellites de type (0 k $\ell \pm 3\tau$). Les valeurs sont tirées des Tableaux 4.29 et 4.30. La configuration G-H ne permet pas de séparer les contributions magnétiques et nucléaires. Le programme calcule uniquement les contributions magnétiques et magnétiques chirales.

Où $\overleftrightarrow{A_{ij}} = \frac{1}{2J_{ij}} \vec{D_{ij}} \cdot \vec{D_{ij}}$ est le tenseur d'anisotropie symétrique. Nous avons essayé de reproduire toutes nos observations avec cette perturbation mais, à l'heure actuelle, les effets calculés sont beaucoup trop faibles pour expliquer nos mesures. Ce mécanisme est cependant à approfondir car, malgré un désaccord quantitatif important, les observations sont toutes reproduites par ce modèle : satellites magnétiques d'ordres supplémentaires et le long de (0 0 ℓ), ainsi que l'extinction dans les ondes de spins.

4.4.5 Discussion et conclusion

Nous avons uniquement discuté les contributions magnétiques et magnétiques chirales des satellites mesurés en neutrons polarisés. Cependant, les satellites de type (0 k $\ell \pm 2\tau$) ont une contribution essentiellement nucléaire mais très faible (Figures 4.18 et 4.19). Cette contribution

nucléaire est probablement expliquée par une modulation structurale additionnelle qui reste à déterminer précisément.

En conclusion, de nouvelles observations nous ont conduit à réviser l'ordre magnétique du langasite de fer : l'hélice magnétique est modulée en accordéon et l'axe 3 est perdu dans la phase magnétique ordonnée. Ces résultats s'expliquent par deux modèles :

- Modèle 1 : six interactions d'échange $J_1 = 0.85$ meV, $J_1^{'} = 0.7$ meV + anisotropie magnéto-cristalline conduisant à un axe facile d'aimantation $\mid B \mid = 0.03$ meV.

- Modèle 2 : six interactions d'échange $J_1 = 0.85$ meV, $J_1^{'} = 0.7$ meV + anisotropie magnéto-cristalline conduisant à un plan facile d'aimantation $\mid B \mid = 0.03$ meV + DM selon $\vec{c}$ ($D_c \approx 2.3\% \mid J_1 \mid$).

Le Tableau 4.4 synthétise les résultats des simulations obtenus reproduisant ou non les faits expérimentaux :

Faits expérimentaux	Modèle 1 (axe facile)	Modèle 2 (plan facile)
$(0\ \mathrm{k}\ \ell \pm 3\tau)$	Oui	Oui
$(0\ 0\ \ell \pm \tau)$	Qualitatif	Qualitatif
Extinction	Oui	Oui
Gap 0.35 meV	Oui	Oui
Gap 0.1 meV	Oui	Oui

Table 4.4 – Synthèse des résultats des simulations pour les modèles 1 et 2.

Nous allons voir dans la section suivante que la comparaison avec le composé au Ta permet de trancher entre les deux types d'anisotropie (modèles 1 et 2).

4.5 Comparaison avec le composé $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$

4.5.1 Structures cristallographique et magnétique

Le composé au Ta possède des propriétés cristallographiques et magnétiques statiques très voisines de celles du composé au Nb. Celles-ci ont été déterminées par différentes techniques expérimentales : des mesures d'aimantation, de diffraction de neutrons et de rayons X ou encore de spectroscopie Mössbauer [Mar08a, Mar10, Lyu10]. Le composés au Ta que nous avons étudié cristallise sous une forme éniantomère avec une chiralité structurale droite, opposée à celle du composé au Nb mesuré précédemment [12].

12. Le mécanisme de sélection de la chiralité structurale n'est pas encore connu et son étude reste limitée par la faible statistique des échantillons étudiés imposée par la complexité de la synthèse. Le composé au Ta a été récemment

L'ordre magnétique du composé au Ta (T_N = 28 K) est similaire à celui du composé au Nb (T_N = 27 K), avec un arrangement des moments magnétiques des ions Fe^{3+} à 120° dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$) et se propageant en hélice suivant l'axe $\vec{c}$ [Mar10]. Le vecteur de propagation de la structure magnétique est incommensurable : $\vec{\tau}$ = (0 0 0.1385) [13] (apparemment commensurable pour Nb). Pour terminer, ce composé présente également des anomalies de la capacité électrique à T_N [Loi11a] et Lyubutin *et al.* discute l'hypothèse d'une transition de phase structurale de type P321 → P3 (ou P321 → C2) par l'interprétation des spectres obtenus en spectroscopie Mössbauer en supposant deux sous-réseaux magnétiques non équivalents [Lyu10].

Composés	Chiralité structurale	Paramètres de maille a (Å)	Paramètres de maille c (Å)	T_N	$\vec{\tau}$	Magnéto-électrique
Nb	Gauche	8.5227(2)	5.2353(1)	27 K	(0 0 $\frac{1}{7}$)	Oui
Ta	Droite	8.5231(2)	5.2354(2)	28 K	(0 0 0.1385)	Oui

TABLE 4.5 – Comparaison des propriétés des composés $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ et $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$.

Le Tableau 4.5 résume les principales propriétés structurales et magnétiques des deux composés.

Dans le contexte de ma thèse, nous nous sommes intéressés aux propriétés dynamiques du composé au Ta dans l'intention de comparer les résultats obtenus avec ceux du composé au Nb. Cette étude comparative est présentée dans le paragraphe suivant.

4.5.2 Mesures de diffusion inélastique de neutrons

4.5.2.1 Résultats expérimentaux

Nous avons mesuré le composé au Ta par diffusion inélastique de neutrons non polarisés. Les mesures ont été réalisées sur le spectromètre IN5, à 1.5 K, sur un échantillon monocristallin orienté pour avoir ($\vec{b}^*$, $\vec{c}^*$) dans le plan de diffusion. Différentes longueurs d'ondes ont été utilisées : 4 Å et 8 Å, conduisant à des résolutions en énergie de 0.12 meV et 0.02 meV respectivement.

La Figure 4.32 présente des coupes de la matrice I($\vec{Q}$,ω) mesurée à 4 Å. Les coupes à énergie constante E = 1.5 meV (Figure 4.32 (b)) et à $\vec{Q}$ constant suivant les directions (0 k -1+τ) et (0 1 $-\ell$) (Figure 4.32 (c) et (d)) montrent que les ondes de spin du composé au Ta sont très similaires à celles du composé au Nb avec l'émergence du signal à partir de $|\vec{Q}| = |\vec{H} \pm \vec{\tau}|$. Nous pouvons distinguer deux branches, celle de basse énergie atteint un maximum vers 3 meV pour 3.25 meV dans le composé au Nb (Figure 4.8).

La coupe à énergie nulle (Figure 4.32 (a)) montre clairement la présence de satellites magnétiques additionnels d'ordre supérieur de type (0 k $\ell \pm 3\tau$). Ainsi, le composé au Ta possède également une structure magnétique modulée en accordéon.

synthétisé sous les deux formes éniantomère possibles.

13. Ce vecteur de propagation a été déterminé grâce à des mesures de diffusion de neutrons que nous avons réalisées sur le spectromètre IN22. Le fait que ce vecteur de propagation soit différent entre les composé Ta et Nb provient de la compétition entre les interactions d'échange hors plan J_3, J_4 et J_5, différente entre les deux composés.

Pour terminer une extinction est également visible vers 2.25 meV, au croisement des branches de magnon émergeant des satellites magnétiques de signes opposés (Figure 4.32 (d)). Celle-ci est beaucoup plus marquée que dans le composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ (Figure 4.22 (a)).

Les mesures avec la longueur d'onde 8 Å (de plus haute résolution) ont été réalisées dans le but de déterminer les gaps de basse énergie des deux branches de magnon et de les comparer à ceux du composé au Nb. Ces mesures montrent que le gap de basse énergie correspondant à la branche avec les composantes de spin selon l'axe $\vec{c}$ est plus faible dans le composé au Ta que dans le composé au Nb (Figure 4.33), avec une valeur d'environ 0.2 meV pour Ta et 0.35 meV pour Nb. La valeur du gap de la seconde branche (avec les composantes dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$)) semble être du même ordre dans les deux composés (0.1 meV). L'estimation exacte de ce gap est cependant difficile car nous sommes limités par la résolution expérimentale.

4.5.2.2 Sélection du modèle

Le Tableau 4.6 répertorie les observations expérimentales particulières de chacun des composés au Nb et au Ta.

Observations	$Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$	$Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$
Satellites additionnels	Oui	Oui
Extinction dans les ondes de spin	Faible	Forte
Gap branche ($\vec{a}$, $\vec{b}$)	$\approx$ 0.1 meV	$\approx$ 0.1 meV
Gap branche $\vec{c}$	$\approx$ 0.35 meV	$\approx$ 0.2 meV

Table 4.6 – Tableau récapitulatif des faits expérimentaux dans les composés $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ et $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$.

La présence d'une extinction plus marquée dans le composé au Ta (Figure 4.32 (d)) implique que l'anisotropie magnéto-cristalline est plus forte dans ce composé que dans le composé au Nb. En parallèle, le gap de la branche $\vec{c}$ est plus faible dans le composé au Ta ($\approx$ 0.35 meV pour Nb et $\approx$ 0.2 meV pour Ta) (Figure 4.33 (b)). Ces observations ne sont pas compatibles avec une anisotropie uniaxiale, alors qu'elles le sont avec une anisotropie planaire, comme le montre la Figure 4.34. Celle-ci présente l'évolution du gap de la branche $\vec{c}$ des ondes de spin simulées en fonction de la valeur de l'anisotropie magnéto-cristalline (B) de type plan facile. Plus la valeur de l'anisotropie est forte, plus le gap diminue. Cette observation, compatible avec le composé au Ta, permet de discriminer entre les deux modèles d'anisotropie. Le modèle 2, avec un anisotropie planaire et un terme de DM, peut s'appliquer aussi bien au composé au Ta qu'au composé au Nb.

4.6 Discussion

A l'issue de cette analyse, nous proposons un modèle où l'axe 3 est perdu dans la phase magnétique ordonnée. Nous pouvons maintenant nous demander si cette distorsion structurale est compatible avec la polarisation hélicoïdale prédite par le modèle phénoménologique développé

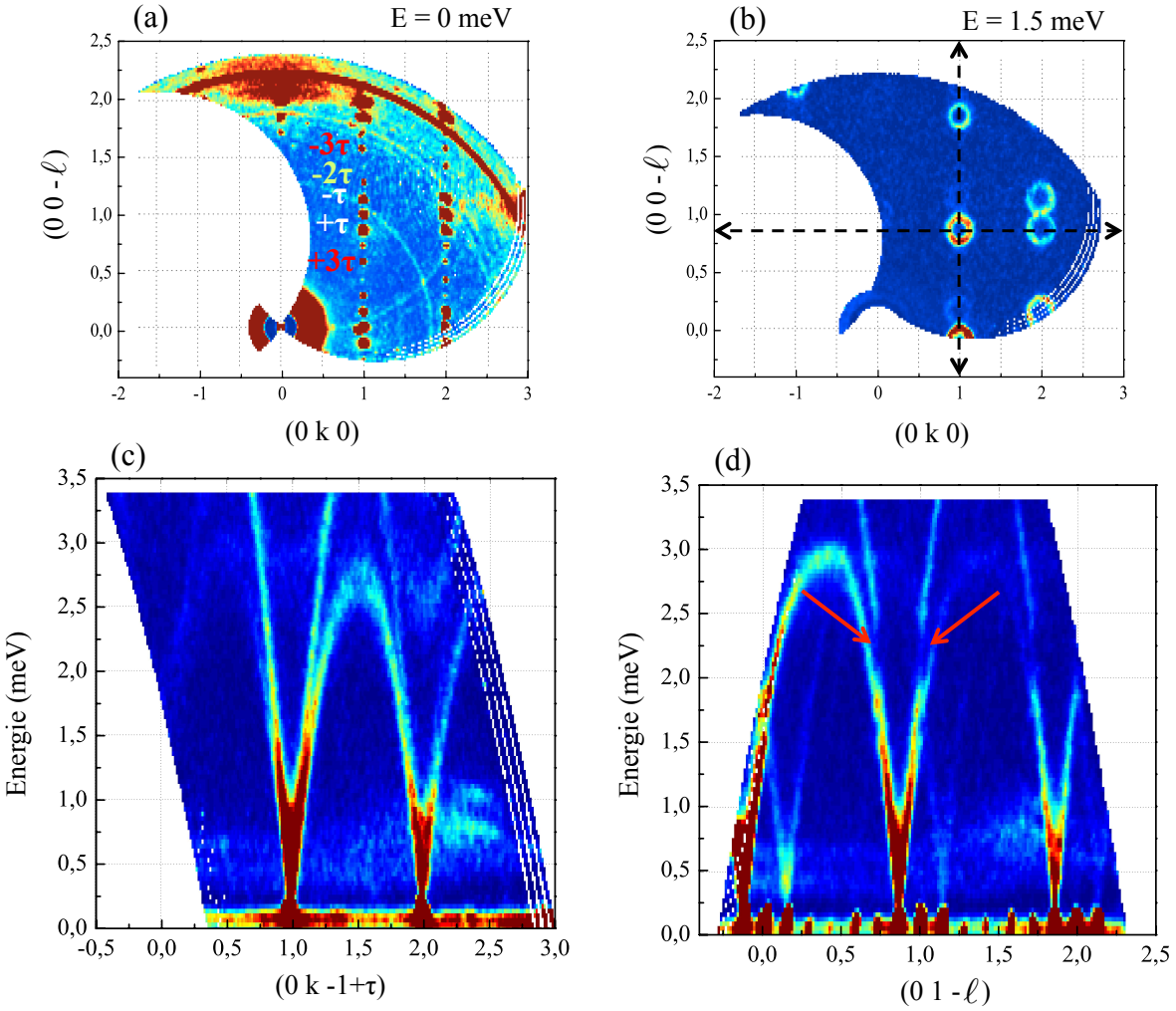


FIGURE 4.32 – **Ondes de spin dans le composé $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ mesurées sur IN5 à 1.5 K avec une longueur d'onde de 4 Å.** Coupes à énergie nulle (a) et E = 1.5 meV (b) du plan [(0 0 $-\ell$), (0 k 0)]. Les données ont été intégrées de E = -0.05 meV à E = 0.05 meV et E = 1.45 meV à E = 1.55 meV respectivement. Les flèches noires indiquent les zones de l'espace réciproque où ont été réalisées les coupes en $\vec{Q}$. Coupes en $\vec{Q}$ représentant l'énergie en fonction des directions (0 k -1+τ) (c) et (0 1 $-\ell$) (d). Les données ont été intégrées de ℓ = -0.8 à ℓ = -0.9 et k = 0.95 à k = 1.05 respectivement. Les flèches rouges mettent en évidence l'extinction.

par A. Cano (voir paragraphe 4.2.3). La réponse est oui, si la polarisation hélicoïdale devient commensurable avec un angle entre deux vecteurs polarisation adjacents différent d'un multiple de $\frac{2\pi}{3}$ (vecteur de propagation de l'hélice différent d'un multiple de (0 0 $\frac{1}{3}$)) lors de la perte de l'axe 3 (pour T < T_N).

Le groupe d'espace P321 autorise la présence d'une polarisation statique hélicoïdale incommensurable. Une brisure de symétrie P321 → C2 conduisant à la perte de l'axe 3 est compatible avec la présence d'une polarisation hélicoïdale commensurable. Donc dans ce modèle, la polarisation

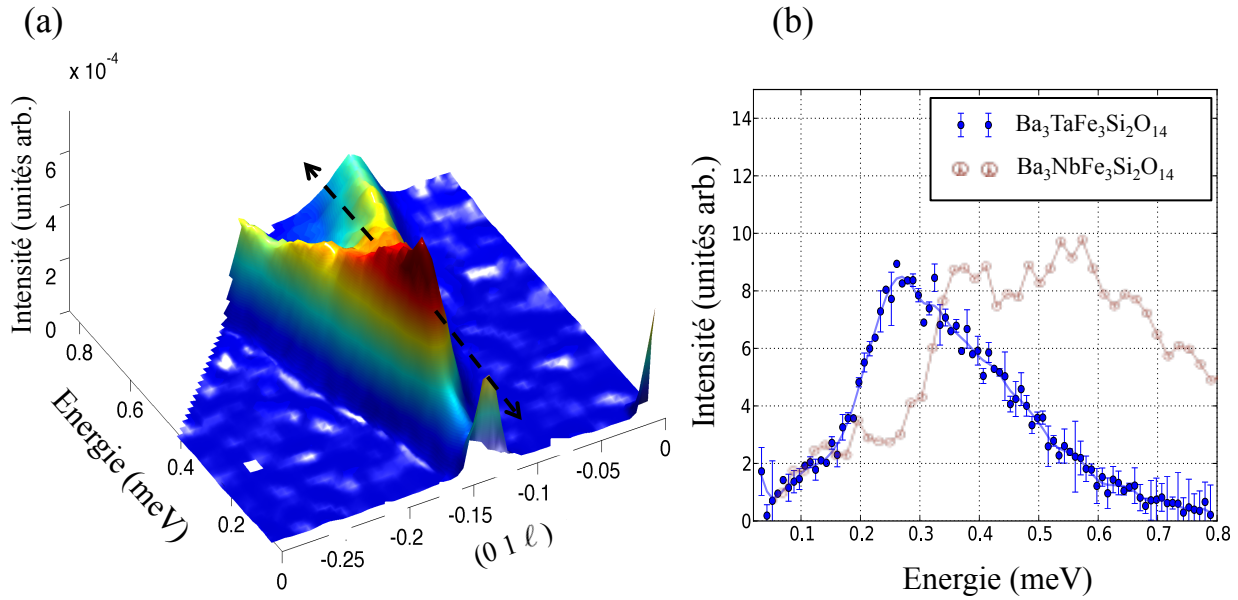


FIGURE 4.33 – **Gaps de basse énergie dans le composé $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ mesurés sur IN5 à 1.5 K avec une longueur d'onde de 8 Å.** (a) Représentation 3D de l'énergie le long de la direction (0 1 ℓ). La flèche noire indique la direction de la coupe 1D. (b) Coupe 1D de l'intensité diffusée en fonction de l'énergie en (0 1 τ) pour les deux composés $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ et $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$, extrait de [Loi11a]. Les données ont été intégrées de k = 0.975 à k = 1.025 et ℓ = 0.119 à ℓ = 0.169.

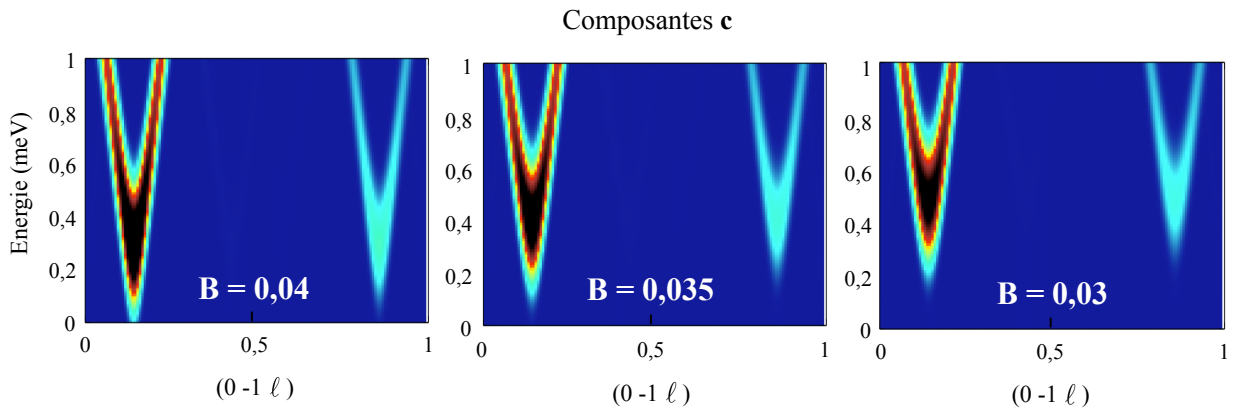


FIGURE 4.34 – **Evolution du gap de la branche impliquant les composantes de spin suivant l'axe $\vec{c}$ simulée avec le modèle 2 en fonction de l'amplitude de l'anisotropie plan facile.**

hélicoïdale apparaîtrait incommensurable à T_P et à la transition P321 $\rightarrow$ C2 (T_N), celle-ci deviendrait commensurable, comme représenté dans la Figure 4.35.

Ainsi, la dépendance en température des phases électrique et magnétique prédites par ce

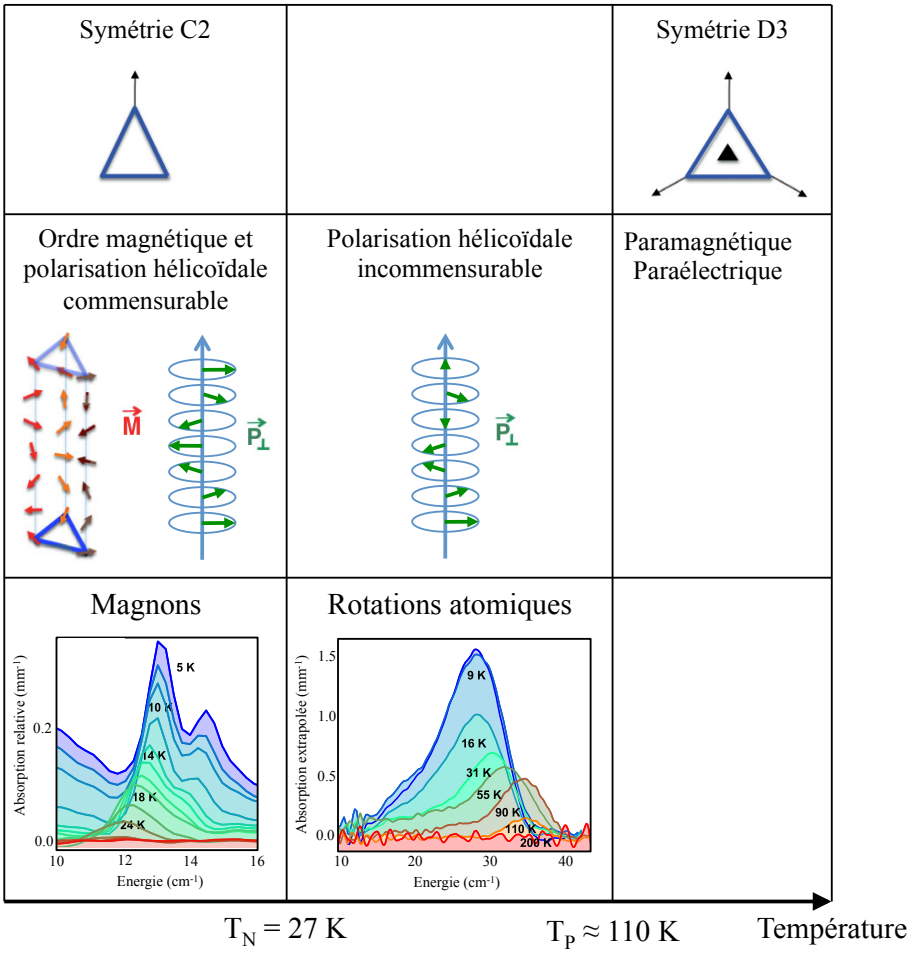


FIGURE 4.35 – **Représentation schématique de la dépendance en température des phases électrique et magnétique prédites par le modèle phénoménologique dans le composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$.** Pour chaque phase, les excitations mesurées en spectroscopie THz et les symétries du système sont présentées.

modèle n'est pas triviale :

- $T > T_P$ ($T_p \approx 110$ K) : la phase paraélectrique et paramagnétique est stabilisée et le système possède la symétrie D3 (compatible avec le groupe d'espace P321).

- $T_P > T > T_N$: la polarisation hélicoïdale $\overrightarrow{P_\perp}$ incommensurable apparait impliquant l'apparition de l'excitation magnéto-électrique (voir paragraphe 4.2.1).

- $T < T_N$ ($T_N = 27$ K) : l'ordre magnétique est stabilisé, la symétrie D3 est perdue et la polarisation devient commensurable.

En parallèle, les récentes mesures de polarisation de Lee *et al.* montrent l'apparition d'une

polarisation électrique uniforme spontanée en dessous de T_N, principalement selon l'axe $\vec{a}$, avec des faibles contributions suivant les axes $\overrightarrow{b^*}$ et $\vec{c}$, comme présenté dans la Figure 4.36 [Lee14].

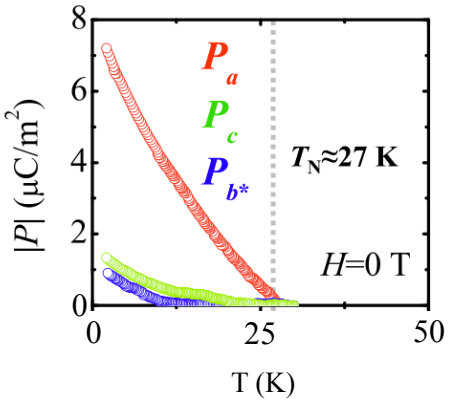


FIGURE 4.36 – **Dépendance en température des mesures de polarisation électrique en champ magnétique nul selon $\vec{a}$, $\overrightarrow{b^*}$ et $\vec{c}$.** Extrait de [Lee14].

Ces mesures sont compatibles avec la perte de l'axe 3 à T_N mais incompatibles avec une polarisation hélicoïdale commensurable avec une hélice parfaite. Une hypothèse que l'on peut proposer pour expliquer cette contradiction est que la polarisation uniforme mesurée par Lee *et al.* pourrait être issue d'une déformation de l'hélice de polarisation (elliptique, accordéon ...)

4.7 Conclusions

L'étude des propriétés dynamiques des langasites de fer, motivée par l'existence d'un couplage magnéto-électrique statique, ont abouti à l'observation d'un couplage magnéto-électrique dynamique dans les deux composés : $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ et $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$. Celui-ci s'observe en particulier via un mode de rotation atomique excité par un champ magnétique. En outre, des signaux très faibles observés par diffusion de neutrons polarisés et non polarisés, ont conduit à revisiter la structure magnétique du composé au Nb. Ceux-ci concernent des satellites magnétiques additionnels de type (0 k $\ell\pm3\tau$) qui sont incompatibles avec une structure magnétique parfaitement hélicoïdale et des satellites magnétiques additionnels de type (0 0 $\ell\pm\tau$), incompatibles avec un arrangement planaire à 120° des moments magnétiques. La présence d'une extinction dans le spectre des ondes de spin n'est également pas expliquée par la structure magnétique publiée.

Par comparaison avec le composé au Ta, nous expliquons ces faits expérimentaux par un modèle prenant en compte six interactions d'échange dont deux différentes au sein des triangles, l'anisotropie magnéto-cristalline conduisant à un plan facile d'aimantation et la composante de l'interaction de DM selon l'axe $\vec{c}$. Ce modèle conduit à une structure magnétique modulée en accordéon et à la perte de l'axe 3 due à une distorsion structurale. Celui-ci est compatible avec les excitations magnéto-électriques observées en spectroscopie d'absorption THz dans les deux

composés ainsi qu'avec les propriétés multiferroïques du matériau récemment mises en évidence.

La perte de l'axe 3 n'a toujours pas été prouvée expérimentalement et nous n'avons pas expliqué toutes les observations, notamment la présence d'un signal nucléaire sur les satellites de type (0 k $\ell \pm 2\tau$) qui suggère une modulation structurale additionnelle. D'autres expériences sont à prévoir pour aller sonder cette distorsion structurale et comprendre ce signal nucléaire mesuré en diffusion de neutrons polarisés.

Il serait intéressant maintenant de sonder l'excitation magnéto-électriques par diffusion inélastique de neutrons sous irradiation THz dans le but d'observer un tel couplage magnéto-électrique dynamique par une autre sonde que des mesures optiques. Nous avons essayé de mesurer l'excitation magnéto-électrique observée dans le composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ par spectroscopie THz en combinant les neutrons et le rayonnement THz. Cette perspective est abordée dans la prochaine section.

4.8 Perspective : diffusion inélastique de neutrons sous irradiation THz

4.8.1 Résultats

Outre l'utilisation en parallèles des neutrons et du rayonnement THz comme sondes complémentaires, nous avons réalisé une expérience particulière où ces deux techniques sont employées simultanément. Il s'agit d'une expérience de diffusion inélastique de neutrons sur l'échantillon $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ illuminé par une source THz. L'objectif de cette expérience est de sonder, par diffusion inélastique de neutrons, l'excitation magnéto-électrique observée en spectroscopie d'absorption THz dans ce composé (Section 4.2). Le rayonnement électromagnétique est alors utilisé comme champ excitateur et le neutron comme sonde des excitations.

Cette expérience a été réalisée sur le spectromètre IN5. Un dispositif spécifique a été utilisé. Il s'agit d'une canne cryogénique servant de guide d'onde cylindrique pour la propagation du rayonnement THz. Les détails de ce dispositif et de la source THz utilisée sont décrits dans l'Annexe A.

Les mesures ont été réalisées sur un échantillon monocristallin orienté pour avoir ($\vec{b}^*$, $\vec{c}^*$) dans le plan de diffusion avec une longueur d'onde des neutrons incidents de 2 Å, conduisant à une résolution en énergie de 1.2 meV ($\approx$ 10 cm^{-1}). Deux mesures de $I(\vec{Q},\omega)$ ont été effectuées à 2 K, l'une avec la source allumée (THz ON) et la seconde avec la source éteinte (THz OFF).

La Figure 4.37 présente des coupes des matrices $I(\vec{Q},\omega)_{ON}$ et $I(\vec{Q},\omega)_{OFF}$: les parties (a) et (b) correspondent à des coupes à énergie constante (E = 5 meV) avec la source THz OFF et ON respectivement ; les parties (c) et (d) présentent des coupes de l'énergie en fonction de la direction (0 k 4) avec la source THz OFF et ON respectivement. Sur les coupes à énergie constante, nous pouvons voir, à faible vecteur de diffusion $\vec{Q}$, un signal de nature magnonique qui ne semble pas

être différent que la source soit allumée ou éteinte.

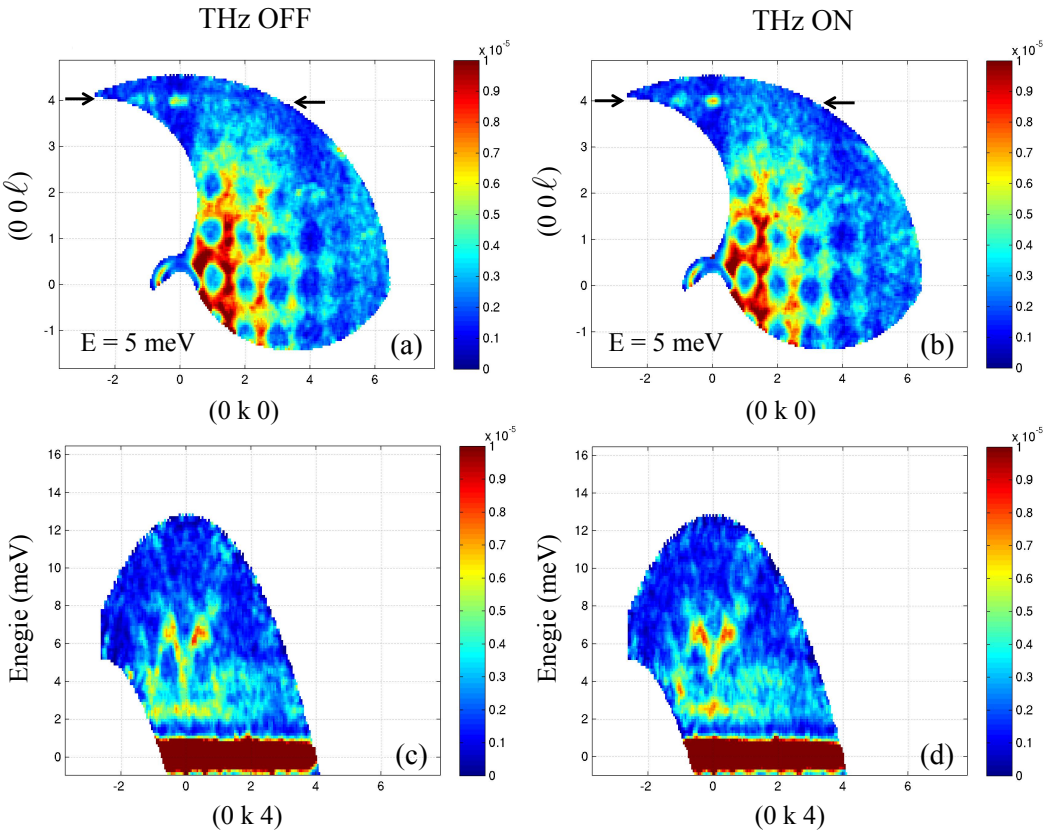


FIGURE 4.37 – **Coupes des matrices $I(\vec{Q},\omega)_{ON}$ et $I(\vec{Q},\omega)_{OFF}$ mesurées à 2 K avec une longueur d'onde de 2 Å.** (a) et (b) Coupes à énergie constante (intégrées en énergie de 4.5 à 5.5 meV ($\approx$ 36 cm^{-1}-28 cm^{-1}) lorsque la source THz est éteinte et allumée respectivement. (c) et (d) Coupes à ℓ constant, de l'énergie en fonction de la direction de l'espace réciproque (0 k 4), intégrées de $\ell = 3.9$ à $\ell = 4.9$, lorsque la source THz est éteinte et allumée respectivement.

Concentrons nous maintenant sur le signal en (0 0 4) qui semble être légèrement plus intense lorsque l'échantillon est irradié. Les coupes de l'énergie en fonction de la direction (0 k 4) (Figure 4.37 (c) et (d)) nous montre que ce signal correspond à une excitation dispersive émergeant des centres de zone, qui présente un gap vers 4 meV ($\approx$ 32 cm^{-1}) et dont le haut des branches se situe vers 7 meV ($\approx$ 56 cm^{-1}). Cette excitation se superpose à un second signal non dispersif, visible vers 2.5 meV ($\approx$ 20 cm^{-1}) dont l'intensité est plus forte en centre de zone. Il est difficile de déterminer si ces deux modes proviennent de la même excitation ou non. Cependant, nous pouvons affirmer qu'ils ne sont pas d'origine magnétique grâce aux arguments suivants :

(i) Les magnons du composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ étant déjà caractérisés, la gamme en énergie de cette excitation (gap et haut des branches) et son émergence des centres de zone rendent incompatible l'identification de cette excitation comme des ondes de spin (paragraphe 4.1.3).

(ii) Des mesures à 50 K, que je ne présenterai pas dans ce manuscrit, confirment l'observation de

ces modes au dessus de $T_N = 27$ K.

Le mode dispersif possède les caractéristiques d'une branche de phonon optique et son énergie en centre de zone pourrait correspondre à la position en énergie de l'excitation magnéto-électrique observée en spectroscopie d'absorption THz (24-29 cm^{-1}) (Section 4.2). Cependant, il est difficile de déterminer si l'irradiation THz a un effet ou non grâce à ces mesures, la différence entre les deux coupes de la Figure 4.37 (parties (c) et (d)) n'étant pas significative.

La Figure 4.38 montre une coupe 1D, de l'intensité des neutrons diffusés en fonction de l'énergie en centre de zone (0 0 4) lorsque la source est allumée et éteinte. Ces deux coupes montrent un signal intense vers 2.5 meV (mode peu dispersif) et un second signal moins intense entre 4 et 6 meV où une légère amplification est observée lorsque la source est allumée. Cependant, il est difficile de savoir si cette différence est physique ou non et si nous observons réellement une amplification de l'intensité des neutrons diffusés lorsque l'échantillon est irradié par l'onde électromagnétique.

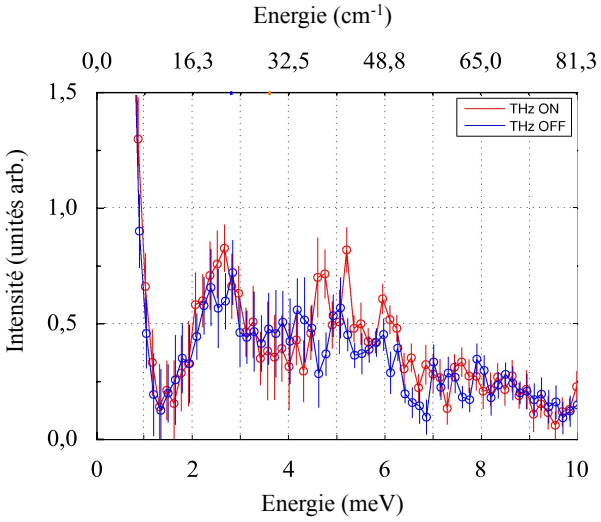


FIGURE 4.38 – **Coupes de l'intensité diffusée en fonction de l'énergie en centre de zone (0 0 4) avec et sans irradiation THz mesurées à 2 K avec une longueur d'onde 2 Å.** Les données ont été intégrées de k = -0.1 à k = 0.1 et $\ell = 3.9$ à $\ell = 4.9$.

4.8.2 Discussion

Cette expérience novatrice n'a pas donné des résultats très concluants sur l'observation ou non d'une excitation magnéto-électrique par diffusion inélastique de neutrons sous irradiation THz. Cependant, celle-ci peut être améliorée par l'utilisation d'une source THz plus intense et l'optimisation du dispositif de sorte que la puissance reçue par l'échantillon soit supérieure. En outre, l'excitation hybride observée en spectroscopie d'absorption THz dans le composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ que nous voulions sonder lors de cette expérience était très faible. Un échantillon où le couplage magnéto-électrique dynamique est fort serait peut-être plus adapté, comme par exemple le composé $ErMnO_3$, dans lequel nous avons observé un électromagnon intense (Chapitre 5).

Bibliographie

[Cha13] L. Chaix, S. de Brion, F. Lévy-Bertrand, V. Simonet, R. Ballou, B. Canals, P. Lejay, J. B. Brubach, G. Creff, F. Willaert, P. Roy, and A. Cano. Thz magnetoelectric atomic rotations in the chiral compound $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$. *Physical Review Letters*, **110** :157208, 2013.

[Dou10] G. Douchet, F. Sthal, T. Leblois, and E. Bigler. Langasite as a piezoelectric material for near-field microscopy resonant cantilevers. *Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, IEEE Transactions on*, 57 :2531–2536, 2010. ISSN 0885-3010.

[Dzy58] I. Dzyaloshinsky. A thermodynamic theory of "weak" ferromagnetism of antiferromagnetics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **4** :241, 1958.

[Kap83] T. Kaplan. Single-band hubbard model with spin-orbit coupling. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, **49** :313–317, 1983.

[Lee10] C. Lee, E. Kan, H. Xiang, and M.-H. Whangbo. Theoretical investigation of the magnetic structure and ferroelectric polarization of the multiferroic langasite $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$. *Chemistry of Materials*, **22** :5290, 2010.

[Lee14] N. Lee, Y. J. Choi, and S.-W. Cheong. Magnetic control of ferroelectric polarization in a self-formed single magnetoelectric domain of multiferroic $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$. *Applied Physics Letters*, **104** :072904, 2014.

[Loi11a] M. Loire. Etude de composés magnéto-électriques et multiferroiques : Langasites au fer et thiophosphate de manganèse, 2011.

[Loi11b] M. Loire, V. Simonet, S. Petit, K. Marty, P. Bordet, P. Lejay, J. Ollivier, M. Enderle, P. Steffens, E. Ressouche, A. Zorko, and R. Ballou. Parity-broken chiral spin dynamics in $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$. *Physical Review Letters*, **106** :207201, 2011.

[Lyu10] I. S. Lyubutin, P. G. Naumov, and B. V. Mill'. Magnetic transition and spin rotation in a new multiferroic $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ observed by the mössbauer spectroscopy. *EPL (Europhysics Letters)*, **90** :67005, 2010.

[Mak05] B. A. Maksimov, V. N. Molchanov, B. V. Mill, E. L. Belokoneva, M. K. Rabadanov, A. A. Pugacheva, Y. V. Pisarevskii, and V. I. Simonov. Absolute structure of $La_3Ga_5SiO_{14}$ langasite crystals. *Crystallography reports*, **50** :751, 2005.

[Mar08a] K. Marty. Etude des langasites magnétiques. de la frustration magnétique au multiferroisme, 2008.

[Mar08b] K. Marty, V. Simonet, E. Ressouche, R. Ballou, P. Lejay, and P. Bordet. Single domain magnetic helicity and triangular chirality in structurally enantiopure $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$. *Physical Review Letters*, **101** :247201, 2008.

[Mar10] K. Marty, P. Bordet, V. Simonet, M. Loire, R. Ballou, C. Darie, J. Kljun, P. Bonville, O. Isnard, P. Lejay, B. Zawilski, and C. Simon. Magnetic and dielectric properties in the langasite-type compounds : $A_3BFe_3DO_{14}$ (A = Ba, Sr, Ca ; B = Ta, Nb, Sb ; D = Ge, Si). *Physical Review B*, **81** :054416, 2010.

[Mil98] B. V. Mill′, E. L. Belokoneva, and T. Fukuda. New compounds with $Ca_3Ga_2Ge_2O_{14}$-type structure : $A_3XY_3Z_2O_{14}$ (A = Ca, Sr, Ba, Pb ; X = Sb, Nb, Ta ; Y = Ga, Al, Fe, In ; Z = Si, Ge. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **43** :1168, 1998.

[Mil00] B. Mill and Y. Pisarevsky. Langasite-type materials : from discovery to present state. pages 133–144, 2000. ISSN 1075-6787.

[Mor60] T. Moriya. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Physical Review*, **120** :91, 1960.

[Rob08] J. Robert. Systèmes magnétiques à frustration géométrique : approches expérimentale et théorique, 2008.

[Sca13] V. Scagnoli, S. W. Huang, M. Garganourakis, R. A. de Souza, U. Staub, V. Simonet, P. Lejay, and R. Ballou. Dzyaloshinskii-moriya driven helical-butterfly structure in $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$. *Physical Review B*, **88** :104417, 2013.

[Sch73] H. Schmid. On a magnetoelectric classification of materials. *International Journal of magnetism*, **4** :337, 1973.

[She92] L. Shekhtman, O. Entin-Wohlman, and A. Aharony. Moriya's anisotropic superexchange interaction, frustration, and dzyaloshinsky's weak ferromagnetism. *Physical Review Letters*, **69** :836–839, 1992.

[She93] L. Shekhtman, A. Aharony, and O. Entin-Wohlman. Bond-dependent symmetric and antisymmetric superexchange interactions in La_2CuO_4. *Physical Review B*, **47** :174–182, 1993.

[Sim12] V. Simonet, M. Loire, and R. Ballou. Magnetic chirality as probed by neutron scattering. *The European Physical Journal Special Topics*, **213** :5, 2012.

[Sto11] 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 $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$. *Physical Review B*, **83** :104426, 2011.

[Tab] International tables for crystallography (2006). vol. a, ch. 7.1, space group 150.

[Zhe98] A. Zheludev, S. Maslov, I. Tsukada, I. Zaliznyak, L. P. Regnault, T. Masuda, K. Uchinokura, R. Erwin, and G. Shirane. Experimental evidence for Kaplan–Shekhtman–Entin-Wohlman–Aharony interactions in $Ba_2CuGe_2O_7$. *Physical Review Letters*, **81** :5410–5413, 1998.

[Zho09] H. D. Zhou, L. L. Lumata, P. L. Kuhns, A. P. Reyes, E. S. Choi, N. S. Dalal, J. Lu, Y. J. Jo, L. Balicas, J. S. Brooks, and C. R. Wiebe. $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$: A new multiferroic with a 2d triangular Fe^{3+} motif. *Chemistry of Materials*, **21** :156, 2009.

[Zho10] 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 $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$. *Physical Review B*, **82** :132408, 2010.

[Zor11] A. Zorko, M. Potocnik, J. van Tol, A. Ozarowski, V. Simonet, P. Lejay, S. Petit, and R. Ballou. Role of antisymmetric exchange in selecting magnetic chirality in $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$. *Physical Review Letters*, **107** :257203, 2011.

Chapitre 5

Etude du couplage magnéto-électrique dynamique dans le composé manganite hexagonal $ErMnO_3$

Sommaire

5.1 Généralités sur les composés $RMnO_3$ hexagonaux . . . 113
5.1.1 Structure cristallographique . . . 113
5.1.2 Structure magnétique . . . 115
5.1.2.1 Structure magnétique associée aux ions Mn^{3+} . . . 115
5.1.2.2 Structure magnétique associée aux ions R^{3+} . . . 116
5.1.3 Couplage Mn/Terre rare . . . 117
5.1.4 Multiferroïcité et couplage magnéto-électrique statique . . . 119
5.1.5 Transition iso-structurale . . . 120
5.1.5.1 Remarques générales . . . 120
5.1.5.2 Lien avec la structure magnétique . . . 121
5.1.6 Aspects dynamiques . . . 123
5.1.6.1 Ondes de spin associées à l'ordre magnétique des ions Mn^{3+} . . . 123
5.1.6.2 Mode hybride spin-réseau . . . 126
5.1.7 Cas particulier du composé $ErMnO_3$ . . . 126
5.2 Etude du couplage magnéto-électrique dynamique dans le composé $ErMnO_3$ 128
5.2.1 Résultats expérimentaux de spectroscopie THz/FIR . . . 128
5.2.2 Comparaison avec des mesures de diffusion inélastique de neutrons . . . 132
5.2.2.1 Neutrons non polarisés . . . 132
5.2.2.2 Neutrons polarisés avec analyse de polarisation longitudinale . . . 137
5.2.3 Simulations d'ondes de spin associées à l'ordre du Mn . . . 138
5.2.4 Comparaison avec le composé $YMnO_3$ . . . 139
5.2.4.1 Mesures de spectroscopie THz . . . 139
5.2.4.2 Simulations d'ondes de spin associées à l'ordre du Mn . . . 142
5.3 Interpretation : hybridation entre un magnon et une excitation de champ cristallin . . . 144
5.3.1 Calculs de champ cristallin . . . 144
5.3.2 Confrontation des calculs avec les résultats expérimentaux . . . 149
5.4 Conclusions et perspectives . . . 151
Bibliographie . . . 153

L'étude décrite dans ce chapitre présente les propriétés dynamiques du composé multiferroïque $ErMnO_3$ et plus particulièrement la mise en évidence expérimentale d'un couplage magnéto-électrique dynamique. Nous avons mesuré ce composé par deux techniques expérimentales complémentaires, la spectroscopie optique THz/FIR et la diffusion inélastique de neutrons avec et sans neutrons polarisés, afin de sonder en détail le spectre des excitations de basse énergie et de déterminer leur nature et leur règle de sélection. Cette étude expérimentale, combinée à une modélisation des excitations et une comparaison avec un autre composé de cette famille ($YMnO_3$), a mis en évidence un électromagnon dans $ErMnO_3$. Notre interprétation du mécanisme microscopique à l'origine de cette excitation hybride est basée sur un aspect primordial des composés de cette famille : le couplage Mn/Terre rare.

5.1 Généralités sur les composés $RMnO_3$ hexagonaux

L'étude des composés multiferroïques $RMnO_3$ hexagonaux a été initiée dans les années 60. Plusieurs caractéristiques essentielles ont été déterminées à cette époque, notamment la résolution de la structure cristallographique par diffraction des rayons X par Yakel *et al.* [Yak63], la présence d'une polarisation électrique par Bertaut *et al.* [Ber63a], ou encore les premières déterminations de la structure magnétique par Bertaut *et al.* [Ber63b, Ber63c] (dans le composé $YMnO_3$) et par Koehler *et al.* [Koe64] (étendue à plusieurs composés de la famille). Ensuite, une seconde vague d'études a déferlé dans les années 2000 avec de meilleurs outils expérimentaux permettant de lever le voile sur certains aspects et acquérir une meilleure connaissance de la structure magnétique. Des mesures de diffraction de neutrons, d'aimantation et de chaleur spécifique par Muñoz *et al.* [Muñ00], des mesures optiques de génération de seconde harmonique par Fiebig *et al.* [Fie00] ou encore de la spectroscopie Mössbauer par Fabrèges *et al.* [Fab08b] ont été réalisées pour déterminer les propriétés magnétiques statiques. Les propriétés magnéto-électrique et magnéto-élastique de ces composés ont également été étudiées [Hua97, Kat01, Lee08, Fab09] et d'un point de vue dynamique, un mode hybride magnon-phonon a été observé dans le composé $YMnO_3$ par Petit *et al.* [Pet07]. Les études expérimentales et théoriques sur ces composés étant très nombreuses, je ferai une description non exhaustive de ce que l'on peut trouver dans la littérature en essayant de donner un aperçu de la richesse de la physique impliquée et le bagage nécessaire pour comprendre la suite de ce manuscrit.

5.1.1 Structure cristallographique

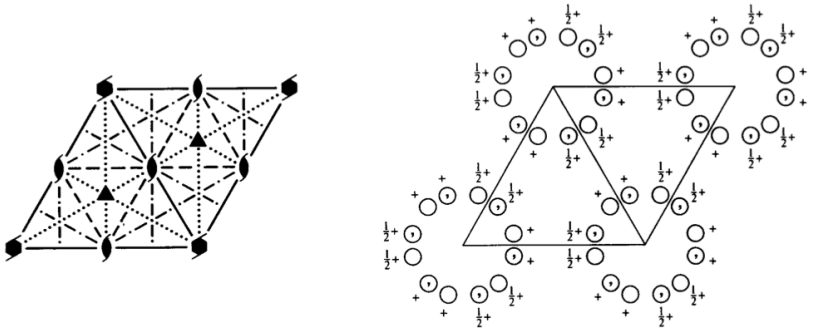
Les composés de type h-$RMnO_3$ diffèrent des composés orthorhombiques par la taille de l'ion R mis en jeu [Ber63a]. Les composés Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, In et Sc seront hexagonaux tandis que les composés La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb et $DyMnO_3$ seront orthorhombiques dans des conditions de synthèse standard (pression ambiante) [Zho06].

Les premières études par diffraction des rayons X par Yakel *et al.* [Yak63] ont permis de déterminer le groupe d'espace des composés $RMnO_3$ hexagonaux à température ambiante : $P6_3cm$ (n°185). Celui-ci possède 12 opérations de symétrie (Figure 5.1). Notons que ce groupe est non-centrosymétrique. Le Tableau 5.1 synthétise les positions de Wyckoff du groupe d'espace $P6_3cm$. Les Mn sont situés sur le site 6c, les O sur 3 sites distincts 6c, 2a et 4b et les R sur deux sites, 2a et 4b [Yak63, Muñ00].

La structure cristallographique des composés $RMnO_3$ hexagonaux est caractérisée par un empilement de plans Mn-O et R-O, les O formant des bi-pyramides autour des ions Mn (complexes MnO_5), comme schématisé dans la Figure 5.2. Une caractéristique importante de cette structure est que les Mn forment des réseaux triangulaires dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$, en $z = 0$ et $z = 1/2$, sièges de frustration magnétique géométrique.

$P6_3cm$ C_{6v}^3 $6mm$ Hexagonal

No. 185 $P6_3cm$ Patterson symmetry $P6/mmm$



Origin on $31m$ on 6_3cm

Asymmetric unit $0 \le x \le \frac{2}{3}$; $0 \le y \le \frac{1}{2}$; $0 \le z \le \frac{1}{2}$; $x \le (1+y)/2$; $y \le \min(1-x, x)$

Vertices $0,0,0$ $\frac{1}{2},0,0$ $\frac{2}{3},\frac{1}{3},0$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$
$0,0,\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$ $\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$

Symmetry operations

(1) 1	(2) 3^+ $0,0,z$	(3) 3^- $0,0,z$
(4) $2(0,0,\frac{1}{2})$ $0,0,z$	(5) $6^-(0,0,\frac{1}{2})$ $0,0,z$	(6) $6^+(0,0,\frac{1}{2})$ $0,0,z$
(7) c $x,\bar{x},z$	(8) c $x,2x,z$	(9) c $2x,x,z$
(10) m x,x,z	(11) m $x,0,z$	(12) m $0,y,z$

FIGURE 5.1 – **Extrait des tables internationales de cristallographie du groupe d'espace n°185 avec les opérations de symétrie du groupe [Tab].**

Multiplicité	Lettre de Wyckoff	Symétrie du site	Positions équivalentes
12	d	1	(x,y,z) (-y,x-y,z) (-x+y,-x,z) (-x,-y,z+1/2) (y,-x+y,z+1/2) (x-y,x,z+1/2) (-y,-x,z+1/2) (-x+y,y,z+1/2) (x,x-y,z+1/2) (y,x,z) (x-y,-y,z) (-x,-x+y,z)
6	c	..m	(x,0,z) (0,x,z) (-x,-x,z) (-x,0,z+1/2) (0,-x,z+1/2) (x,x,z+1/2)
4	b	3..	(1/3,2/3,z) (2/3,1/3,z+1/2) (1/3,2/3,z+1/2) (2/3,1/3,z)
2	a	3.m	(0,0,z) (0,0,z+1/2)

TABLE 5.1 – Positions de Wyckoff du groupe d'espace $P6_3cm$ extraites des tables internationales de cristallographie.

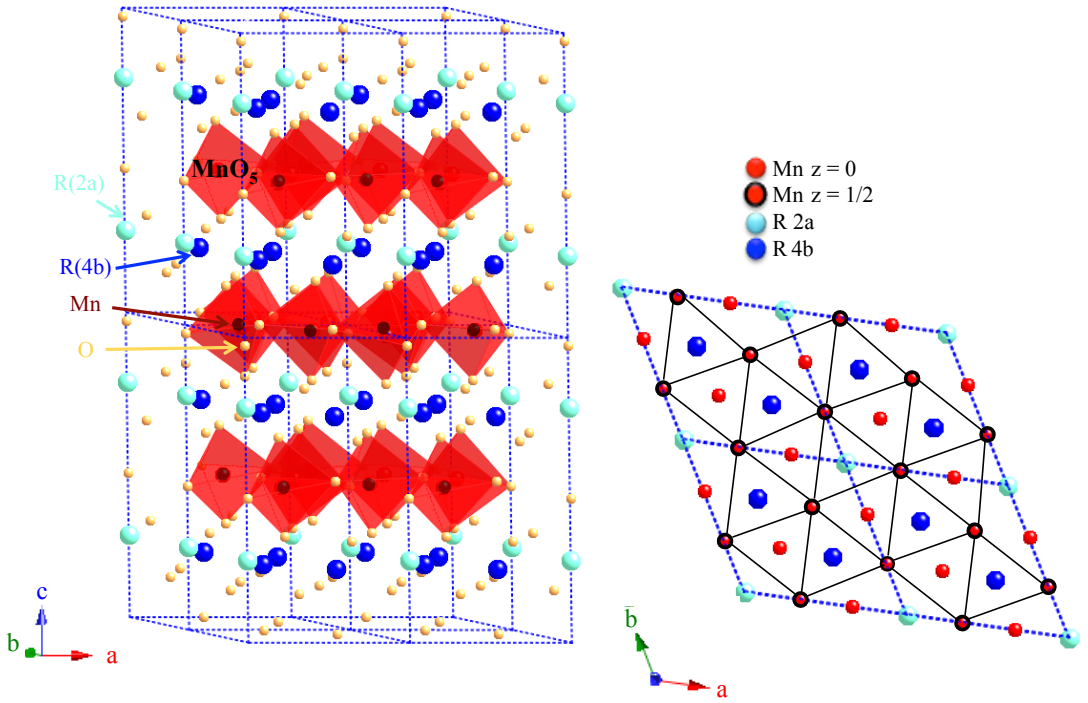


FIGURE 5.2 – **Structure cristallographique des composés $RMnO_3$ hexagonaux.** Gauche : vue en perspective. Droite : projection dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$.

5.1.2 Structure magnétique

5.1.2.1 Structure magnétique associée aux ions Mn^{3+}

Pour tous les composés de la série, un ordre antiferromagnétique des ions Mn^{3+} ($3d^4$, S=2 et L=2) s'établit, avec des températures de transition comprises entre 70 K $< T_N <$ 137 K [Ber63b, Koe64, Muñ00]. Les effets de frustration dus à la topologie du réseau de Mn (réseau triangulaire), induisent une structure magnétique à 120°, principalement dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$, avec éventuellement une faible composante ferromagnétique (F) ou antiferromagnétique (AF) le long de l'axe $\vec{c}$. Les réflexions de Bragg magnétiques s'indexent toutes avec un vecteur de propagation $\vec{\tau} = (0\ 0\ 0)$, la maille magnétique est donc identique à la maille cristallographique. D'après une analyse de symétrie utilisant la théorie des groupes et des représentations irréductibles (IR), pour un vecteur de propagation $\vec{\tau} = (0\ 0\ 0)$ sur le site 6c du groupe d'espace $P6_3cm$, 6 IR sont autorisées : Γ_1, Γ_2, Γ_3, Γ_4, Γ_5 et Γ_6 [Ber63b, Muñ00, Fie00, Fab08b]. La Figure 5.3 schématise les structures magnétiques correspondant à chaque représentations irréductibles. Pour Γ_1 et Γ_4, les moments magnétiques sont orientés perpendiculairement aux axes cristallographiques alors que pour Γ_2 et Γ_3, les moments magnétiques sont le long des axes cristallographiques. Concernant les structures associées aux représentations irréductibles Γ_5 et Γ_6, un angle θ ($0 < \theta < \frac{\pi}{2}$) existe entre les axes cristallographiques et les moments magnétiques. De plus, Γ_2, Γ_3, Γ_5 et Γ_6 autorisent une

composante ferromagnétique ou antiferromagnétique selon l'axe $\vec{c}$ alors que, pour Γ_1 et Γ_4, cette composante hors plan est interdite.

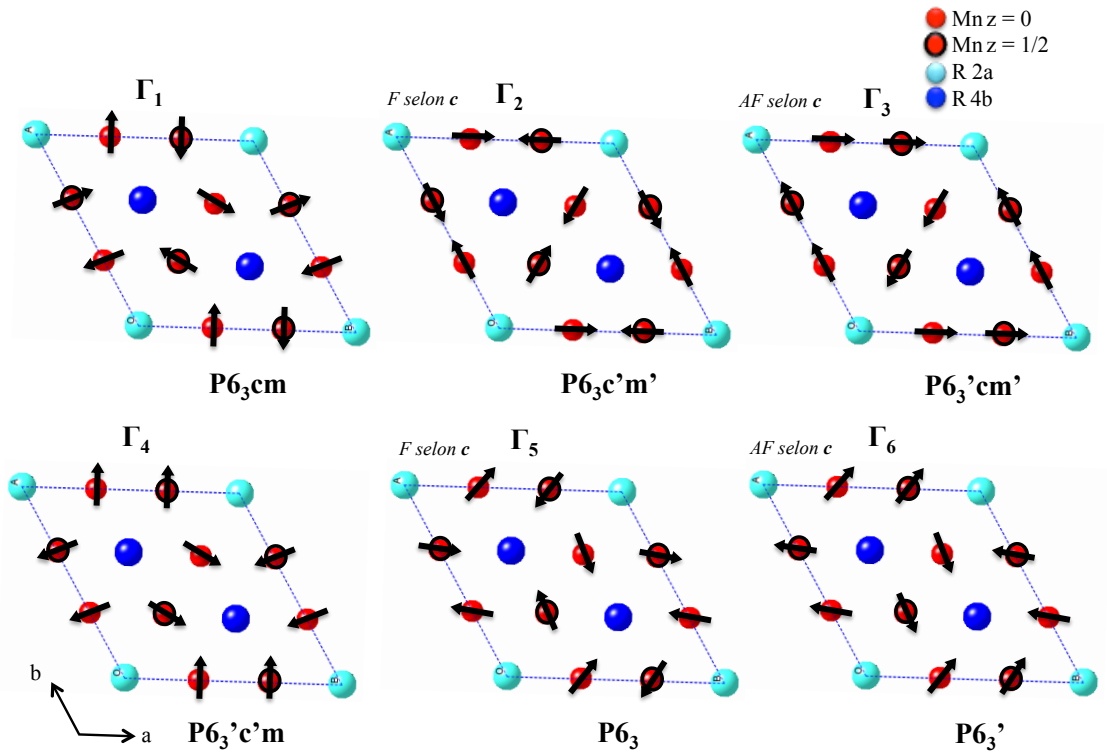


FIGURE 5.3 – **Les six configurations magnétiques pour les ions Mn^{3+} associées aux six représentations irréductibles autorisées pour le site 6c du groupe d'espace $P6_3cm$ et un vecteur de propagation nul.**

Les IR peuvent être regroupées par paires, que l'on appelle des paires homométriques : Γ_1-Γ_3, Γ_2-Γ_4 et Γ_5-Γ_6. L'amplitude du facteur de structure magnétique et le poids spectral des ondes de spin sont identiques pour deux configurations d'une même paire quand la coordonnée x du Mn est égale à $\frac{1}{3}$. Une méthode pour distinguer deux configurations au sein d'une paire est de considérer la position x du Mn dans la maille par rapport à la valeur critique de $\frac{1}{3}$. La détermination de la structure magnétique dans les composés $RMnO_3$ hexagonaux n'est donc pas triviale.

5.1.2.2 Structure magnétique associée aux ions R^{3+}

Les ions R^{3+} sont situés sur deux sites cristallographiques bien distincts. Par conséquent, dans le cas où les ions R^{3+} sont des terres rares magnétiques, si un ordre magnétique est stabilisé, celui-ci pourra être différent entre les sites 4b et 2a.

1. Site 4b : les ions R^{3+} sur le site 4b s'ordonnent, en règle générale, en étant polarisés par le champ moléculaire des ions Mn^{3+}, avec un vecteur de propagation $\vec{\tau} = (0\ 0\ 0)$ [Fab08b, Mei12]. 6 IR sont alors compatibles avec le site 4b du groupe d'espace $P6_3cm$: Θ_1, Θ_2, Θ_3, Θ_4, Θ_5 et Θ_6. Pour 4 de ces structures magnétiques (associées à Θ_1, Θ_2, Θ_3 et Θ_4),

les moments magnétiques des ions R^{3+} sont orientés selon l'axe $\vec{c}$ (ferromagnétiquement ou antiferromagnétiquement) et pour Θ_5 et Θ_6, ils sont confinés dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$. La Figure 5.4 schématise ces différentes configurations.

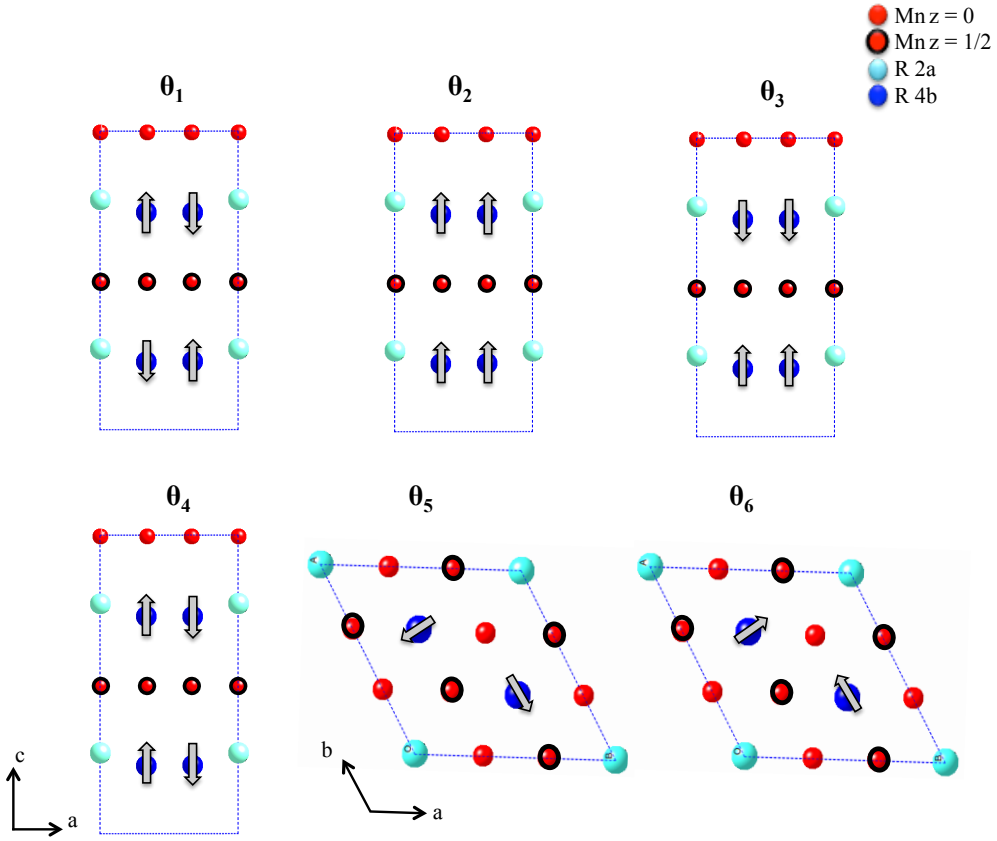


FIGURE 5.4 – **Les six configurations magnétiques pour les ions R^{3+} associées aux six représentations irréductibles autorisées pour le site 4b du groupe d'espace $P6_3cm$ et un vecteur de propagation nul.**

2. Site 2a : les ions R^{3+} sur le site 2a s'ordonnent, à plus basse température, avec un vecteur de propagation $\vec{\tau} = (0\ 0\ 0)$ [Yen07, Fab08b, Mei12]. 4 IR sont compatibles avec le site 2a du groupe d'espace $P6_3cm$: Λ_2, Λ_3, Λ_4 et Λ_6 (Figure 5.5). Les structures magnétiques associées à Λ_2 et Λ_3 correspondent à une orientation des moments magnétiques selon l'axe $\vec{c}$ (ferromagnétiquement ou antiferromagnétiquement) tandis que celles associées à Λ_4 et Λ_6 correspondent à une orientation des moments magnétiques dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$.

5.1.3 Couplage Mn/Terre rare

Comme nous l'avons vu, la terre rare sur le site 4b peut s'ordonner en étant polarisée par le champ moléculaire du Mn. Cependant, le mécanisme microscopique à l'origine du couplage Mn/R(4b) n'a pas encore été expliqué de manière univoque. Du fait de l'orthogonalité entre les moments magnétiques des ions Mn^{3+} (principalement à 120 ° dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$) et ceux du site 4b

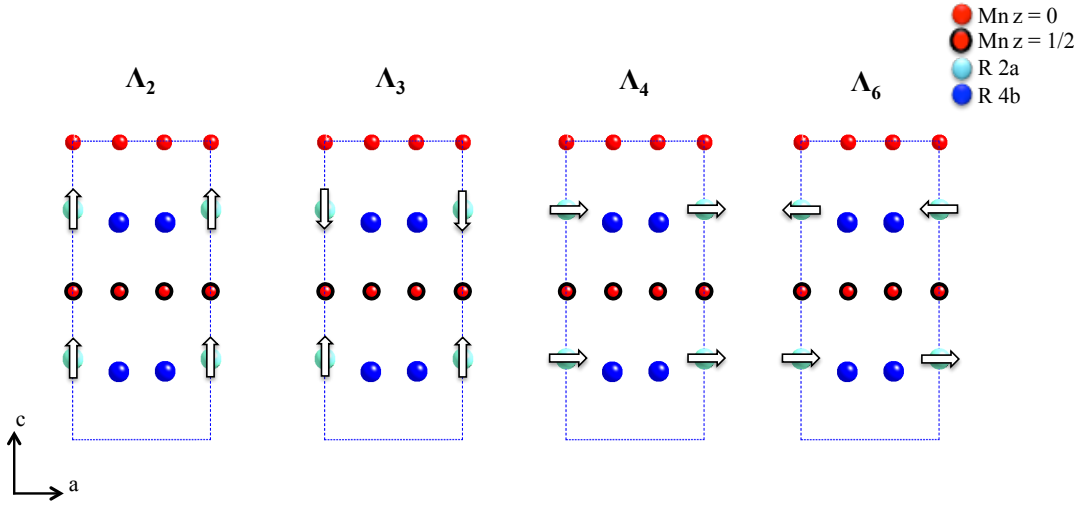


FIGURE 5.5 – **Les quatre configurations magnétiques pour les ions R^{3+} associées aux représentations irréductibles autorisées pour le site 2a du groupe d'espace $P6_3cm$ et un vecteur de propagation nul.**

de R (le long de l'axe $\vec{c}$). Pour les IR Θ_1 à Θ_4, l'interaction de super-échange ne peut pas expliquer le couplage Mn/R(4b). Il faut donc considérer d'autres origines.

Fabrèges *et al.* ont proposé 2 interactions [Fab08b] : l'interaction magnétique dipolaire et l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya (DM) entre les moments magnétiques R^{3+}(4b) et Mn^{3+}. Leur analyse a permis de déterminer qualitativement la structure magnétique stabilisée sur le site 4b pour chaque structure magnétique du Mn. Ces résultats, en accord avec les données expérimentales, sont présentés dans le Tableau 5.2. Cependant, une analyse quantitative plus poussée a montré que l'interaction dipolaire magnétique conduit à un champ moléculaire sur le site 4b de 2 ordres de grandeur trop faible. Une estimation de l'interaction de DM requiert, quant à elle, la connaissance de la constante de couplage spin-orbite.

IR Γ	Couplage R(4b) interplan	Couplage R(4b) intraplan	IR Θ
Γ_1	AF	AF	Θ_1
Γ_2	F	F	Θ_2
Γ_3	F	AF	Θ_3
Γ_4	AF	F	Θ_4

TABLE 5.2 – Correspondance entre structures magnétiques des ions Mn et du R(4b) par interaction de type DM et dipolaire. Extrait de [Fab08b].

Afin d'expliquer ce couplage Mn/R(4b), un autre paramètre peut être pris en compte : une faible composante ferromagnétique des moments magnétiques des ions Mn^{3+} le long de l'axe $\vec{c}$ pour les IR Γ_2 et Γ_5. Cette composante ferromagnétique autorise alors une interaction de super-échange entre Mn et R(4b). Plusieurs auteurs discutent son existence dans le composé $YMnO_3$

[Ber63c, Pai09, Sin13]. Si cette composante existe dans ce composé, il se peut qu'elle se retrouve aussi dans d'autres membres de la famille des manganites hexagonaux et en particulier dans ceux avec une terre rare magnétique.

5.1.4 Multiferroïcité et couplage magnéto-électrique statique

Les composés $RMnO_3$ hexagonaux sont des multiferroïques de type I, avec la coexistence d'un ordre ferroélectrique s'établissant à haute température et d'un ordre antiferromagnétique apparaissant à basse température. La connaissance de la ferroélectricité dans ces composés date des premières études dans les années 60. Bertaut *et al.* ont mesuré une polarisation de l'ordre 2.5 $\mu C/cm^2$, suivant l'axe $\vec{c}$, dans le composé $YMnO_3$ [Ber63a]. Depuis, d'autres mesures ont été réalisées, permettant de confirmer l'existence de cette phase ferroélectrique dans les autres composés de la famille des manganites hexagonaux [Smo82]. Ces composés subissent une transition paraélectrique-ferroélectrique à haute température $T_{FE} \sim 800$ - 1000 K, accompagnée d'une transition structurale : $P6_3/mmc \rightarrow P6_3cm$ [Luk74]. Ce changement de symétrie implique notamment la perte d'un miroir perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$.

Dans la phase paraélectrique (groupe d'espace centrosymétrique $P6_3/mmc$), tous les ions sont contenus dans des plans parallèles au plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$) (Figure 5.6 (a)). Dans la phase ferroélectrique, les ions O^{2-} du complexe MnO_5 changent de position induisant une inclinaison des bi-pyramides entourant les Mn. Cette inclinaison entraîne un déplacement des ions R^{3+} le long de l'axe $\vec{c}$ [Ake04]. Cependant, la nature exacte de cette transition ferroélectrique, c'est à dire la connaissance du paramètre d'ordre associé à la transition fût longtemps sujet à débat [Fen05, Nen05]. Nous savons aujourd'hui que les composés manganites hexagonaux sont des ferroélectriques impropres [Che07], la ferroélectricité est induite par ces déplacements ioniques. Pour terminer, le groupe d'espace de la phase ferroélectrique reste identique pour $0 < T < T_{FE}$ [Lee08].

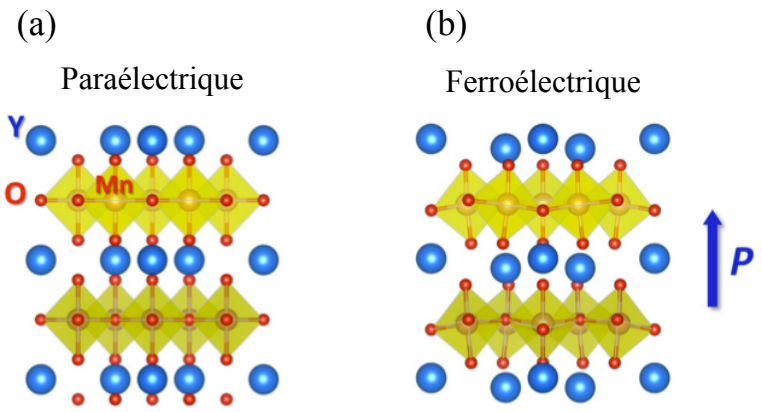


FIGURE 5.6 – **Structures cristallographiques des composés $RMnO_3$ hexagonaux.** Dans la phase paraélectrique (a) et ferroélectrique (b). Extrait de [Can13].

Ces composés présentent également un couplage magnéto-électrique, observé expérimentale-

ment avec des anomalies de la constante diélectrique à T_N [Iwa98, Kat01].

5.1.5 Transition iso-structurale

5.1.5.1 Remarques générales

Les composés $RMnO_3$ hexagonaux présentent tous une transition iso-structurale[1] à T_N, mettant ainsi en évidence le fort couplage magnéto-élastique présent dans cette famille. Ces déplacements sont de deux ordres de grandeur plus importants que ceux observés habituellement dans des composés magnétiques. Le déplacement le plus important concerne la coordonnée x des ions Mn^{3+} dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$. Ce déplacement est caractérisé par l'évolution de x par rapport à la position idéale $x = \frac{1}{3}$ ($x > \frac{1}{3}$ ou $x < \frac{1}{3}$). La Figure 5.7 présente ce changement de position à T_N observé dans les composés $YMnO_3$, $Y_{0.5}Lu_{0.5}MnO_3$ et $LuMnO_3$.

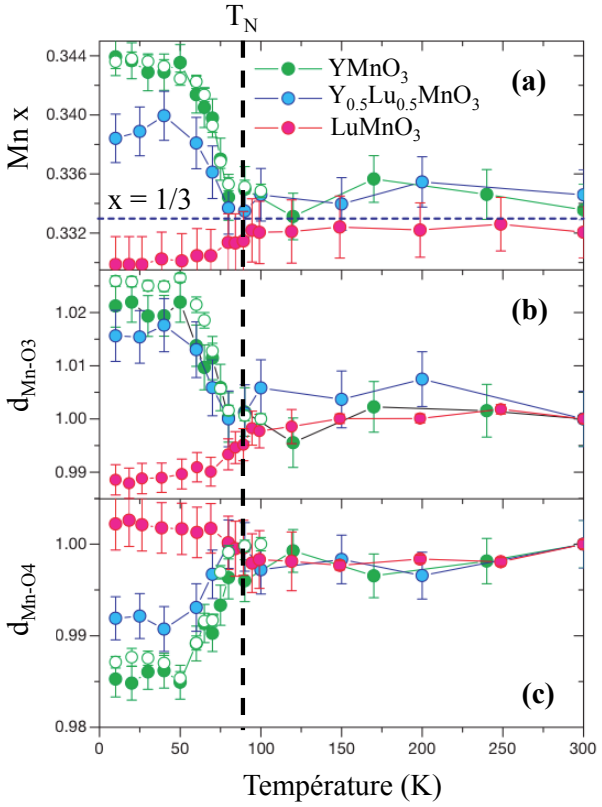


FIGURE 5.7 – **Transition iso-structurale.** (a) Dépendance en température de la coordonnée x du Mn dans la maille hexagonale. (b) et (c) dépendance en température de la distance Mn-O3 et Mn-O4. Extrait de [Lee08].

Notons que pour le cas de $YMnO_3$, la position du Mn change de $x = 0.3330(17)$ à 300K à $x = 0.3423(13)$ à 10K (soit $\approx 3\%$), et que pour le cas de $LuMnO_3$, le déplacement est plus faible

1. Une telle transition est caractérisée par un déplacement des ions dans la maille sans changement de groupe d'espace.

mais opposé ($x < \frac{1}{3}$).

5.1.5.2 Lien avec la structure magnétique

Fabrèges *et al.* [Fab09] ont montré qu'un lien existait entre cette transition iso-structurale à T_N, avec une évolution de la coordonnée x du Mn par rapport à la position idéale $x = \frac{1}{3}$, et la structure magnétique stabilisée pour les ions Mn^{3+}. En effet, cette coordonnée est un paramètre clef qui impose le signe du couplage entre Mn de deux plans différents ($z = 0$ et $z = 1/2$), permettant ainsi de sélectionner une représentation irréductible.

Les configurations magnétiques des ions Mn dans les composés $RMnO_3$ hexagonaux observées expérimentalement sont compatibles avec les IR Γ_1, Γ_2, Γ_3 et Γ_4. Les interactions d'échange permettant de stabiliser cette structure sont au nombre de 4 : J_1 et J_2, qui sont les interactions de super-échange planaires antiferromagnétiques entre Mn premiers voisins (interactions d'échange entre les ions 1 et 2 pour J_1 et 1 et 3 pour J_2 sur la Figure 5.8), et les interactions de super super-échange antiferromagnétiques J_{z1} et J_{z2} reliant les deux plans $z = 0$ et $z = 1/2$ (interactions d'échange entre les ions 2 et 4 ou 1 et 4 pour J_{z2} et 4 et 3 pour J_{z1} sur la Figure 5.8).

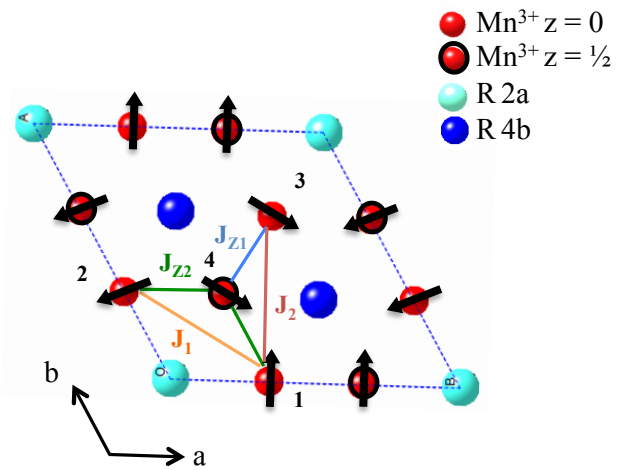


FIGURE 5.8 – **Structure magnétique des ions Mn^{3+} dans la représentation irréductible Γ_4.** Les interactions d'échange dans le plan J_1 et J_2 et interplans J_{z1} et J_{z2} sont représentées en traits pleins.

La présence de deux interactions d'échange différentes J_1 et J_2 dans un même plan (en $z = 0$ ou en $z = 1/2$) est due au fait que la coordonnée x du Mn n'est pas égale à $\frac{1}{3}$. En effet, pour $x > \frac{1}{3}$, la distance entre l'ion 1 et 2 est plus grande que celle entre l'ion 1 et 3 impliquant $|J_2| > |J_1|$ (pour $x < \frac{1}{3}$, $|J_2| < |J_1|$) [2]. Cependant, quelle que soit la valeur de x, le réseau triangulaire de Mn avec des interactions antiferromagnétiques imposera toujours une structure magnétique planaire à 120°, conséquence de la frustration géométrique. Nous allons donc seulement considérer une interaction d'échange moyenne $J_m = \frac{J_1+2J_2}{3}$.

2. La convention choisie est $J > 0$ pour une interaction antiferromagnétique.

Les interactions d'échange interplans J_{z1} et J_{z2} stabilisent la structure magnétique à 3 dimensions à travers le couplage entre les deux plans adjacents (en $z = 0$ et en $z = 1/2$) et sélectionnent l'orientation relative des moments magnétiques d'un plan à l'autre. L'écart de la position x du Mn dans la maille par rapport à la valeur idéale $x = \frac{1}{3}$ impose le signe de l'interaction effective interplan $J_{zeff} = J_{z1} - J_{z2}$. Pour $x > \frac{1}{3}$, la distance entre les ions 1 et 4 et 2 et 4 est plus grande que celle entre les ions 4 et 3 impliquant $J_{z1} > J_{z2}$ et donc $J_{zeff} > 0$ (antiferromagnétique). Les moments magnétiques des ions 4 et 3 seront antiparallèles. A l'inverse, pour $x < \frac{1}{3}$, la distance entre les ions 1 et 4 et 2 et 4 est plus faible que celle entre les ions 4 et 3 impliquant $J_{z1} < J_{z2}$ et donc $J_{zeff} < 0$ (ferromagnétique). Les moments magnétiques des ions 4 et 3 seront parallèles. Un calcul de l'énergie magnétique classique permet de montrer qu'à chaque configuration magnétique correspondant aux IR Γ_1, Γ_2, Γ_3 et Γ_4, peut être associée une interaction d'échange effective J_{zeff} et donc indirectement la variation de la position x du Mn par rapport à la valeur $x = \frac{1}{3}$ [Fab08a, Fab09], comme synthétisé dans la Figure 5.9. Le signe de l'interaction d'échange effective fixe l'orientation relative des moments magnétiques 3 et 4 (ou 1-5, ou 2-6) de manière à ce qu'ils soient parallèles ou antiparallèles.

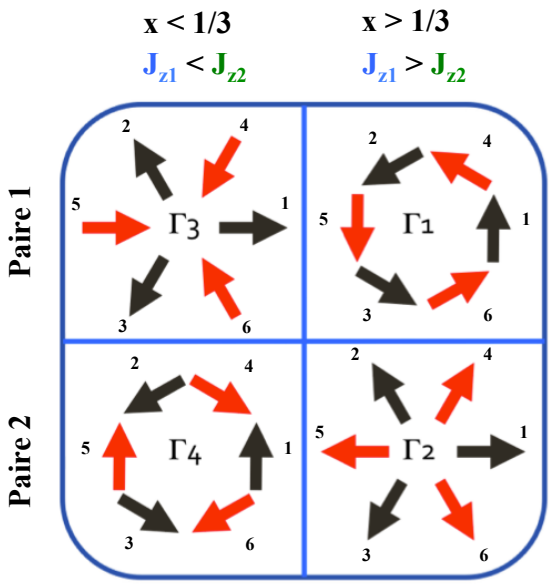


FIGURE 5.9 – **Correspondance entre les structures magnétiques des ions Mn^{3+} stabilisées dans les IR Γ_1, Γ_2, Γ_3 et Γ_4 et la variation de la position x du Mn par rapport à la valeur $x = \frac{1}{3}$.** Les flèches noires et rouges correspondent aux moments magnétiques des ions Mn dans les plans $z = 0$ et $z = 1/2$ respectivement. Extrait de [Fab08a].

Nous avons vu auparavant qu'il est difficile de discerner expérimentalement entre deux configurations magnétiques d'une même paire homométrique, le facteur de structure étant le même pour $x = \frac{1}{3}$. Grâce à cette nouvelle approche, la variation de la position x du Mn par rapport à la valeur $x = \frac{1}{3}$ permet de déterminer une configuration magnétique au sein d'une paire homométrique, cette variation étant inversée entre les deux configurations.

5.1.6 Aspects dynamiques

5.1.6.1 Ondes de spin associées à l'ordre magnétique des ions Mn^{3+}

Les excitations magnétiques correspondant à l'ordre du Mn ont également été étudiées dans cette famille de composés par diffusion inélastique de neutrons [Sat03, Fab09, Lew10]. D'autres techniques ont également été utilisées : la spectroscopie THz/ FIR [Sta12, Tal08, Kad11, Tou14] ou encore la spectroscopie Raman [Liu12, Tou14]. De nombreuses similitudes sont observées pour les ondes de spin au sein des divers composés. Cependant des différences subsistent, liées à la diversité des configurations magnétiques stabilisées.

Dans la continuité des travaux de Xavier Fabrèges [Fab08a], j'ai simulé les ondes de spin associées aux différentes configurations magnétiques correspondant aux IR Γ_1, Γ_2, Γ_3 et Γ_4, afin d'étudier les excitations dans les composés $ErMnO_3$ et $YMnO_3$. Cette partie de mon travail est présentée dans ce paragraphe sous forme synthétique pour toutes les IR. Nous verrons plus loin les cas particuliers appliqués aux composés $ErMnO_3$ et $YMnO_3$. Pour réaliser les simulations, j'ai utilisé le programme développé par Sylvain Petit utilisant l'approximation linéaire dans le formalisme d'Holstein-Primakov. L'Hamiltonien de Heisenberg classique décrivant le système est celui présenté dans la référence [Fab09] :

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} J_{ij}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \sum_i B_i(\vec{S}_i \cdot \vec{n})^2 - \sum_i h_i \vec{S}_i \tag{5.1}$$

avec $\vec{S}_i$ et $\vec{S}_j$ les moments magnétiques des Mn sur les sites i et j, et $J_{i,j}$ les interactions d'échange isotropes (J_m et J_{zeff}). B_i et h_i correspondent à deux termes d'anisotropie, permettant de confiner les moments magnétiques des Mn dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$) et de sélectionner une direction privilégiée dans ce plan. Le terme h_i n'est pas un terme d'anisotropie classique. Il représente en réalité un champ moyen local sur le site i.

La Figure 5.10 présente les simulations obtenues avec des paramètres équivalents pour chaque IR Γ_1, Γ_2, Γ_3 et Γ_4 le long de la direction (0 k 0). Seul le signe de l'interaction effective interplan J_{zeff} est inversé entre les IR Γ_3-Γ_4 et Γ_1-Γ_2. Nous pouvons voir que, selon cette direction, la dispersion est identique pour chacune des IR.

L'intensité des deux modes de plus basse énergie suivant la direction (0 1 ℓ) va dépendre de la structure magnétique stabilisée[3]. En effet, nous observons une inversion du poids spectral entre les deux paires homométriques Γ_1-Γ_3 et Γ_4-Γ_2, comme présenté dans la Figure 5.11.

Compte tenu du nombre d'atomes dans la maille, six modes sont attendus : deux modes de basse énergie et quatre modes quasi dégénérés à plus haute énergie, en centre de zone. L'amplitude de la dispersion suivant la direction (0 k 0) est fixée par l'interaction planaire J_m tandis que celle des modes de plus basse énergie suivant la direction (0 1 ℓ) est fixée par l'interaction d'échange effective hors plan J_{zeff}. En effet, si $J_{zeff} = 0$, ces deux modes sont dégénérés et non dispersifs selon

3. Notons que le gap de plus haute énergie en (0 1 0) (vers 6 meV) ne disperse pas le long de la direction (0 1 ℓ). Seule une différence entre les deux interactions J_1 et J_2 ne respectant plus le rapport $J_m = \frac{J_1+2J_2}{3}$, peut lever la dégénérescence et impliquer une dispersion.

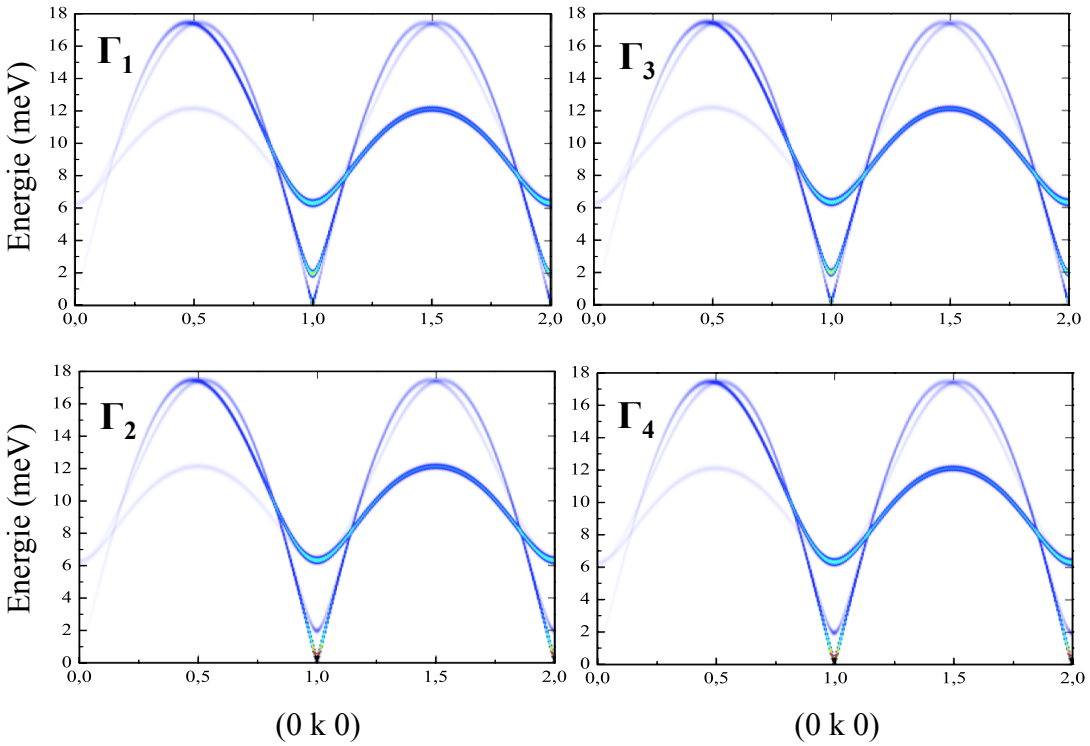


FIGURE 5.10 – **Simulations d'ondes de spin suivant la direction (0 k 0) associées aux structures magnétiques des ions Mn^{3+} (Γ_1, Γ_2, Γ_3 et Γ_4).** Les paramètres $J_m = 2.65$ meV, $J_{zeff} = \pm 0.01$ meV, $B = 0.55$ meV ont été utilisés.

la direction (0 1 ℓ). En imposant une valeur à J_{zeff}, la dégénérescence est levée et une dispersion est observée. Enfin, les deux anisotropies B et h déterminent les deux gaps en énergie en centre de zone, l'anisotropie B correspondant au gap de plus haute énergie et l'anisotropie h à celui de plus basse énergie.

A titre d'exemple, la Figure 5.12 présente les mesures de diffusion inélastique de neutrons dans les composés $HoMnO_3$, $YbMnO_3$ et $YMnO_3$ réalisées par Fabrèges *et al.* [Fab09]. Nous pouvons voir que l'intensité du facteur de structure dynamique s'inverse dans le cas du composé $HoMnO_3$ entre les deux températures 45 K et 27 K. Ce composé présente une réorientation des moments magnétiques du Mn à la température $T_{SR} = 40$ K, caractérisée par un changement de l'IR $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_3$ [Vaj05, Lot04]. Le composé $YbMnO_3$ s'ordonne dans une configuration magnétique correspondant à l'IR Γ_4 [Fab08b], la facteur de structure dynamique mesuré présente un maximum d'intensité à plus basse énergie en (1 0 0) qu'en (1 0 1). Le contraire est observé dans le cas du composé $YMnO_3$, qui stabilise une structure magnétique correspondant à l'IR Γ_1 [Ber63b, Muñ00, Fab09]. Ces observations expérimentales sont expliquées par le modèle et les simulations décrites précédemment, où une inversion du poids spectral s'observe entre les deux paires homométriques Γ_1-Γ_3 et Γ_4-Γ_2.

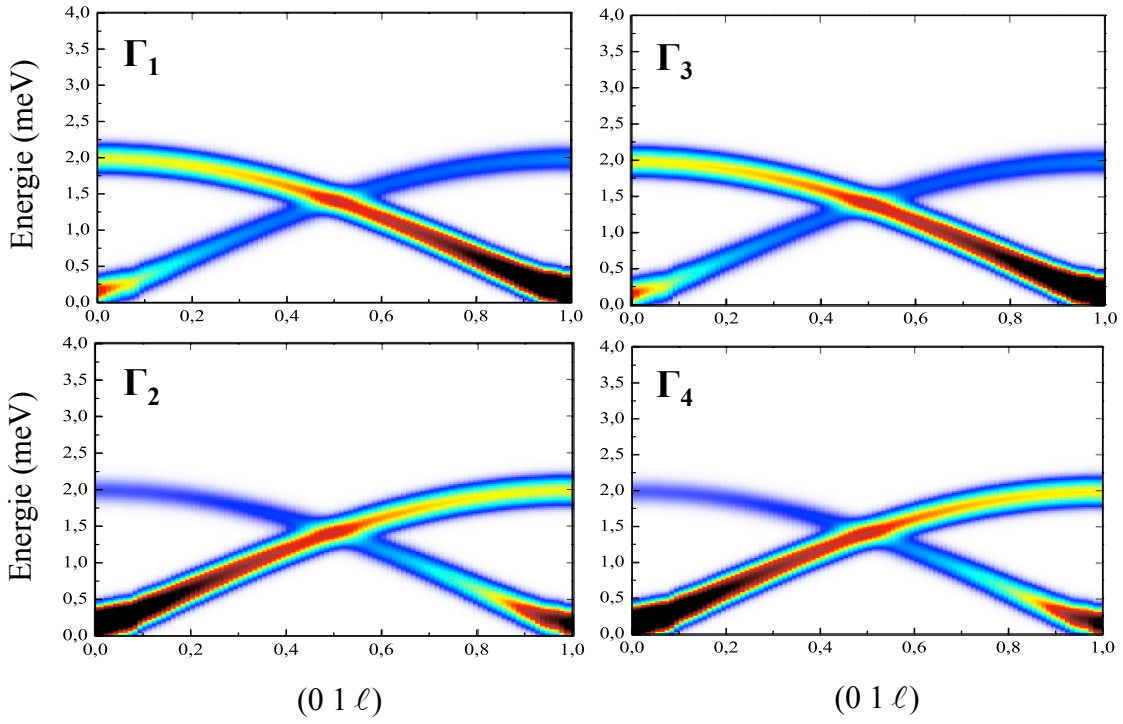


FIGURE 5.11 – **Idem que 5.10 suivant la direction (0 1 ℓ).**

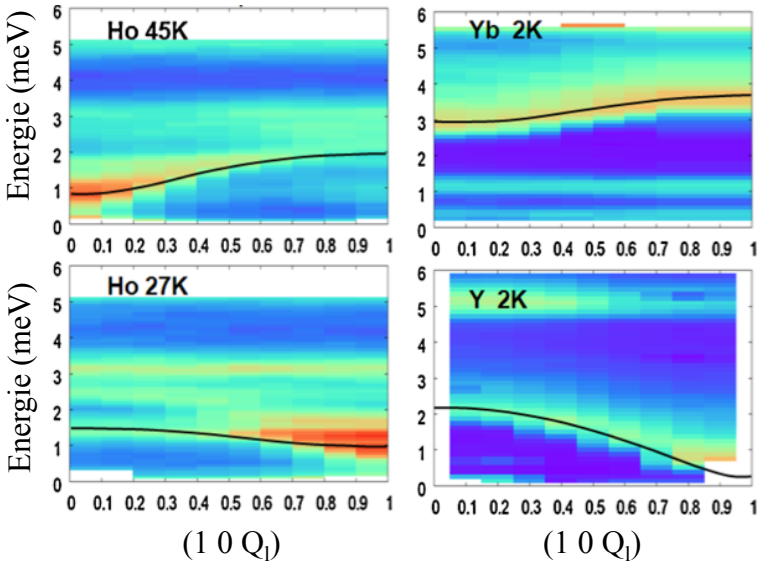


FIGURE 5.12 – **Facteur de structure dynamique mesuré par diffusion inélastique de neutrons dans les composés $HoMnO_3$, $YbMnO_3$ et $YMnO_3$ le long de la direction (1 0 Q_ℓ) à différentes températures.** Extrait de [Fab09].

5.1.6.2 Mode hybride spin-réseau

Les composés $RMnO_3$ hexagonaux présentent un fort couplage magnéto-élastique qui s'exprime, d'un point de vue statique, par la présence d'une transition iso-structurale à la température de mise en ordre magnétique. D'un point de vue dynamique, une excitation hybride spin-réseau a été mise en évidence expérimentalement par diffusion inélastique de neutrons dans le composé $YMnO_3$ [Pet07, Pai09]. Ce mode hybride se manifeste par l'ouverture d'un gap à T_N dans la courbe de dispersion d'une branche de phonon acoustique en $q_o = 0.185$ (Figure 5.13 (a)). L'origine de ce gap n'est pas encore bien comprise. Un modèle basé sur la magnétostriction [Lau73] prédit une hybridation entre un phonon acoustique et un magnon par l'ouverture d'un gap en $q_{cross} = 0.3$, au point de croisement entre les deux modes, comme présenté dans la Figure 5.13 (b). En outre, la nature magnéto-électrique de cette excitation n'est pas prouvée et, contrairement aux composés $RMnO_3$ orthorhombiques, aucun électromagnon n'avait été clairement identifié jusqu'à notre étude dans d'autres composés de la famille des $RMnO_3$ hexagonaux.

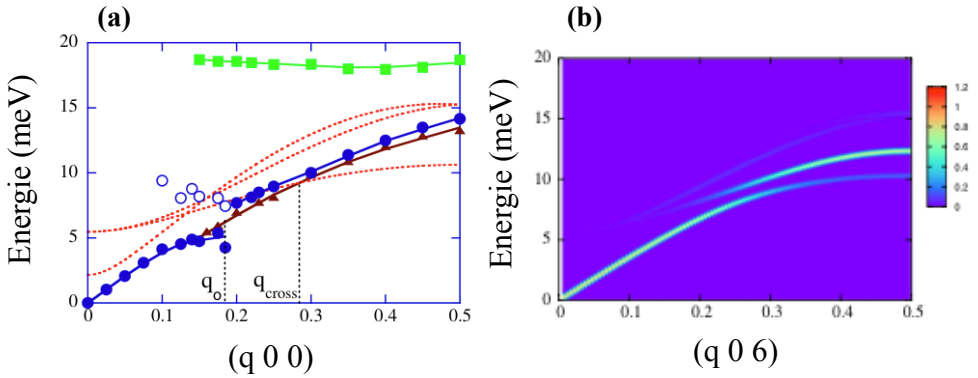


FIGURE 5.13 – **Mode hybride spin-réseau.** (a) Courbe de dispersion d'un phonon acoustique à 18K (ronds bleus) et 200K (triangles marron). Les pointillés rouges correspondent aux simulations d'ondes de spin associées à l'ordre du Mn et les carrés verts à une branche de phonon optique. (b) Simulations de l'hybridation entre le mode de phonon acoustique et un mode d'ondes de spin utilisant un modèle basé sur la magnétostriction (facteur de structure dynamique nucléaire). Extrait de [Pet07].

5.1.7 Cas particulier du composé $ErMnO_3$

Notre étude porte sur le composé $ErMnO_3$. Ses paramètres de maille à température ambiante sont : a = 6.1121(5) Å et c = 11.4200(14) Å [Yak63, Ake01]. L'ordre ferroélectrique s'établit à $T_C \approx 833$ K [Smo82] et l'ordre antiferromagnétique associé aux ions Mn^{3+} à $T_N = 79$ K [Koe64]. Il présente également un couplage magnéto-électrique statique : des anomalies de la constante diélectrique aux températures de transitions magnétiques ont été mises en évidence expérimentalement par Iwata *et al.* [Iwa98]. Les propriétés magnétiques de ce composé sont caractérisées par un ordre magnétique lié aux ions Mn^{3+} ($3d^4$, S = 2), Er^{3+} ($4f^{11}$, J = 15/2) et par le couplage entre ces deux sous-réseaux. L'ordre antiferromagnétique associés aux ions Mn^{3+} qui s'établit à T_N corres-

pond à un arrangement à 120° des moments magnétiques dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$) dans la représentation irréductible Γ_4. A la même température, le site 4b de l'Er s'ordonne, dans le champ moléculaire des ions Mn^{3+} dans la représentation irréductible Θ_4. A 10 K, le site 2a de l'Er s'ordonne, dans la représentation irréductible Λ_2 et induit une réorientation des moments magnétiques des ions Er^{3+} sur le site 4b ($\Theta_4 \rightarrow \Theta_2$) et des ions Mn^{3+} ($\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$) [Mei12, Fie00, Fie02, Sug02].

Afin de s'assurer de ce scénario, des mesures de diffraction de neutrons sur monocristaux ont été réalisées par Eric Ressouche sur le diffractomètre CRG-CEA D23 installé à l'Institut Laue-Langevin. Je présenterai ici uniquement les résultats obtenus en champ magnétique nul. Les données ont été collectées à différentes températures : 100 K, 50 K, 10 K et 2 K. Les affinements ont été réalisés avec le logiciel FullProf. A 100 K, dans la phase paramagnétique, seuls les pics de Bragg nucléaires sont détectés. Un résumé de la position des ions Mn^{3+} et Er^{3+} dans la maille provenant de l'affinement des intensités intégrées ainsi que celui des paramètres de déplacement atomique isotrope B_{iso}, est présenté dans le Tableau 5.3.

Nom	x	y	z	B_{iso}
Er (2a)	0.0000	0.0000	0.283(189)	0.156(18)
Er (4b)	0.3333	0.6667	0.238(189)	0.156(18)
Mn	0.3528(11)	0.0000	0.0000	0.012(42)

TABLE 5.3 – Positions des ions dans la maille à 100K.

La Figure 5.14 présente les résultats obtenus à 50 K et 2 K. L'affinement est en accord avec les résultats de Meier *et al.* [Mei12]. A 50 K, celui-ci conduit à une configuration magnétique associé à l'IR Γ_4 pour les ions Mn^{3+} et Θ_4 pour le site 4b des ions Er^{3+}. A 2 K, la configuration magnétique obtenue correspond aux IR Λ_2 et Θ_2 pour les sites 2a et 4b des ions Er^{3+} respectivement et Γ_2 pour les ions Mn^{3+}. Notons la cohérence entre la configuration magnétique stabilisée et le changement de position x du Mn par rapport à la valeur idéale $x = \frac{1}{3}$: à 100 K $x = 0.3531(11)$, entre 50 K et 10 K $x = 0.3266(20)$ (IR Γ_4) et à 2 K $x = 0.3434(21)$ (IR Γ_2).

Avant mon travail de thèse, les propriétés dynamiques de ce composé étaient encore mal connues. Seules quelques études expérimentales de spectroscopie THz/FIR et Raman en font état [Sta12, Ver08]. Nous nous sommes donc intéressés à ces propriétés et plus particulièrement au couplage magnéto-électrique dynamique dans ce composé par deux techniques expérimentales complémentaires : la spectroscopie THz/FIR, permettant d'accéder aux règles de sélection des excitations grâce à la polarisation de l'onde électromagnétique incidente, et la diffusion inélastique de neutrons, permettant de renseigner sur la nature (nucléaire/magnétique) et la dispersion des excitations dans l'espace réciproque. Notre étude expérimentale complète du spectre de basse énergie dans le composé $ErMnO_3$, combinée à une modélisation des excitations, est présentée dans la section suivante.

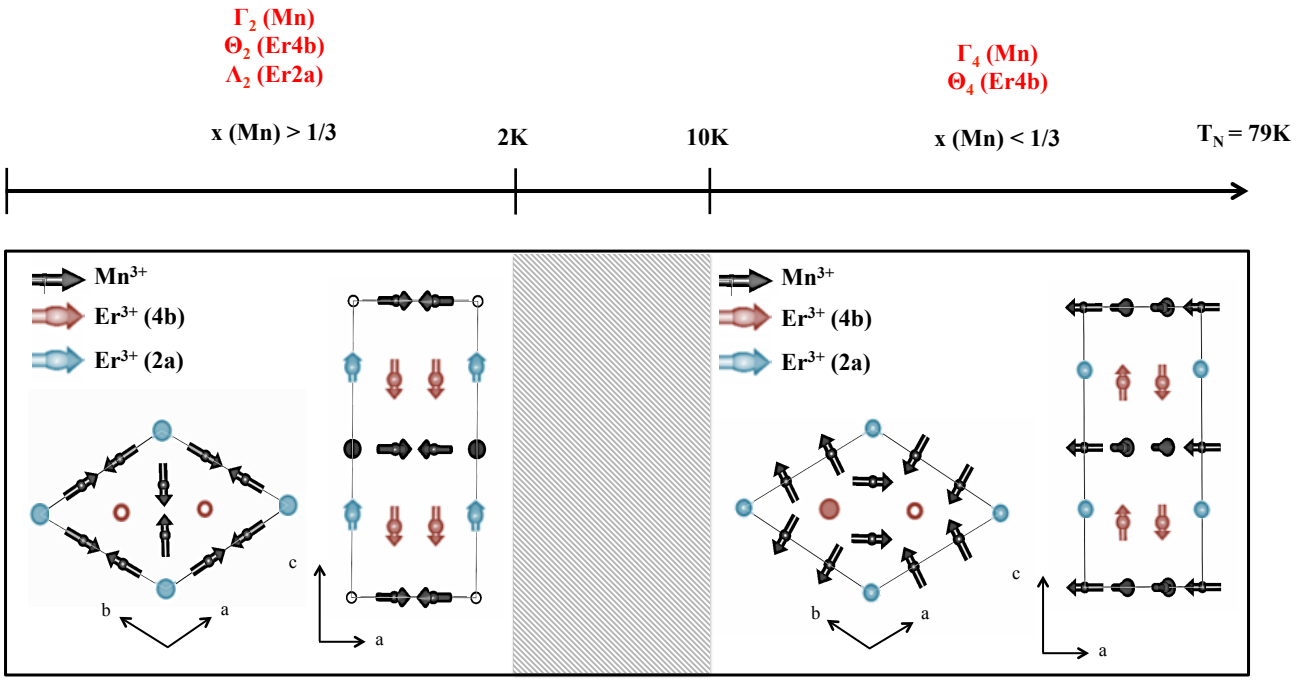


FIGURE 5.14 – **Dépendance en température des configurations magnétiques dans le composé $ErMnO_3$.**

5.2 Etude du couplage magnéto-électrique dynamique dans le composé $ErMnO_3$

5.2.1 Résultats expérimentaux de spectroscopie THz/FIR

Nous avons étudié le composé $ErMnO_3$ par spectroscopie THz/FIR sur la ligne AILES du Synchrotron SOLEIL. Comme décrit dans le Chapitre 3 Section 3.2, dans une telle expérience, nous mesurons l'intensité transmise à travers un échantillon et nous en déduisons l'absorption de celui-ci. Compte tenu de la symétrie uniaxiale de ce composé, la méthode d'investigation est similaire à celle présenté dans le chapite précédent. Deux échantillons ont été découpés dans le même monocristal, comme présentés dans la Figure 5.15. Dans l'échantillon 1, l'axe $\vec{c}$ était dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde THz et nous permettait de sonder deux configurations géométriques différentes : $\vec{h} \parallel \vec{c}$ ou $\vec{e} \parallel \vec{c}$ (rotation de l'échantillon de 90°). Dans l'échantillon 2, l'axe $\vec{c}$ était le long de la direction de propagation de l'onde THz, $\vec{e}$ et $\vec{h}$ étaient donc perpendiculaires à cet axe cristallographique ($\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$). Ainsi, à partir de ces trois mesures ayant des configurations expérimentales différentes, nous pouvons déterminer les règles de sélection par les champs $\vec{e}$ et $\vec{h}$ des excitations observées. Notons que la taille de l'échantillon 1 est d'environ 12 mm^2 pour une épaisseur e $\approx$ 500 μm et l'échantillon 2 fait environ 10 mm^2 pour une épaisseur e $\approx$ 550 μm.

La Figure 5.16 présente les spectres d'absorption THz et FIR en fonction de l'énergie, mesurés

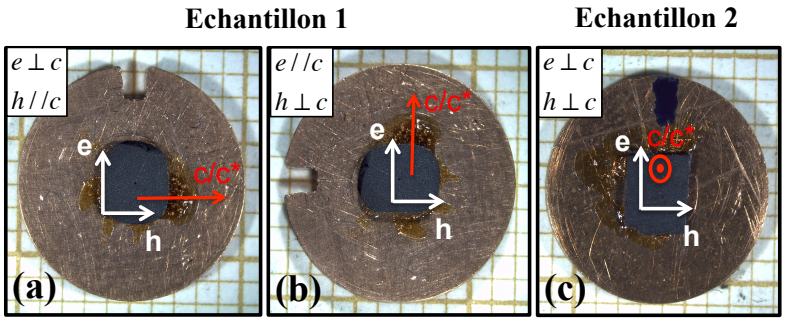


FIGURE 5.15 – **Trois configurations expérimentales utilisées lors des expériences THz/FIR sur le composé $ErMnO_3$.** (a) et (b) l'axe $\vec{c}$ (flèche rouge), est dans le plan de l'échantillon, perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde. La rotation de l'échantillon offre deux orientations de l'axe $\vec{c}$ par rapport aux composantes $\vec{e}$ et $\vec{h}$ de l'onde électromagnétique (flèches blanches), $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \parallel \vec{c}$ (a) et $\vec{e} \parallel \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$ (b). (c) L'axe $\vec{c}$ est selon la direction de propagation pour le second échantillon conduisant à la configuration expérimentale $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$.

de 6K (courbe bleue) à 120K (courbe rouge) pour les trois configurations expérimentales : $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \parallel \vec{c}$, $\vec{e} \parallel \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$ et $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$. Un trou de 2 mm de diamètre a été utilisé comme référence (Chapitre 3, paragraphe 3.2.2.4). La gamme d'énergie THz (10-50 cm^{-1}) a été explorée avec une résolution de 0.5 cm^{-1}, le bolomètre 1.6 K et la lame séparatrice BMS 6 μm. La gamme d'énergie FIR (20-200 cm^{-1}) a été mesurée grâce au bolomètre 4 K et la même lame séparatrice. Dans la Figure 5.17, les mêmes données sont représentées en cartes 2D couleur, mettant mieux en évidence la dépendance en température des excitations.

Gamme d'énergie THz 15-50 cm^{-1} : pour la première configuration expérimentale $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \parallel \vec{c}$ (Figure 5.16 (a)), nous mesurons un pic d'absorption, noté $\mathbf{M}_1$, centré à 18.5 cm^{-1} à 6K. Pour $\vec{e} \parallel \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$ et $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$ (Figure 5.16 (b) et (c)), nous n'observons aucun pic d'absorption similaire dans cette gamme d'énergie. Entre $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \parallel \vec{c}$ et $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$, seule la composante $\vec{h}$ de l'onde électromagnétique est différente. Nous pouvons donc en déduire que ce mode est excité par $\vec{h} \parallel \vec{c}$. Concernant la dépendance en température de $\mathbf{M}_1$ il faut se référer à la Figure 5.17 (a) : cette excitation semble s'amollir quand la température augmente et il est clair qu'elle disparaît en dessous de $T_N = 79$ K. Elle est donc liée à l'ordre magnétique qui s'établit à cette température.

Pour la configuration expérimentale $\vec{e} \parallel \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$ (Figure 5.16 (b)), une autre excitation, notée $\mathbf{M}_2$, centrée à 44.6 cm^{-1} à 6K est observée. Si on compare les différentes configurations expérimentales, nous pouvons voir que cette excitation n'est ni observée pour la configuration expérimentale $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \parallel \vec{c}$ (Figure 5.16 (a)), ni pour $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$ (Figure 5.16 (c)) où seule la composante $\vec{e}$ est différente par rapport à la configuration expérimentale où $\mathbf{M}_2$ est observée ($\vec{e} \parallel \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$). Ce mode est donc excité par $\vec{e} \parallel \vec{c}$. Concernant sa dépendance en température (Figure 5.17 (b)), $\mathbf{M}_2$ s'amollit quand la température augmente pour finalement disparaître aussi à T_N, montrant ainsi son lien avec l'ordre magnétique. Enfin, pour la dernière configuration expérimentale $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$ (Figure 5.16 (c)), aucune excitation similaire n'est visible dans cette

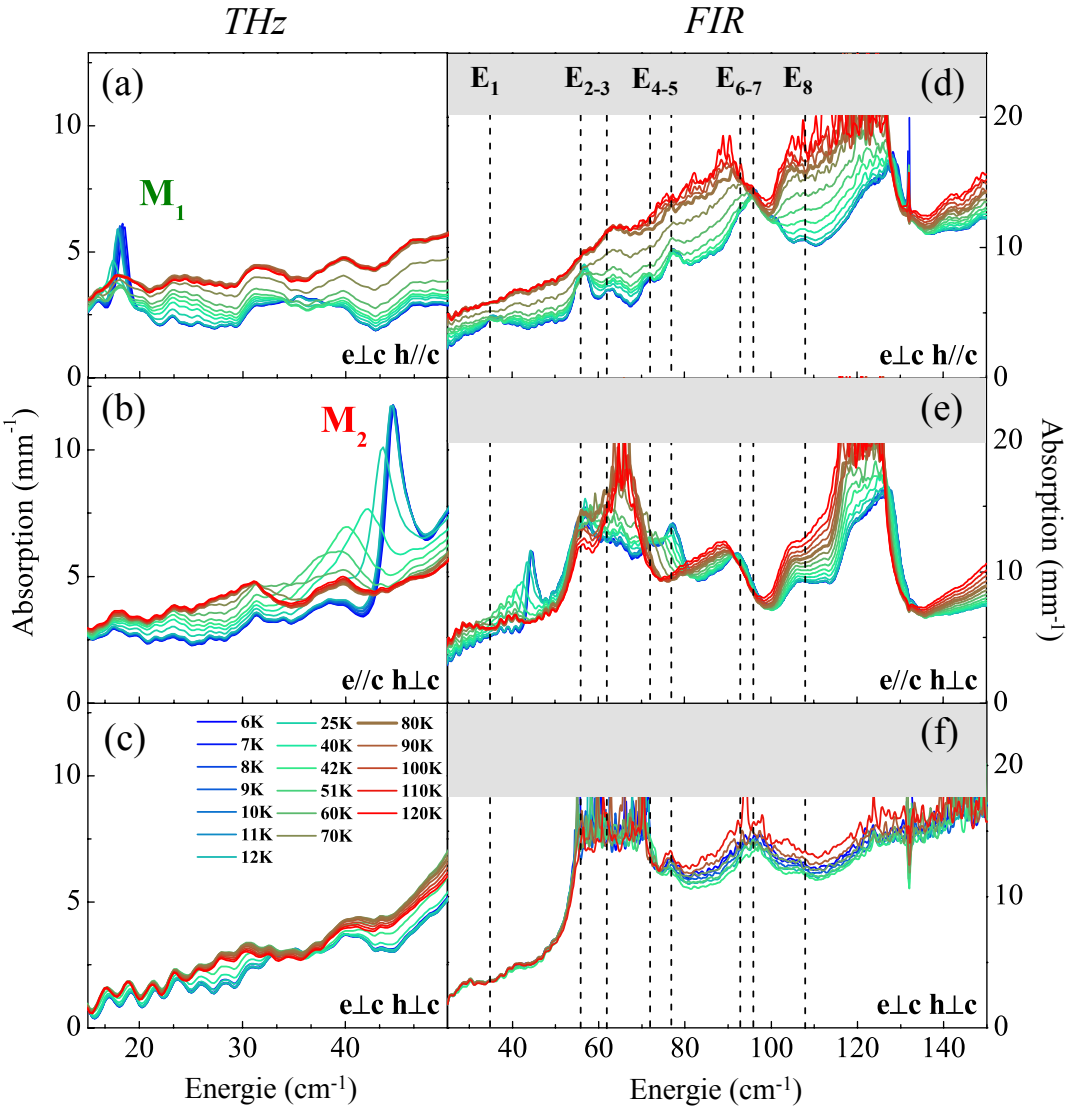


FIGURE 5.16 – **Spectres d'absorption THz et FIR du composé $ErMnO_3$.** (a), (b) et (c) spectres d'absorption THz pour les configurations expérimentales $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \parallel \vec{c}$, $\vec{e} \parallel \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$ et $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$. (d), (e) et (f) spectres d'absorption FIR pour les mêmes configurations expérimentales. Les pointillées correspondent à la position des excitations à basse température (6K) et les zones grisées indiquent une intensité transmise trop faible pour être mesurée.

gamme d'énergie. Les oscillations périodiques correspondent à des interférences dues aux réflexions sur les surfaces des échantillons.

Gamme d'énergie FIR 25-150 cm^{-1} : de nombreuses excitations supplémentaires sont observées, pour les trois configurations expérimentales (Figure 5.16 (d), (e), (f)), qui persistent au dessus de T_N (Figure 5.17 (d), (e) et (f)). Leur nombre et leur intensité dépendent de la température et de l'orientation des champs magnétique et électrique de l'onde THz.

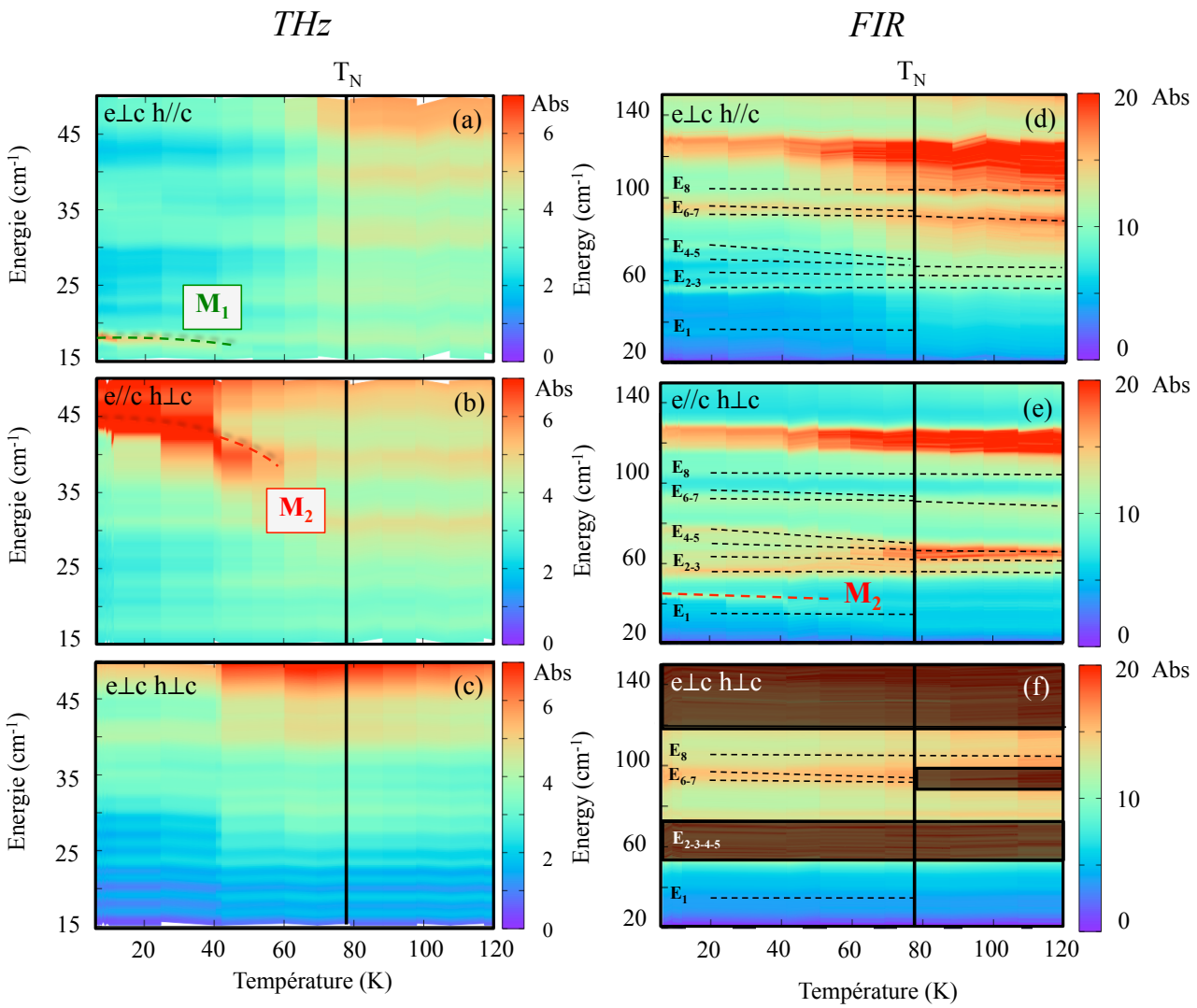


FIGURE 5.17 – **Cartes 2D de l'absorption THz (a), (b), (c) et FIR (d), (e), (f) du composé $ErMnO_3$ en fonction de l'énergie et de la température.** L'échelle de couleur varie d'un niveau d'absorption faible (violet-bleu) à fort (rouge). Les traits pointillés sont des guides pour les yeux et les zones sombres sont inexploitables à cause de l'intensité transmise qui est trop faible.

A basse température, nous observons une première excitation de faible intensité à 35 cm^{-1} ($\mathbf{E}_1$). Ensuite, il existe un ensemble de 4 excitations à 56, 62, 72 et 77 cm^{-1} ($\mathbf{E}_2$, $\mathbf{E}_3$, $\mathbf{E}_4$ et $\mathbf{E}_5$), puis deux excitations proches à 93 et 96 cm^{-1} ($\mathbf{E}_6$ et $\mathbf{E}_7$) [4]. Enfin, une autre excitation est visible à 108 cm^{-1} ($\mathbf{E}_8$) et, autour de 125 cm^{-1}, une large bande d'absorption est observée [5]. Notons que

4. L'observation de ces deux excitations n'est pas évidente : $\mathbf{E}_6$ est principalement visible sur les mesures avec la configuration expérimentale $\vec{e} \parallel \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$, tandis que $\mathbf{E}_7$ est visible sur celles avec la configuration expérimentale $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \parallel \vec{c}$.

5. Cette large bande d'absorption est identifiée comme une bande phononique en accord avec les mesures de spectroscopie RAMAN [Ver08]. De plus des calculs Ab initio réalisés pour le composé $YMnO_3$ identifient un phonon dans cette gamme d'énergie [Ili97].

cette identification est compatible avec les modes signalés dans la référence [Sta12] mesurés en spectroscopie FIR, à l'exception des modes $\mathbf{E}_1$ et $\mathbf{E}_8$.

A 120K, ces excitations se sont déplacées et certaines d'entre elles sont amplifiées à tel point que l'intensité transmise est trop faible pour être mesurée (zones grisées). De ce fait, il est très difficile de suivre précisément leur dépendance en température. Cependant plusieurs aspects peuvent être discutés :

- Nous mesurons quatre excitations à 6K dans la gamme d'énergie 50-80 cm^{-1} : $\mathbf{E}_2$, $\mathbf{E}_3$, $\mathbf{E}_4$, $\mathbf{E}_5$. A 120K ces excitations se sont élargies et déplacées et nous ne pouvons en distinguer plus que trois (Figure 5.17 (d) et (e)). Il est difficile d'identifier l'excitation à l'origine de ce dédoublement, l'unique information que l'on puisse tirer est que celui-ci a lieu à $T_N = 79$ K.

- Les excitations $\mathbf{E}_6$ et $\mathbf{E}_7$ observées à basse température sont issues de la même excitation à haute température d'après la référence [Sta12]. Ce dédoublement a lieu à T_N et est difficile à voir sur nos mesures.

- Une comparaison directe entre les spectres des configurations expérimentales $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \parallel \vec{c}$ et $\vec{e} \parallel \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$ (Figure 5.16 (d) et (e)) montre que l'absorption de l'échantillon est amplifiée pour la configuration expérimentale $\vec{e} \parallel \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$ dans la gamme d'énergie 50-80 cm^{-1}.

Pour conclure sur ces aspects expérimentaux, les mesures THz/FIR mettent en évidence un certain nombre d'excitations de basse énergie, dépendantes plus ou moins de la température et des directions des champs électrique et magnétique de l'onde THz par rapport à l'axe $\vec{c}$ du cristal. L'excitation $\mathbf{M}_2$ est particulièrement intrigante puisque sa dépendance en température suggère une nature magnonique alors qu'elle est excité par le composante électrique de l'onde THz : $\vec{e} \parallel \vec{c}$[6].

Afin de mieux comprendre la nature de l'excitation $\mathbf{M}_2$ et d'expliquer son électro-activité, nous avons comparé ces mesures de spectroscopie THz/FIR aux mesures de diffusion inélastique de neutrons avec et sans neutrons polarisés. Cette comparaison permettra aussi d'identifier les autres excitations observées : $\mathbf{M}_1$ et $\mathbf{E}_1$ à $\mathbf{E}_8$.

5.2.2 Comparaison avec des mesures de diffusion inélastique de neutrons

5.2.2.1 Neutrons non polarisés

Nous avons effectué une première expérience de diffusion inélastique de neutrons non polarisés sur le spectromètre IN5 à 1.5 K. Les mesures ont été effectuées sur un échantillon monocristallin, orienté avec l'axe $\vec{a}$ du cristal vertical, dans le but d'avoir ($\vec{b}^*$, $\vec{c}^*$) dans le plan de diffusion. Différentes longueurs d'ondes ont été utilisées : 2Å, 4Å et 5Å, qui impliquent des résolution en énergie de 1.2 meV (≈ 10 cm^{-1}), 0.12 meV (≈ 1 cm^{-1}) et 0.08 meV (≈ 0.7 cm^{-1}) respectivement.

6. L'excitation $\mathbf{M}_2$ a également été observée par Standard *et al.* [Sta12]. Cependant la règle de sélection déterminée par ces auteurs ne correspond pas à notre règle de sélection expérimentale, ceci peut provenir d'une désorientation de leur échantillon.

Le but de ce paragraphe est de confronter les résultats expérimentaux de spectroscopie THz/FIR avec ceux de diffusion inélastique de neutrons. La spectroscopie THz/FIR sonde le centre (0 0 0) de la première zone de Brillouin, où aucune mesure de diffusion inélastique de neutrons n'est possible. Nous allons donc comparer les résultats de spectroscopie THz/FIR avec ceux de diffusion de neutrons dans des centres de zone de type (0 1 0), (0 2 0) ...

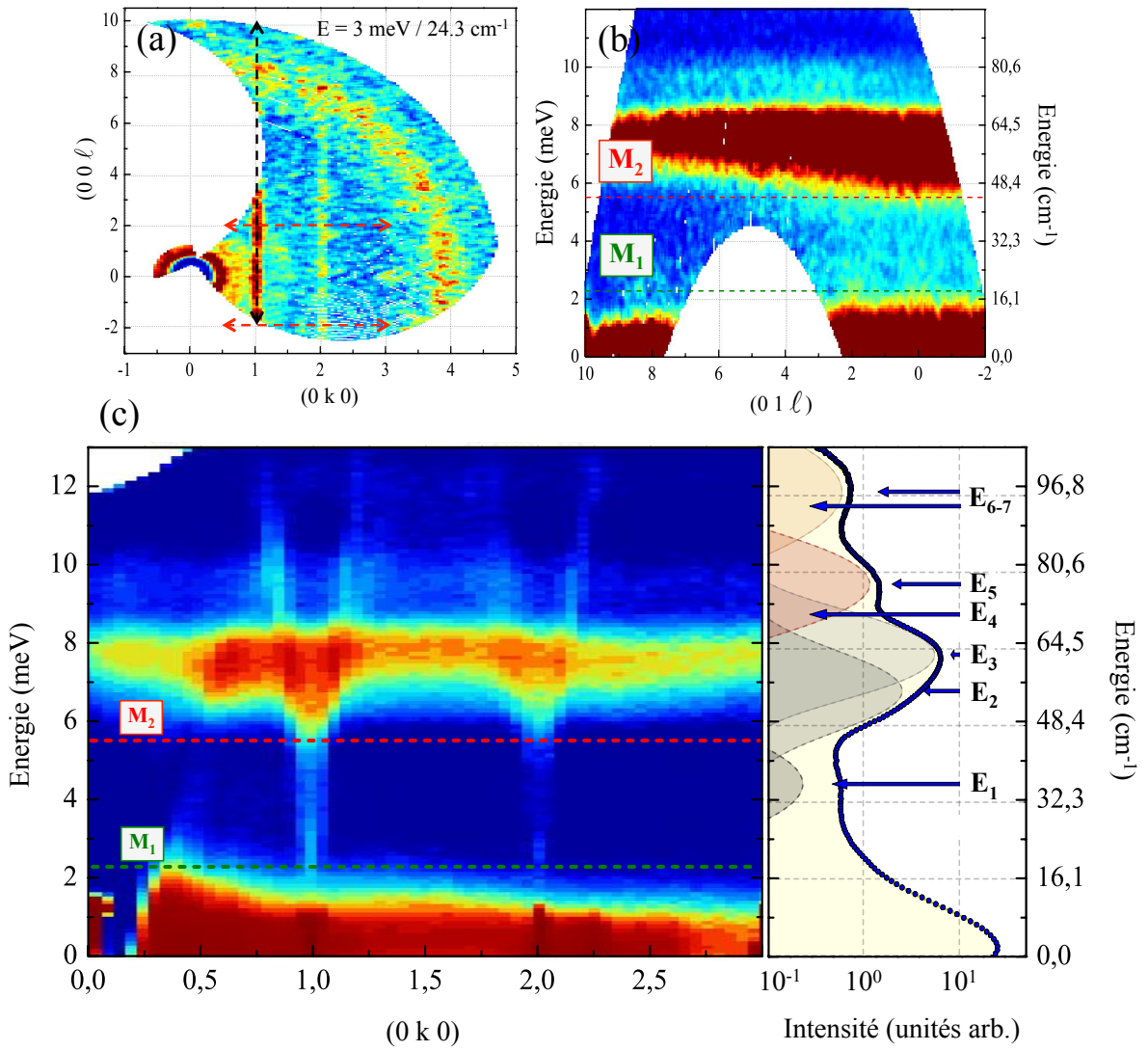


FIGURE 5.18 – **Intensité des neutrons diffusés à une longueur d'onde incidente de 2 Å à T = 1.5 K (IN5).** (a) Coupe de l'espace réciproque à énergie constante (E = 3 meV), de la direction (0 0 ℓ) en fonction de la direction (0 k 0). Les flèches en pointillés représentent les portions de l'espace réciproque où ont été réalisées les coupes en $\vec{Q}$. (b) Coupe en $\vec{Q}$ le long de la direction (0 1 ℓ). (c) Gauche : coupe en $\vec{Q}$ le long de la direction (0 k 0) intégrée selon $\vec{c}^*$ de ℓ = -2 à ℓ = +2. Droite : les données ont été intégrées sur toute la gamme d'angles de rotation de l'échantillon (toute la gamme en $\vec{Q}$) et ajustées avec des pseudo-fonctions de Voigt. Les positions des excitations $\mathbf{M}_i$ et $\mathbf{E}_i$ sondées en spectroscopie THz/FIR ont été reportées en pointillés et avec des flèches respectivement.

Je vais tout d'abord discuter des résultats obtenus avec la longueur d'onde incidente de 2 Å. La Figure 5.18 présente différentes coupes de la matrice I($\vec{Q}$,ω), de l'intensité des neutrons diffusés en fonction de l'énergie et/ou des directions de l'espace réciproque (sous forme de cartes 2D couleur). Les positions en énergie des excitations mises en évidence en spectroscopie THz/FIR ont été reportées en pointillés pour les excitations $\mathbf{M}_1$ et $\mathbf{M}_2$ et avec des flèches pour les excitations $\mathbf{E}_i$.

La coupe 2D à énergie constante E = 3 meV (Figure 5.18 (a)) montre un signal inélastique dispersif selon (0 k 0) et très peu dispersif selon (0 0 ℓ) ou (0 1 ℓ). Celui-ci apparaît entre 2 et 3 meV (16-24 cm^{-1}) et s'élargit lorsque l'énergie augmente. Nous attribuons ce signal aux ondes de spin associées aux ions Mn^{3+}. D'après les simulations décrites dans la section précédente, nous nous attendons à ce que les ondes de spin du Mn soient très dispersives selon la direction (0 k 0) et peu dispersives selon la direction (0 1 ℓ) car $J_m >> J_{z1}$, J_{z2}. La coupe en $\vec{Q}$ le long de la direction (0 k 0) (partie gauche sur la Figure 5.18 (c)), confirme cette prédiction. En effet, ce signal d'ondes de spin émerge des centres de zones (0 1 0) et (0 2 0). Son gap autour de 2 à 3 meV (16-24 cm^{-1}) s'accorde bien avec la position en énergie de l'excitation $\mathbf{M}_1$ (18.5 cm^{-1}) observée en spectroscopie THz en centre de zone (0 0 0).

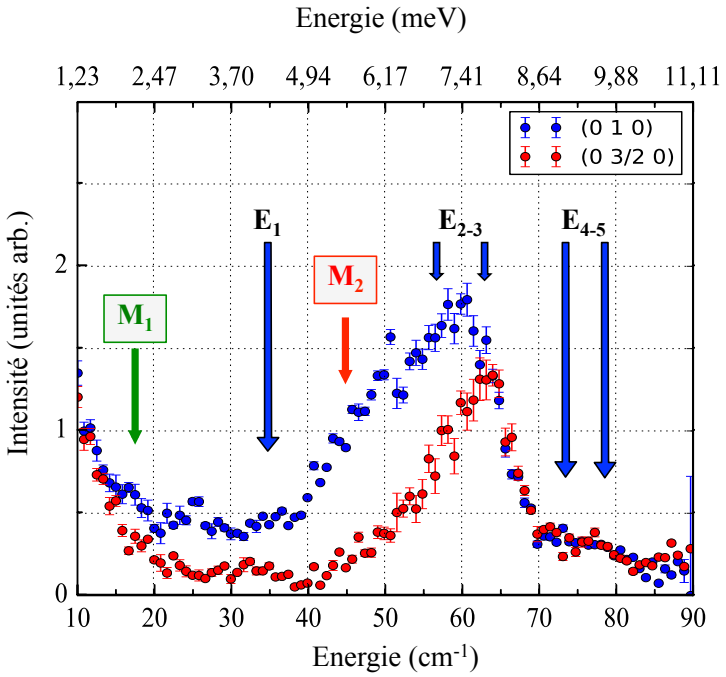


FIGURE 5.19 – **Coupes 1D, de l'intensité en fonction de l'énergie, en (0 1 0) et (0 1.5 0) à T = 1.5 K (IN5).** Les données ont été intégrées de $\ell = -0.1$ à $\ell = +0.1$, de $k = 0.9$ à $k = 1.1$ pour (0 1 0) et de $k = 1.4$ à $k = 1.6$ pour (0 3/2 0). Les positions en énergie des excitations $\mathbf{M}_1$ et $\mathbf{M}_2$ ont été reportées avec des flèches verte et rouge respectivement, et celles des excitations $\mathbf{E}_i$ avec des flèches bleues.

Ces ondes de spin traversent des excitations plus ou moins intenses et très peu dispersives situées autour de 7-8 meV (56-65 cm^{-1}), 9-10 meV (73-81 cm^{-1}) et 11.5 meV (93 cm^{-1}) (partie

gauche sur la Figure 5.18 (c)). En intégrant les données expérimentales sur toute la gamme d'angles de rotation de l'échantillon (partie droite sur la Figure 5.18 (c)), les excitations peu dispersives sont mises en évidence. L'ajustement de cette coupe par des pseudo-fonctions de Voigt reproduit bien la position en énergie des excitations $\mathbf{E}_i$ observées en spectroscopie FIR. En effet, nous pouvons faiblement distinguer $\mathbf{E}_1$ (35 cm^{-1}) et plus distinctement $\mathbf{E}_2$-$\mathbf{E}_3$ (56-65 cm^{-1}), $\mathbf{E}_4$-$\mathbf{E}_5$ (73-81 cm^{-1}) et $\mathbf{E}_6$-$\mathbf{E}_7$ (93-96 cm^{-1}). La résolution en énergie n'étant pas suffisante avec cette longueur d'onde, nous ne pouvons pas résoudre séparément les différents modes. Enfin, la coupe en $\vec{Q}$ le long de (0 1 ℓ) (Figure 5.18 (b)) confirme le faible caractère dispersif des excitations le long de la direction $\vec{c}^*$.

Les coupes 1D de la Figure 5.19 ont été réalisées à deux endroits de l'espace réciproque : en centre de zone (0 1 0) et en bord de zone (0 1.5 0). Les positions en énergie des excitations $\mathbf{M}_1$ et $\mathbf{M}_2$ ainsi que celles des excitations $\mathbf{E}_i$ ont été reportées. Nous observons un signal faible et non dispersif vers 4.3 meV ($\approx$ 35 cm^{-1}) correspondant à $\mathbf{E}_1$, un signal très intense entre 5 et 8 meV ($\approx$ 49-65 cm^{-1}), correspondant à $\mathbf{M}_2$ et aux excitations $\mathbf{E}_2$-$\mathbf{E}_3$ et enfin un signal peu intense et non dispersif vers 9 meV ($\approx$ 73 cm^{-1}) correspondant à $\mathbf{E}_4$- $\mathbf{E}_5$. Notons que l'intensité de l'excitation $\mathbf{M}_1$ est relativement faible rendant difficile son observation sur ces coupes 1D. Nous pouvons ensuite remarquer la présence d'un signal vers 5.5 meV (44.5 cm^{-1}) sur le scan en énergie en centre de zone (0 1 0), qui est absent en bord de zone (0 1.5 0). Ce signal inclut l'excitation $\mathbf{M}_2$ qui correspond à un second gap plus haut en énergie du signal d'ondes de spin émergeant des centres de zones (0 1 0) et (0 2 0).

Nous avons également effectué des mesures avec une longueur d'onde incidente $\lambda = 4$ Å afin d'améliorer la résolution. Deux coupes en $\vec{Q}$ sont reportées sur la Figure 5.20. Sur la coupe selon (0 k 0), nous distinguons un signal faible très dispersif émergeant du centre de zone (0 1 0) (Figure 5.20 (a)). Nous confirmons que le gap de basse énergie des ondes de spin correspond bien à la position en énergie de l'excitation $\mathbf{M}_1$ observée en spectroscopie THz. Ce mode possède un caractère faiblement dispersif mais discernable selon la direction (0 1 ℓ) avec, en (0 1 0), un maximum d'intensité vers 2.25 meV $\mathbf{M}_1$ ($\approx$ 18.5 cm^{-1}) et en (0 1 1), un maximum d'intensité vers 2.75 meV $\mathbf{M}_1$**'** ($\approx$ 22.5 cm^{-1}) (Figure 5.20 (b)).

Pour terminer, nous avons fait des mesures avec une longueur d'onde incidente $\lambda = 5$ Å donnant des informations précises dans la gamme d'énergie 0-2 meV. La Figure 5.21 présente deux coupes en $\vec{Q}$ selon (0 k 0) et (0 1 ℓ) qui mettent en évidence les sous-structures d'un signal intense de basse énergie. Trois excitations peuvent être distinguées : une première à environ 0.9 meV ($\approx$ 7.5 cm^{-1}), dispersive selon la direction (0 k 0) (Figure 5.21(a)) et faiblement dispersive selon (0 1 ℓ) (Figure 5.21(b)), et deux autres excitations à plus faible énergie (0.6 meV et 0.3 meV) ($\approx$ 5 cm^{-1} et $\approx$ 2.5 cm^{-1}), faiblement dispersives dans les deux directions. Ces mesures ont été réalisées à 1.5 K où les deux sites des ions Er^{3+} sont ordonnés. Ces excitations de basse énergie pourraient correspondre à des transitions entre niveaux de champ cristallin issues de la levée de dégénérescence du doublet fondamental pour les deux sites de l'Er. Dans cette optique, nous devrions observer 2 et non 3 modes comme présenté dans la Figure 5.21. Le caractère dispersif du mode vers 0.9 meV ($\approx$ 7.5 cm^{-1}) peut également faire penser aux ondes de spin des ions Er^{3+}. D'autres expériences sont à prévoir pour aller sonder plus en détail ces excitations. La détermination de leur origine

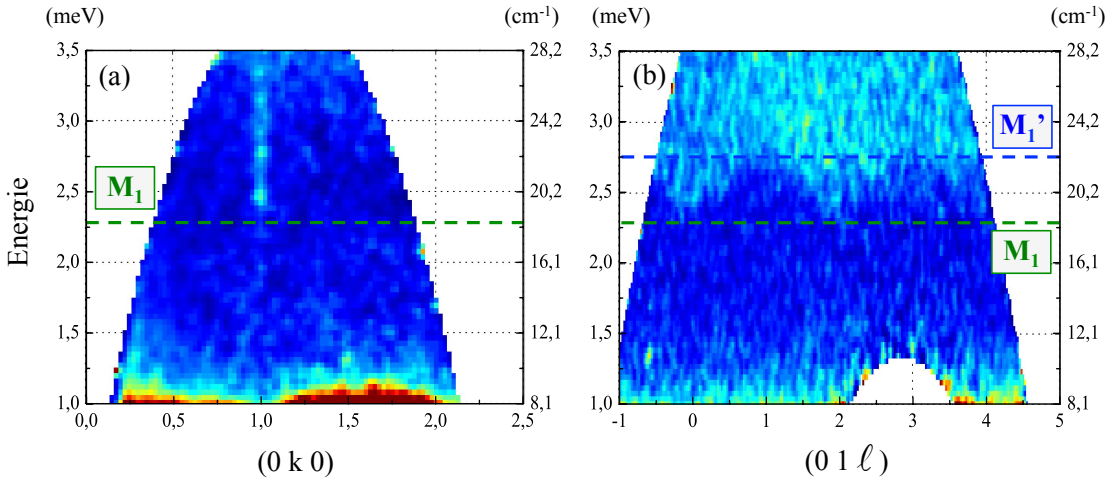


FIGURE 5.20 – **Intensité des neutrons diffusés à une longueur d'onde incidente de 4 Å à T = 1.5 K (IN5).** Coupe en $\vec{Q}$ suivant la direction (0 k 0) (a) et suivant (0 1 ℓ) (b).

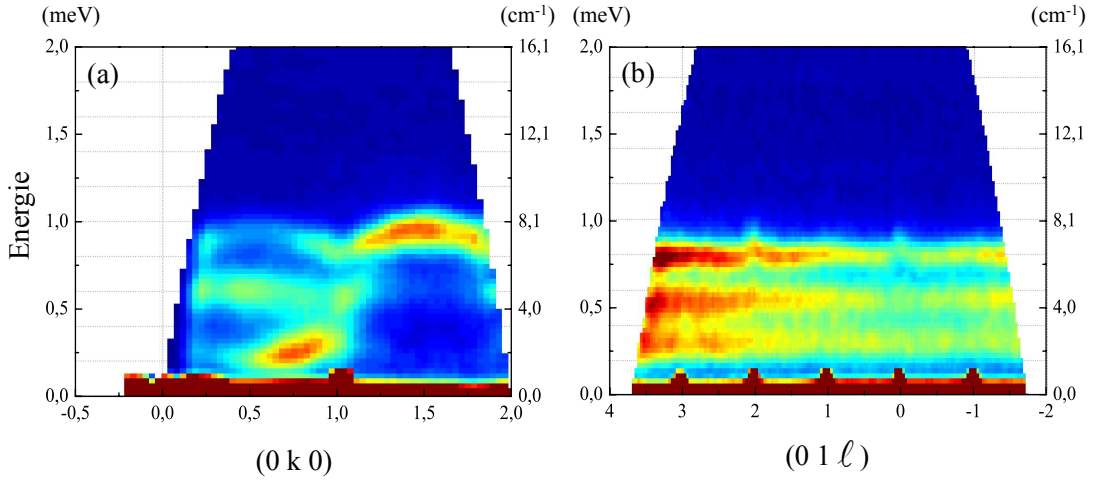


FIGURE 5.21 – **Intensité des neutrons diffusés à une longueur d'onde incidente de 5 Å à T = 1.5 K (temps de vol IN5).** Coupe en $\vec{Q}$ suivant la direction (0 k 0) (a) et suivant (0 1 ℓ) (b).

n'est pas nécessaire pour la caractérisation de l'excitation particulière $\mathbf{M}_2$.

Grâce à ces mesures de diffusion inélastique de neutrons, nous avons caractérisé la dispersion des excitations $\mathbf{M}_1$ et $\mathbf{M}_2$ disparaissant à T_N, ainsi que celle des excitations $\mathbf{E}_i$ persistant au-delà de T_N. Afin de discriminer entre leur nature nucléaire et/ou magnétique, nous avons réalisé des mesures de diffusion inélastique de neutrons polarisés avec analyse de polarisation longitudinale.

5.2.2.2 Neutrons polarisés avec analyse de polarisation longitudinale

Les mesures de diffusion inélastique de neutrons polarisés avec analyse de polarisation longitudinale ont été réalisées sur le spectromètre IN22 équipé avec CRYOPAD. L'énergie finale a été fixée à 14.7 meV conduisant à une résolution en énergie de l'ordre de 1 meV ($\approx$ 8 cm^{-1}). Les mesures ont été réalisées à 20 K sur le même échantillon monocristallin que celui utilisé pour l'expérience sur IN5 et orienté dans la même direction. Dans la configuration expérimentale choisie, la polarisation incidente $\vec{P_0}$ est selon le vecteur de diffusion $\vec{Q}$, ainsi que la direction d'analyse. Dans ce cas l'intensité dans le canal *spin-flip* reflète les corrélations magnétiques alors que celle dans le canal *non spin-flip* reflète les corrélations nucléaires. Les données expérimentales ont été normalisées au même moniteur et la polarisation imparfaite du faisceau incident a été corrigée.

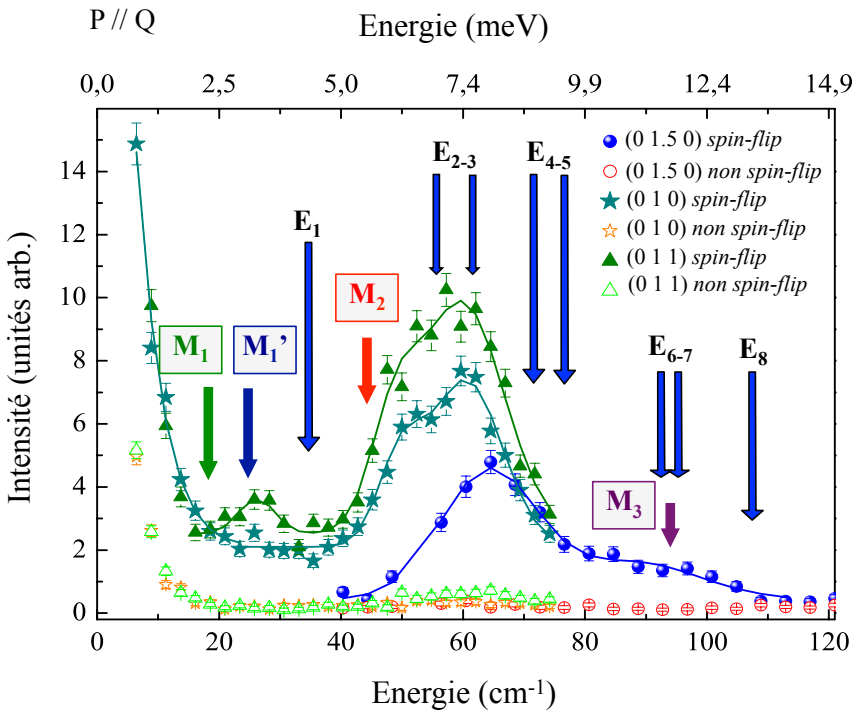


FIGURE 5.22 – **Scans en énergie en (0 1 0), (0 1.5 0) et (0 1 1) en diffusion inélastique de neutrons polarisés à T = 20 K (IN22 + CRYOPAD).** L'intensité mesurée dans les canaux *spin-flip* et *non spin-flip* a été représentée en symboles pleins et vides respectivement. Les données expérimentales ont été ajustées avec des fonctions gaussiennes. Les positions en énergie des excitations $\mathbf{M}_1$ et $\mathbf{M}_2$ ont été reportées avec des flèches vertes et rouges respectivement, et celles des excitations $\mathbf{E}_i$ avec des flèches bleues. La polarisation incidente et la direction d'analyse étaient selon le vecteur de diffusion.

La Figure 5.22 présente la dispersion en énergie des excitations selon (0 1 0), (0 1.5 0) et (0 1 1) mesurées dans les canaux *spin-flip* et *non spin-flip*. Les énergies des excitations $\mathbf{M}_1$ et $\mathbf{M}_2$ sondées en THz ont été reportées avec des flèches vertes et rouges respectivement, tandis que les excitations $\mathbf{E}_i$ sont représentées avec des flèches bleues. Plusieurs aspects peuvent être discutés sur ces courbes. Tout d'abord, pour les mesures réalisées en (0 1 0) et (0 1 1), un signal *spin-flip* très

intense est observé entre 5 et 9 meV ($\approx$ 40.5 cm^{-1} et $\approx$ 73 cm^{-1}), similaire à celui mesuré sur IN5 (voir Figure 5.19) en (0 1 0), tandis que le signal *non spin-flip* est très faible. De ce fait les excitations sondées dans cette gamme d'énergie sont d'origine magnétique. Les mesures en (0 1.5 0), indiquent que le signal *spin-flip* persiste jusqu'à 14 meV ($\approx$ 113 cm^{-1}), tandis que le signal *non spin-flip* reste très faible. Les excitations $\mathbf{E}_1$, $\mathbf{E}_2$-$\mathbf{E}_3$, $\mathbf{E}_4$-$\mathbf{E}_5$, $\mathbf{E}_6$-$\mathbf{E}_7$ et $\mathbf{E}_8$ qui sont englobées dans ce signal intense *spin-flip* sont donc magnétiques. En comparant les expériences de spectroscopie optique, de neutrons non polarisés et de neutron polarisés, nous avons désormais plusieurs indices permettant de déterminer l'origine de ces excitations. Elles persistent au delà de T_N, sont très peu dispersives et sont d'origine magnétique. Nous pouvons donc conclure que les modes $\mathbf{E}_1$, $\mathbf{E}_2$-$\mathbf{E}_3$, $\mathbf{E}_4$-$\mathbf{E}_5$, $\mathbf{E}_6$-$\mathbf{E}_7$ et $\mathbf{E}_8$ sont des transitions entre niveaux de champ cristallin des ions Er^{3+}.

Si les neutrons polarisés permettent de conclure sur la nature des excitations $\mathbf{E}_i$, l'excitation $\mathbf{M}_1$ quant à elle, n'est pas directement observée sur ces mesures et est probablement noyée dans le pic élastique en (0 1 0). Cependant, la coupe en énergie en (0 1 1) indique une remontée de signal *spin-flip* vers 3 meV ($\approx$ 24 cm^{-1}). Nous avons vu précédemment que l'excitation $\mathbf{M}_1$ est faiblement dispersive selon la direction $\vec{c}^*$, avec un maximum d'intensité allant de 2.25 meV ($\approx$ 18.5 cm^{-1}) en (0 1 0) ($\mathbf{M}_1$) à 2.75 meV ($\approx$ 22.5 cm^{-1}) en (0 1 1) ($\mathbf{M}_1$**'**) (Figure 5.20 (b)). Cette remontée du signal *spin-flip* en (0 1 1) vers 3 meV confirme donc cette dispersion et permet d'identifier l'excitation $\mathbf{M}_1$ comme étant de nature magnétique.

Ensuite, le signal autour de 5 et 9 meV est décalé en énergie entre les centres de zone (0 1 0)/(0 1 1) et le bord de zone (0 1.5 0). Ce décalage peut être attribué à une modulation des modes $\mathbf{E}_2$-$\mathbf{E}_3$ et à la présence de l'excitation $\mathbf{M}_2$ en centre de zone. L'épaulement du signal *spin-flip* autour de 6 meV en centre de zone nous indique que l'excitation $\mathbf{M}_2$ est bien magnétique. Enfin, ces mesures de neutrons polarisés en bord de zone (0 1.5 0) présente un signal $\mathbf{M}_3$ *spin-flip* qui est associé au haut des branches d'ondes de spin qui se croisent en bord de zone.

Pour conclure sur les mesures de diffusion inélastique de neutrons, nous avons déterminé la nature des excitations $\mathbf{E}_i$ observées en spectroscopie optique : il s'agit des excitations de champ cristallins des ions Er^{3+}. Ces mesures nous ont renseigné sur le caractère dispersif et magnétique des excitations $\mathbf{M}_1$ et $\mathbf{M}_2$, confirmant leur nature magnonique. Cependant, ce mesures ne permettent pas d'expliquer la règle d'excitation de $\mathbf{M}_2$ par la composante électrique de l'onde THz. Pour aller plus loin et comprendre plus en détail les observations, nous avons réalisé des simulations d'ondes de spin associées à l'ordre magnétique des ions Mn^{3+}.

5.2.3 Simulations d'ondes de spin associées à l'ordre du Mn

Afin de simuler les ondes de spin des ions Mn^{3+} dans le composé $ErMnO_3$, la détermination de la structure magnétique est essentielle. Nous avons vu auparavant que la structure magnétique des ions Mn^{3+} stabilisée à $T_N = 79$ K était celle correspondant à la représentation irréductible Γ_4 et qu'une réorientation des moments magnétiques avait lieu à environ 2K, se traduisant par un changement $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$. Notons que ce changement n'affecte pas les ondes de spin des ions Mn^{3+} : en effet, elles sont identiques que l'on considère Γ_4 ou Γ_2 (Figures 5.10 et 5.11). L'Hamiltonien utilisé pour simuler les ondes de spin est celui décrit dans la référence [Fab09] et exprimé dans l'équation

(5.1) en prenant en compte deux interactions d'échange J_m et J_{zeff} et deux anisotropies B et h. Pour la représentation irréductible Γ_4, nous avons $x < \frac{1}{3}$ et $J_{z1} < J_{z2}$ conduisant à $J_{zeff} < 0$, donc un couplage ferromagnétique.

Nous avons simulé les ondes de spin associées à cette configuration pour le composé $ErMnO_3$. Les paramètres $J_m = 2.65$ meV, $J_{zeff} = -0.007$ meV, $B = 0.39$ meV et $h = 0.055$ meV, ont été déterminés grâce à la comparaison de ces simulations avec les mesures de diffusion inélastique de neutrons présentées précédemment (Figures 5.23 et 5.24 (a)). Ces simulations confirment que le signal très dispersif observé en diffusion inélastique de neutrons correspond aux ondes de spin du Mn dans la configuration Γ_4 (Figures 5.23).

Les simulations donnent directement accès au centre de zone (0 0 0), permettant ainsi une comparaison directe avec les excitations $\mathbf{M}_1$ et $\mathbf{M}_2$ observées en spectroscopie optique. Un autre avantage est que l'on peut déterminer les composantes de spin impliquées dans chaque branche : soit les composantes de spin selon l'axe $\vec{a}$, ou perpendiculaire à l'axe $\vec{a}$ dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$) (selon $\overrightarrow{b}^*$), soit suivant l'axe $\vec{c}$.

La Figure 5.24 présente les simulations le long de la direction (0 k 0) avec les différentes composantes de spins. Afin de vérifier l'isotropie des ondes de spin dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$), les composantes de spin selon $\vec{a}$ et $\overrightarrow{b}^*$ ont été distinguées. Une très légère différence est observée et qui correspond à une inversion du poids spectral entre les deux modes de basse énergie en centre de zone (0 1 0) (Figure 5.24 (b) et (d)). En (0 0 0) ces simulations sont identiques. Nous pouvons donc simplifier le problème en ne distinguant que les simulations avec les composantes de spins dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$) ou suivant l'axe $\vec{c}$.

L'excitation $\mathbf{M}_1$ correspond, d'après les simulations, à un magnon en centre de zone, dont les composantes de spin sont suivant l'axe $\vec{c}$ (Figure 5.24 (c)), ce qui est cohérent avec sa règle de sélection expérimentale : $\vec{h} \parallel \vec{c}$. L'excitation $\mathbf{M}_2$ correspond quant à elle, à un magnon en centre de zone, dont les composantes de spin sont dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$) (Figure 5.24 (b) et (d)). Ce qui est surprenant dans ce cas c'est qu'il y a une contradiction entre sa règle de sélection déduite des mesures de spectroscopie THz, $\vec{e} \parallel \vec{c}$, et sa nature magnétique, magnon du Mn avec composantes de spin dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$). Cette excitation de nature magnétique est en réalité électro-active.

5.2.4 Comparaison avec le composé $YMnO_3$

Afin de mieux comprendre l'origine de cette excitation magnétique électro-active, nous avons également étudié, à titre de comparaison, un autre composé de la même famille, $YMnO_3$, où seul le Mn est porteur d'un moment magnétique.

5.2.4.1 Mesures de spectroscopie THz

Nous avons mesuré le composé $YMnO_3$ par spectroscopie THz (15-50 cm^{-1}). De la même manière que précédemment, les échantillons ont été mesurés dans les configurations expérimentales $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \parallel \vec{c}$, $\vec{e} \parallel \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$ et $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$, de 6 K à 120 K. Notons que pour le composé $YMnO_3$, l'épaisseur des deux échantillons était d'environ 600 μm.

Sur la Figure 5.25 est présentée la comparaison des spectres d'absorption THz des composés

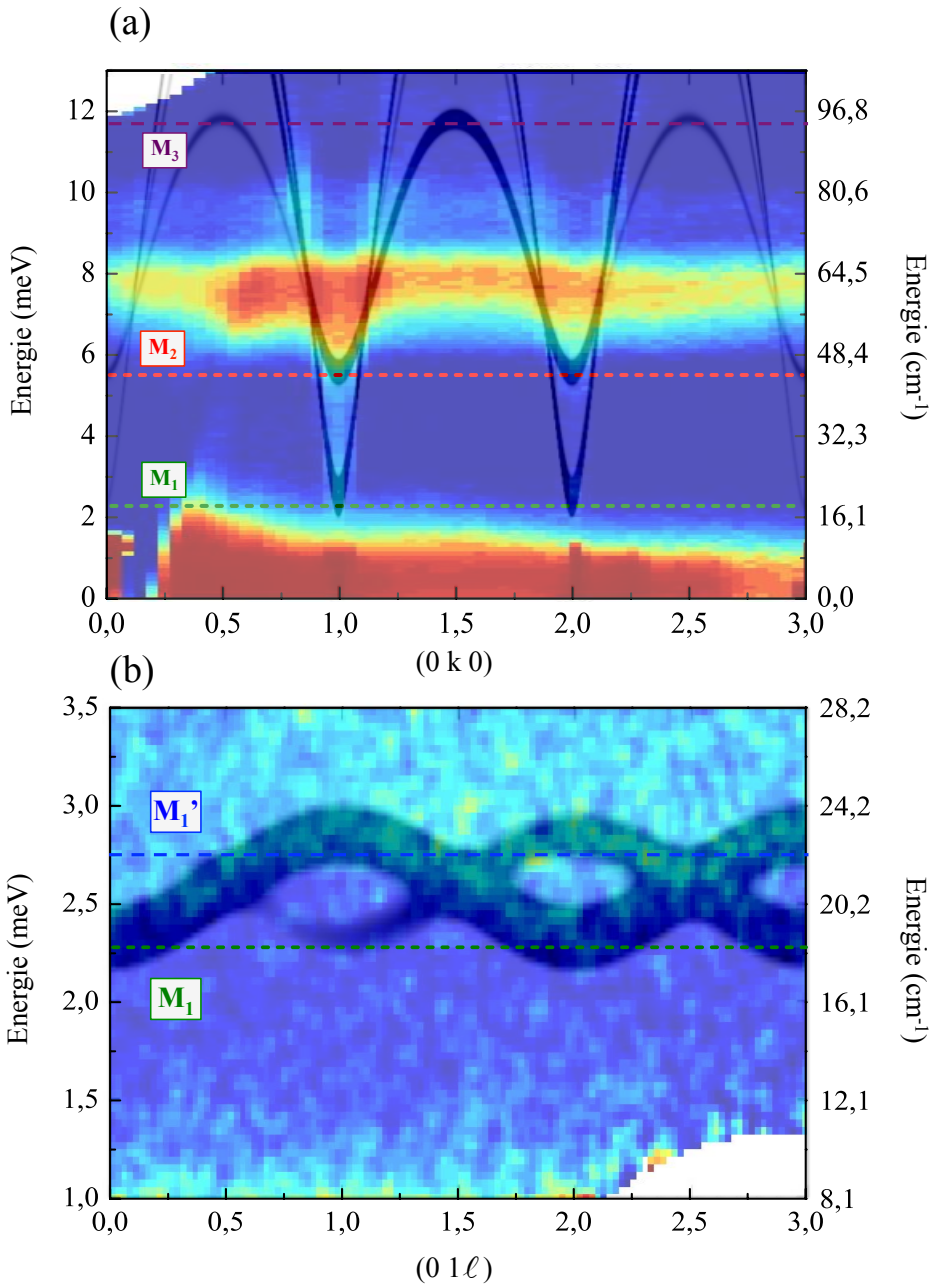


FIGURE 5.23 – **Simulations d'ondes de spin des ions Mn^{3+} dans la représentation irréductible Γ_4 comparées aux résultats expérimentaux de diffusion inélastique de neutrons.** (a) Coupe en $\vec{Q}$ le long de la direction (0 k 0). (b) Coupe en $\vec{Q}$ le long de la direction (0 1 ℓ) (c). Les simulations sont représentées en sombre sur les cartes des données expérimentales. Les positions en énergie des excitations $\mathbf{M}_1$ et $\mathbf{M}_2$ sont représentées en pointillées.

$ErMnO_3$ et $YMnO_3$. Dans le composé $YMnO_3$, pour les deux configurations expérimentales $\vec{e} \parallel \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$ et $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$, une excitation centrée à 41.5 cm^{-1} à 6 K, notée $\mathbf{M}'$ est observée. Celle-ci disparaît en dessous de $T_N = 72$ K. La persistance de cette excitation pour les deux configurations

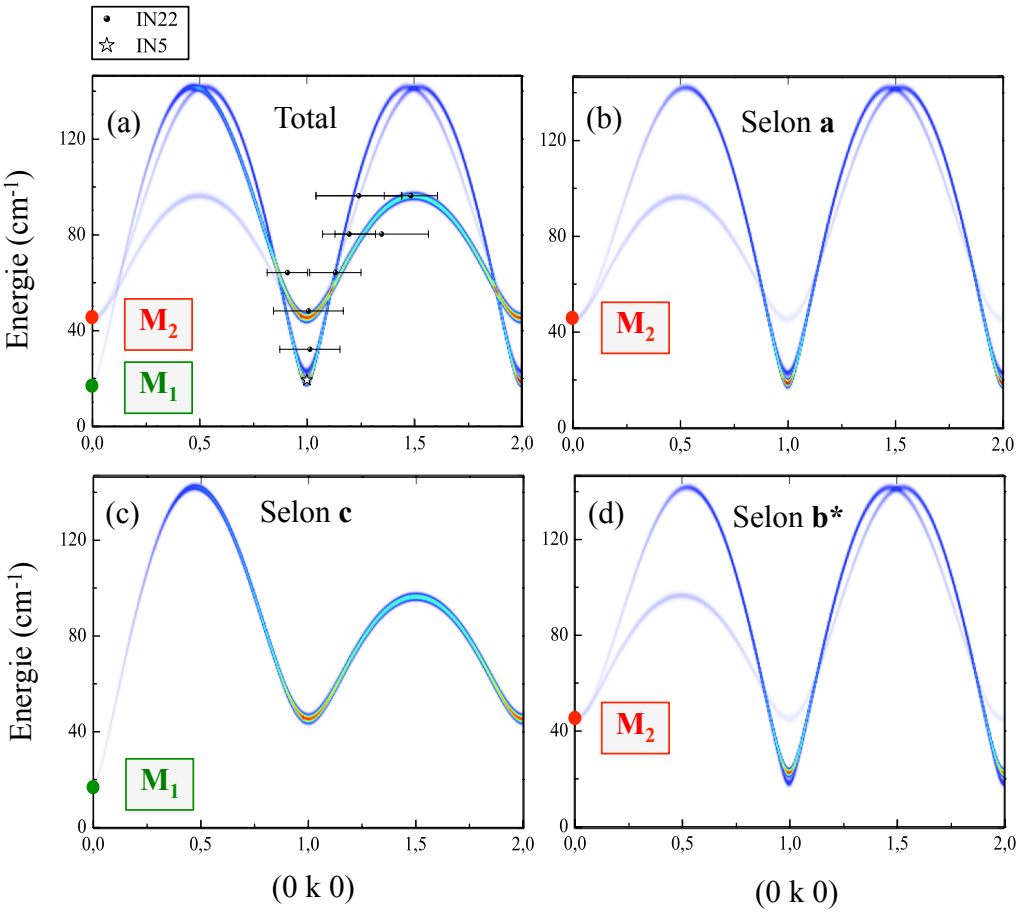


FIGURE 5.24 – **Simulations d'ondes de spin des ions Mn^{3+} dans la représentation irréductible Γ_4.** (a) Poids spectral calculé pour toutes les composantes de spin, les points issus des expériences de diffusion inélastique de neutrons ont été reportés, (b) pour les composantes de spin suivant l'axe $\vec{a}$, (c) pour les composantes de spin suivant l'axe $\vec{c}$ et (d) pour les composantes de spins suivant l'axe $\vec{b}^*$. Les positions en énergie des excitations $\mathbf{M}_1$ et $\mathbf{M}_2$ ont été reportées en centre de zone (0 0 0).

expérimentales où la direction de la composante magnétique de l'onde THz reste inchangée nous conduit à définir sa règle de sélection : $\vec{h} \perp \vec{c}$. De plus, sa dépendance en température nous montre que $\mathbf{M}'$ est lié à l'ordre magnétique du Mn qui s'établit à $T_N = 72$ K dans le composé $YMnO_3$. Pour la configuration expérimentale $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \parallel \vec{c}$, aucune excitation similaire à l'excitation $\mathbf{M}_1$ mesurée dans le cas du composé $ErMnO_3$ n'est observée.

Toutes ces nouvelles évidences expérimentales nous ont conduit à simuler les ondes de spin associées à l'ordre du Mn dans le composé $YMnO_3$ pour s'assurer de la nature de l'excitation $\mathbf{M}'$ et de la non-observation d'une excitation dans le canal $\vec{e} \parallel \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$[7].

Des simulations d'ondes de spin ont déjà été réalisées pour le composé $YMnO_3$ [Fab09, Sat03, Pet07]. Dans la continuité de ce travail, nous avons affiné ces simulations avec les mesures de spec-

7. L'excitation $\mathbf{M}'$ a déjà été mesurée par une technique expérimentale similaire [Kad11], la position en énergie de l'excitation, sa dépendance en température et sa règle de sélection sont identiques à nos résultats expérimentaux.

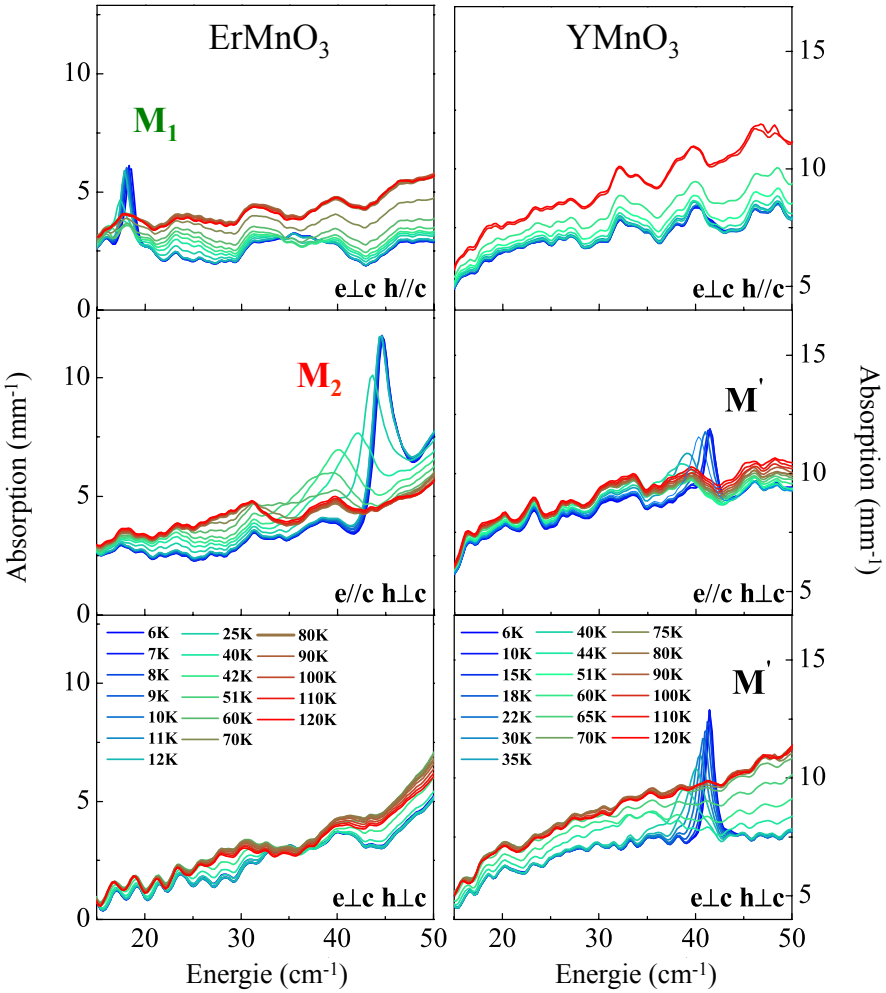


FIGURE 5.25 – **Spectres d'absorption THz des composés $ErMnO_3$ (gauche) et $YMnO_3$ (droite).**

troscopie RAMAN [Tou14] et déterminé les composantes de spin impliquées dans chaque branche dans le but de les comparer avec l'excitation $\mathbf{M}'$.

5.2.4.2 Simulations d'ondes de spin associées à l'ordre du Mn

La structure magnétique des ions Mn^{3+} stabilisée dans le composé $YMnO_3$, est celle correspondant à la représentation irréductible Γ_1 [Ber63b, Muñ00, Fab09]. Les paramètres $J_m = 2.45$ meV, $J_{zeff} = 0.018$ meV, $B = 0.48$ meV et $h = 0.0008$ meV utilisés pour les simulations ont été obtenus grâce à la comparaison des calculs avec des mesures de diffusion inélastique de neutrons [Sat03, Pet07] et des mesures Raman [Tou14]. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 5.26. Les composantes de spin ont été différenciées : soit suivant l'axe $\vec{a}$ (dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$), soit suivant l'axe $\vec{c}$. Notons que comme précédemment, la différence entre les simulations avec les composantes de spin selon l'axe $\vec{a}$ et $\vec{b}^*$ est inexistante en (0 0 0). Nous ferons donc la distinction entre composantes de spin dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$ ou selon l'axe $\vec{c}$.

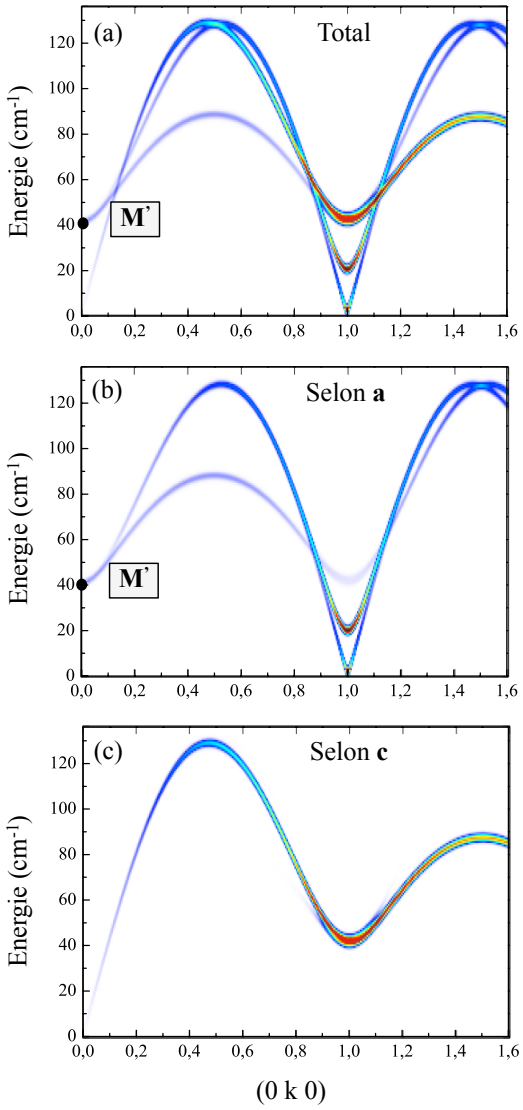


FIGURE 5.26 – **Simulations d'ondes de spin des ions Mn^{3+} dans la représentation irréductible Γ_1 pour le composé $YMnO_3$.** (a) Poids spectral calculé pour toutes les composantes de spin, (b) pour les composantes de spins suivant l'axe $\vec{a}$ et (c) pour les composantes de spins suivant l'axe $\vec{c}$. La position en énergie de l'excitation $\mathbf{M}'$ a été reportée en centre de zone.

Sur les simulations avec les composantes de spin selon l'axe $\vec{c}$ (Figure 5.26 (c)), nous pouvons voir qu'en centre de zone, cette branche tombe presque à zéro et que son poids spectral est relativement faible. En effet, le gap de plus basse énergie mesuré en diffusion inélastique de neutrons ($\Delta E = 0.22$ meV / 1.76 cm^{-1} [Sat03], $\Delta E = 0.28$ meV / 2.24 cm^{-1} [Pet07]) est d'un ordre de grandeur plus faible que celui du composé $ErMnO_3$ ($\Delta E = 2.25$ meV / 18 cm^{-1}). Cette différence est due à la présence de la terre rare magnétique dans le composé $ErMnO_3$ et du couplage Mn-Er. Cette excitation est invisible dans nos mesures de spectroscopie THz car elle est en dehors de la gamme d'énergie sondée. De plus, l'excitation $\mathbf{M}'$ observée en spectroscopie THz dans le composé

$YMnO_3$, correspond, d'après les simulations, à un magnon en centre de zone, dont les composantes de spin sont dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$). Cette observation est cohérente avec sa règle de sélection expérimentale : $\vec{h} \perp \vec{c}$.

Par comparaison directe avec le composé $ErMnO_3$, $\mathbf{M}_2$ qui a une énergie similaire à $\mathbf{M}'$, n'existe pas pour la règle de sélection $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$. Les excitations $\mathbf{M}_2$ et $\mathbf{M}'$ qui semblent équivalentes, de par leur dépendance en température, leur position en énergie et leur comparaison avec les simulations, ont en réalité des règles de sélection différentes : l'une est électro-active $\vec{e} \parallel \vec{c}$ alors que la seconde est magnéto-active $\vec{h} \perp \vec{c}$. Nous venons de soulever un point clef de cette étude : l'électro-activité de l'excitation $\mathbf{M}_2$ est propre au composé $ErMnO_3$ et donc liée aux différences qui peuvent exister avec $YMnO_3$. La principale différence ne peut être que la présence de la terre rare magnétique Er dans $ErMnO_3$.

Ainsi, une piste à explorer pour expliquer l'électro-activité du magnon $\mathbf{M}_2$ dans le composé $ErMnO_3$ est le couplage Mn-Er qui existe dans ce composé, contrairement au cas d'$YMnO_3$, où un tel couplage n'existe pas et où l'excitation similaire $\mathbf{M}'$ est un magnon standard magnéto-actif. Ce couplage Mn-Er peut également se retrouver d'un point de vue dynamique par hybridation entre les excitations liées à chacun des deux sous-réseau (magnon du Mn et champ cristallin de l'Er). Nous attribuons donc le processus à l'origine de l'électro-activité de l'excitation $\mathbf{M}_2$ à une hybridation entre une transition entre niveaux de champ cristallin de l'Er et un magnon du Mn. Ce mécanisme a déjà été évoqué dans $HoMn_2O_5$ et $Tb_3Fe_5O_{12}$ à partir de mesures de spectroscopie FIR [Sir08, Kan10]. De plus, une transition entre niveaux de champ cristallin peut être électro-active, ou magnéto-active ou les deux si le groupe de symétrie locale du site de l'ion de terre rare est non-centrosymétrique [Muk91]. De ce fait, par hybridation, une transition entre niveaux de champ cristallin électro-active peut transférer son électro-activité au magnon. Nous allons discuter cette proposition dans la suite de ce manuscrit.

5.3 Interpretation : hybridation entre un magnon et une excitation de champ cristallin

5.3.1 Calculs de champ cristallin

Pour déterminer quelle transition entre niveaux de champ cristallin de l'Er peut être hybridée avec le magnon du Mn, nous avons réalisé un calcul de champ cristallin pour les deux sites (2a et 4b) des ions Er^{3+} ($4f^{11}$, $S = 3/2$, $L = 6$, $J = 15/2$) avec un modèle de charges ponctuelles combiné à une analyse de symétries. La partie suivante est consacrée au formalisme décrivant cette analyse.

Considérons le groupe ponctuel cyclique C_3 (groupe ponctuel associé au site 4b) [8]. Nous allons déterminer la table de caractères de ce groupe en considérant les points suivants :

- Nous avons des spins demi entiers, la rotation 2π ne constitue pas une invariance. Par

8. Les groupes cycliques C_n sont des groupes à un générateur α obtenus en prenant les puissances successives du générateur : rotation d'angle $2\pi/n$ autour d'un axe donné $\hat{u}$.

conséquence, le groupe sera double [9].

- Théorème 1 : $\sum_i d_i^2 = n_G$, d_i étant la dimension de la représentation et n_G le nombre d'éléments du groupe.

- Théorème 2 : $\frac{n_G}{d_i} \in \mathbb{N}$.

- Théorème 3 : pour les groupes commutatifs, la dimension des représentations est 1 et chaque élément de symétrie est une classe à part entière. Ceci implique que le nombre de classe = le nombre d'IR. Dans notre cas, nous aurons 6 IR (groupe double) de dimension 1 : Γ_1 à Γ_6.

Nous pouvons construire la table de caractères en respectant le théorème d'orthogonalité des caractères (Tableau 5.4) [10].

	$R(4\pi)$	$R(2\pi)$	$R(\frac{2\pi}{3})$	$R(\frac{8\pi}{3})$	$R(\frac{4\pi}{3})$	$R(\frac{10\pi}{3})$
	α^6	α^3	α	α^4	α^2	α^5
Γ_1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	ω	ω	ω^2	ω^2
Γ_3	1	1	ω^2	ω^2	ω	ω
Γ_4	1	-1	-1	1	1	-1
Γ_5	1	-1	$-\omega$	ω	ω^2	$-\omega^2$
Γ_6	1	-1	$-\omega^2$	ω^2	ω	$-\omega$

TABLE 5.4 – Table de caractères du groupe double ponctuel cyclique C_3 avec des spins demi entiers et un générateur $\alpha = \frac{2\pi}{3}$ et $\omega = e^{2i\pi/3}$, un facteur de phase.

L'objectif de cette analyse de symétries est de déterminer quelles sont les transitions entre niveaux de champ cristallin autorisées par les composantes $\vec{e}$ et $\vec{h}$ de l'onde électromagnétique. Pour ce faire, il faut déterminer selon quelle IR du groupe ponctuel cyclique C_3 se transforment les opérateurs associés à un champ électrique (vecteur polaire $\vec{\varepsilon}$) ou un champ magnétique (vecteur axial $\vec{\mu}$). Cette étape est réalisée grâce au projecteur défini pour chaque représentation irréductible Γ_i de caractère χ_i : $P_i = \sum_{g \in C_3} \chi_i(g) g$

En appliquant ces projecteurs aux vecteurs $\vec{\varepsilon}$ et $\vec{\mu}$, on en déduit que les composantes μ^z (resp. $\mu^- = \mu_x - i\mu_y$, $\mu^+ = \mu_x + i\mu_y$) ou ε^z (resp. $\varepsilon^- = \varepsilon_x - i\varepsilon_y$, $\varepsilon^+ = \varepsilon_x + i\varepsilon_y$) d'un vecteur axial ($\vec{\mu}$) ou polaire ($\vec{\varepsilon}$) se transforment selon Γ_1 (resp. Γ_2, Γ_3).

Une transition de l'état ψ_j à ψ_i par un opérateur O_k sera autorisée si et seulement si l'élément de matrice $\langle \psi_i | O_k | \psi_j \rangle$ est un scalaire invariant par les opérations de symétrie du groupe double ponctuel C_3. Or $\langle \psi_i | \psi_u \rangle \neq 0$ si et seulement si $|\psi_i\rangle$ et $|\psi_u\rangle$ appartiennent à la même représentation

9. Le groupe cyclique C_3 est d'ordre 3, cependant, α^3 qui est une rotation R(2π) ne constitue pas une invariance, nous devons considérer les puissances successives de α jusqu'à 6.

10. Le théorème d'orthogonalité des caractères, $\frac{1}{n_g} \sum_g \chi_i(g) \chi_i(g)^* = \delta_{ij}$ permet de construire le tableau des caractères du groupe.

irréductible[11]. Donc dans le cas des opérateurs associés aux composantes d'un vecteur axial ($\vec{\mu}$) ou polaire ($\vec{\varepsilon}$) :

$$\langle\psi_i|\,\mu^z\,|\psi_j\rangle \neq 0 \Longleftrightarrow \Gamma_1 \otimes \Gamma_j = \Gamma_i \tag{5.2}$$

$$\langle\psi_i|\,\mu^-\,|\psi_j\rangle \neq 0 \Longleftrightarrow \Gamma_2 \otimes \Gamma_j = \Gamma_i \tag{5.3}$$

$$\langle\psi_i|\,\mu^+\,|\psi_j\rangle \neq 0 \Longleftrightarrow \Gamma_3 \otimes \Gamma_j = \Gamma_i \tag{5.4}$$

$$\langle\psi_i|\,\varepsilon^z\,|\psi_j\rangle \neq 0 \Longleftrightarrow \Gamma_1 \otimes \Gamma_j = \Gamma_i \tag{5.5}$$

$$\langle\psi_i|\,\varepsilon^-\,|\psi_j\rangle \neq 0 \Longleftrightarrow \Gamma_2 \otimes \Gamma_j = \Gamma_i \tag{5.6}$$

$$\langle\psi_i|\,\varepsilon^-\,|\psi_j\rangle \neq 0 \Longleftrightarrow \Gamma_3 \otimes \Gamma_j = \Gamma_i \tag{5.7}$$

Dans le but de répondre à ces conditions, nous avons déterminé la table de multiplication des représentations irréductibles du groupe double ponctuel cyclique C_3, en nous aidant de la table des caractères :

	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6
Γ_1	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6
Γ_2	Γ_2	Γ_3	Γ_1	Γ_5	Γ_6	Γ_4
Γ_3	Γ_3	Γ_1	Γ_2	Γ_6	Γ_4	Γ_5
Γ_4	Γ_4	Γ_5	Γ_6	Γ_1	Γ_2	Γ_3
Γ_5	Γ_5	Γ_6	Γ_4	Γ_2	Γ_3	Γ_1
Γ_6	Γ_6	Γ_4	Γ_5	Γ_3	Γ_1	Γ_2

TABLE 5.5 – Table de multiplication des représentations irréductibles du groupe double ponctuel cyclique C_3.

En utilisant cette table de multiplication pour satisfaire les conditions présentées ci dessus, nous avons déterminé toutes les transitions autorisées par les composantes d'un vecteur axial ($\vec{\mu}$) ou polaire ($\vec{\varepsilon}$) :

μ^z, ε^z	$\Gamma_i \leftrightarrow \Gamma_i$, $i = 1,2,3,4,5,6$ ou encore $(\Gamma_2 \oplus \Gamma_3) \leftrightarrow (\Gamma_2 \oplus \Gamma_3)$, $(\Gamma_5 \oplus \Gamma_6) \leftrightarrow (\Gamma_5 \oplus \Gamma_6)$
μ^-, ε^-	$\Gamma_1 \leftrightarrow \Gamma_2$, $\Gamma_2 \leftrightarrow \Gamma_3$, $\Gamma_3 \leftrightarrow \Gamma_1$, $\Gamma_4 \leftrightarrow \Gamma_5$, $\Gamma_5 \leftrightarrow \Gamma_6$, $\Gamma_6 \leftrightarrow \Gamma_4$
μ^+, ε^+	$\Gamma_1 \leftrightarrow \Gamma_3$, $\Gamma_2 \leftrightarrow \Gamma_1$, $\Gamma_3 \leftrightarrow \Gamma_2$, $\Gamma_4 \leftrightarrow \Gamma_6$, $\Gamma_5 \leftrightarrow \Gamma_4$, $\Gamma_6 \leftrightarrow \Gamma_5$
μ_x, μ_y, ε_x, ε_y	$\Gamma_1 \leftrightarrow (\Gamma_2 \oplus \Gamma_3)$, $(\Gamma_2 \oplus \Gamma_3) \leftrightarrow (\Gamma_2 \oplus \Gamma_3)$, $\Gamma_4 \leftrightarrow (\Gamma_5 \oplus \Gamma_6)$, $(\Gamma_5 \oplus \Gamma_6) \leftrightarrow (\Gamma_5 \oplus \Gamma_6)$

TABLE 5.6 – Transitions autorisées par les composantes d'un vecteur axial ($\vec{\mu}$) ou polaire ($\vec{\varepsilon}$) dans le groupe cyclique ponctuel C_3.

Nous allons maintenant décomposer la représentation irréductible D_J du groupe de rotation global SO(3) associée au multiplet J ($J = 15/2$) sur les IR du groupe double ponctuel cyclique C_3

11. 2 IR différentes ont des états quantiques orthogonaux.

(la levée de dégénérescence par le champ cristallin dépend du groupe de symétrie local) [12].

Cette décomposition s'écrit :

$$D_{15/2} = 6\Gamma_4 \oplus 5(\Gamma_5 \oplus \Gamma_6) \tag{5.8}$$

Compte tenu du renversement du temps, cette levée de dégénérescence se fait en 3 doublets Γ_4 et 5 niveaux $(\Gamma_5 \oplus \Gamma_6)$ doublement dégénérés. Pour le site 4b, les transitions entre niveaux de champ cristallin associées au multiplet $J = 15/2$ autorisées par les composantes d'un vecteur axial $(\vec{\mu})$ ou polaire $(\vec{\varepsilon})$ ne seront donc que celles impliquant les IR Γ_4, Γ_5 et Γ_6 dans le Tableau 5.7. Soit si on considère uniquement les composantes μ^z, ε^z, μ_x, μ_y et ε_x, ε_y accessibles lors des expériences de spectroscopie THz :

μ^z, ε^z	$\Gamma_4 \leftrightarrow \Gamma_4$, $\Gamma_5 \leftrightarrow \Gamma_5$, $\Gamma_6 \leftrightarrow \Gamma_6$ ou encore, $(\Gamma_5 \oplus \Gamma_6) \leftrightarrow (\Gamma_5 \oplus \Gamma_6)$
μ_x, μ_y, ε_x, ε_y	$\Gamma_4 \leftrightarrow (\Gamma_5 \oplus \Gamma_6)$, $(\Gamma_5 \oplus \Gamma_6) \leftrightarrow (\Gamma_5 \oplus \Gamma_6)$

TABLE 5.7 – Transitions entre niveaux de champ cristallin associées au multiplet $J = 15/2$ autorisées par les composantes d'un vecteur axial $(\vec{\mu})$ ou polaire $(\vec{\varepsilon})$ dans le groupe cyclique ponctuel C_3.

Ce raisonnement peut également être réalisé pour le groupe ponctuel C_{3v} (groupe ponctuel associé au site 2a). La décomposition de $D_{15/2}$ sur les IR du groupe double ponctuel C_{3v} a pour expression :

$$D_{15/2} = 5\Gamma_6 \oplus 3(\Gamma_4 \oplus \Gamma_5) \tag{5.9}$$

La levée de dégénérescence par le champ cristallin dans un environnement de symétrie locale associé au groupe ponctuel C_{3v} se fait donc en 5 niveaux Γ_6 et 3 niveaux $(\Gamma_4 \oplus \Gamma_5)$ doublement dégénérés. Pour le site 2a, les transitions entre niveaux de champ cristallin associées au multiplet $J = 15/2$ autorisées par les composantes d'un vecteur axial $(\vec{\mu})$ ou polaire $(\vec{\varepsilon})$ s'écrivent :

μ^z	$(\Gamma_4 \oplus \Gamma_5) \leftrightarrow (\Gamma_4 \oplus \Gamma_5)$, $\Gamma_6 \leftrightarrow \Gamma_6$
μ_x, μ_y, ε_x, ε_y	$(\Gamma_4 \oplus \Gamma_5) \leftrightarrow \Gamma_6$, $\Gamma_6 \leftrightarrow \Gamma_6$
ε^z	$(\Gamma_4 \oplus \Gamma_5) \leftrightarrow (\Gamma_4 \oplus \Gamma_5)$, $\Gamma_6 \leftrightarrow \Gamma_6$

TABLE 5.8 – Transitions entre niveaux de champ cristallin associées au multiplet $J = 15/2$ autorisées par les composantes d'un vecteur axial $(\vec{\mu})$ ou polaire $(\vec{\varepsilon})$ dans le groupe cyclique ponctuel C_{3v}.

12. A partir de l'opérateur agissant sur les états quantiques du multiplet J associé à une rotation d'angle ω autour de l'axe $\hat{u}$, $R(\hat{u},\omega) = e^{i(\vec{J}.\hat{u})\omega}$, on en déduit l'expression du caractère de la représentation $D_{15/2}$ dans le groupe de rotation globale : $\chi(\omega) = \frac{sin(2J+1)\frac{\omega}{2}}{sin(\frac{\omega}{2})}$. Cette quantité est déterminée pour les angles de rotation du sous-groupe cyclique C_3 : $\omega = 4\pi, 2\pi, \frac{2\pi}{3}, \frac{8\pi}{3}, \frac{4\pi}{3}$ et $\frac{10\pi}{3}$.

Cette analyse utilisant les symétries a permis de déterminer toutes les transitions entre niveaux de champ cristallin associées au multiplet $J = 15/2$ autorisées par les composantes d'un vecteur axial ($\vec{\mu}$) ou polaire ($\vec{\varepsilon}$) dans les environnements de symétrie locale des sites 4b et 2a. Afin de confronter ces résultats à l'expérience, nous avons calculé les niveaux de champ cristallin avec un modèle de champ cristallin à paramètres ajustables. La partie suivante est dédiée au formalisme général décrivant l'Hamiltonien de champ cristallin dans un modèle de charges ponctuelles.

Le champ cristallin peut être vu comme un potentiel électrostatique environnant. Ce potentiel est faible devant le couplage spin-orbite pour les ions de terre rare, en raison de la localisation de la couche $4f$. De ce fait le champ cristallin ne donne qu'une décomposition du multiplet fondamental levant partiellement la dégénérescence $(2J+1)$. L'équation (5.10) décrit l'Hamiltonien de champ cristallin dans un potentiel $V(\vec{r_i})$:

$$\mathcal{H}_{cc} = -e\sum_i V(\vec{r_i}) \tag{5.10}$$

Avec i correspondant à l'électron considéré à la position $\vec{r_i}$. Cet Hamiltonien peut être décrit en fonction des harmoniques sphériques $Y_\ell^m(\theta_i, \phi_i)$:

$$\mathcal{H}_{cc} = -e\sum_i \sum_\ell r_i^\ell \sum_{m=-\ell}^{\ell} V_\ell^m Y_\ell^m(\theta_i, \phi_i) \tag{5.11}$$

Les V_ℓ^m sont des coefficients regroupant les effets des charges électriques environnantes choisis de sorte que $\mathcal{H}_{cc}$ soit invariant par les opérations de symétries du groupe ponctuel de l'ion considéré, limitant ainsi le nombre de termes intervenant dans le développement.

Cet Hamiltonien n'est qu'une perturbation sur les états $|J, M_J\rangle$ de la couche $4f$. Afin d'évaluer les effets de cette perturbation, le calcul des éléments de matrice peut être réalisé en utilisant la méthode des opérateurs équivalents. Les harmoniques sphériques, qui sont fonction des coordonnées cartésiennes, peuvent être remplacées par des opérateurs équivalents en appliquant le théorème de Wigner-Eckart [13]. Ces opérateurs, $O_\ell^m(J)$, font intervenir les composantes J_z, J_+, J_- du moment angulaire totale $\vec{J}$ dans le formalisme des opérateurs de Stevens [Ste52] :

$$\langle J, M_J | Y_\ell^m | J, M_J' \rangle = \varepsilon_\ell^m \theta_\ell(J) \langle J, M_J | O_\ell^m | J, M_J' \rangle \tag{5.12}$$

Avec ε_ℓ^m les coefficients numériques des harmoniques sphériques Y_ℓ^m. $\theta_\ell(J)$ représente les coefficients de Stevens, ceux-ci sont tabulés pour chaque ion 4f [Hut64].

L'Hamiltonien de champ cristallin pour le groupe ponctuel C_3 dans le formalisme des opérateurs de Stevens s'écrit alors [14] :

$$\mathcal{H}_{cc}(C_3) = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^3 O_4^3 + B_4^{-3} O_4^{-3} + B_6^0 O_6^0 + B_6^3 O_6^3 + B_6^{-3} O_6^{-3} + B_6^6 O_6^6 + B_6^{-6} O_6^{-6} \tag{5.13}$$

13. Théorème : soit un opérateur tensoriel de rang ℓ, T_ℓ^n, dans la limite du multiplet fondamental, les éléments de matrice $\langle \alpha, j, m | T_\ell^n | \alpha', j', m' \rangle$ d'un tel opérateur sont tous proportionnels.

14. Au sein du même multiplet J, les éléments de matrice $\langle J, M_J | O_\ell^m | J, M_J' \rangle$ seront non nuls entre deux états de même parité si ℓ est pair.

Avec $B_\ell^m = \theta_\ell < r^\ell > V_\ell^m$. Le développement en ℓ est limité à $\ell = 6$ pour des raisons de symétrie, les termes d'ordre supérieurs n'intervenant pas.

Nous retrouvons l'expression suivante pour le groupe ponctuel C_{3v} :

$$\mathcal{H}_{cc}(C_{3v}) = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^3 (O_4^3 - O_4^{-3}) + B_6^0 O_6^0 + B_6^3 (O_6^3 - O_6^{-3}) + B_6^6 (O_6^6 + O_6^{-6}) \tag{5.14}$$

L'Hamiltonien de champ cristallin est maintenant défini pour chacun des groupes ponctuels. Le calcul des énergies et des représentations irréductibles associées aux états propres issus de la diagonalisation de l'Hamiltonien est réalisé grâce à un programme développé par Rafik Ballou. Plusieurs paramètres sont ajustable dans ce programme : des facteurs d'écrantage des charges environnantes ou encore l'application d'un champ magnétique. Les résultats de ce calcul pour chacun des sites est présenté dans le paragraphe suivant.

5.3.2 Confrontation des calculs avec les résultats expérimentaux

D'un point de vue expérimental, nous n'avons pas la signature évidente d'une hybridation entre une transition de niveaux de champ cristallin et l'excitation $\mathbf{M}_2$. Cependant, le calcul de champ cristallin combiné à l'analyse de symétrie décrite précédemment donne des informations pertinentes sur les transitions entre niveaux de champ cristallin pouvant être hybridées avec le magnon $\mathbf{M}_2$. Ce calcul prend en compte les huit voisins O^{2-} avec des facteurs d'écrantage et l'influence d'un champ magnétique sur le site 4b. Ce champ magnétique modélise l'effet du champ moléculaire du Mn sur l'Er. De ce fait, la dégénérescence est partiellement levée sur les doublets, ce qui reproduit bien le dédoublement de certaines transitions à T_N. Un accord satisfaisant entre le calcul et l'expérience est obtenu avec les paramètres suivants :

- Site 4b : écrantage total de l'ion O^{2-} le plus éloigné, facteur d'écrantage des sept plus proches voisins O^{2-} de 91% et un champ magnétique de 0.8 T pour reproduire l'effet du champ moléculaire du Mn.

- Site 2a : idem que pour le site 4b avec un facteur d'écrantage des sept plus proches O^{2-} de 87.5% et un champ magnétique nul.

Les schémas de niveaux des deux sites 2a et 4b (avec les IR associées) calculés en utilisant ces paramètres sont présentés dans la Figure 5.27. En partant de l'idée admise qu'il existe un couplage entre le Mn et le site 4b de l'Er, il devient naturel de considérer que l'hybridation doit avoir lieu avec une transition entre niveaux de ce site. L'analyse de symétries nous a renseigné sur le fait qu'une transition entre niveaux de champ cristallin électro-active ε^z (soit la règle de sélection expérimentale $\vec{e} \parallel \vec{c}$) sur le site 4b ne sera autorisée que pour des transitions entre états de la même représentation irréductible : $\Gamma_i \leftrightarrow \Gamma_j$. Soit, $(\Gamma_5 \oplus \Gamma_6) \leftrightarrow (\Gamma_5 \oplus \Gamma_6)$, si on considère une transition à partir du niveau fondamental (Tableau 5.7). La transition correspondant au doublet

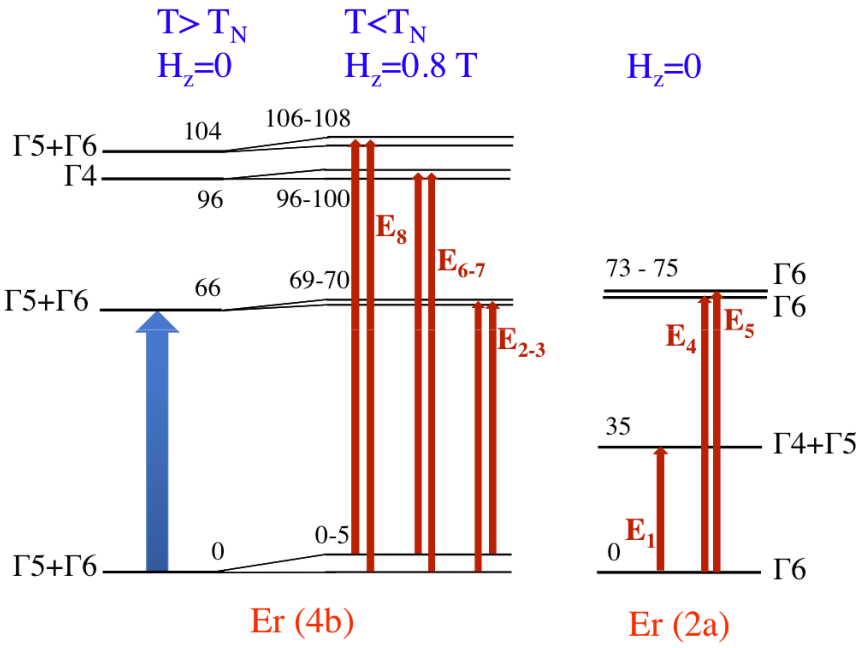


FIGURE 5.27 – **Calculs de champ cristallin dans un modèle de charges ponctuelles pour les deux sites 2a et 4b des ions Er^{3+}.** Les IR correspondant aux états ont été reportées. Les modes au dessus de 200 cm^{-1} n'ont pas été représentés. Les excitations observées expérimentalement sont notées ainsi que leur identification à des transitions entre niveaux de champ cristallin par des flèches rouges. La flèche bleue correspond à la transition potentiellement hybridée avec le magnon.

vers 66 cm^{-1} semble être celle qui pourrait être hybridée avec l'excitation $\mathbf{M}_2$ (représentée avec une flèche bleue sur la Figure 5.27) [15]. Plusieurs arguments peuvent être avancés en faveur de cette identification :

1. Le signal FIR est amplifié dans cette gamme d'énergie dans le canal $\vec{e} \parallel \vec{c}$ $\vec{h} \perp \vec{c}$ par rapport au canal $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \parallel \vec{c}$ (Figure 5.16 (d) et (e)).

2. Les mesures de diffusion inélastique de neutrons mettent l'accent sur une légère modulation dans l'espace réciproque des modes $\mathbf{E}_2$- $\mathbf{E}_3$ avec la même périodicité que les ondes de spin (Figure 5.18 (c)).

3. Les symétries autorisent l'électro-activité ε^z ($\vec{e} \parallel \vec{c}$) d'une telle transition (Figure 5.16 (a)).

15. Nous avons identifié les transitions du doublet vers 66 cm^{-1} comme correspondant aux modes $\mathbf{E}_2$- $\mathbf{E}_3$ observés expérimentalement. Cette identification n'est pas absolue car d'un point de vue purement expérimental, il est difficile de distinguer quelle transition est dédoublée à T_N dans le paquet des quatre modes $\mathbf{E}_2$- $\mathbf{E}_3$-$\mathbf{E}_4$- $\mathbf{E}_5$ d'après les mesures de spectroscopie FIR.

Cependant, d'un point de vue des symétries, pour le site 4b, la transition correspondant au doublet vers 66 cm^{-1} pourrait également être magnéto-active μ^z ($\vec{h} \parallel \vec{c}$). Ainsi, par hybridation avec le magnon $\mathbf{M}_2$, cette transition entre niveaux de champ cristallin devrait transférer son poids spectral au magnon qui pourrait alors être observé dans le canal $\vec{e} \perp \vec{c}$ $\vec{h} \parallel \vec{c}$, ce qui n'est pas le cas expérimentalement. Néanmoins, les éléments de matrice de ces transitions sont différents, et un argument que l'on peut proposer pour expliquer la non observation de l'excitation $\mathbf{M}_2$ dans ce canal est que la probabilité de la transition électro-active ($\vec{e} \parallel \vec{c}$) est beaucoup plus grande que celle magnéto-active ($\vec{h} \parallel \vec{c}$).

5.4 Conclusions et perspectives

Nous avons étudié les propriétés magnéto-électriques dynamiques du composé $ErMnO_3$ par deux techniques expérimentales : la spectroscopie d'absorption THz/FIR, qui donne les règles de sélection des excitations sondées à l'aide des champs électrique $\vec{e}$ et magnétique $\vec{h}$ de l'onde THz et la diffusion inélastique de neutrons, permettant de déterminer leur dispersion dans l'espace réciproque et leur nature, nucléaire ou magnétique, en utilisant les neutrons polarisés. Ces deux techniques complémentaires ont permis d'identifier plusieurs excitations de nature magnétique : des transitions entre niveaux de champ cristallin de l'Er, un magnon standard $\mathbf{M}_1$ du Mn (excité expérimentalement par $\vec{h} \parallel \vec{c}$) et un autre magnon électro-actif $\mathbf{M}_2$ du Mn (excité expérimentalement par $\vec{e} \parallel \vec{c}$).

Nous avons comparé ces résultats expérimentaux avec des simulations d'ondes de spin et des calculs de champ cristallin. Cette modélisation des excitations reproduit les faits expérimentaux avec un accord satisfaisant entre les mesures et les calculs. Ainsi, le schéma de niveaux du champ cristallin de l'Er de ce composé a pu être déterminé et les ondes de spin du Mn identifiées. Cependant, ces simulations n'expliquent pas la caractère électrique du magnon $\mathbf{M}_2$. Nous avons également mesuré un autre composé de la famille des manganites hexagonaux, $YMnO_3$, où seul le Mn est magnétique. Un magnon $\mathbf{M}'$ du Mn, similaire à $\mathbf{M}_2$ de part sa dépendance en température et sa position en énergie, a pu être observé. Cette excitation, magnéto-active dans $YMnO_3$, devient électro-active dans $ErMnO_3$. Grâce à cette information, nous avons basé notre interprétation sur la différence entre ces deux composés : la présence d'une terre rare magnétique dans $ErMnO_3$ qui se couple au Mn. D'un point du vue dynamique, ce couplage se traduit par une excitation hybride entre les deux sous réseaux magnétiques : un magnon du Mn et une transition entre niveaux de champ cristallin de l'Er électro-active. Ainsi, l'électro-activité du magnon $\mathbf{M}_2$ serait issue de la transition entre niveaux de champs cristallin de l'Er à travers l'hybridation entre ces deux excitations. Une analyse de symétrie du champ cristallin, a permis d'identifier la transition électro-active potentiellement hybridée avec le magnon. Cependant, la preuve expérimentale d'une telle hybridation n'est pas établie. Cette observation est une perspective intéressante pour conclure sur ce nouveau mécanisme microscopique qui pourrait être à l'origine du couplage magnéto-électrique dynamique observé dans ce composé, et dans d'autres.

Nous n'avons pas expliqué toutes les excitations observées expérimentalement et en particulier l'origine des 3 modes de basse énergie (<1 meV) observés par diffusion inélastique de neutrons. Il serait intéressant par la suite de suivre ces excitations en température et de déterminer leurs règles d'excitation avec les mesures optiques.

Pour terminer, d'autres perspectives peuvent être envisagées : manipuler cet électromagnon par application d'un champ électrique statique [Rov10], ou encore chercher des excitations similaires dans d'autres composés de la même famille.

Bibliographie

[Ake01] B. B. V. Aken, A. Meetsma, and T. T. M. Palstra. Hexagonal ErMnO_3. *Acta Crystallographica Section E*, **E57** :i38, 2001.

[Ake04] B. B. V. Aken, T. T. M. Palstra, A. Filippetti, and N. A. Spaldin. The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO_3. *Nature Materials*, **3** :164, 2004.

[Ber63a] E. F. Bertaut, F. Forrat, and C. R. F. Fang. Les manganites de terres rares et d'yttrium : une nouvelle classe de ferroélectriques. *Académie des Sciences., Paris*, **256** :1958, 1963.

[Ber63b] E. F. Bertaut and M. Mercier. Structure magnétique de MnYO_3. *Physics Letters*, **5** :27, 1963.

[Ber63c] E. F. Bertaut, R. Pauthenet, and M. Mercier. Propriétés magnétiques et structures du manganite d'yttrium. *Physics Letters*, **7** :110, 1963.

[Can13] A. Cano. Hidden order in hexagonal RMnO_3 multiferroics. *cond-mat/1312.0618*, 2013.

[Che07] S. W. Cheong and M. Mostovoy. Multiferroics : a magnetic twist for ferroelectricity. *Nature Materials*, **6** :13, 2007.

[Fab08a] X. Fabrèges. Etude des propriétés magnétiques et du couplage spin/réseau dans les composés multiferroïques RMnO_3 hexagonaux par diffusion de neutrons, 2008.

[Fab08b] X. Fabrèges, I. Mirebeau, P. Bonville, S. Petit, G. Lebras-Jasmin, A. Forget, G. André, and S. Pailhès. Magnetic order in YbMnO_3 studied by neutron diffraction and mössbauer spectroscopy. *Physical Review B*, **78** :214422, 2008.

[Fab09] X. Fabrèges, S. Petit, I. Mirebeau, S. Pailhès, L. Pinsard, A. Forget, M. T. Fernández-Díaz, and F. Porcher. Spin-lattice coupling, frustration, and magnetic order in multiferroic RMnO_3. *Physical Review Letters*, **103** :067204, 2009.

[Fen05] C. J. Fennie and K. M. Rabe. Ferroelectric transition in YMnO_3 from first principles. *Physical Review B*, **72** :100103, 2005.

[Fie00] M. Fiebig, D. Frohlich, K. Kohn, S. Leute, T. Lottermoser, V. V. Pavlov, and R. V. Pisarev. Determination of the magnetic symmetry of hexagonal manganites by second harmonic generation. *Physical Review Letters*, **84** :5620, 2000.

[Fie02] M. Fiebig, C. Degenhardt, and R. V. Pisarev. Interaction of frustrated magnetic sublattices in ErMnO_3. *Physical Review Letters*, **88** :027203, 2002.

[Hua97] Z. J. Huang, Y. Cao, Y. Y. Xue, and C. W. Chu. Coupling between the ferroelectric and antiferromagnetic orders in YMnO_3. *Physical Review B*, **56** :2623, 1997.

[Hut64] M. T. Hutching. *Solid State Physics*, **16** :227, 1964.

[Ili97] M. N. Iliev, H.-G. Lee, V. N. Popov, M. V. Abrashev, A. Hamed, R. L. Meng, and C. W. Chu. Raman- and infrared-active phonons in hexagonal YMnO_3 : Experiment and lattice-dynamical calculations. *Physical Review B*, **56** :2488, 1997.

[Iwa98] N. Iwata and K. Kohn. Dielectric anomalies at magnetic transitions of hexagonal rare earth manganese oxides RMnO_3. *Journal of the Physical Society of Japan*, **67** :3318, 1998.

[Kad11] C. Kadlec, V. Goian, K. Z. Rushchanskii, P. Kuzel, M. Lezaic, K. Kohn, R. V. Pisarev, and S. Kamba. Terahertz and infrared spectroscopic evidence of phonon-paramagnon coupling in hexagonal piezomagnetic $YMnO_3$. *Physical Review B*, **84** :174120, 2011.

[Kan10] T. D. Kang, E. Standard, K. H. Ahn, A. A. Sirenko, G. L. Carr, S. Park, Y. J. Choi, M. Ramazanoglu, V. Kiryukhin, and S. W. Cheong. Coupling between magnon and ligand-field excitations in magnetoelectric $Tb_3Fe_5O_{12}$ garnet. *Physical Review B*, **82** :014414, 2010.

[Kat01] T. Katsufuji, S. Mori, M. Masaki, Y. Moritomo, N. Yamamoto, and H. Takagi. Dielectric and magnetic anomalies and spin frustration in hexagonal $RMnO_3$ (R=Y, Yb, and Lu). *Physical Review B*, **64** :104419, 2001.

[Koe64] W. C. Koehler, H. L. Yakel, E. O. Wollan, and J. W. Cable. A note on the magnetic structures of rare earth manganese oxides. *Physics Letters*, **9** :93, 1964.

[Lau73] G. Laurence and D. Petitgrand. Thermal conductivity and magnon-phonon resonant interaction in antiferromagnetic $FeCl_2$. *Physical Review B*, **8** :2130, 1973.

[Lee08] S. Lee, A. Pirogov, M. Kang, K. Jang, M. Yonemura, T. Kamiyama, S. W. Cheong, F. Gozzo, N. Shin, H. Kimura, Y. Noda, and J. G. Park. Giant magneto-elastic coupling in multiferroic hexagonal manganites. *Nature Letters*, **451** :805, 2008.

[Lew10] H. J. Lewtas, A. T. Boothroyd, M. Rotter, D. Prabhakaran, H. Muller, M. D. Le, B. Roessli, J. Gavilano, and P. Bourges. Magnetic excitations in multiferroic $LuMnO_3$ studied by inelastic neutron scattering. *Physical Review B*, **82** :184420, 2010.

[Liu12] J. Liu, C. Toulouse, P. Rovillain, M. Cazayous, Y. Gallais, M. A. Measson, N. Lee, S. W. Cheong, and A. Sacuto. Lattice and spin excitations in multiferroic h-$YbMnO_3$. *Physical Review B*, **86** :184410, 2012.

[Lot04] T. Lottermoser, T. Lonkal, U. Amann, D. Hohlwein, J. Ihringer, and M. Fiebig. Magnetic phase control by an electric field. *Nature*, **430** :541, 2004.

[Luk74] K. Lukaszewicz and J. Karut-Kalicinska. *Ferroelectrics*, **7** :81–82, 1974.

[Mei12] D. Meier, H. Ryll, K. Kiefer, B. Klemke, J. U. Hoffmann, R. Ramesh, and M. Fiebig. Mutual induction of magnetic 3d and 4f order in multiferroic hexagonal $ErMnO_3$. *Physical Review B*, **86** :184415, 2012.

[Muk91] A. A. Mukhin, A. Y. Pronin, A. S. Prokhorov, G. V. Kozlov, V. Zelezny, and J. Petzelt. Submillimeter and far ir spectroscopy of magneto- and electrodipolar rare-earth modes in the orthoferrite $TmFeO_3$. *Physics Letters A*, **153** :499, 1991.

[Muñ00] A. Muñoz, M. J. M.-L. J. A. Alonso, M. T. Casáis, J. L. Martínez, and M. T. Fernández-Díaz. Magnetic structure of hexagonal $RMnO_3$ (R=Y,Sc) : Thermal evolution from neutron powder diffraction data. *Physical Review B*, **62** :9498, 2000.

[Nen05] G. Nenert, Y. Ren, H. T. Stokes, and T. T. M. Palstra. Symmetry changes at the ferroelectric transition in the multiferroic $YMnO_3$. *cond-mat/0504546*, 2005.

[Pai09] S. Pailhès, X. Fabrèges, L. P. Regnault, L. Pinsard-Godart, I. Mirebeau, F. Moussa, M. Hennion, and S. Petit. Hybrid goldstone modes in multiferroic YMnO_3 studied by polarized inelastic neutron scattering. *Physical Review B*, **79** :134409, 2009.

[Pet07] S. Petit, F. Moussa, M. Hennion, S. Pailhès, L. Pinsard-Gaudart, , and A. Ivanov. Spin phonon coupling in hexagonal multiferroic YMnO_3. *Physical Review Letters*, **99** :266604, 2007.

[Rov10] P. Rovillain, R. de Sousa, Y. Gallais, A. Sacuto, M. A. Méasson, D. Colson, A. Forget, M. Bibes, A. Barthélémy, and M. Cazayous. Electric-field control of spin waves at room temperature in multiferroic $BiFeO_3$. *Nature Materials*, **9** :975, 2010.

[Sat03] T. J. Sato, S. H. Lee, T. Katsufuji, M. Masaki, S. Park, J. R. D. Copley, and H. Takagi. Unconventional spin fluctuations in the hexagonal antiferromagnet YMnO_3. *Physical Review B*, **68** :014432, 2003.

[Sin13] K. Singh, M. B. Lepetit, C. Simon, N. Bellido, S. Pailhès, J. Varignon, and A. D. Muer. Analysis of the multiferroicity in the hexagonal manganite YMnO_3. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **25** :416002, 2013.

[Sir08] A. A. Sirenko, S. M. O'Malley, K. H. Ahn, S. Park, G. L. Carr, and S. W. Cheong. Infrared-active excitations related to Ho^{3+} ligand-field splitting at the commensurate-incommensurate magnetic phase transition in $HoMn_2O_5$. *Physical Review B*, **78** :174405, 2008.

[Smo82] G. A. Smolenskii and I. E. Chupis. Ferroelectromagnets. *Soviet Physics Uspekhi*, **25** :475, 1982.

[Sta12] E. C. Standard, T. Stanislavchuk, A. A. Sirenko, N. Lee, and S. W. Cheong. Magnons and crystal-field transitions in hexagonal RMnO_3 (R = Er, Tm, Yb, Lu) single crystals. *Physical Review B*, **85** :144422, 2012.

[Ste52] K. W. H. Stevens. *Proceedings of the Physical Society*, **A 65** :209, 1952.

[Sug02] H. Sugie, N. Iwata, and K. Kohn. Magnetic ordering of rare earth ions and magnetic-electric interaction of hexagonal RMnO_3 (R = Ho, Er, Yb or Lu). *Journal of the Physical Society of Japan*, **71** :1558, 2002.

[Tab] International tables for crystallography (2006). vol. a, ch. 7.1, space group 185.

[Tal08] D. Talbayev, A. D. LaForge, S. A. Trugman, N. Hur, A. J. Taylor, R. D. Averitt, and D. N. Basov. Magnetic exchange interaction between rare-earth and mn ions in multiferroic hexagonal manganites. *Physical Review Letters*, **101** :247601, 2008.

[Tou14] C. Toulouse, J. Liu, Y. Gallais, M.-A. Measson, A. Sacuto, M. Cazayous, L. Chaix, V. Simonet, S. de Brion, L. Pinsard-Godart, F. Willaert, J. B. Brubach, P. Roy, and S. Petit. Lattice and spin excitations in multiferroic h-$YMnO_3$. *Physical Review B*, **89** :094415, 2014.

[Vaj05] O. P. Vajk, M. Kenzelmann, J. W. Lynn, S. B. Kim, and S. W. Cheong. Magnetic order and spin dynamics in ferroelectric HoMnO_3. *Physical Review Letters*, **94** :087601, 2005.

[Ver08] J. Vermette, S. Jandl, and M. M. Gospodinov. Raman study of spin-phonon coupling in $ErMnO_3$. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **20** :425219, 2008.

[Yak63] H. L. Yakel, W. C. Koehler, E. F. Bertaut, and E. F. Forrat. On the crystal structure of the manganese (III) trioxides of the heavy lanthanides and yttrium. *Acta Crystallographica*, **16** :957, 1963.

[Yen07] F. Yen, C. dela Cruz, B. Lorenz, E. Galstyan, Y. Y. Sun, M. Gospodinov, and C. W. Chu. Magnetic phase diagrams of multiferroic hexagonal $RMnO_3$ (R=Er, Yb, Tm, and Ho). *J. Mater. Research*, **22** :2163, 2007.

[Zho06] J. S. Zhou, J. B. Goodenough, J. M. Gallardo-Amores, E. Morán, M. A. Alario-Franco, and R. Caudillo. Hexagonal versus perovskite phase of manganite $RMnO_3$ (R=Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). *Physical Review B*, **74** :014422, 2006.

Chapitre 6

Conclusion générale

Ce travail de recherche expérimental avait pour objectif d'étudier les propriétés magnéto-électriques dynamiques de différents composés : les langasites de fer $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ et $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ et le manganite hexagonal $ErMnO_3$. Ces études ont été réalisées grâce à deux techniques expérimentales différentes mais complémentaires : la spectroscopie d'absorption THz/FIR et la diffusion inélastique de neutrons (polarisés et non polarisés). La complémentarité de ces deux techniques a été un avantage substantiel à ces études.

En effet, la spectroscopie THz/FIR a permis de déterminer les règles d'excitation des modes observés par les composantes électrique et magnétique de l'onde électromagnétique. Cette technique s'est révélée très puissante pour la caractérisation des excitations magnéto-électriques, avec la possibilité d'exciter un magnon par la composante électrique de l'onde ou encore un phonon par la composante magnétique. La diffusion inélastique de neutrons nous a renseigné, quant à elle, sur la dispersion dans l'espace réciproque de ces excitations. En outre, l'utilisation des neutrons polarisés avec analyse de polarisation longitudinale a permis de déterminer leur nature (nucléaire, magnétique, magnétique chirale). Ces deux techniques expérimentales complémentaires ont systématiquement été utilisées pour les deux types de composés.

L'étude des propriétés magnéto-électriques dynamiques des langasites de fer a été motivée par la présence d'un couplage magnéto-électrique statique dans ces composés. Cette étude a conduit à l'identification d'excitations magnéto-électriques qui ont été interprétées comme des modes de rotation atomique excités par la composante magnétique de l'onde électromagnétique. Ce type d'excitation n'avait jamais été observé avant notre étude.

En outre, en ce qui concerne les propriétés statiques, des signaux faibles avaient été observés par diffusion de neutrons. Il s'agissait de satellites magnétiques additionnels qui, combinés à la présence d'une extinction et d'un gap dans les ondes de spin, nous ont informé que la structure magnétique du composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ déterminée avant le début de ma thèse était incomplète. Cette découverte nous a poussé a reconsidérer les propriétés magnétiques statiques. Pour expliquer les nouvelles observations, nous avons considéré des modulations de la structure magnétique initiale. A l'issue de cette étude, la structure magnétique proposée conduit à une hélice modulée en accordéon avec la perte de l'axe 3 due à une distorsion structurale. Cette distorsion structurale s'est avérée compatible avec les propriétés multiferroïques et magnéto-électriques dynamiques récemment mises en évidence.

Le manganite hexagonal $ErMnO_3$ est également un composé multiferroïque présentant un couplage magnéto-électrique statique. Notre principale motivation était la recherche d'un éventuel couplage magnéto-électrique dynamique dans ce composé. Nous avons donc étudié ses propriétés dynamiques. Ceci a conduit à l'observation d'excitations de nature magnétique (magnon du Mn et transitions entre niveaux de champ cristallin de l'Er) ainsi qu'une excitation magnéto-électrique : magnon du Mn excité par la composante électrique de l'onde électromagnétique. La comparaison entre l'expérience et des simulations d'ondes de spin ainsi que des calculs de champ cristallin de l'Er ont permis d'identifier les excitations uniquement de nature magnétique. Afin d'expliquer l'origine de l'excitation magnéto-électrique, nous avons étudié un autre composé de la même famille, $YMnO_3$, où seul le Mn est magnétique. Dans ce composé une excitation purement magnétique (excité par la composante magnétique de l'onde électromagnétique) a été observée. Notre interprétation a mis en jeu la seule différence entre ces deux composés, c'est à dire la présence d'une terre rare magnétique dans $ErMnO_3$ et donc le couplage Mn/Er. Nous avons donc proposé un mécanisme basé sur l'hybridation entre un magnon du Mn et une transition entre niveaux de champ cristallin de l'Er électro-active. En utilisant une analyse de symétrie, nous avons identifié la transition potentiellement hybridée avec le magnon.

Ces deux études ont conduit à des résultats très novateurs soulevant, par la même occasion, de nouvelles interrogations.

Concernant l'étude du langasite de fer, la distorsion structurale proposée dans l'analyse n'a pas encore été observée expérimentalement. En outre, des contributions nucléaires aux satellites additionnels ont également été mesurées. Il serait donc intéressant de sonder en détail les caractéristiques structurales de ce composé afin de déterminer l'origine de ce signal nucléaire et de mettre en évidence cette distorsion structurale.

Pour le manganite hexagonal $ErMnO_3$, la preuve expérimentale directe d'une hybridation entre un magnon du Mn et une transition entre niveaux de champ cristallin de l'Er n'a pas encore été réalisée. Cet aspect reste à approfondir pour conclure quant à ce mécanisme. La manipulation de l'électromagnon par application d'un champ électrique statique ou encore l'étude des propriétés magnéto-électriques dynamiques d'autres composés de la même famille avec une terre rare magnétique sont des perspectives intéressantes de notre étude.

Pour terminer, un dernier point reste à élucider : **pourquoi la majorité des excitations magnéto-électriques sondées en spectroscopie optique n'ont pas un caractère hybride magnétique-nucléaire lorsqu'elles sont sondées par diffusion de neutrons polarisés ?** Répondre à cette interrogation pourrait donner des informations pertinentes sur la nature des excitations magnéto-électriques.

Annexe A

A.1 Caractéristiques de la source THz

La source THz nous a été prêtée par Alexandre Feret du laboratoire d'Etudes du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique de l'observatoire de Paris. Celle-ci est composée d'une diode Gunn qui génère le signal d'entrée de fréquence comprise entre 0.112 et 0.130 THz pour une puissance d'une dizaine de mW. Sa fréquence est augmentée par des multiplicateurs à base de diode Shottky (un doubleur et un tripleur Figure A.1) permettant d'accéder à des fréquences comprises entre 0.672 THz et 0.780 THz (22-26 cm^{-1} ou 2.7-3.22 meV), soit l'énergie typique de l'excitation hybride magnéto-électrique observée dans le composé $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ par spectroscopie d'absorption THz (voir Chapitre 3, Section 4.2). La puissance émise maximum en sortie de la chaîne (diode Gunn et multiplicateurs) est de 150 μW à 0.720 THz. Nous avons donc réglé la source à cette fréquence afin que celle-ci délivre une puissance maximale. Compte tenu du dispositif expérimental discuté plus loin, la puissance obtenue est de 10 μW au niveau de l'échantillon (très inférieure à la puissance du rayonnement sur synchrotron).

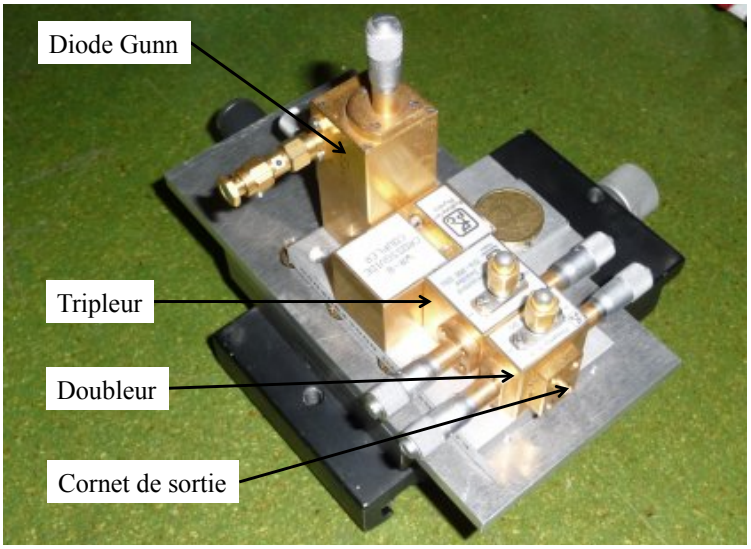


Figure A.1 – **Photographie de la source THz utilisée lors de l'expérience.** Celle-ci est composée d'une diode Gunn qui génère le signal d'entrée dont la fréquence est multipliée par l'intermédiaire d'un doubleur et d'un tripleur.

A.2 Le dispositif expérimental

1. **La canne cryogénique :** compte tenu de la rotation de l'échantillon autour de son axe vertical, la source THz est fixée directement sur la canne cryogénique afin que l'échantillon soit illuminé en continu par le rayonnement électromagnétique (Figure A.2 (a)). La source étant très fragile, celle-ci doit toujours être en position horizontale et à l'air libre. L'utilisation d'une canne standard n'étant pas possible avec ces contraintes, la fabrication d'une nouvelle canne a été entreprise en collaboration avec le pôle cryogénie de l'Institut-Laue Langevin (Simon Baudoin) et le pôle mécanique (Laurent Del-Rey) de l'Institut Néel. L'échantillon est placé dans le cryostat, à hauteur du faisceau de neutrons. L'illumination par le rayonnement électromagnétique se fait par le haut. Celui-ci se propage à travers le guide d'onde où un vide secondaire est maintenu. Deux fenêtres en polyéthylène, transparentes au rayonnement THz, sont placées à ses extrémités pour garder le vide secondaire et maintenir une température de 2 K sur l'échantillon.

2. **Le support échantillon :** l'échantillon est fixé sur un étrier permettant une illumination par le haut (Figure A.2 (b)).

3. **Le support de la source THz :** une plate-forme pour le support de la source est fixée sur le haut de la canne. Le faisceau étant légèrement divergent, un premier miroir concave M_c est utilisé pour rendre le faisceau parallèle et un second miroir quasi-optique M_p, orienté à 45° permet d'envoyer le rayonnement à l'intérieur du guide d'onde vers l'échantillon (Figure A.3).

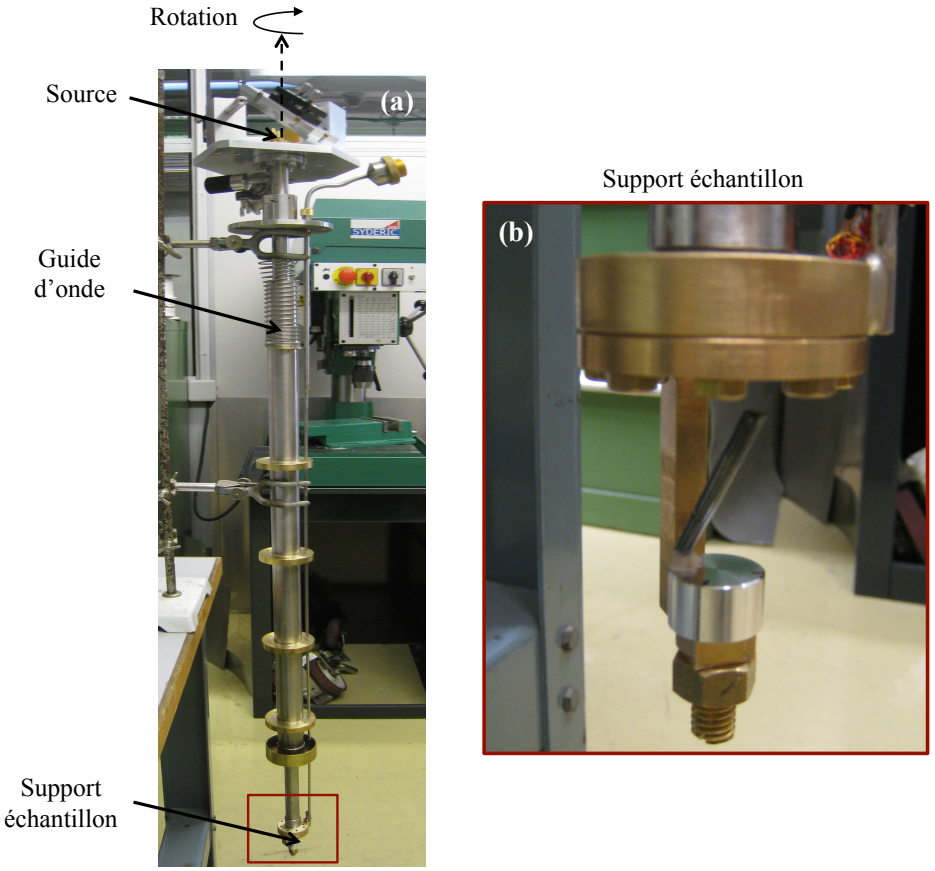


FIGURE A.2 – **Dispositif expérimental utilisé lors de l'expérience de diffusion de neutrons sous irradiation THz.** (a) Canne cryogénique creuse permettant la propagation du rayonnement électromagnétique du haut de la canne, où est placée la source, vers le bas de la canne, où est fixé l'échantillon. (b) Support échantillon sous forme d'étrier, le rayonnement électromagnétique propagé à travers la canne illumine l'échantillon par le haut.

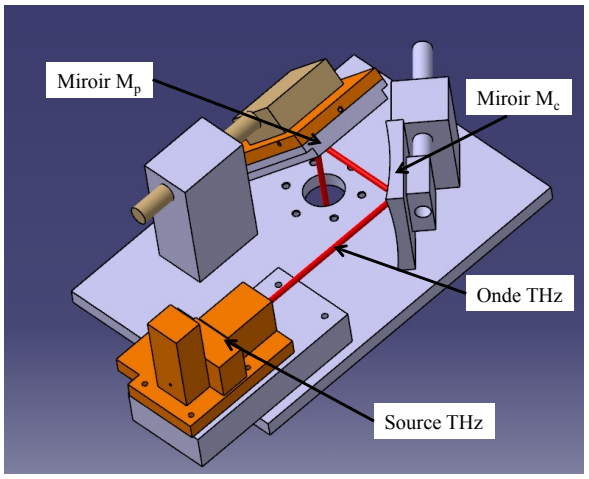


FIGURE A.3 – **Représentation schématique de la plate-forme supportant la source THz.** Deux miroirs sont fixés : le premier miroir concave M_c, permet de rendre le faisceau parallèle, tandis que le second miroir plat M_p, est destiné à envoyer l'onde THz à travers la canne, vers l'échantillon.

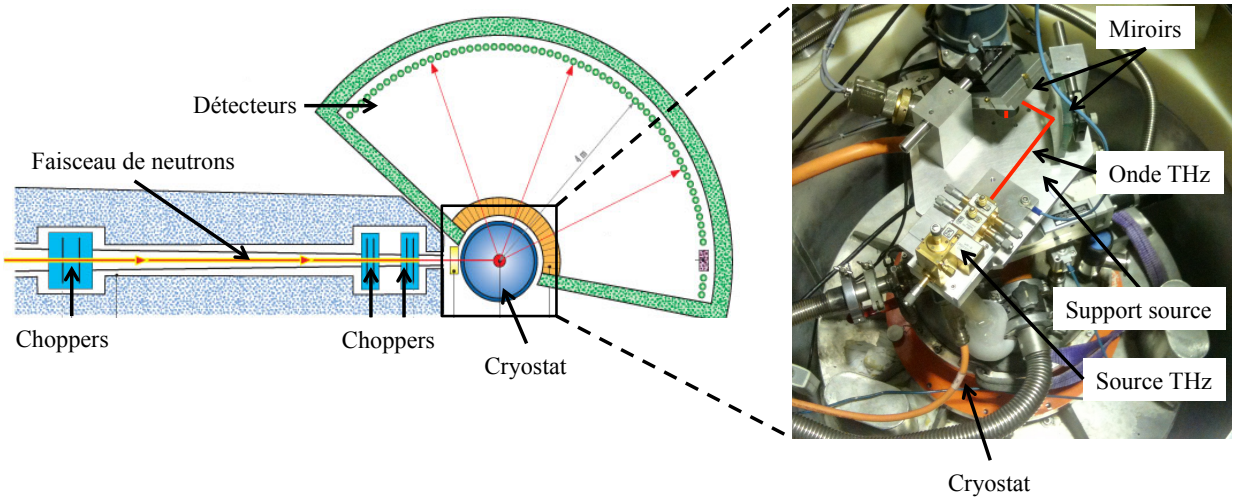


FIGURE A.4 – **Dispositif expérimental monté sur le spectromètre temps de vol IN5.** Gauche : représentation schématique du spectromètre. Droite : vue de dessus du cryostat.

Mots clés : Electromagnons ; Magnéto-électrique ; Excitations ; Diffusion de neutrons ; Spectroscopie THz ; Multiferroïsme

Keywords : Electromagnons ; Magnetoelectric ; Excitations ; Neutron scattering ; THz spectroscopy ; Multiferroism

Discipline : Physique de la matière condensée et du rayonnement

Institut Laue-Langevin, 71 avenue des Martyrs, 38000 Grenoble, France
Institut Néel, 25 Rue des Martyrs, 38042 Grenoble, France

Laura CHAIX laura.chaix@gmail.com

Résumé :

Cette thèse expérimentale a pour motivation l'étude des propriétés dynamiques des composés multiferroïques : les langasites de fer $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ et $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ et le manganite hexagonal $ErMnO_3$. Ces investigations ont été réalisées grâce à l'utilisation de deux techniques expérimentales complémentaires : les spectroscopies FIR et THz et la diffusion de neutrons (polarisés et non polarisés). Dans les langasites de fer, des excitations magnéto-électriques ont été observées. Celles-ci ont été interprétées comme des modes de rotations atomiques excités par la composante magnétique de l'onde électromagnétique. D'autre part, des modulations fines de la structure ont également été mises en évidence par l'observation de résultats incompatibles avec la structure publiée avant cette étude. Ces modulations correspondent à une hélice magnétique en accordéon et à une perte structurale de l'axe de rotation d'ordre 3. Celles-ci sont compatibles avec les excitations magnéto-électriques et la multiferroïcité récemment mise en évidence dans ces composés. En parallèle, les propriétés magnéto-électriques dynamiques du manganite hexagonal $ErMnO_3$ ont été étudiées. Un électromagnon a été observé correspondant à un magnon du Mn excité par la composante électrique de l'onde électromagnétique. Par comparaison avec le composé $YMnO_3$, cet électromagnon a été interprété comme résultant d'une hybridation entre une excitation de champ cristallin de l'Er active électriquement et un magnon standard du Mn.

Abstract :

This experimental thesis is motivated by the study of the dynamical properties of multiferroic compounds : the iron langasites $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ and $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ and the hexagonal manganite $ErMnO_3$. These investigations were performed using two complementary experimental techniques : FIR and THz spectroscopy and neutron scattering (with polarized and unpolarized neutrons). In the iron langasites, magnetoelectric excitations were observed. These excitations have been interpreted as atomic rotation modes excited by the electric and magnetic components of the electromagnetic wave. On the other hand, weak modulations of the crystallographic and magnetic structure were also shown by observing experimental evidence inconsistent with the published structure. The magnetic order and crystallographic structure deduced from this study present a bunched modulation of the magnetic helix and the structural loss of the 3-fold axis. These modulations are compatible with the magnetoelectric excitations and the multiferroicity recently evidenced in these compounds. In parallel, the dynamical magnetoelectric properties of the hexagonal manganite $ErMnO_3$ have been investigated. An electromagnon has been observed corresponding to a Mn magnon excited by the electric component of the electromagnetic wave. From comparison with the $YMnO_3$ compound, this electromagnon was interpreted as a hybrid mode between an electrically active Er crystal field excitation and a Mn magnon.