



**HAL**  
open science

# Etude des interactions d'échange dans les oxydes multiferroïques RMn O

Ghassen Yahia

► **To cite this version:**

Ghassen Yahia. Etude des interactions d'échange dans les oxydes multiferroïques RMn O . Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris Saclay (COMUE); Université de Tunis El Manar, 2017. Français. NNT : 2017SACLS423 . tel-01756393v2

**HAL Id: tel-01756393**

**<https://theses.hal.science/tel-01756393v2>**

Submitted on 24 Apr 2018

**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.

# Etude des interactions d'échange dans les oxydes multiferroïques $\text{RMn}_2\text{O}_5$

THÈSE DE DOCTORAT  
DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SACLAY ET DE L'UNIVERSITÉ  
DE TUNIS-EL MANAR  
PRÉPARÉE À L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD

Ecole doctorale n° 564  
Ecole Doctorale de Physique en Ile de France  
Spécialité de doctorat : Physique

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 20/11/2017 par

**M. GHASSEN YAHIA**

## Composition du Jury :

CLAUDE PASQUIER	Professeur Université Paris-Sud / Paris-Saclay, Orsay	Président
CHRISTOPHE PAYEN	Professeur Institut de Matériaux Jean Rouxel, Nantes	Rapporteur
CLAIRE COLIN	Maître de conférence Institut Néel / Institut Laue-Langevin, Grenoble	Rapporteur
PASCAL FOURS-LEYLEKIAN	Professeur Université Paris-Sud / Paris-Saclay, Orsay	Directrice
SAMIA CHARFI-KADDOUR	Professeur Université Tunis-El Manar, Tunis	Directrice
MARIE-BERNADETTE LEPETIT	Directrice de recherche Institut Néel / Institut Laue-Langevin, Grenoble	Examinatrice
NAJEH THABET-MLIKI	Professeur Université Tunis-El Manar, Tunis	Examinatrice
VICTOR BALÉDENT	Maître de conférences Université Paris-Sud / Paris-Saclay, Orsay	Examinateur
FRANÇOISE DAMAY	Professeur Laboratoire Léon Brillouin, Saclay	Invitée



Pour ceux et celles qui sont partis trop tôt...



# Remerciements

Tout d'abord je remercie Pascale, Victor, Marie-Berndatte et Samia pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée durant ces trois années de thèse. Les débuts étaient difficiles, mais grâce à eux tout a fini par s'arranger.

Je remercie bien évidemment Claire Colin et Christophe Payen d'avoir accepté de rapporter ce manuscrit de thèse et de m'avoir fait comprendre pour la soutenance qu'il y avait encore plus de travail à faire.

Claude Pasquier pour avoir présidé le jury et pour avoir été un directeur d'école doctorale très compréhensif.

Najeh Thabet pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie également toutes les personnes qui m'ont permis de découvrir des facettes de la physique que je ne connaissais pas ou même que la solidarité et l'empathie était encore de ce monde pendant ces temps fous. Je suis sûr que je vais oublier quelques noms mais ce n'est pas pour autant que je n'ai pas apprécié leur aide :

Françoise Damay, Sylvain Petit, Sumanta Chattopdhyay sans lesquelles ce travail n'aurait existé qu'à moitié.

Jordan, Begüm et toute l'équipe de Groupe de Théorie à l'ILL pour m'avoir fait sentir que je n'étais pas de trop lors de mes déplacements à Grenoble.

Pierre-Antoine, Gilles, Erwan, Pascale, Stéphane, Denis et tout le beau monde de l'équipe MATRIX pour avoir fait de ces déjeuners et pauses café un vrai moment de détente.

Imen Sfar, ancienne professeur, actuelle amie et camarade comme elle le dit si bien qui a été d'un soutien gigantesque lorsque tout semblait aller de travers.

## Remerciements

---

Wassim, qui est devenu au fil du temps un petit frère pour moi et qui finira par grandir un jour.

Ma famille bien sûr.

Senda, ma soeur, qui a mené des batailles presque seule alors que je n'étais pas là.

Ma mère qui n'a jamais vascillé face à la difficulté de ces dernières années et que j'espère avoir rendue fière.

Ma tante, que je considère plus comme une grande soeur qui a bien pris soin de moi, surtout culinairement.

Sa famille, Abdelrazzak, Myriam, Soumaya et le dernier Sami sans lequel le sentiment de solitude auraient peut-être pris le dessus sur moi.

Mon oncle Momo et ses deux frères Manu et Fred pour m'avoir toujours ouvert les horizons par des débats bien argumentés autour d'une bouteille, ou même quelques unes.

Nesrine qui a accepté de ne pas me voir pendant presque la totalité de cette thèse pour que nous puissions être ensemble un jour.

Et bien sûr mon père qui a tout fait pour rester parmi nous mais dont la volonté n'était pas suffisante pour que cela aboutisse. Son combat m'a montré que même face à la difficulté, il faut tout faire pour réussir.

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>i</b>
<b>Table des matières</b>	<b>iii</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Généralités sur les composés multiferroïques</b>	<b>5</b>
1.1 Introduction . . . . .	5
1.2 Transitions de phases . . . . .	6
1.3 Propriétés magnétiques des matériaux . . . . .	10
1.3.1 Ordre et désordre . . . . .	10
1.3.2 Les mécanismes . . . . .	12
1.4 Propriétés diélectriques . . . . .	13
1.4.1 Désordre . . . . .	13
1.4.2 Ordre . . . . .	14
1.4.3 Mécanismes . . . . .	14
1.4.4 Exemples de ferroélectriques . . . . .	14
1.5 Les matériaux multiferroïques . . . . .	15
1.5.1 Définition . . . . .	15
1.5.2 Types de multiferroïques . . . . .	16
1.5.3 Conditions de multiferroïcité . . . . .	16
1.5.4 Effet magnétoélectrique . . . . .	20
<b>2 La famille <math>\text{RMn}_2\text{O}_5</math></b>	<b>23</b>
2.1 Intérêt . . . . .	24
2.2 Structure nucléaire . . . . .	24
2.2.1 Structure moyenne orthorhombique . . . . .	24
2.2.2 Structure exacte monoclinique . . . . .	26
2.2.3 Evolution de la structure nucléaire en fonction de la terre-rare . . . . .	27
2.3 Moments magnétiques et interactions d'échange . . . . .	29
2.3.1 Moments magnétiques . . . . .	29
2.3.2 Interactions d'échange . . . . .	31
	iii

## Table des matières

---

2.4	Propriétés thermodynamiques . . . . .	33
2.5	Propriétés magnétiques . . . . .	34
2.5.1	Propriétés magnétiques macroscopiques . . . . .	34
2.5.2	Propriétés magnétiques microscopiques : structures magnétiques	35
2.6	Propriétés ferroélectriques . . . . .	39
2.6.1	Constante diélectrique . . . . .	39
2.6.2	Polarisation électrique . . . . .	40
2.7	Origine de la ferroélectricité . . . . .	43
2.8	Diagramme de phases . . . . .	47
<b>3</b>	<b>Méthodes</b>	<b>51</b>
3.1	Diffraction de neutrons . . . . .	51
3.1.1	Les neutrons . . . . .	51
3.1.2	La diffusion élastique . . . . .	52
3.1.3	Instrumentation . . . . .	54
3.1.4	Affinement des données expérimentales . . . . .	55
3.2	Méthodes de calcul de structure électronique . . . . .	57
3.2.1	Approximation de Hartree-Fock . . . . .	58
3.2.2	Méthode du fragment immergé . . . . .	59
3.2.3	Méthode Post Hartree-Fock : Complete Active Space Self Consistent Field (CASSCF) . . . . .	60
3.2.4	Traitement des effets d'écrantage : Interaction de configurations	62
3.2.5	Effet relativistes scalaires . . . . .	63
3.2.6	Effet spin-orbite . . . . .	64
<b>4</b>	<b>Etude théorique et numérique des <math>\text{RMn}_2\text{O}_5</math></b>	<b>67</b>
4.1	Analyse de symétrie . . . . .	67
4.2	Effet des terres rares dans les $\text{RMn}_2\text{O}_5$ . . . . .	70
4.2.1	Détermination des axes faciles et moments magnétiques . . . . .	71
4.2.2	Effet sur les structures magnétiques . . . . .	73
<b>5</b>	<b>Résultats obtenus sur <math>\text{SmMn}_2\text{O}_5</math></b>	<b>75</b>
5.1	Propriétés macroscopiques . . . . .	75
5.2	Etudes des propriétés structurales par diffraction de rayons X . . . . .	77
5.3	Diffraction de neutrons sur poudre . . . . .	77
5.3.1	Résultats préliminaires . . . . .	77
5.3.2	Phase CM . . . . .	78
5.4	Confirmation du mécanisme de striction d'échange . . . . .	82

<b>6 Résultats obtenus pour <math>\text{GdMn}_2\text{O}_5</math></b>	<b>85</b>
6.1 Problématique de $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ . . . . .	85
6.1.1 Un composé multiferroïque comme les autres $\text{RMn}_2\text{O}_5$ . . . . .	85
6.1.2 Spécificités et intérêt de l'étude de $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ . . . . .	86
6.2 Diffraction de neutrons . . . . .	88
6.2.1 Expérience de diffraction sur poudre . . . . .	88
6.2.2 Résultats préliminaires . . . . .	88
6.3 Éléments de symétrie et paramètres d'affinement . . . . .	90
6.4 Résultats . . . . .	91
6.4.1 Structure magnétique à basse température . . . . .	91
6.4.2 Évolution en température . . . . .	95
6.4.3 Rôle de $J_6$ dans l'augmentation de la polarisation à $T < 12\text{K}$ . . . . .	97
 <b>Conclusion</b>	 <b>101</b>
 <b>Table des figures</b>	 <b>103</b>
 <b>Liste des tableaux</b>	 <b>109</b>
 <b>Bibliographie</b>	 <b>111</b>
 <b>Résumé</b>	 <b>118</b>



# Introduction

Depuis le 19<sup>ème</sup> siècle et l'apparition des équations de Maxwell, le couplage intrinsèque entre l'électricité et le magnétisme est connu. La mise en évidence de ce couplage dans des matériaux a été envisagée par P. Curie [1] dès 1894. Cependant, elle n'a réellement été étudiée par la communauté que beaucoup plus tardivement. Les travaux théoriques pionniers dans ce domaine sont dû à Landau et Lifshitz [2] et à Dzyaloshinskii [3]. Les premiers ont proposé l'existence d'un couplage linéaire entre champ magnétique et champ électrique dans un milieu. Le dernier a conjecturé un effet magnéto-électrique pour expliquer l'antiferromagnétisme dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . L'effet magnéto-électrique est la faculté de créer une aimantation par application d'un champ électrique ou une polarisation électrique à l'aide d'un champ magnétique. L'année suivante, cet effet a été mis en évidence expérimentalement [4]. Par la suite, l'idée a germé de la coexistence d'un ordre magnétique et d'un ordre électrique dans certains composés, les multiferroïques magnéto-électriques (ME). Cependant, la réalisation expérimentale de tels systèmes est apparue très délicate. Les raisons à cela sont nombreuses et pour certaines intrinsèquement liées à la nature différente du champ électrique (et de la polarisation électrique) et du champ magnétique (et de l'aimantation). Je développerai dans mon manuscrit les conditions requises pour la multiferroïcité ME.

Mais la thématique des multiferroïques ME a connu un développement fulgurant à partir du 21<sup>ème</sup> siècle. Ceci est dû principalement à la découverte des propriétés multiferroïques du composé  $\text{BiFeO}_3$  [9]. Ce composé, de synthèse relativement facile, présente l'avantage de stabiliser la ferroélectricité ainsi qu'un ordre magnétique au-dessus de la température ambiante. Cette caractéristique permet d'envisager des applications industrielles. En effet, les applications potentielles des multiferroïques ME sont nombreuses. Tout d'abord dans le domaine de l'électronique et particulièrement du stockage de l'information. Avec un matériau multiferroïque ME à fort couplage magnéto-électrique, il est possible d'écrire l'information magnétique d'une mémoire MRAM à l'aide d'un champ électrique (Fig 2.a). Cela permet un fort gain énergétique puisqu'un champ électrique est beaucoup moins coûteux énergétiquement

Introduction

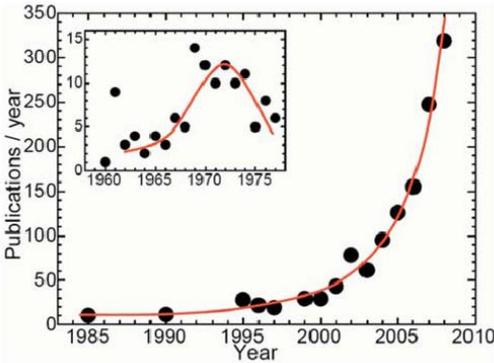


FIGURE 1 – Nombre de publications par an sur les magnétoélectriques [5]

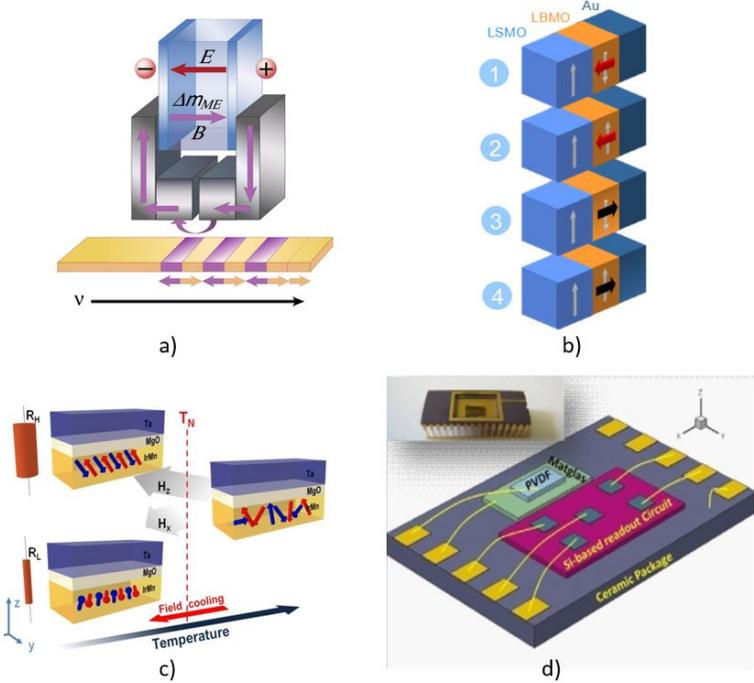


FIGURE 2 – a) Système d’écriture d’une information magnétique par un champ électrique [6] b) Mémoire à 4 états [7] c) Valve à spin [8] d) Capteur magnéto-électrique

à produire qu'un champ magnétique. Si le couplage ME est faible dans le matériau multiferroïque, une autre application peut être envisagée : la mémoire à 4 états (2 pour la polarisation électrique et 2 pour l'aimantation) (Fig 2.b). Ces matériaux multiferroïques peuvent également être utilisés comme valves de spins (Fig 2.c) dont la résistance dépend de l'état magnétique. Ils peuvent être envisagés comme capteurs capables de détecter une grandeur physique et de donner un signal électrique en réponse (Fig 2.d).

Le développement spectaculaire des multiferroïques ME au début du 21<sup>ème</sup> siècle est également dû, bien que dans une moindre mesure, à une famille de multiferroïques appelés impropres ou multiferroïques de type II. Cette dénomination a été donnée par opposition aux multiferroïques précédemment connus comme  $\text{BiFeO}_3$ . Dans ces nouveaux multiferroïques la ferroélectricité est induite par le magnétisme. Deux groupes Kimura et al et Hur et al ont alors découvert que dans ce type de composés ( $\text{TbMnO}_3$  [10] et  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  [11]), le couplage magnéto-électrique peut être si fort qu'il peut retourner la polarisation électrique par application d'un champ magnétique alterné. S'en est suivi une intense activité scientifique autour de ces multiferroïques afin de comprendre le mécanisme microscopique à l'origine de ce fort couplage. L'interaction Dzyaloshinskii-Moryia (DM) connue depuis les années 1960 a rapidement été invoquée pour expliquer ce couplage. Elle requiert, comme nous le verrons dans mon manuscrit, un ordre magnétique non colinéaire et explique assez bien les effets observés dans les composés  $\text{RMnO}_3$  orthorhombiques [10]. Par contre pour la famille de composés  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  qui présentent un ordre de spins quasi-colinéaire, ce type de mécanisme n'est plus adapté. Un autre mécanisme, d'échange-striction, pourrait expliquer la ferroélectricité induite par un ordre colinéaire. Au moyen de déplacements atomiques polaires, il permet d'abaisser la frustration magnétique inhérente dans ces composés.

Mon travail de thèse s'est inscrit dans ce contexte. Je me suis intéressé au mécanisme microscopique à l'origine de la ferroélectricité dans la série des  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ . Cette famille de composés est particulièrement passionnante puisqu'elle échappe au modèle standard lié à l'interaction DM. Elle est également particulièrement intéressante par ce que les différents membres de la série ont des comportements assez différents en fonction de la nature de la terre rare. C'est ainsi que certains composés à petits rayons ioniques de la terre rare sont multiferroïques [12] alors que les composés avec de grands rayons ioniques ne sont pas ferroélectriques [13]. La seconde motivation de ma thèse a été de comprendre l'influence de la terre rare dans cette série.

Ce manuscrit de thèse comprend six chapitres. Dans le premier chapitre, je présente les généralités sur les multiferroïques. Dans le chapitre deux, je me suis intéressé

## Introduction

---

à la série de composés  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ . Je présente l'état de l'art sur ce système avant le début de ma thèse. Dans la troisième partie, je me suis attaché à décrire les méthodes expérimentales et théoriques que j'ai utilisées. Les trois derniers chapitres sont des chapitres de résultats. Le chapitre 4 donne les résultats théoriques qui nous ont servi à la détermination des structures magnétiques ainsi qu'à la compréhension du mécanisme à l'origine de la ferroélectricité. Dans le chapitre 5, je décris les résultats obtenus dans le composé clé  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$ . Ces résultats sont majeurs pour ma thèse car ils ont permis de conclure définitivement que c'est le mécanisme d'échange-striction qui est à l'origine de la multiferroïcité dans ces composés. Le dernier chapitre traite de mes résultats sur le composé  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ . Ce composé est lui aussi particulièrement intéressant puisqu'il présente une polarisation électrique bien supérieure à celle de tous les autres membres de la série. Il était donc nécessaire de comprendre pourquoi. Je conclue ce manuscrit avec des perspectives sur le sujet.

# 1 Généralités sur les composés multiferroïques

## Sommaire

---

<b>1.1 Introduction</b> . . . . .	<b>5</b>
<b>1.2 Transitions de phases</b> . . . . .	<b>6</b>
<b>1.3 Propriétés magnétiques des matériaux</b> . . . . .	<b>10</b>
1.3.1 Ordre et désordre . . . . .	10
1.3.2 Les mécanismes . . . . .	12
<b>1.4 Propriétés diélectriques</b> . . . . .	<b>13</b>
1.4.1 Désordre . . . . .	13
1.4.2 Ordre . . . . .	14
1.4.3 Mécanismes . . . . .	14
1.4.4 Exemples de ferroélectriques . . . . .	14
<b>1.5 Les matériaux multiferroïques</b> . . . . .	<b>15</b>
1.5.1 Définition . . . . .	15
1.5.2 Types de multiferroïques . . . . .	16
1.5.3 Conditions de multiferroïcité . . . . .	16
1.5.4 Effet magnétoélectrique . . . . .	20

---

## 1.1 Introduction

Dans ce premier chapitre nous définirons dans le cadre général les matériaux multiferroïques et leurs propriétés; ces matériaux présentent des propriétés à la fois électrique et magnétique. Ces différentes propriétés apparaissent lors de différentes transitions

de phases. Nous nous attarderons aussi sur les différents mécanismes responsables de l'apparition de tels effets.

### 1.2 Transitions de phases

Lorsque nous appliquons une contrainte extérieure à un matériau (température, pression, champ magnétique,...etc) et que les propriétés macroscopiques de ce dernier subissent un changement, nous parlons de transition de phase. Nous remarquons aussi que les phases avant et après la transition ont souvent des symétries différentes. Par exemple, lors d'une transition de phase en température, la température de transition étant  $T_C$ , la phase haute température ( $T > T_C$ ) est généralement plus symétrique que la phase basse température ( $T < T_C$ ). Ce changement de symétrie lors du passage de la phase haute température à la phase basse température est appelé brisure de symétrie. C'est dans le but de décrire ces transitions de phases avec brisure de symétrie que le paramètre d'ordre  $m$  a été introduit par Landau. Ce paramètre d'ordre se comporte comme suit :

- $m=0$  dans la phase haute température (désordonnée)
- $m \neq 0$  dans la phase basse température (ordonnée)

Dans le cadre de cette théorie, l'énergie libre  $\mathcal{F}$ , s'écrit sous la forme d'un développement en série de ce paramètre d'ordre.

$$\mathcal{F}(m, T) = \mathcal{F}_0(T) + a_0 m + \frac{A(T)}{2} m^2 + \frac{B(T)}{3} m^3 + \frac{C(T)}{4} m^4 + \dots \quad (1.1)$$

Pour toute température  $T$  donnée, l'état d'équilibre stable correspond à une valeur de  $m$  qui minimise l'énergie libre  $\mathcal{F}$  c'est-à-dire que par rapport à  $m$ , la dérivée première de cette dernière doit être nulle et sa dérivée seconde strictement positive :

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial m} = a_0 + Am + Bm^2 + Cm^3 + \dots = 0 \quad (1.2)$$

et

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial m^2} = A + 2Bm + 3Cm^2 + \dots > 0 \quad (1.3)$$

Pour satisfaire les conditions des équations 1.2 et 1.3 dans la phase haute température

## 1.2. Transitions de phases

( $T > T_C$ ) où  $m=0$ , il faut que  $a_0=0$  et  $A(T)>0$ . Pour  $T < T_C$ ,  $m \neq 0$  et pour qu'il y ait abaissement de la symétrie nous devons absolument avoir  $\mathcal{F}(T < T_C) < \mathcal{F}_0$ , ainsi  $A(T) < 0$  telle que  $A(T) = a(T - T_C)$  avec  $a > 0$ .

Il est à noter que dans le cadre de cette théorie, il existe deux types de transitions que nous différencions par le comportement du paramètre d'ordre  $m$  à la température de transition  $T_C$  :

- Transition de premier ordre :  $m$  est discontinu
- Transition du second ordre :  $m$  est continu

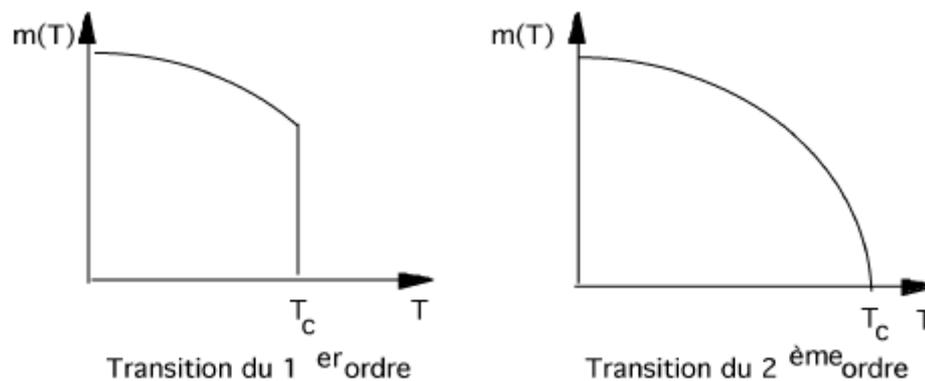


FIGURE 1.1 – Evolution en température du paramètre d'ordre dans une transition du premier ou du second ordre [14]

Ces transitions sont généralement décrites par deux formes de l'équation de l'énergie libre  $\mathcal{F}$ . Pour une transition du second ordre

$$\mathcal{F}(m, T) = \mathcal{F}_0(T) + \frac{a}{2}(T - T_C)m^2 + \frac{c}{4}m^4 \quad (1.4)$$

avec  $a$  et  $c$  positifs et nous avons les solutions suivantes pour l'énergie libre.

Les comportements des grandeurs physiques telles que la susceptibilité magnétique, la chaleur spécifique...etc au voisinage de la température de transition  $T_C$  dans une transition de second ordre sont décrites par des puissances de  $|T - T_C|$ .

- $m \approx |T - T_C|^\beta$
- $C_p \approx |T - T_C|^{-\alpha}$
- $\chi \approx |T - T_C|^{-\gamma}$

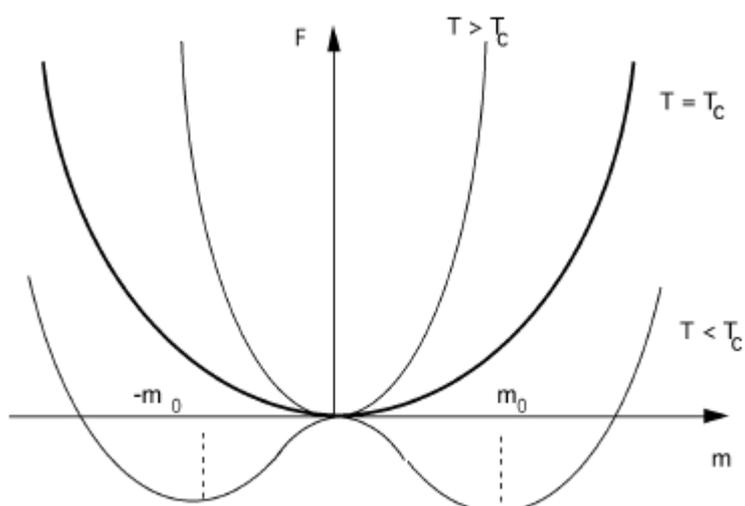


FIGURE 1.2 – Evolution en température de l'énergie libre  $\mathcal{F}$  pour une transition de phase du second ordre par rapport à la température de transition  $T_C$  [14]

avec  $\alpha + 2\beta + \gamma = 0$  et ces trois paramètres sont appelés exposants critiques.

Pour une transition du premier ordre.

$$\mathcal{F}(m, T) = \mathcal{F}_0(T) + \frac{a}{2}(T - T_C)m^2 - \frac{b}{3}m^3 + \frac{c}{4}m^4 \quad (1.5)$$

avec  $a$ ,  $b$  et  $c$  positifs.

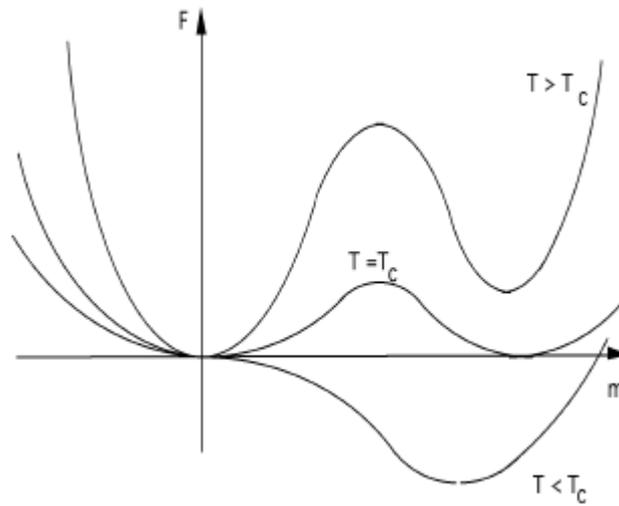


FIGURE 1.3 – Evolution en température de l'énergie libre  $\mathcal{F}$  pour une transition de phase du premier ordre par rapport à la température de transition  $T_C$  [14]

Cette transition s'accompagne d'un cycle d'hystérésis mais aussi d'une région de coexistence des deux phases, haute et basse température.

## 1.3 Propriétés magnétiques des matériaux

### 1.3.1 Ordre et désordre

Le moment magnétique d'un atome ou d'un ion est donnée par :

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{J} \quad (1.6)$$

avec

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (1.7)$$

tels que  $\vec{L}$  est le moment angulaire orbitalaire total et  $\vec{S}$  est le moment angulaire de spin total; ainsi  $\vec{J}$  est le moment angulaire total.

$\gamma$  est appelé le facteur gyromagnétique.

Nous introduisons aussi :

- le magnéton de Bohr  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$  qui correspond au moment magnétique de spin d'un électron libre.
- le facteur de Landé

$$g_L = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1.8)$$

et obéissant à la relation suivante :

$$g_L \mu_B = -\gamma \hbar \quad (1.9)$$

Ainsi

$$\vec{\mu} = -g_L \mu_B \vec{J} \quad (1.10)$$

Néanmoins pour qu'un ion puisse avoir un moment magnétique non nul, il faut qu'il ait des orbitales ouvertes.

### 1.3.1.1 Diamagnétisme

Ce phénomène est caractérisé par l'absence d'ions magnétiques. Une aimantation du matériau est toutefois possible sous l'influence d'un champ magnétique extérieur qui lui sera opposé et de faible amplitude.

### 1.3.1.2 Paramagnétisme

Le paramagnétisme provient de l'orientation libre et sans interaction des moments magnétiques des atomes du matériau. Macroscopiquement, cet effet est caractérisé par une aimantation nulle. Néanmoins l'application d'un champ magnétique extérieur modifie l'orientation des moments; ainsi l'aimantation macroscopique est parallèle au champ appliqué.

### 1.3.1.3 Ferromagnétisme

Dans le cas des matériaux ferromagnétiques, nous sommes face à un alignement parallèle des moments magnétiques et une aimantation spontanée qui apparaissent en dessous d'une température critique appelée température de Curie (notée généralement  $T_C$ ). Cette aimantation est réversible sous l'effet d'un champ magnétique extérieur et atteint sa valeur maximale au zéro absolu.

### 1.3.1.4 Antiferromagnétisme

Dans un matériau antiferromagnétique, nous avons l'apparition de deux sous-réseaux avec des moments magnétiques alignés antiparallèlement en dessous d'une température appelée température de Néel (notée généralement  $T_N$ ). L'aimantation dans ces matériaux est nulle puisque les aimantations des deux sous-réseaux s'opposent et sont de même amplitude.

### 1.3.1.5 Ferrimagnétisme

Il s'agit d'un cas particulier d'antiferromagnétisme : les aimantations des deux sous-réseaux sont toujours opposées mais d'amplitudes différentes. Une aimantation spontanée est possible alors.

### 1.3.1.6 Au-delà des cas d'école

Certains systèmes magnétiques n'entrent pas complètement dans les catégories décrites précédemment. Il s'agit des systèmes magnétiques frustrés. Dans ces cas, de par la géométrie du système, les interactions magnétiques entre premiers voisins (décrites dans le paragraphe suivant) ne peuvent pas être toutes satisfaites. C'est le cas par exemple d'un composé dans un réseau triangulaire avec des interactions premiers voisins antiferromagnétiques. Dans ces composés magnétiquement frustrés, il n'y a généralement aucun ordre magnétique même au zéro absolu. Cependant le système présente un ordre partiel. Il y a plusieurs états quasi-dégénérés permettant le meilleur "compromis" du point de vue de l'énergie magnétique [15]. Dans ces composés magnétiquement frustrés, les excitations magnétiques sont extrêmement originales (monopoles magnétiques).

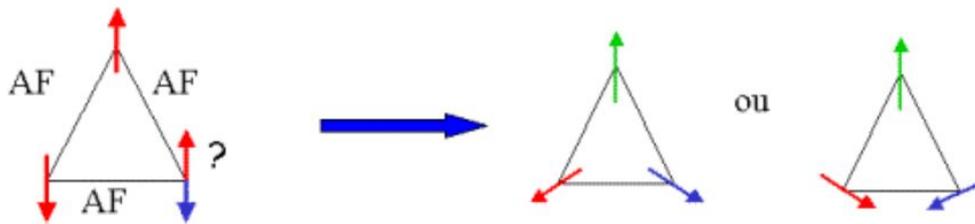


FIGURE 1.4 – Magnétisme frustré dans un triangle

Les composés  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  qui m'intéressent sont des systèmes présentant une certaine frustration magnétique. Cependant cette frustration n'est pas suffisamment forte pour empêcher la mise en ordre magnétique. Le système stabilise alors un état magnétique à longue portée. Pourtant nous verrons par la suite que plusieurs ordres magnétiques sont quasi-équivalents et que la moindre modification de structure cristalline ou de paramètre extérieur (pression, température, champ magnétique...) peut changer l'ordre magnétique.

### 1.3.2 Les mécanismes

Pour expliciter la force de l'interaction magnétique entre les spins de deux ions magnétiques nous avons recours à l'Hamiltonien d'Heisenberg :

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (1.11)$$

où  $J_{ij}$  est la constante d'échange entre les spins  $S$  des ions magnétiques aux sites  $i$  et  $j$ . Un matériau présentant des interactions d'échanges importantes présente

généralement un ordre magnétique. C'est le signe de  $J$  qui indique l'ordre parallèle ou antiparallèle des spins :

- $J > 0$  : échange ferromagnétique
- $J < 0$  : échange antiferromagnétique

Il nous faut préciser qu'il existe différentes contributions à l'interaction d'échange :

$$J = J_d + J_{SE} + J_{SE}^L \quad (1.12)$$

avec :

- $J_d$  : terme d'échange direct. C'est un terme ferromagnétique du premier ordre faisant intervenir la distance  $r$  entre atomes (d'orbitale  $d$ ) et de la forme :  $\langle d|d \rangle e^{-ar}$
- $J_{SE}$  : terme de super échange à travers l'espace faisant intervenir le recouvrement des orbitales  $d$  des deux atomes magnétiques. C'est un terme AFM du second ordre et de la forme :  $\langle d|d \rangle^2 e^{-br}$
- $J_{SE}^L$  : terme de superéchange à travers des ligands, dépend de la distance entre les ligands et le métal de transition et du recouvrement entre les orbitales  $3d$  et  $2p$ . Ce terme quand il existe est largement plus grand que les deux autres, il est AFM, du quatrième ordre et de la forme :  $\langle d|p \rangle^4 e^{-cr}$

Avec  $r$  la distance entre les atomes,  $a$ ,  $b$  et  $c$  des constantes et les termes  $\langle i|j \rangle$  des termes d'échange entre les orbitales  $i$  et  $j$ .

## 1.4 Propriétés diélectriques

### 1.4.1 Désordre

Tout comme le paramagnétisme, il existe une paraélectricité si le matériau présente une polarisation macroscopique nulle en l'absence d'un champ électrique extérieur. Si ce dernier est présent, nous pouvons créer une polarisation électrique.

### 1.4.2 Ordre

Encore une fois comme pour le magnétisme, nous pouvons faire face à des matériaux ferroélectriques. Ces matériaux présentent des dipôles électriques alignés et donc une polarisation électrique macroscopique. Afin de voir une polarisation créée, il est indispensable que les barycentres respectifs des charges positives et négatives ne soient pas confondues, d'où la nécessité d'un système non-centrosymétrique.

### 1.4.3 Mécanismes

Il existe deux types de matériaux ferroélectriques :

- Les ferroélectriques propres : Le paramètre d'ordre est alors primaire. C'est à dire que c'est lui qui est à l'origine de la transition de phase.
- Les ferroélectriques impropres : Le paramètre d'ordre de la transition ferroélectrique n'est pas le paramètre d'ordre primaire. Seul, il ne pourrait conduire à la transition ferroélectrique. Dans les multiferroïques qui nous intéressent, la ferroélectricité est généralement impropre : elle est induite par l'ordre magnétique. [16].

### 1.4.4 Exemples de ferroélectriques

Les plus connus de ces matériaux ont une structure pérovskite de formule générale  $ABO_3$  [17] (voir figure 1.5). La polarisation dans ces derniers provient d'un déplacement du cation (atome B) dans l'octaèdre d'oxygènes qui l'entoure. Cela crée un dipôle électrique et globalement sur la maille, puis sur le cristal, une polarisation électrique macroscopique. Notons que cette polarisation électrique macroscopique n'est possible que si la symétrie du cristal est non centrosymétrique. C'est à dire qu'il ne peut y avoir l'opération de symétrie d'inversion spatiale dans le groupe ponctuel. Cela limite le nombre de groupes ponctuels à 11.

Pour expliquer cette distorsion ramenant le système à un état non centrosymétrique, il existe deux mécanismes [17]. Les deux mécanismes se basent sur l'hybridation entre les orbitales d ou p du cation (atome B) et les orbitales 2p de l'oxygène.

Le premier mécanisme est dû à la configuration  $d^0$  du cation. Puisque les niveaux d les plus bas en énergie sont vides, ils sont plus susceptibles d'arracher des électrons aux oxygènes; cette hybridation d-p permet de stabiliser le déplacement du cation.

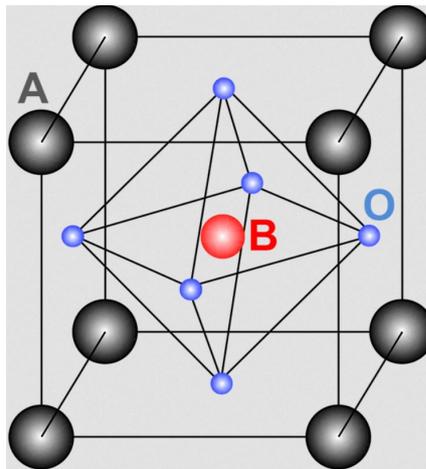


FIGURE 1.5 – Structure d'un pérovskite  $ABO_3$

Le second mécanisme est dû à l'existence de doublets libres pour des cations de configuration  $ns^2$ . Nous avons alors des orbitales  $np^0$  du cation. De même que dans le cas  $d^0$ , ces cations auront une tendance naturelle à "bouger" par hybridation p-p. Il peut parfois s'agir d'une coexistence des deux mécanismes comme pour le composé  $PbTiO_3$ .

## 1.5 Les matériaux multiferroïques

### 1.5.1 Définition

Nous considérons multiferroïque tout matériau présentant une coexistence d'au moins deux ordres ferroïques tels que la ferroélectricité, le ferromagnétisme, la ferroélasticité...etc. Dans cette thèse, je m'intéresse uniquement aux multiferroïques magnéto-électriques (ME). Ce terme a longtemps désigné typiquement les matériaux présentant à la fois de la ferroélectricité et du ferromagnétisme (FE/FM) mais la définition a été étendue à d'autres sortes de matériaux présentant une coexistence de propriétés ferroélectrique/ferrimagnétique (FE/FI) et ferroélectrique/antiferromagnétique (FE/AFM).

Bien sûr parmi tous ces systèmes les plus intéressants sont les multiferroïques (FE/FM) puisqu'ils présentent à la fois une polarisation et une aimantation spontanées. Ce genre de propriétés est d'un intérêt majeur pour les applications industrielles. Cependant la majorité des composés multiferroïques connus à ce jour sont ceux avec une coexistence FE/AFM.

### 1.5.2 Types de multiferroïques

La coexistence de ces deux ordres n'est pas le seul point attrayant concernant les multiferroïques. La caractéristique intéressante est que ces deux ordres sont généralement couplés. Afin de mieux comprendre le ou les mécanismes qui régissent ce couplage, il faut tout d'abord identifier les différents types de multiferroïques. La classification pour ces matériaux se fait comme suit :

#### 1.5.2.1 Multiferroïques de Type I

Dans ce premier type de matériaux multiferroïques, les ordres apparaissent à des températures différentes et sont généralement faiblement couplés car les paramètres d'ordre associés sont tous deux primaires. C'est le cas des composés  $\text{RMnO}_3$  hexagonaux ( $R = \text{Y, La-Lu}$ ).

#### 1.5.2.2 Multiferroïques de Type II

Dans ces matériaux la ferroélectricité n'apparaît qu'après une transition magnétique contrairement aux multiferroïques de Type I. Parmi les séries les plus étudiées :  $\text{RMnO}_3$  et  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ . C'est suite à l'apparition de l'ordre magnétique que le caractère ferroélectrique apparaît. Ces matériaux de formules générales  $\text{RMnO}_3$  orthorhombiques et  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  ont été largement étudiés pour ce type de multiferroïcité. L'origine de l'ordre électrique dans les deux familles est différent. Dans le cas des  $\text{RMnO}_3$  orthorhombiques il s'agit de la présence d'un ordre magnétique non colinéaire qui induit la ferroélectricité via l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya (DM) [18, 19, 20, 21]. Pour la série des  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ , l'ordre magnétique est quasi-colinéaire et ce mécanisme ne peut pas être invoqué. Comme nous le verrons ci-après, un autre mécanisme dit d'échange-striction est proposé.

#### 1.5.2.3 Exemples de multiferroïques

Le figure 1.6 présente quelques exemples de composés multiferroïques de type propres et impropres qui ont été intensivement étudiés ces dernières années.

### 1.5.3 Conditions de multiferroïcité

Les matériaux multiferroïques sont très rares surtout quand il s'agit des composés FE/FM; cela s'explique par le fait que le nombre de groupes de symétrie qui autorisent la coexistence des ces deux ordres est très limité, mais aussi parce que la condition

## 1.5. Les matériaux multiferroïques

	Mechanism of inversion symmetry breaking	Materials
Proper	Covalent bonding between $3d^0$ transition metal (Ti) and oxygen	BaTiO <sub>3</sub>
	Polarization of $6s^2$ lone pair of Bi or Pb	BiMnO <sub>3</sub> , BiFeO <sub>3</sub> , Pb(Fe <sub>2/3</sub> W <sub>1/3</sub> )O <sub>3</sub>
Improper	Structural transition 'Geometric ferroelectrics'	K <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> , Cs <sub>2</sub> CdI <sub>4</sub> hexagonal RMnO <sub>3</sub>
	Charge ordering 'Electronic ferroelectrics'	LuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	Magnetic ordering 'Magnetic ferroelectrics'	Orthorhombic RMnO <sub>3</sub> , RMn <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

FIGURE 1.6 – Exemples de multiferroïques [16]

d'existence d'un ordre magnétique est souvent contradictoire avec la condition d'existence d'un ordre ferroélectrique.

### 1.5.3.1 La chimie

Nous avons vu précédemment (1.4.4) que les propriétés ferroélectriques sont favorisées lors de la configuration électronique  $d^0$  du cation centré dans un octaèdre d'oxygènes [22]. Cette configuration permet, lors du déplacement du cation au sein de l'octaèdre, l'acceptation des électrons des orbitales 2p des oxygènes et l'hybridation avec les orbitales d du cation, menant à une distorsion polaire de la structure. Par contre, la configuration électronique  $d^0$  du cation, interdit totalement au cation d'être magnétique. La coexistence du magnétisme et de la ferroélectricité est donc intrinsèquement difficile de par la règle  $d^0$ .

### 1.5.3.2 La symétrie

Une autre raison qui explique la rareté des matériaux multiferroïques est le nombre limité de groupes de symétrie dans lesquels peuvent coexister des ordres ferroélectrique et magnétique. En effet, la ferroélectricité est caractérisée par une polarisation spontanée. Cette dernière s'inverse par opération de symétrie d'inversion spatiale et est invariante par symétrie d'inversion temporelle. Par contre dans le cas du ferromagnétisme, la quantité mesurée est l'aimantation spontanée. Elle s'inverse par opération de symétrie d'inversion temporelle et reste invariante par opération de symétrie d'inversion spatiale. Ainsi pour avoir un matériau multiferroïque FE/FM il

faut qu'il cristallise dans un groupe de symétrie où il n'existe ni opération de symétrie d'inversion spatiale (polarisation possible) ni d'inversion temporelle (aimantation possible). Pour satisfaire ces deux conditions, il n'existe que 13 groupes ponctuels que nous pouvons étudier si nous considérons des matériaux du type FE/AFM.

### 1.5.3.3 Couplage magnéto-électrique

Les multiferroïques impropres qui sont les plus étudiés sont des ferroélectriques dans lesquels la ferroélectricité est induite par l'ordre magnétique. Deux mécanismes principaux sont actuellement proposés pour expliquer l'origine de la ferroélectricité induite par le spin.

**1.5.3.3.1 Interaction Dzyaloshinskii-Moriya (DM)** Cette interaction correspond à une correction due aux effets de spin-orbite au superéchange entre les métaux de transitions. En effet l'interaction d'échange entre les métaux de transitions M se fait généralement à travers des ligands (par exemple les oxygènes O).

L'Hamiltonien effectif de l'interaction DM peut être écrit de la façon suivante :

$$H_{DM} = \vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) \quad (1.13)$$

où  $\vec{D}_{ij}$  est le coefficient de l'interaction Dzialoshinskii-Moriya entre les spins  $\vec{S}_i$  et  $\vec{S}_j$ .  $\vec{D}_{ij}$  est proportionnel au déplacement  $\vec{d}_0$  de l'oxygène par rapport à sa position "de départ" centrée entre les métaux de transitions [23].

$$\vec{D}_{ij} = \zeta \vec{e}_{ij} \times \vec{d}_0 \quad (1.14)$$

où  $\vec{e}_{ij}$  est le vecteur unité entre les sites des métaux de transitions i et j.  $\zeta$  est un coefficient.

Nous remarquons donc que par cette interaction, nous obtenons un déplacement des ions (et donc possiblement une polarisation électrique) grâce à un ordre magnétique. Cette polarisation électrique est de la forme :

$$\vec{P}_{ij} \propto (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) \quad (1.15)$$

Cependant l'interaction DM est faible et l'amplitude du déplacement attendu l'est aussi. La relativement forte polarisation électrique observée dans certains multi-

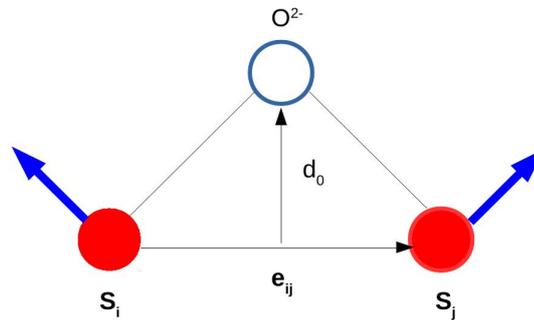


FIGURE 1.7 – Effet de l’interaction Dzyaloshinskii-Moriya

ferroïques est encore mal expliquée par cette interaction DM. Notons qu’un ordre magnétique colinéaire ne peut pas présenter d’interaction DM à cause du produit vectoriel entre spins.

**1.5.3.3.2 Le mécanisme d’échange-striction** Jusqu’à la découverte des  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ , le seul mécanisme connu pour expliquer les multiferroïques magnéto-électriques impropres était l’interaction DM. Avec les  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  et l’observation de la multiferroïcité induite par un magnétisme quasi-colinéaire, il a fallu réfléchir à d’autres mécanismes. Le mécanisme le plus pertinent est un mécanisme d’échange-striction.

Dans ce cas, la frustration des interactions d’échange est levée par un déplacement des ions magnétiques. Cette striction peut conduire à l’apparition d’une polarisation électrique macroscopique. La figure ci-dessous présente le cas d’une chaîne de spins avec une interaction magnétique premier voisin ( $J$ ) FM et second voisin ( $J'$ ) AFM. Si  $J \approx J'$  (mais  $J > J'$ ), il y a une frustration magnétique. Il est cependant énergétiquement favorable de rapprocher deux spins couplés FM. Si les spins sont portés par des ions, ce déplacement va créer une polarisation électrique et donc engendrer la ferroélectricité. La polarisation ainsi engendrée est de la forme :

$$\vec{P}_{ij} \propto (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) \quad (1.16)$$

Notons que d’autres mécanismes ont été proposés (hybridation induite par le spin [24]) mais je ne les décrirai pas ici car ils sont assez “exotiques” et ne sont actuellement pas retenus comme mécanismes principaux de ferroélectricité induite par le magnétisme.

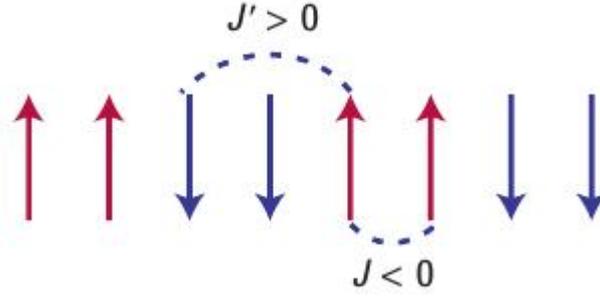


FIGURE 1.8 – Frustration magnétique dans une chaîne de spins [16]

### 1.5.4 Effet magnétoélectrique

L'effet magnétoélectrique (ME) est la création d'une polarisation électrique par application d'un champ magnétique (effet ME direct) ou une création d'une aimantation par application d'un champ électrique (effet ME inverse).

Dans le cadre de la théorie de Landau, l'effet ME peut être mis en évidence à travers l'expression étendue de l'énergie libre :

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(E, H) = & \mathcal{F}_0 - P_i^s E_i - M_i^s H_i - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j \\ & - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k \dots \end{aligned} \quad (1.17)$$

La polarisation électrique  $P_i$  et l'aimantation  $M_i$  étant les dérivées partielles de l'énergie libre  $\mathcal{F}$  par rapport aux champs électrique  $E_i$  et magnétique  $H_i$  respectivement, nous obtenons :

$$P_i(E, H) = P_i^s + \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \gamma_{ijk} H_i E_j \dots \quad (1.18)$$

$$M_i(E, H) = M_i^s + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} E_i H_j + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k \dots \quad (1.19)$$

avec

- $\epsilon_{ij}$  et  $\mu_{ij}$  les termes de second ordre des susceptibilités électrique et magnétique respectivement
- $\alpha_{ij}$  l'effet ME linéaire

## 1.5. Les matériaux multiferroïques

Multiferroïque	FE	FM (AFM)	Effet ME
Type I	Forte	Faible	Faible ou inexistant
Type II	Faible	Faible	Fort

TABLE 1.1 – Propriétés des divers matériaux multiferroïques

- $\beta_{ijk}$  et  $\gamma_{ijk}$  termes du troisième ordre de l'effet ME

Généralement, les études des matériaux multiferroïques se concentrent sur l'effet magnétoélectrique linéaire. Le tableau ci-dessous résume les caractéristiques des différents types de multiferroïques ainsi que l'importance de l'effet magnéto-électrique dans ces multiferroïques.



## 2 La famille $\text{RMn}_2\text{O}_5$

### Sommaire

---

<b>2.1 Intérêt</b>	<b>24</b>
<b>2.2 Structure nucléaire</b>	<b>24</b>
2.2.1 Structure moyenne orthorhombique	24
2.2.2 Structure exacte monoclinique	26
2.2.3 Evolution de la structure nucléaire en fonction de la terre-rare	27
<b>2.3 Moments magnétiques et interactions d'échange</b>	<b>29</b>
2.3.1 Moments magnétiques	29
2.3.2 Interactions d'échange	31
<b>2.4 Propriétés thermodynamiques</b>	<b>33</b>
<b>2.5 Propriétés magnétiques</b>	<b>34</b>
2.5.1 Propriétés magnétiques macroscopiques	34
2.5.2 Propriétés magnétiques microscopiques : structures magnétiques	35
<b>2.6 Propriétés ferroélectriques</b>	<b>39</b>
2.6.1 Constante diélectrique	39
2.6.2 Polarisation électrique	40
<b>2.7 Origine de la ferroélectricité</b>	<b>43</b>
<b>2.8 Diagramme de phases</b>	<b>47</b>

---

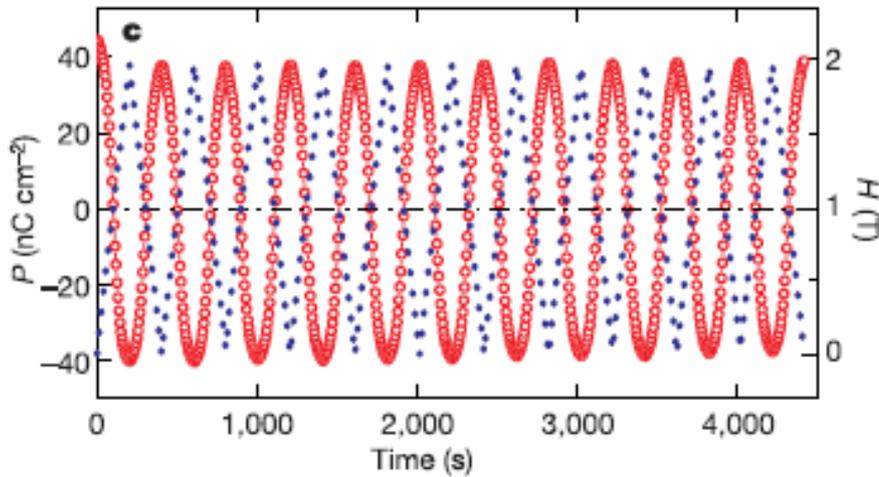


FIGURE 2.1 – Renversement de la polarisation électrique à 3K dans  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  par variation alternée du champ magnétique de 0 à 2T [11]

## 2.1 Intérêt

La série des  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  a fait l'objet d'intenses investigations depuis la parution de l'article de N. Hur [11] mettant en évidence la possibilité de renverser la polarisation électrique par un champ magnétique de façon réversible (figure 2.1) dans  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$ , ouvrant un immense potentiel d'applications. Malgré cette intense recherche scientifique, l'origine de ferroélectricité dans les  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  reste l'objet de débat. L'un des principaux enjeux de l'étude des  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  est d'expliquer la diversité de leurs comportements diélectriques, résultant des interactions entre spin, charge et réseau. Ces trois aspects sont à explorer et à relier pour déduire les causes et les conditions nécessaires à l'apparition de la multiferroélectricité dans les  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ . Cette thèse s'est proposée de contribuer à cette réflexion.

## 2.2 Structure nucléaire

### 2.2.1 Structure moyenne orthorhombique

Les composés  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  cristallisent dans une structure moyenne orthorhombique de groupe d'espace  $Pbam$  et de paramètres de maille moyens :  $a \approx 7.2$ ,  $b \approx 8.5$  et  $c \approx 5.5 \text{ \AA}$ . Les manganèses ont deux valences,  $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$ , correspondant à deux sites

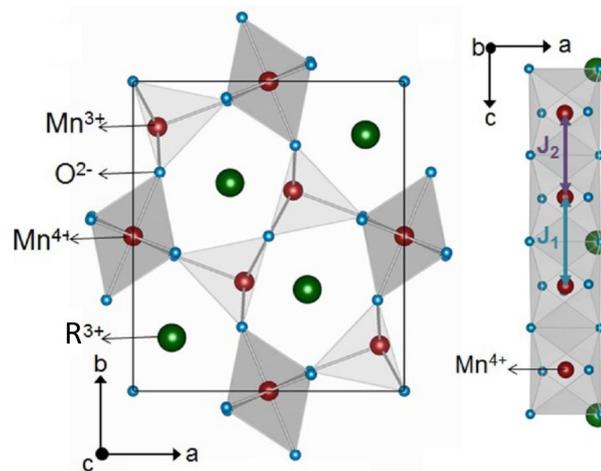


FIGURE 2.2 – Structure cristalline des  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  à 300K projetée dans le plan (a,b) (gauche) et selon c (droite) [25]

cristallographiques, respectivement 4f et 4h. Les cations  $\text{Mn}^{4+}$  ont un environnement octaédrique de six oxygènes. Les octaèdres sont reliés entre eux par une arête et forment des chaînes continues le long de l'axe c comme représenté sur la figure 2.2. Les  $\text{Mn}^{3+}$  ont pour environnement des pyramides à base carrée de cinq oxygènes. Ils sont organisés en dimères dans lesquels les deux pyramides partagent une arête. Octaèdres et bipyramides constituent les briques élémentaires de construction. Les bipyramides relient les chaînes d'octaèdres dans le plan (a,b) par le partage des oxygènes aux positions sommet-arête. Les cations  $\text{R}^{3+}$  occupent les sites 4g. Leur environnement est complexe et comprend 8 oxygènes. Le long de l'axe c, on observe une alternance de plans de pyramides  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_5$ , d'octaèdres  $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$  et de terre rare  $\text{R}^{3+}$ . Les sites cristallographiques et les coordonnées des ions dans la maille sont donnés dans le Tableau 2.1 .

Ion	Nom	Site	Position
$\text{R}^{3+}$	R	4g	(x, y, 0)
$\text{Mn}^{3+}$	$\text{Mn}_1$	4f	(0, 0.5, z)
$\text{Mn}^{4+}$	$\text{Mn}_2$	4h	(x, y, 0.5)
O	$\text{O}_1$	4e	(0, 0, z)
O	$\text{O}_2$	4g	(x, y, 0)
O	$\text{O}_3$	4h	(x, y, 0.5)
O	$\text{O}_4$	8i	(x, y, z)

TABLE 2.1 – Sites cristallographiques  $Pbam$  et positions des ions dans les  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ .

## 2.2.2 Structure exacte monoclinique

Le groupe d'espace moyen des  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  à température ambiante est  $Pbam$  dont les opérations de symétrie sont données dans la figure 2.3. Notons qu'avec ce groupe d'espace, le groupe ponctuel associé est  $mmm$  qui est centrosymétrique et n'autorise pas la ferroélectricité.

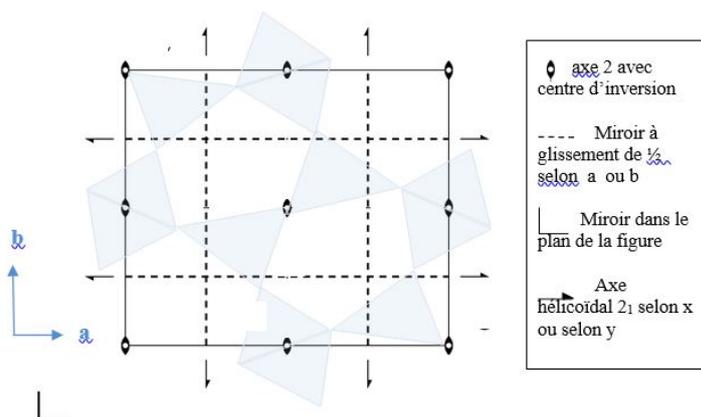


FIGURE 2.3 – Représentation des symétries du groupe d'espace  $Pbam$ .

Les opérations de symétrie du groupe d'espace  $Pbam$  donnent lieu à des extinctions systématiques lors des mesures de diffraction. Ainsi les raies  $(0kl)$  avec  $k$  impair et les raies  $(h0l)$  avec  $l$  impair sont systématiquement interdites. Des résultats récents de notre groupe [26] obtenus sur monocristaux par des mesures de diffusion de rayons X au laboratoire LPS et sur la ligne cristal du synchrotron SOLEIL ont montré que des réflexions existent à ces positions même à 300 K mettant en cause le groupe  $Pbam$ . Les composés étudiés sont Tb, Dy, Pr, Nd et Gd et la liste n'est sans doute pas exhaustive. Les seuls sous-groupes de  $Pbam$ , compatibles avec ces observations sont  $P2/m$ ,  $Pm$  ou  $P2$ .

Un affinement rigoureux associé à des calculs d'optimisation de géométrie par fonctionnelle de la densité a été effectué dans le cas particulier de  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  pour chacun des trois groupes d'espace. Les résultats tant expérimentaux que théoriques clairement excluent le groupe centrosymétrique  $P2/m$  et favorisent légèrement le groupe  $Pm$  par rapport à  $P2$ . Ces résultats ont été confirmés grâce à des mesures de génération de seconde harmonique détaillées dans la référence [26], il a été possible de montrer que  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  n'est pas centrosymétrique. Cela a permis d'affirmer que les sous-groupes non centrosymétriques possibles sont uniquement  $P2$  et  $Pm$ . Or nous le verrons par la suite, la polarisation électrique observée à basse température dans ces systèmes est selon  $b$  [12]. Le seul groupe d'espace compatible est donc le groupe  $Pm$  autorisant une polarisation dans le plan  $(a,b)$ . Les résultats de ce travail sont très importants car

ils montrent que le système peut être ferroélectrique dès la température ambiante. Nous verrons dans la section sur les propriétés ferroélectriques qu'effectivement des observations préliminaires semblent aujourd'hui indiquer de la ferroélectricité à température ambiante dans un composé de la série.

Par ailleurs, le fait que le système soit non centrosymétrique à température ambiante implique que nos composés ne sont pas des multiferroïques de type II puisque la ferroélectricité n'est pas induite par le magnétisme mais lui pré-existe. On peut néanmoins parler de ferroélectricité augmentée par le magnétisme car la polarisation électrique est plus forte à basse température dans la phase magnétique.

### 2.2.2.1 De quel type sont les $\text{RMn}_2\text{O}_5$ ?

Nous venons de voir que les systèmes  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  cristallisent dans le groupe d'espace  $Pm$  non centrosymétrique à température ambiante et sont donc ferroélectriques à cette même température. Cette première remarque pourrait mettre cette famille dans la classe des multiferroïques de type I. Cependant l'effet ME est très prononcé et l'ordre magnétique qui apparaît à basse température ( $T_N$ ) à une forte influence sur la valeur de la polarisation électrique. Nous pouvons donc également considérer ces multiferroïques comme des multiferroïques de type II au-dessous de  $T_N$ . Ce caractère mixte pour la multiferroïcité des  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  pourrait mener à une nouvelle classification comme par exemple pour le cas du  $\text{GeV}_4\text{S}_8$  [27].

### 2.2.3 Evolution de la structure nucléaire en fonction de la terre-rare

Comme les propriétés magnéto-électriques des  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  varient beaucoup en fonction de R, il est légitime de penser que ces variations peuvent être dues à des modifications cristallographiques (distances et angles entre Mn-R et Mn-Mn) jouant sur les constantes d'échange  $J_i$ . Aussi nous nous sommes intéressés à l'évolution de différentes données cristallographiques en fonction de la taille de R [28]. Afin de fixer les idées, les rayons ioniques effectifs des lanthanides, de l'yttrium et du bismuth sont listés au tableau 2.2 ci-dessous.

L'évolution des paramètres de mailles, des distances entre les oxygènes et ions Mn et R dans les  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  à 300K, sont présentés sur la figure 2.4. Il est important de préciser que ces résultats ont été obtenus par diffraction de rayons X sur poudres, aussi les positions des oxygènes ne peuvent pas être tout à fait fiables. On note un comportement classique avec une augmentation des paramètres de maille en fonction de l'augmentation de la taille de  $R^{3+}$  lorsqu'on se déplace sur le tableau de Mendeleiev

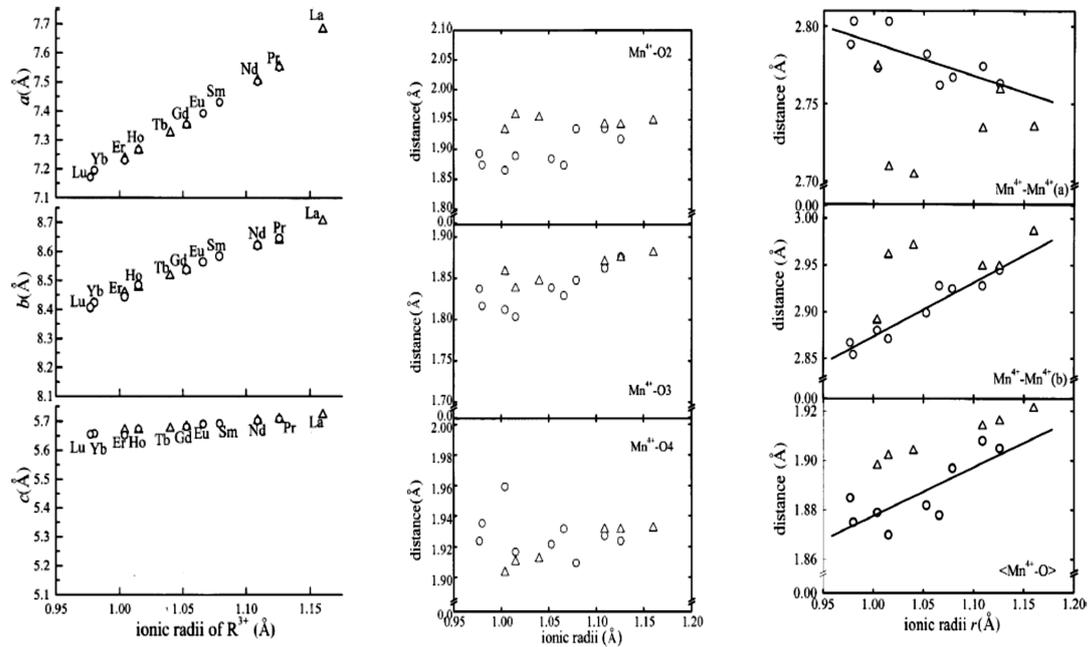


FIGURE 2.4 – Evolution des paramètres de mailles en fonction du rayon ionique de la terre-rare (a). Distances  $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$  (b). Distance entre deux  $\text{Mn}^{4+}$  successifs le long de  $c$  (c) repris de [28]

de Lu à La.

Un point très intéressant de la référence [28] est l'évolution de la température de transition ferroélectrique,  $T_C$  avec la taille de  $R^{3+}$ . On peut voir sur la figure 2.5 que  $T_C$  augmente avec le rayon ionique de la terre-rare de Lu à Dy. Cette tendance s'inverse à partir de  $R = \text{Eu}$ . Les compositions  $R = \text{Tb}$  et  $\text{Gd}$  font exception à cette évolution globale avec des  $T_C$  plus basses. Ces deux exceptions ne se retrouvent pas dans les propriétés structurales décrites ci-dessus.

## 2.3. Moments magnétiques et interactions d'échange

Ion	Rayon $r_R$ en $\text{Å}$
$\text{Y}^{3+}$	1.019
$\text{Bi}^{3+}$	1.170
$\text{La}^{3+}$	1.160
$\text{Ce}^{3+}$	1.130
$\text{Pr}^{3+}$	1.126
$\text{Nd}^{3+}$	1.109
$\text{Pm}^{3+}$	1.093
$\text{Sm}^{3+}$	1.079
$\text{Eu}^{3+}$	1.066
$\text{Gd}^{3+}$	1.053
$\text{Tb}^{3+}$	1.040
$\text{Dy}^{3+}$	1.027
$\text{Ho}^{3+}$	1.015
$\text{Er}^{3+}$	1.004
$\text{Tm}^{3+}$	0.994
$\text{Yb}^{3+}$	0.985
$\text{Lu}^{3+}$	0.977

TABLE 2.2 – Rayon ionique effectif de  $\text{R}^{3+}$  en coordination 8 [29].

## 2.3 Moments magnétiques et interactions d'échange

### 2.3.1 Moments magnétiques

Les  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  présentent deux types d'ions manganèses de degrés d'oxydation III et IV et un ion  $\text{R}^{3+}$ . Le tableau 2.3 récapitule les configurations électroniques, la valeur des spins et des moments ( $-g_J\mu_B J$ ) des ions magnétiques dans le cas de différents R. Le champ des ligands ( $\text{O}^{2-}$ ) des manganèses induit une levée de dégénérescence de leurs orbitales 3d. La Figure 2.6 rappelle les niveaux d'énergie en champ faible des orbitales d dans un environnement pyramidal à base carrée et dans un environnement octaédrique. Le remplissage de ces orbitales se fait en respectant la règle de Hund (l'énergie de répulsion est minimisée en adoptant un état de spin maximal). Il faut noter que les ions  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  ont une faible anisotropie avec néanmoins d'après [12] un plan de facile aimantation dans le plan (a,b) (axe facile des  $\text{Mn}^{3+}$  selon la direction apicale de la pyramide) [30].

L'environnement de la terre rare, présentant 8 premiers voisins, et la nature des orbitales 4f étant plus complexe, l'estimation de la dégénérescence et du remplissage de ces orbitales nécessite des calculs plus poussés basés sur une structure cristallogra-

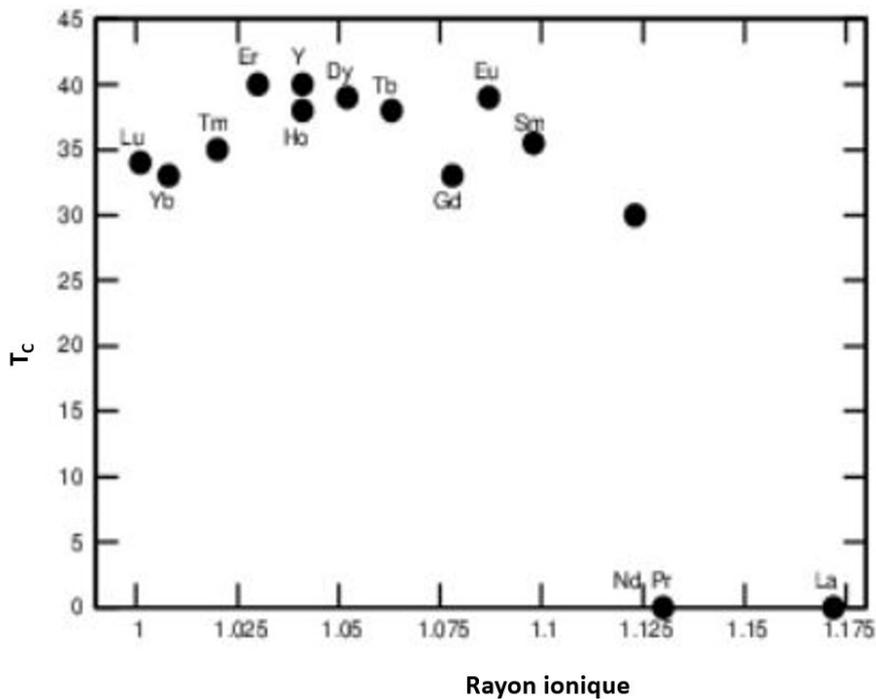


FIGURE 2.5 – Evolution de  $T_C$ , température de transition ferroélectrique, en fonction du rayon ionique de la terre-rare (Courbe réalisée à partir de nombreuses références bibliographiques sur la transition ferroélectrique des  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  mentionnées dans ce manuscrit)

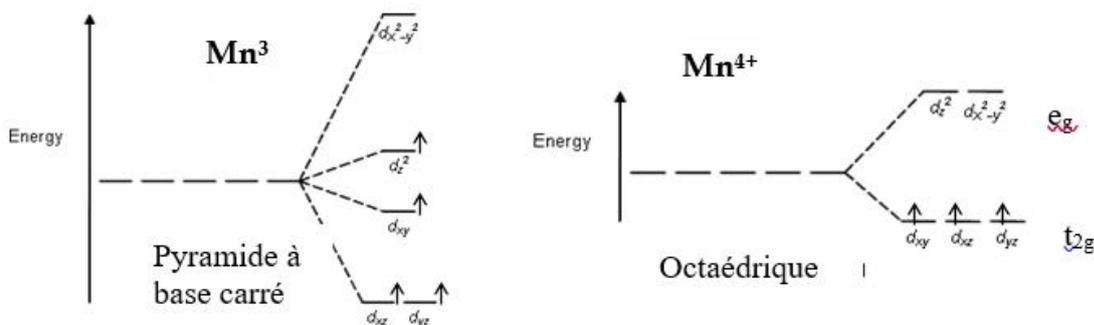


FIGURE 2.6 – Niveaux d'énergie et remplissage des orbitales 3d des manganèses dans un environnement pyramidal (gauche) et octaédrique (droite)

phique précise. Les terres rares quant à elles, de part leur fort couplage spin-orbite, ont une forte anisotropie. Cette anisotropie varie selon le composé et son étude a fait l'objet d'une partie de ma thèse et sera présenté dans le chapitre sur l'influence de la terre rare. La nature des orbitales 3d et 4f occupées ainsi que la structure cristallographique fine sont des paramètres essentiels pour le calcul des intégrales d'échanges  $J_i$ .

## 2.3. Moments magnétiques et interactions d'échange

Terre rare (Triplement ionisée)	Configuration	Spin (S)	Moment mesurée ( $\mu_B$ )
La <sup>3+</sup>	4f <sup>0</sup>	0	diamagnétique
Ce <sup>3+</sup>	4f <sup>1</sup>	1/2	2.4
Pr <sup>3+</sup>	4f <sup>2</sup>	1	3.5
Nd <sup>3+</sup>	4f <sup>3</sup>	3/2	3.5
Pm <sup>3+</sup>	4f <sup>4</sup>	2	–
Sm <sup>3+</sup>	4f <sup>5</sup>	5/2	1.5
Eu <sup>3+</sup>	4f <sup>6</sup>	3	3.4
Gd <sup>3+</sup>	4f <sup>7</sup>	7/2	8.0
Tb <sup>3+</sup>	4f <sup>8</sup>	3	9.5
Dy <sup>3+</sup>	4f <sup>9</sup>	5/2	10.6
Ho <sup>3+</sup>	4f <sup>10</sup>	2	10.4
Er <sup>3+</sup>	4f <sup>11</sup>	3/2	9.5
Tm <sup>3+</sup>	4f <sup>12</sup>	1	7.3
Yb <sup>3+</sup>	4f <sup>13</sup>	1/2	4.5
Lu <sup>3+</sup>	4f <sup>14</sup>	0	diamagnétique

TABLE 2.3 – Configurations électroniques, spins et moments magnétiques des terres rares R<sup>3+</sup>. [31]

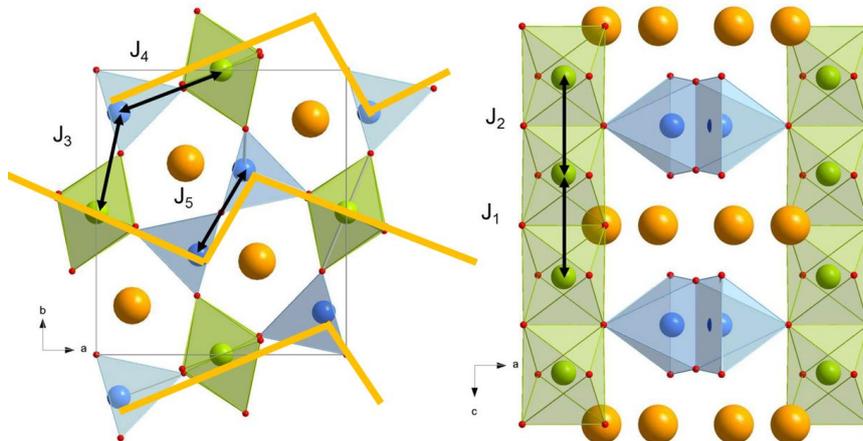


FIGURE 2.7 – Représentation des cinq chemins d'échanges  $J_i$  entre les  $Mn^{4+}$  et  $Mn^{3+}$ . Les chaînes AF en zig-zag sont représentées par des lignes segmentées jaunes [13]

### 2.3.2 Interactions d'échange

La structure des  $RMn_2O_5$  conduit à cinq types d'interactions d'échange. Les chemins d'échanges entre les moments magnétiques des Mn sont décrits par les constantes

$J_i$  de  $i = 1$  à  $5$  et représentés à la Figure 2.7. Dans le plan (a,b), les 3 interactions d'échange non équivalentes sont :  $J_5$  l'interaction entre spins de  $\text{Mn}^{3+}$  et  $J_4$  et  $J_3$  les interactions entre  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  orientées approximativement selon la direction a et selon b respectivement. La contribution principale de ces constantes est le super-échange entre manganèses à travers leur(s) oxygène(s) commun(s), ces couplages sont antiferromagnétiques (AF). Dans le plan (a,b) la structure cristallographique forme des chaînes en zig-zag de bi-pyramides  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_5$  et d'octaèdres  $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$ . Les interactions d'échanges AF le long de ces chaînes sont  $J_5$  et  $J_4$ . Elles sont dominantes dans la structure magnétique. Les chaînes sont couplées magnétiquement le long de b par  $J_3$ . Tous les couplages  $J_3$  ne pouvant être satisfaits, il y a frustration magnétique. Dans le groupe  $Pbam$ , les termes d'échange par  $J_3$  s'annulent deux à deux dans l'énergie magnétique de l'état fondamental.

Selon c, deux constantes de super échange AF décrivent l'interaction entre  $\text{Mn}^{4+}$  :  $J_2$  à travers les plans  $\text{Mn}^{3+}$  et  $J_1$  à travers les plans  $\text{R}^{3+}$ . Mais ces constantes d'échange sont frustrées. En particulier  $J_2$  est frustré par la présence de  $J_4$  et  $J_3$ . On montre cependant que systématiquement l'ordre entre les spins de  $\text{Mn}^{4+}$  reliés par  $J_2$  est ferromagnétique [32]. Quant à  $J_1$ , l'interaction est frustrée par la présence du couplage avec les terres rares. Ce couplage entre  $\text{R}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  ou  $\text{Mn}^{4+}$ , récemment introduit dans la bibliographie et labellé  $J_6$ , sera discuté dans le chapitre sur l'influence de la terre rare.

L'estimation de  $J_6$  dans les composés de  $\text{R}^{3+}$  magnétique est complexe car elle requiert de connaître précisément les distances et les angles dans le polyèdre  $\text{R}^{3+}\text{O}_8$ . Dans le cas des  $\text{R}^{3+}$  non magnétiques seul le terme  $J_1$  sera important. En effet, l'échange ne présente plus qu'un terme de super-échange à travers les oxygènes communs. Il doit en résulter un ordre AF entre ces  $\text{Mn}^{4+}$ . Cet ordre AF, caractérisé par un doublement de période selon c est effectivement observé dans les composés  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$  ( $q=(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$ ) et  $\text{LaMn}_2\text{O}_5$  ( $q=(0 0 \frac{1}{2})$ ). Dans le cas des  $\text{R}^{3+}$  magnétiques,  $J_1$  est en compétition avec de nombreux termes dont certains sont frustrés, la compétition entre ces termes induit des ordres complexes et incommensurables selon c. J'aurai l'occasion de revenir sur ce point lorsque je présenterai mes résultats de thèse.

Il existe peu d'articles théoriques permettant de comprendre les diagrammes de phases multiferroïques à partir de l'estimation des interactions d'échange dans ces systèmes. Citons le papier de K. Cao [33] qui propose un diagramme de phases obtenu par des calculs DFT. Citons également le papier de L.M. Volkova [34] sur  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  et  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$  qui cherche à déterminer le diagramme de phases à partir des données cristallographiques précises dans les différentes phases. Enfin, l'article de S. G. Ba-hoosh [35] propose de déterminer le diagramme de phases multiferroïques à partir

d'un modèle de type Hamiltonien de Heisenberg appliqué à des chaînes en zig-zag.

## 2.4 Propriétés thermodynamiques

La chaleur spécifique à pression constante  $C_p$  est une caractéristique importante dans tout matériau. Sa mesure en fonction de la température permet de déterminer grâce à la présence d'anomalies, de possibles transitions de phases.

Dans le cas des  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  les mesures de  $C_p$  ont montré la présence de plusieurs anomalies pour chaque composé [36] (voir figure 2.8).

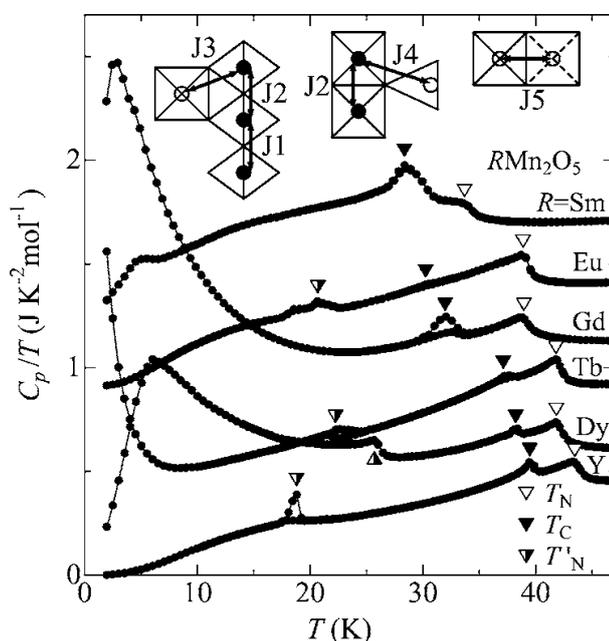


FIGURE 2.8 – Chaleur spécifique divisée par la température pour les composés  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  [ $R=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$  et  $\text{Y}$ ] [36]

Pour les composés de faibles rayons ioniques  $\text{R}^{3+}$  allant de Nd à Lu dans le tableau de Mendeleiev, il existe 3 à 4 anomalies que nous allons décrire ci-après. Notons que pour les composés de plus gros rayons ioniques comme Pr ou La ainsi que Bi, qui ont des propriétés plus exotiques, seules une à deux transitions sont observées.

Pour les composés standard tels que le  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$ , la première anomalie qui apparaît à  $T_N \approx 45 \text{ K}$  démontre la présence d'une transition du second ordre, elle est du type lambda.

La seconde anomalie apparaît à  $T_C$  ( $T_C \approx 40 \text{ K}$  pour Y, Dy et Tb et  $T_C \approx 30 \text{ K}$  pour Gd, Eu et Sm). La forme de cette dernière est différente d'un composé à l'autre, en effet,

elle est plus large pour  $R=\text{Sm}$  et  $\text{Gd}$ . Cependant la présence d'un cycle d'hystérésis au niveau de cette anomalie pour tous les composés indique la présence d'une transition du premier ordre à  $T_C$ .

Une troisième anomalie apparaît à plus basse température; nous noterons cette température  $T_{N'} = 19 - 26\text{K}$ . Cette anomalie est observée pour tous les composés sauf  $\text{Sm}$  et  $\text{Gd}$ .

Enfin, une dernière transition est parfois observée à très basse température  $T_{N2}$  et semble attribuée au magnétisme des terres rares.

## 2.5 Propriétés magnétiques

### 2.5.1 Propriétés magnétiques macroscopiques

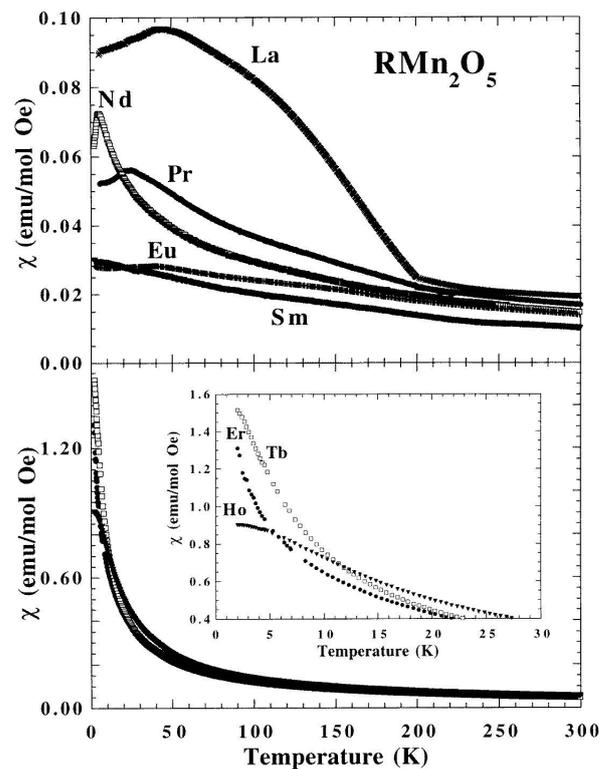


FIGURE 2.9 – Susceptibilité magnétique mesurée à 10 Oe dans les  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  [37]

Les mesures de susceptibilité magnétique réalisées dans ces poudres sont présentées figure 2.9. Elles montrent que la transition  $T_N$  est d'origine magnétique [37] [39] [40] [41]. Certaines mesures sur monocristaux indiquent qu'il s'agit d'une transition antiferromagnétique (AF). En effet, on observe une forte anisotropie entre la suscepti-

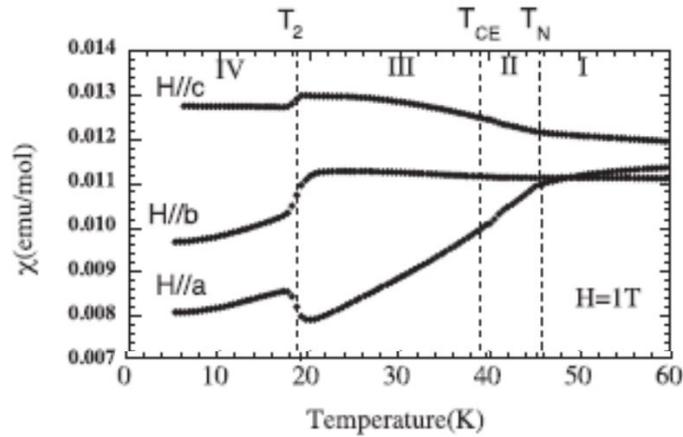


FIGURE 2.10 – Susceptibilité magnétique mesurée dans  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  [38]

bilité mesurée dans le plan de facile aimantation (a,b) et selon l'axe c [38] (voir figure 2.10). Les transitions à  $T_C$  et  $T_N$  ne semblent pas avoir une influence marquée sur la susceptibilité magnétique. Selon le composé, la transition à  $T_{N2}$  est plus ou moins marquée et caractérisée par un maximum de susceptibilité suivi d'une forte chute au-dessous de  $T_{N2}$  ou  $T_N$ . C'est en particulier le cas dans  $\text{NdMn}_2\text{O}_5$  sur la figure 2.9.

## 2.5.2 Propriétés magnétiques microscopiques : structures magnétiques

La structure magnétique de ces oxydes a été pour la première fois étudiée dans les années 1970 par G. Buisson [42] puis par E. Bertaut [43]. Récemment avec l'observation des propriétés multiferroïques de ces systèmes, un regain d'intérêt fantastique a eu lieu. De nombreux groupes se sont intéressés à la structure magnétique essentiellement par des mesures de diffusion magnétique des neutrons mais également plus récemment par des mesures de diffusion magnétique des rayons X. Du fait de la frustration magnétique sous-jacente dans ce système, les structures magnétiques sont complexes.

### 2.5.2.1 $\text{TbMn}_2\text{O}_5$ : un composé prototype

Le composé prototype de la série et celui qui a été de loin le plus étudié est  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  [44] [12]. Son diagramme de phases magnétiques fait apparaître une transition vers une phase magnétique incommensurable (ICM1) au-dessous de  $T_N$ . Le vecteur de propagation est du type  $q=(0.5 - \delta, 0, 0.25 - \epsilon)$ . La valeur de  $\delta$  est faible et varie peu en fonction de la température alors que celle d' $\epsilon$  varie plus fortement. La figure 2.11

présente l'évolution thermique de ce vecteur de propagation en fonction de la température. La nature incommensurable de la composante  $c^*$  du vecteur de propagation est l'indication que la mise en ordre magnétique est complexe selon cette direction du fait de la frustration magnétique induite par  $J_1$ .

On peut observer qu'au-dessous de la transition  $T_C$ , le vecteur de propagation devient commensurable  $q=(0.5,0,0.25)$ . Par la suite, nous noterons cette phase CM. Au-dessous de  $T_N$ , le vecteur de propagation redevient incommensurable (phase ICM2) avec un vecteur similaire à la phase ICM1. Notons que pour  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  il n'existe pas de transition à  $T_{N2}$  contrairement à des composés tels que  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  et  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  que nous décrirons plus bas.

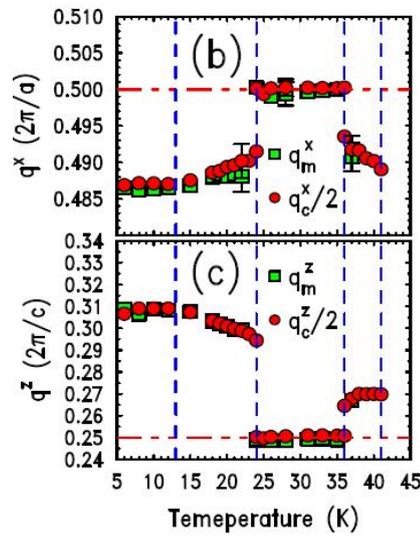


FIGURE 2.11 – Evolution des composantes du vecteur de propagation magnétique dans  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  [45]

La structure magnétique de  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  dans la phase commensurable est présentée figure 2.12 et le détail est donné dans le tableau 2.4. On remarque que les spins des  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  s'ordonnent simultanément. La direction des moments est principalement selon la direction  $a$ . Cette structure confirme la présence de chaînes AF de  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  en zig-zag selon  $a$ . Leur ordre relatif selon  $b$  n'est pas toujours AF, confirmant la frustration. On note également que les terres rares sont partiellement ordonnées dès 26 K. La direction de leur moment semble suivre le champ créé par les moments des Mn. Dans cette phase commensurable le groupe d'espace magnétique proposé est  $Pb2_1a$ . Notons que le miroir  $a$  selon l'axe  $b$  est brisé par l'ordre magnétique et que le groupe ponctuel associé est  $m2m$ , un groupe polaire. Pour ce qui est de la phase magnétique incommensurable, la présence d'une petite composante incommensurable du vecteur de propagation en  $c^*$  est liée à une structure non colinéaire

incommensurable en spirale [46].

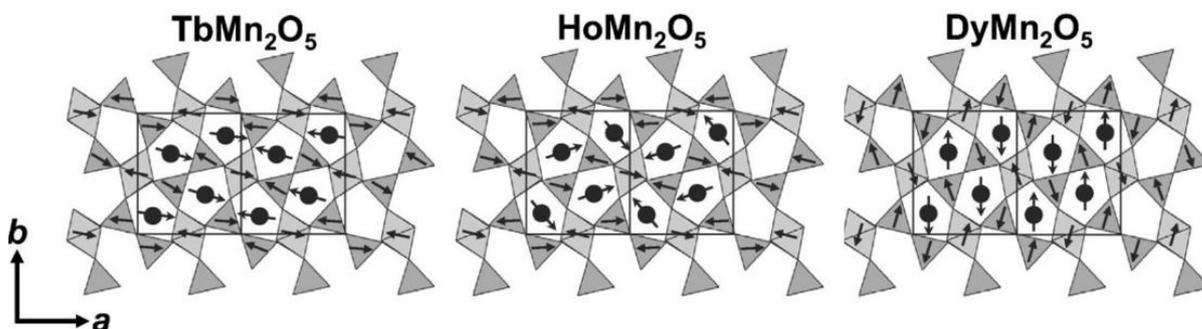


FIGURE 2.12 – Structure magnétique de  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HoMn}_2\text{O}_5$  et  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  dans la phase commensurable CM à 26K [44]

Atom	x	y	z	Moment ( $\mu_B$ )	$\Phi$ (deg)	Phase ( $2\pi$ )
$\text{Mn}^{4+}$ (1)	0	0.5	0.2557	1.86(7)	163(7)	0.125
$\text{Mn}^{4+}$ (2)	0	0.5	0.7443	1.86(7)	163(7)	0.125
$\text{Mn}^{4+}$ (3)	0.5	0	0.2557	1.86(7)	160(6)	0.125
$\text{Mn}^{4+}$ (4)	0.5	0	0.7443	1.86(7)	160(6)	0.125
$\text{Mn}^{3+}$ (1)	0.0886	0.8505	0.5	2.41(5)	354(8)	0.125
$\text{Mn}^{3+}$ (2)	0.4114	0.3505	0.5	2.41(5)	329(8)	0.125
$\text{Mn}^{3+}$ (3)	0.5886	0.6495	0.5	2.41(5)	149(8)	0.125
$\text{Mn}^{3+}$ (4)	0.9114	0.1495	0.5	2.41(5)	354(8)	0.125
$\text{R}^{3+}$ (1)	0.1396	0.1719	0	1.18(9)	349(18)	0
$\text{R}^{3+}$ (2)	0.3604	0.6719	0	2.24(7)	338(8)	0
$\text{R}^{3+}$ (3)	0.6396	0.3281	0	2.24(7)	338(8)	0
$\text{R}^{3+}$ (4)	0.8604	0.8281	0	1.18(9)	349(18)	0

TABLE 2.4 – Structure magnétique du  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  dans la phase CM à 26 K dans une symétrie  $P1$  [44]

### 2.5.2.2 Les autres membres de la série

Le vecteur de propagation des transitions magnétiques dans toute la série est très similaire à celui de  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$ . Il faut cependant noter des exceptions : dans les composés  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  avec  $\text{R}=\text{Bi}, \text{La}, \text{Pr}$  [47] [13] [48] l'ordre est commensurable sur toute la gamme de température et pour  $\text{NdMn}_2\text{O}_5$ , l'ordre est quant à lui incommensurable sur toute la gamme de température [25].

Si l'on compare la structure magnétique du composé prototype avec celle d'autres membres de la série on note des similarités (voir figure 2.12). Le premier point com-

mun est que dans les phases commensurables de tous ces composés les spins sont quasi-colinéaires. Par ailleurs, les spins restent dans le plan (a,b). Cependant, le détail de la structure dépend fortement de la nature de la terre rare. Il ne s'agit pas seulement de l'ordre des moments des  $\text{R}^{3+}$  qui diffère d'un composé à l'autre, l'ordre des moments des Mn peut également être influencé. Pour exemple  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  présente des moments de tous les ions magnétiques essentiellement orientés selon b. Cela indique un rôle des terres rare dans la mise en ordre magnétique des ions manganèse. En effet, avec son fort couplage spin-orbite, l'ion terre rare a une forte anisotropie. Celle des ions manganèse étant beaucoup plus faible, on s'attend à ce que l'ordre magnétique dans les  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  dépende de l'anisotropie de la terre rare. Il est intéressant de noter que pour certains membres de la série  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ , la mise en ordre des deux types de Mn, ne semble pas s'effectuer simultanément. C'est le cas de  $\text{ErMn}_2\text{O}_5$  [49] et de  $\text{PrMn}_2\text{O}_5$  [13]. Dans  $\text{ErMn}_2\text{O}_5$  et  $\text{PrMn}_2\text{O}_5$ , les auteurs suggèrent que la mise en ordre des  $\text{Mn}^{3+}$  s'effectue d'abord lorsqu'on baisse la température. Ensuite, les  $\text{Mn}^{4+}$  s'ordonnent.

### 2.5.2.3 Ordre des $\text{R}^{3+}$

Dans la plupart des composés de la série  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ , les moments des terres rares se mettent en ordre progressivement en fonction de la température avec le même vecteur de propagation que celui associé à la mise en ordre des Mn. Cependant dans certains cas comme celui de  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  et  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  [50] [51], la mise en ordre des terres rares s'effectue avec un autre vecteur de propagation que celui des Mn. Dans ces deux cas, le vecteur de propagation est  $q=(1/2 \ 0 \ 0)$ . On peut comprendre cette caractéristique si on considère que dans le cas où la terre rare est de haut spin, le chemin d'échange de nature AF entre  $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{R}^{3+}$ , devient majoritaire. Cela conduit finalement à un ordre ferromagnétique entre deux  $\text{Mn}^{4+}$  successifs à travers les  $\text{R}^{3+}$  (J1 effectif ferromagnétique) et donc à la composante 0 selon  $c^*$  (car l'ordre entre deux  $\text{Mn}^{4+}$  successifs à travers les  $\text{Mn}^{3+}$  est toujours ferromagnétique).

### 2.5.2.4 Mesurer les excitations magnétiques : un moyen d'accéder aux couplages d'échange

Des études récentes réalisées en diffusion inélastique des neutrons (DIN) polarisés ont montré que les composés présentent des excitations de spins très complexes [53] [52]. Ces excitations présentent de nombreuses branches. Leur minimum n'apparaît pas systématiquement au vecteur d'onde magnétique de la phase en présence. Cette complexité est liée à la présence de ces nombreuses constantes d'échange pour décrire le système magnétique. La figure 2.13 montre la courbe de dispersion des ondes de spins déduites des mesures de DIN dans  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$ . Ces mesures de DIN ne permettent pas

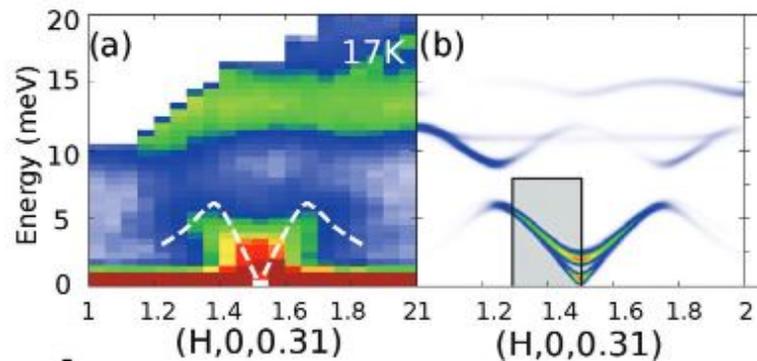


FIGURE 2.13 – Mesure de DIN (gauche) obtenue dans  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  à 17K le long de la direction  $(h\ 0\ 0.31)$  et simulation (droite) des ondes de spins selon cette même direction [52].

facilement de remonter aux intégrales d'échange. Une simulation des ondes de spins est nécessaire. Ces études ont permis de proposer les constantes d'échange suivantes dans  $\text{Tb}_2\text{O}_5$  :  $J_1=J_2=0.4$  meV,  $J_3=0$ ,  $J_4=2.9$  meV,  $J_5=3.5$  meV [52]. En collaboration avec S. Petit du Laboratoire Léon Brillouin et S. Chattopadhyay de l'Institut Laue Langevin, j'ai réalisé ce même type d'étude durant ma thèse sur  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$ . Faute de temps, je ne décrirai pas ces résultats dans mon manuscrit mais une publication sur ces résultats est actuellement soumise dans "Scientific Report".

En plus des informations liées aux interactions d'échange, des études de diffusion inélastique de neutrons polarisés, couplées à des mesures optiques Raman ou infra-rouge [54] ont permis de mettre en évidence dans  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  une excitation hybride qui présente à la fois un caractère magnétique et de réseau. Cette excitation est connue dans les multiferroïques sous le nom d'électromagnon. C'est une excitation de très basse énergie qui est activée à la fois par un champ électrique et un champ magnétique. Elle a été observée dans les  $\text{RMnO}_3$  [55] mais elle n'a pas été confirmée dans d'autres composés de la série des  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ .

## 2.6 Propriétés ferroélectriques

### 2.6.1 Constante diélectrique

Il existe de nombreux travaux concernant les propriétés diélectriques des  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  et je n'en présenterai qu'une partie illustrant bien les propriétés génériques de ces composés. L'un des premiers articles à avoir présenté les propriétés diélectriques est celui de T. Fujita et al [56]. Les mesures ont été réalisées dans  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$ . Par la suite

d'autres travaux [12] [38] [57] ont montré un comportement analogue pour la plupart des composés. Ce comportement est caractérisé par un pic de constante diélectrique à une température proche de  $T_C$ . Ce comportement indique une transition de type ferroélectrique. Il faut noter que généralement les mesures de constante diélectrique présentent également un plateau à une température proche de  $T_{N'}$  (voir figure 2.15).

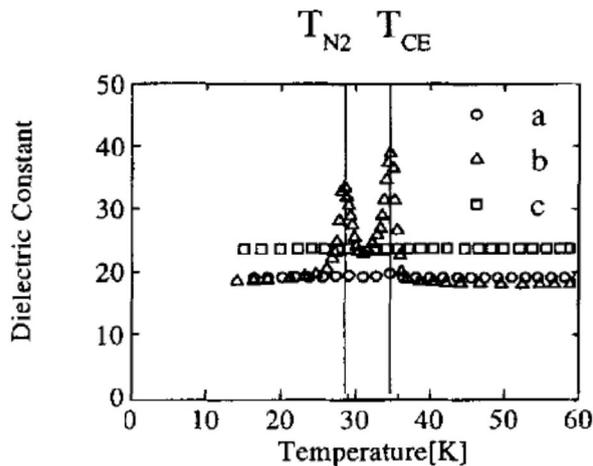


FIGURE 2.14 – Constante diélectrique mesurée dans  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  [56].

Certains composés comme  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  présentent deux pics de constante diélectrique. Cela indique qu'il existe deux transitions ferroélectriques certainement associées à deux évolutions différentes de la polarisation électrique. Au contraire il existe deux composés :  $\text{LaMn}_2\text{O}_5$  et  $\text{PrMn}_2\text{O}_5$  qui ne présentent pas d'anomalie marquée de constante diélectrique [13]. Seul un large maximum est observé à  $T_C$ .

## 2.6.2 Polarisation électrique

Les mesures de polarisation électrique ont été réalisées principalement par des techniques de courant de dépolarisation majoritairement dans la phase basse température. Elles indiquent qu'au-dessous de  $T_C$ , une polarisation apparaît selon la direction b et augmente généralement abruptement comme attendu pour une transition du premier ordre. La valeur de la polarisation électrique est faible de l'ordre de  $P_b=40 \text{ nC.cm}^{-2}$  pour le composé prototype de la série  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  au maximum de polarisation mais elle peut être plus importante et atteindre  $360 \text{ nC.cm}^{-2}$  dans  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ . La transition à  $T_{N'}$  influence beaucoup l'évolution thermique de la polarisation. Une diminution de la polarisation est généralement observée à  $T_{N'}$ . Dans le cas de  $\text{PrMn}_2\text{O}_5$  et de  $\text{LaMn}_2\text{O}_5$ , aucune polarisation n'a pu être mesurée expérimentalement à basse température. Dans le cas de  $\text{NdMn}_2\text{O}_5$ , composé dont la terre rare Nd est voisine de Pr sur le tableau de Mendeleiev, une très faible polarisation électrique ( $P_b=0.2 \text{ nC.cm}^{-2}$ ) a

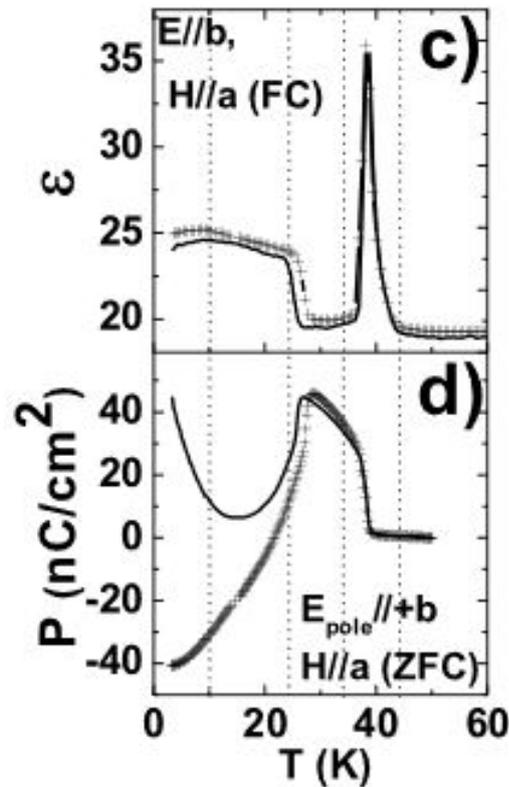


FIGURE 2.15 – Constante diélectrique et polarisation électrique dans  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  [12].

été mesurée en co-alignant 6 cristaux [25].

Il est important de noter qu'une étude récente [58] a montré l'existence d'une polarisation à température ambiante dans  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ , en accord avec les prédictions de la référence [26] concernant le groupe d'espace polaire  $Pm$  proposé pour ces composés. Cependant la polarisation mesurée à 300K dans  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  possède des composantes selon les trois directions de la maille et n'est pas compatible avec le groupe  $Pm$  qui n'autorise qu'une polarisation dans le plan (a,b). Ces mesures restent à être confirmées notamment dans d'autres compositions de la série.

La polarisation électrique dépend fortement de la terre rare. La température de stabilisation de la transition ferroélectrique évolue selon la taille du rayon ionique de la terre rare comme expliqué dans le paragraphe précédent [28]. Quant à l'amplitude de la polarisation, elle évolue beaucoup en fonction de la nature de la terre rare comme le montre la figure 2.16. Les composés avec des ions terre rare Kramer (ayant un nombre impair d'électrons 4f et donc un moment magnétique non nul selon le théorème de Kramer développé au chapitre 4) de fort moment magnétique tels que

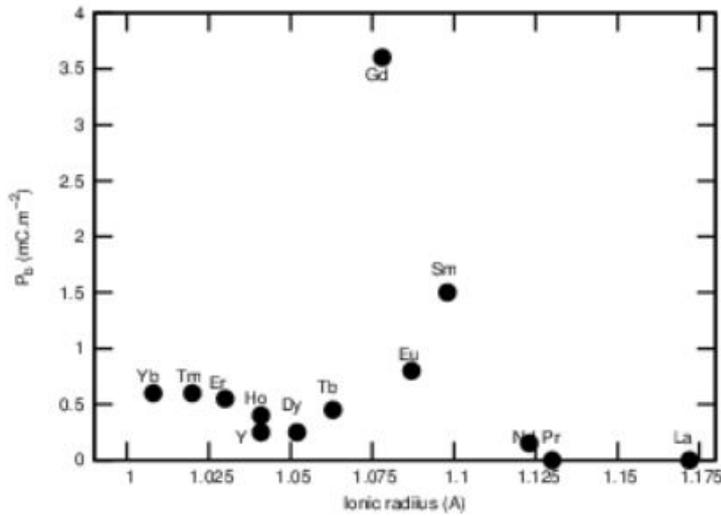


FIGURE 2.16 – Polarisation électrique en fonction de la terre rare dans les  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ . (Cette courbe a été réalisée à partir de l'ensemble des références bibliographiques mentionnées dans ce manuscrit sur la transition ferroélectrique dans les  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ )

$\text{SmMn}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  et  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  ont la plus forte polarisation ( $P_b > 360 \text{ nC.cm}^{-2}$  pour  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ ). Notons que cette polarisation est forte pour des multiferroïques de type II mais reste assez faible comparée à des multiferroïques de type I.

Comme indiqué précédemment, la polarisation électrique dans la plupart de ces composés est fortement influencée par le champ magnétique. Outre l'effet de couplage magnétoélectrique colossal présenté dans la figure 2.1, l'évolution thermique de la polarisation varie également beaucoup sous champ magnétique comme l'indiquent les figures 2.17 et 2.18. On observe globalement une augmentation de la polarisation avec le champ magnétique mais également on observe un comportement fortement non monotone au-dessous de  $T'_N$ . Cela peut s'expliquer par la présence de différentes contributions en compétition. L'effet du champ magnétique sur ces différentes contributions pouvant varier, cela conduit à ce comportement complexe de  $P(H, T)$ .

La pression influence également fortement la polarisation électrique. En effet, les distorsions structurales que la pression induit entraîne des modifications sur les interactions d'échange et donc sur l'ordre magnétique à l'origine de la ferroélectricité. Par ailleurs, ces distorsions structurales influencent directement l'équilibre des charges positives et négatives dans la maille pouvant induire ou accroître la polarisation électrique. Quelques études de polarisation électrique ont été réalisées à basse pression (voir figure 2.19) [60]. Elles montrent que la polarisation électrique augmente sous pression. Par ailleurs de récentes études de diffusion de neutrons réalisées à plus haute pression ont révélé dans  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  et  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$ , l'apparition d'une nouvelle phase ma-

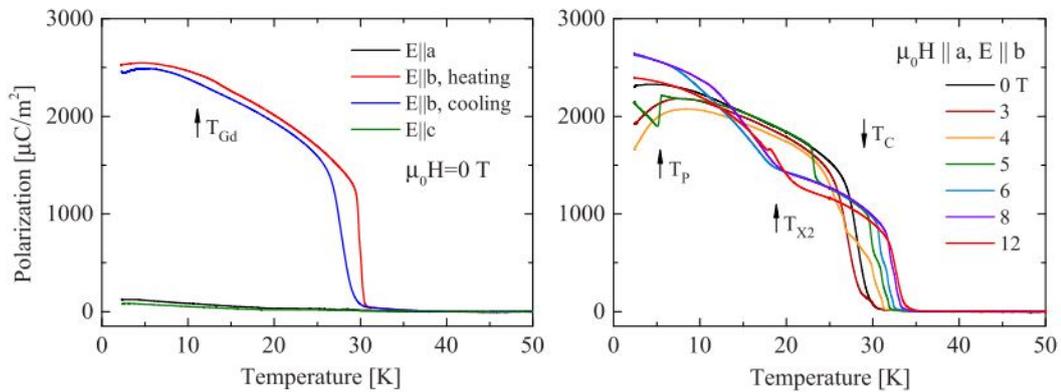


FIGURE 2.17 – Polarisation électrique en fonction de la température pour différents champs magnétiques dans  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  [59].

gnétique au vecteur de propagation  $q=(\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2})$  [61]. Ceci montre l'importance de la structure fine des composés sur les transitions multiferroïques. Ceci est révélateur de la frustration magnétique impliquant l'existence de plusieurs états magnétiques quasi-dégénérés dans le système.

## 2.7 Origine de la ferroélectricité

La diversité et la complexité des structures magnétiques des  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  proviennent des interactions d'échange complexes et frustrées présentées précédemment. Nous avons vu qu'une phase magnétique commensurable apparaît au-dessous de  $T_C$  concomitamment à une polarisation électrique. Il s'agit d'une polarisation induite ou plutôt amplifiée par l'ordre magnétique. Le groupe d'espace à température ambiante étant un groupe polaire  $Pm$ , une polarisation électrique dans le plan (a,b) est autorisée par symétrie même si elle n'a pas été détectée avec assurance jusqu'à maintenant. Au-dessous de  $T_C$ , la polarisation électrique devient mesurable. Cela implique de petits déplacements soit des cations  $\text{Mn}^{4+}$  et/ou  $\text{Mn}^{3+}$  porteurs de moments magnétiques soit des anions  $\text{O}^{2-}$ . Ces déplacements renforcent l'aspect polaire de la structure  $Pm$  à 300 K. Dans le cas des  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ , ces déplacements sont très faibles ( $10^{-3}$  Å). Ils ont été détectés dans  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  et  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  [62] [45]. L'étude par diffusion des rayons X à la résonance (seuil L de Mn et L et M de Tb) et hors résonance a pu mettre en évidence à la fois les modulations structurales et magnétiques. Ces modifications structurales se traduisent par l'apparition de raies structurales située à  $q_L=2q_M$  des raies magnétiques (effet de magnétostriction). L'intensité des raies structurales est reliée au carré du paramètre d'ordre de la transition structurale associée. La figure 2.20 montre que l'évolution thermique de l'intensité de ces raies suit parfaitement

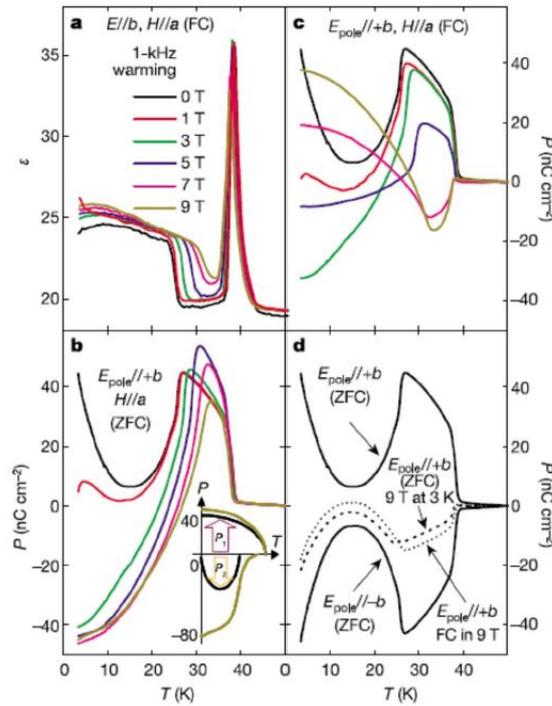


FIGURE 2.18 – Constante diélectrique et polarisation électrique en fonction du champ magnétique mesurée dans  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  [11]

le carré de l'amplitude de la polarisation électrique ( $P^2$ ) i.e. le carré du paramètre d'ordre de la transition ferroélectrique. Par ailleurs, cette étude montre que l'intensité de la raie (3 0 0) brisant les extinctions du groupe  $Pbam$  et témoin de la nature polaire de la structure, se renforce au-dessous de  $T_C$  et suit l'évolution de  $P^2$ . Il est à noter que cette raie n'est pas d'intensité nulle au-dessus de  $T_C$  ce qui confirme que le groupe  $Pbam$  n'est pas correct à haute température.

L'origine de la polarisation électrique est une question clé. Diverses hypothèses sont proposées. Parmi ces hypothèses deux sont fréquemment mentionnées. La première fait intervenir l'interaction Dzyaloshiinski Moryia présentée dans le chapitre 1. Cette interaction intervenant dans l'Hamiltonien minimise l'énergie lorsque  $\vec{D}_{ij} = \zeta \vec{e}_{ij} \times \vec{d}_0$  est maximum, c'est-à-dire quand  $d_0$  est grand. Le terme de Dzyaloshiinski Moryia, présent uniquement lorsque les spins sont non colinéaires, a donc tendance à séparer les ligands du centre de gravité des cations porteurs de spin. Il peut alors induire une polarisation électrique de la forme :  $\vec{P} \propto \vec{S}_i \times \vec{S}_j$ . Microscopiquement cette interaction provient du couplage spin-orbite.

Une seconde origine microscopique possible de la ferroélectricité est l'effet dit « échange-striction ». C'est un effet magnétostrictif qui minimise l'énergie magnétique

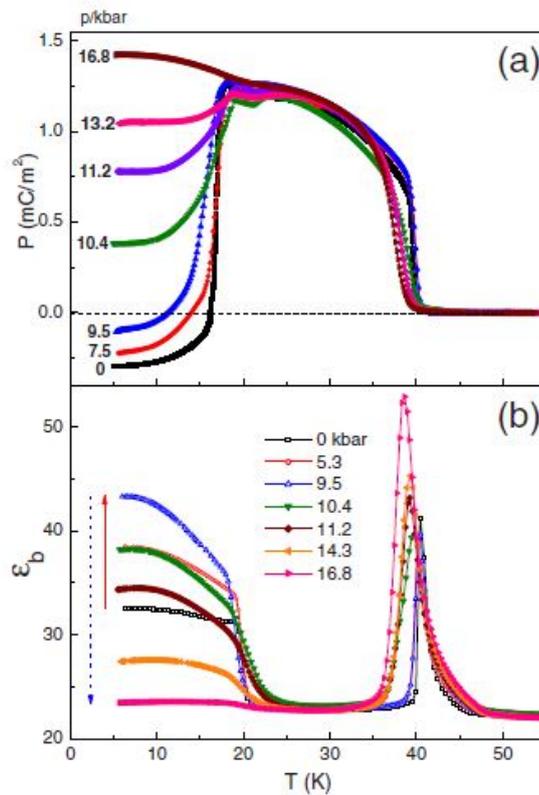


FIGURE 2.19 – Constante diélectrique et polarisation électrique en fonction de la pression dans  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  [60].

associée à la frustration magnétique par un léger déplacement atomique permettant de relâcher les termes d'échange frustrés en levant l'égalité entre certains de ces termes. Ce déplacement atomique entraîne dans certains cas une polarisation électrique macroscopique. La polarisation est alors de la forme :  $P \propto \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ . Dans le cas des  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ , la frustration intervient essentiellement au niveau des interactions entre spins  $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  à travers  $J_3$  et la polarisation devrait faire intervenir le produit scalaire de ces deux spins. La confirmation expérimentale de ce mécanisme dans  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  et son étude détaillée a été l'objet d'une partie de ma thèse qui sera traitée chapitre 4.

D'autres mécanismes plus exotiques ont été évoqués spécifiquement pour les  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ . La faible modification structurale associée à la transition ferroélectrique dans ces composés a conduit à imaginer que la polarisation pourrait être uniquement d'origine électrique sans contribution ionique. L'hybridation entre les orbitales 2p des ligands et 3d des cations se renforcerait à la transition ferroélectrique et créerait cette contribution électronique. Une étude récente a pu mettre en évidence ce phénomène dans  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  et montrer que l'hybridation dépend effectivement du spin [24] (voir figure

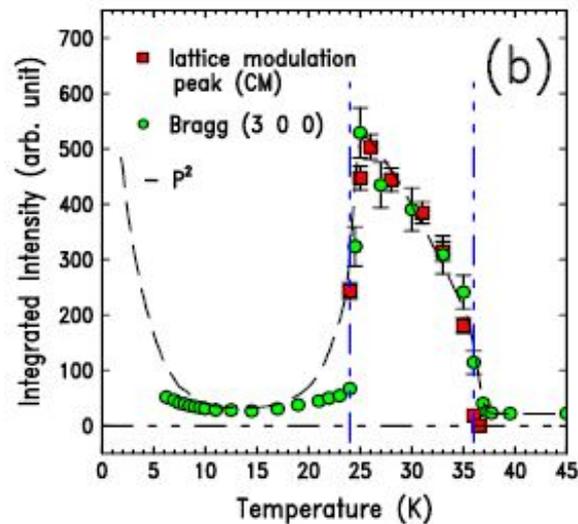


FIGURE 2.20 – Evolution thermique de l'intensité de la raie de Bragg (3 0 0) brisant les extinctions du groupe  $Pbam$ , de la modulation structurale à  $q_L=2q_M$  et du carré de la polarisation électrique dans  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  [45].

2.21).

Du fait de la quasi colinéarité des spins magnétiques dans la phase de plus haute polarisation électrique des  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ , la plupart des auteurs s'accordent pour un mécanisme d'échange-striction pour la ferroélectricité de ces composés. Néanmoins, aucune évidence définitive n'a été donnée car l'ordre magnétique n'est jamais totalement colinéaire. Un des objectifs de ma thèse a été de résoudre définitivement cette question.

Il est important de revenir sur le cas des composés de la série possédant un fort moment magnétique sur la terre rare tels que  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  et  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$ . Comme nous l'avons vu, ces composés ont une forte polarisation électrique. Ceci ne peut pas être expliqué dans le cadre du mécanisme d'échange-striction évoquée plus haut. En effet, celui-ci fait intervenir uniquement les spins des Mn. Une autre contribution d'échange-striction faisant intervenir les moments des terres rares devrait donc entrer en jeu. Cela a été étudié expérimentalement dans  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  et  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  [63] [64] [65] (voir Fig.2.22). Les auteurs montrent également que le comportement thermique de la polarisation électrique au-dessous de  $T_N$  résulte d'une compétition entre deux contributions l'une liée au mécanisme d'échange-striction entre spins des  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  et l'autre impliquant les spins des terres rares et des Manganèses ( $\text{Mn}^{3+}$  ou  $\text{Mn}^{4+}$ ). Les auteurs parlent alors de ferriélectricité. Cette dernière est très complexe et encore mal comprise. Ce sera un des axes de mes travaux de thèse.

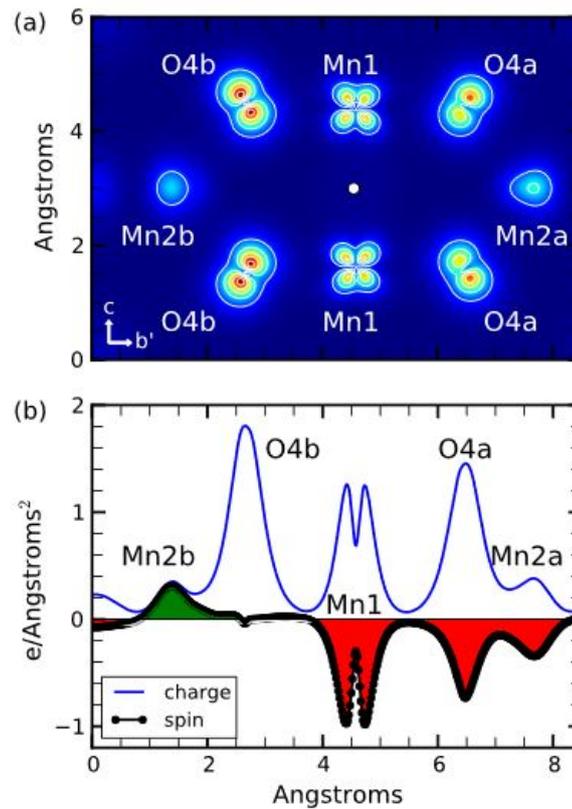


FIGURE 2.21 – Calcul LSDA+U dans  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  montrant la densité de charge autour du niveau de Fermi dans le plan bc (en haut) et projection de cette densité et sa correspondance en spin (bas) [24].

## 2.8 Diagramme de phases

Afin de résumer les propriétés multiferroïques de cette famille, je présente un diagramme de phase simplifié sur la figure 2.23. On peut voir la similitude des propriétés pour les différentes terres rares. Afin de clarifier le diagramme de phases, les composés exception de la famille, ne sont pas représentés.

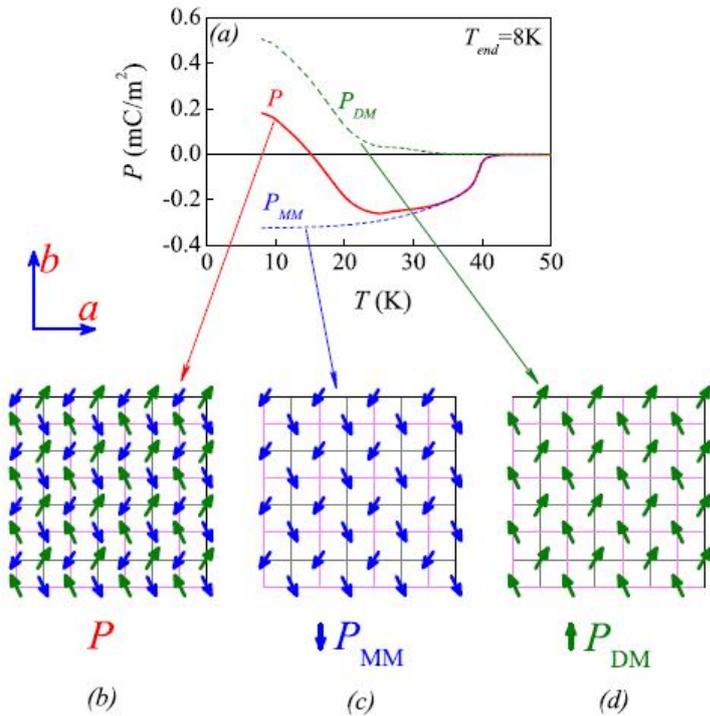


FIGURE 2.22 – Evolution de la polarisation électrique en fonction de la température pour  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ . Décomposition de la polarisation  $P$  en deux contributions  $P_{MM}$  et  $P_{DM}$  [63]

## 2.8. Diagramme de phases

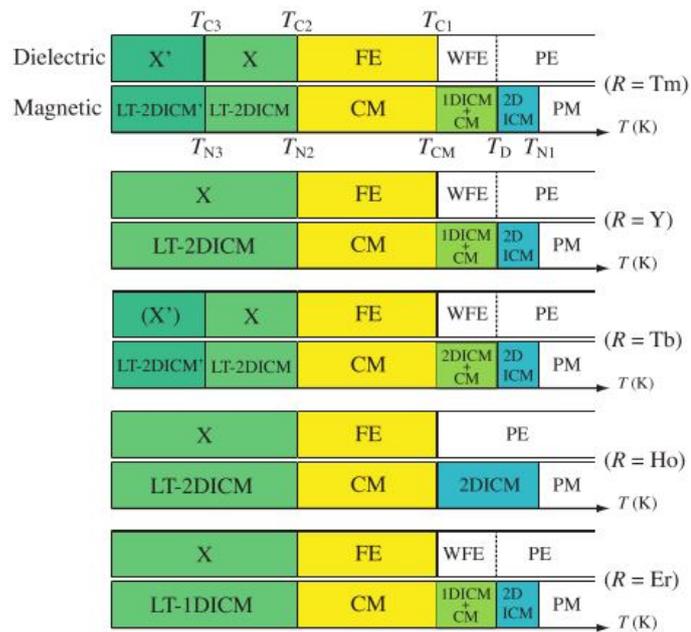


FIGURE 2.23 – Diagramme de phases des  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  en fonction de la température pour  $R=\text{Tm}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Ho}$  et  $\text{Er}$ . Pour chaque frise, la partie haute concerne les propriétés ferroélectriques (PE : paraélectrique, FE : ferroélectriques, X et X' : ferroélectrique d'une autre nature que FE) et la partie basse les propriétés magnétiques (2DICM : incommensurable à deux dimensions) [38]



# 3 Méthodes

## Sommaire

---

<b>3.1 Diffraction de neutrons</b> . . . . .	<b>51</b>
3.1.1 Les neutrons . . . . .	51
3.1.2 La diffusion élastique . . . . .	52
3.1.3 Instrumentation . . . . .	54
3.1.4 Affinement des données expérimentales . . . . .	55
<b>3.2 Méthodes de calcul de structure électronique</b> . . . . .	<b>57</b>
3.2.1 Approximation de Hartree-Fock . . . . .	58
3.2.2 Méthode du fragment immergé . . . . .	59
3.2.3 Méthode Post Hartree-Fock : Complete Active Space Self Consistent Field (CASSCF) . . . . .	60
3.2.4 Traitement des effets d'écrantage : Interaction de configurations	62
3.2.5 Effet relativistes scalaires . . . . .	63
3.2.6 Effet spin-orbite . . . . .	64

---

## 3.1 Diffraction de neutrons

### 3.1.1 Les neutrons

Les neutrons sont des particules subatomiques possédant des propriétés remarquables pour l'étude la matière. En effet le neutron est électriquement neutre, a un spin  $S = \frac{1}{2}$  en conséquence un moment magnétique  $\mu_N$ .

La caractéristique de la neutralité électronique rend le neutron insensible à l'interaction coulombienne et donc à toute interaction avec le nuage électronique ce qui lui permet de pénétrer en volume dans le matériau et non pas seulement en surface.

L'interaction nucléaire entre le neutron et les noyaux des atomes est du même ordre de grandeur que l'interaction de type dipôle-dipôle entre le spin du neutron et les électrons non appariés des atomes magnétiques. Nous pouvons ainsi étudier indépendamment/simultanément la structure nucléaire et la structure magnétique.

Par ailleurs, les neutrons thermalisés, ont une longueur d'onde de l'ordre de l'Ångström ce qui leur permet d'avoir un effet d'interférence avec les systèmes de la matière condensée. Cette longueur d'onde correspond à une énergie de l'ordre de quelques dizaines de meV, énergie parfaitement adaptée aux transferts d'énergie (nucléaire et magnétique) dans le même type de systèmes.

### 3.1.2 La diffusion élastique

La diffusion élastique par un matériau d'un faisceau incident de neutrons de vecteur d'onde  $\vec{k}_i$  et de spin  $\sigma_i$  en un faisceau final caractérisé par un vecteur d'onde  $\vec{k}_f$  et un spin  $\sigma_f$  est donnée par la formule de la section efficace différentielle dans le cadre de l'approximation de Born :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{k}_f\sigma_f, \vec{k}_i\sigma_i) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 |\langle \vec{k}_f\sigma_f | V(\vec{r}) | \vec{k}_i\sigma_i \rangle|^2 \quad (3.1)$$

où  $V(\vec{r})$  est le potentiel perçu par un neutron à la position  $\vec{r}$  et  $m$  sa masse. Nous pouvons introduire la notion d'opérateur de l'amplitude de diffusion  $a(\vec{Q})$  avec  $\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$  est le vecteur de diffusion tout en assumant que  $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$  puisque nous sommes dans le cadre d'une diffusion élastique. Nous réduisons ainsi l'équation (3.1) à :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{k}_f\sigma_f, \vec{k}_i\sigma_i) = |\langle \sigma_f | a(\vec{Q}) | \sigma_i \rangle|^2 \quad (3.2)$$

avec

$$|\langle \sigma_f | a(\vec{Q}) | \sigma_i \rangle| = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right) \langle \vec{k}_f\sigma_f | V(\vec{r}) | \vec{k}_i\sigma_i \rangle \quad (3.3)$$

#### 3.1.2.1 Diffusions nucléaire et magnétique

**3.1.2.1.1 Diffusion nucléaire** L'interaction nucleon-nucleon est de très courte portée, portée plus courte que la longueur d'onde d'un neutron thermalisé. Nous pouvons

mettre ainsi le potentiel sous la forme :

$$V_N(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b_i \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (3.4)$$

où  $b_i$  est la longueur de diffusion, indépendante de  $r$  (diffusion isotrope) et  $\vec{R}_i$  rend compte de la position du noyau. Il est à noter que la longueur de diffusion  $b_i$  est différente d'un atome à un autre et aussi d'un isotope à un autre. Au-delà d'une température de quelques dixièmes de Kelvin, la longueur de diffusion correspond à l'amplitude de diffusion  $b_i = a_N(\vec{Q})$ .

Par conséquent, la section efficace de diffusion pour une diffusion cohérente d'un faisceau de neutrons non polarisés par des noyaux atomiques (non isotopes) s'écrit comme suit :

$$\left( \frac{d\sigma_N}{d\Omega} \right) = |\bar{b}|^2 \quad (3.5)$$

**3.1.2.1.2 Diffusion magnétique** L'interaction magnétique est le résultat du couplage entre le spin du neutron et le champ magnétique  $\vec{H}$  apparaissant dû aux électrons des moments magnétiques présents dans la structure. Pour un nombre  $N$  d'électrons non appariés  $i$  aux positions  $\vec{R}_i$ , le potentiel d'un neutron à la position  $\vec{r}$  se met sous la forme :

$$V_M(\vec{r}) = -\vec{\mu}_n \cdot \vec{H}(\vec{r}) = -\vec{\mu}_n \sum_{i=1}^N (r \vec{o} t \left( \frac{\vec{\mu}_i \times (\vec{r} - \vec{R}_i)}{|\vec{r} - \vec{R}_i|^3} - \frac{2\mu_B \vec{p}_i \times (\vec{r} - \vec{R}_i)}{\hbar |\vec{r} - \vec{R}_i|^3} \right)) \quad (3.6)$$

avec

- $\vec{\mu}_n = \gamma \mu_B N \vec{\sigma}$  moment du neutron où  $\mu_B$  est le magneton de Bohr et  $\gamma$  le coefficient gyromagnétique
- $\vec{\mu}_i = 2\mu_B \vec{s}_i$  où  $\vec{s}_i$  est le spin d'un électron  $i$  non apparié et  $\vec{p}_i$  sa quantité de mouvement.

Ce potentiel apparaît comme la somme de deux contributions, la première étant celle de l'interaction dipolaire due aux spins des électrons alors que la seconde dépend du mouvement orbitalaire. Si nous injectons ce potentiel dans l'équation Eq.3.3 nous

obtenons :

$$a_M(\vec{Q}) = p\vec{\sigma} \cdot [\hat{Q} \times M(\vec{Q}) \times \hat{Q}] \quad (3.7)$$

où

- $M(\vec{Q})$  est la transformée de Fourier de la densité totale d'aimantation.
- $p = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right) 4\pi\gamma\mu_N\mu_B = 0.2696 \times 10^{-12}$  cm est une constante représentant l'amplitude de diffusion à  $Q = 0$  pour un unique moment magnétique de valeur  $1\mu_B$
- $\hat{Q} = \frac{\vec{Q}}{|\vec{Q}|}$  est un vecteur unitaire selon  $\vec{Q}$

Le terme  $\hat{Q} \times M(\vec{Q}) \times \hat{Q}$  est la projection de  $M(\vec{Q})$  dans le plan normal au vecteur de diffusion et est noté généralement  $M_{\perp}(\vec{Q})$ . La dépendance angulaire de l'amplitude de diffusion permet de déterminer simultanément l'amplitude et la direction des moments magnétiques.

Cette formulation assez complexe est souvent remplacée par une autre plus "simple" dans la quelle on introduit le facteur de forme de l'ion magnétique  $f(Q)$  :

$$a_M(\vec{Q}) = p f(Q) \vec{\mu}_{\perp} \cdot \vec{\sigma} \quad (3.8)$$

avec  $f(Q=0) = 1$ ,  $\vec{\mu}$  est le moment magnétique de l'atome et  $\vec{\mu}_{\perp}$  la projection de ce dernier dans le plan normal au vecteur de diffusion.

Ainsi la section efficace de diffusion magnétique se met sous la forme :

$$\left(\frac{d\sigma_M}{d\Omega}\right) = p^2 f(Q)^2 \mu_{\perp}^2 \quad (3.9)$$

### 3.1.3 Instrumentation

Nous nous intéressons dans cette partie aux spectromètres dit 2-axes ou diffractomètres, instruments utilisés lors de nos différentes expériences plus précisément le diffractomètre G4.1 du Laboratoire Léon Brillouin au CEA-Saclay.

Il s'agit d'un diffractomètre de poudre composé d'un monochromateur en graphite pyrolytique et d'un multidétecteur de 800 cellules-compteurs pour un angle de diffusion de  $80^\circ$ . La longueur d'onde générale utilisée est de  $2.43\text{\AA}$ . Ce diffractomètre

### 3.1. Diffraction de neutrons

possède un domaine angulaire de diffusion accessible allant de  $3^\circ$  jusqu'à  $120^\circ$ , néanmoins sa résolution est optimale aux petits angles  $2\theta$  de diffusion ( $<60^\circ$ ) ce qui en fait un appareil extrêmement adapté pour la détermination des structures magnétiques, spécificité de plus haute importance pour mon travail.

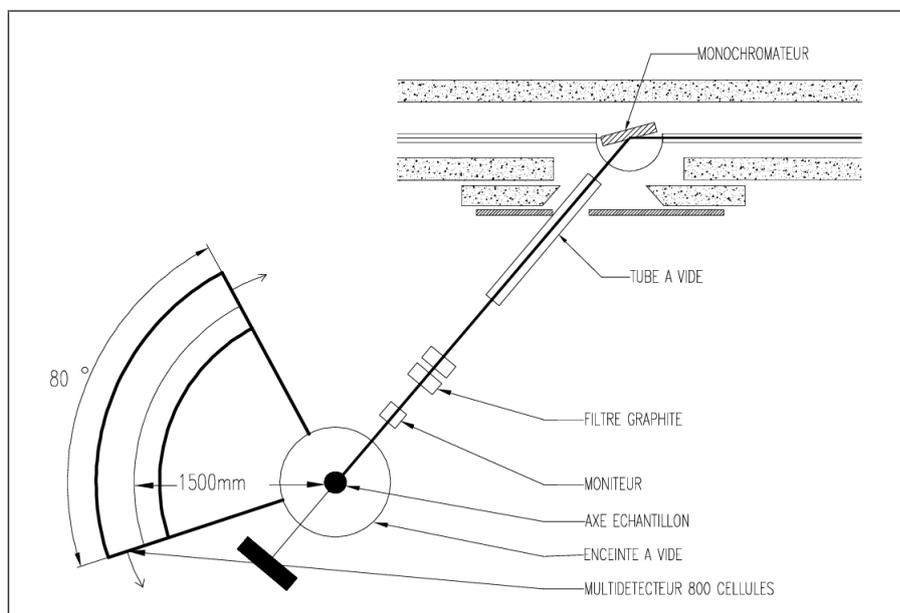


FIGURE 3.1 – Schéma du diffractomètre G4.1

#### 3.1.4 Affinement des données expérimentales

Les données de la diffraction de neutrons ont été affinées par la méthode Rietveld qui vise à ajuster les paramètres d'un modèle (positions atomiques, moments magnétiques, agitation thermique, bruit de fond...) afin que l'intensité et le profil des raies du diffractogramme simulé soit le plus proche possible de ceux du diffractogramme mesuré. Nous avons utilisé le logiciel Fullprof développé par J.R. Carvajal pour réaliser cet affinement [66]. Outre ce programme d'affinement bien adapté aux données de neutrons sur poudre, la package Fullprof permet une analyse de symétrie via la routine BasIreps. Nous avons utilisé cette routine ainsi que nos analyses théoriques, tout en se basant sur les données cristallographiques de Bilbao Crystallographic Server [<http://www.cryst.ehu.es/>], afin de proposer des modèles magnétiques cohérents.

Lors de mes affinements de structure magnétique, je me suis heurté à plusieurs difficultés. La première est due au faible nombre de raies magnétiques au regard du grand nombre de paramètres magnétiques à déterminer. En effet, il y a 12 ions magnétiques dans une maille. Une autre difficulté a été liée à l'absorption forte de certains ions (Gd

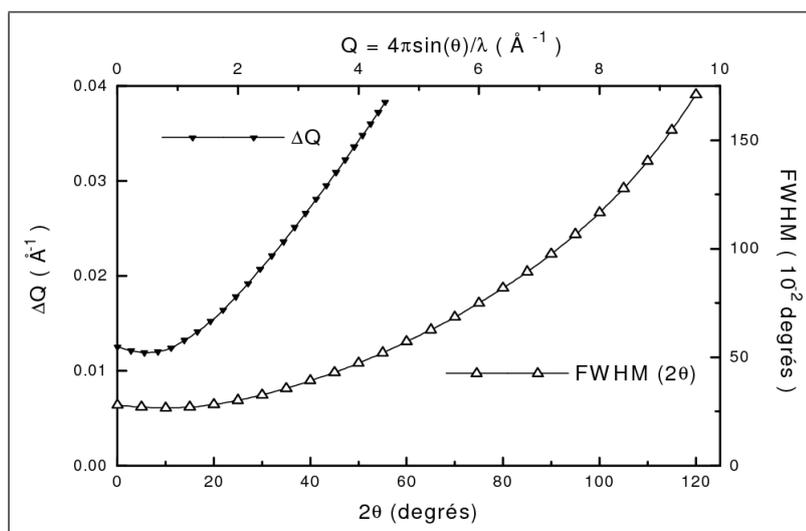


FIGURE 3.2 – Courbes de résolution du diffractomètre G4.1 :  $\Delta$  largeur à mi-hauteur FWHM en fonction de  $2\theta$ ,  $\blacktriangledown$   $\Delta Q$  en fonction de  $Q$  ( $Q=2.45\text{\AA}$ ).

et Sm). Mes premiers diffractogrammes pour  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  ne présentaient quasiment pas de raies diffractées. Nous avons pallié à cela en utilisant des isotopes (coûteux) de Sm et Gd.

La difficulté principale a été liée au fait que plusieurs modèles magnétiques conduisent à un affinement de qualité similaire, excepté pour  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  où nous avons un affinement parfait unique. Cela vient de la frustration magnétique qui permet la quasi-dégénérescence de plusieurs modèles magnétiques. Nous avons pallié à cela en faisant des hypothèses physiques sur les modèles magnétiques proposés.

## 3.2 Méthodes de calcul de structure électronique

Dans cette partie nous voulons essayer d'introduire les méthodes utilisées pour décrire le comportement des terres rares (R) en fonction de leur environnement local spécifique. Nous avons utilisé à la fois des méthodes dites *ab initio* qui permettent de résoudre les équations de la mécanique quantique, et des méthodes modèles pour calculer les axes faciles d'aimantation à partir des résultats *ab initio*. Il suffit de connaître pour cela la composition atomique et la structure cristallographique du matériau. Avec ces simulations numériques nous pouvons non seulement comprendre le comportement du matériau à l'échelle atomique/électronique mais aussi prédire ses propriétés physiques macroscopiques.

Pour pouvoir décrire un système cristallin quelconque, il est impératif de résoudre l'équation de Schrödinger. Pour des raisons de simplification des calculs mais aussi de compréhension du système, nous nous plaçons généralement dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer dans laquelle nous négligeons l'énergie cinétique des noyaux et les considérons fixes par rapport aux électrons. Ainsi dans le cadre de cette approximation, l'Hamiltonien non relativiste décrivant le système s'écrit :

$$\begin{aligned}
 H_{\vec{R}_1 \dots \vec{R}_{N_a}}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = & \overbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \Delta_{\vec{r}_i}}^{\text{énergie cinétique des électrons}} \overbrace{-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{N_a} \frac{Z_a}{|\vec{R}_a - \vec{r}_i|}}^{\text{attraction électrons-noyaux}} \\
 & \overbrace{+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}^{\text{répulsion électron-électron}} \overbrace{+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a=1}^{N_a} \sum_{b=1}^{a-1} \frac{Z_a Z_b}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|}}^{\text{répulsion noyau-noyau}}
 \end{aligned} \tag{3.10}$$

avec  $\vec{r}_i$  la position des électrons ( $N$  le nombre d'électrons),  $\vec{R}_a$  la position des noyaux ( $N_a$  le nombre d'atomes),  $Z_a$  la charge nucléaire.

Nous pouvons aussi considérer dans le cadre de cette même approximation que la répulsion noyau-noyau est une constante d'énergie pour le système entier. Pour une description plus complète du système, il faudrait en plus ajouter les effets relativistes, notamment les effets relativistes scalaires pour les électrons de cœur et les effets de spin-orbite pour les terres rares mais nous verrons cela dans un deuxième temps.

L'équation de Schrödinger à résoudre dépend du nombre total d'atomes  $N_a$  et du nombre total d'électrons  $N$ . Les fonctions d'onde  $\Phi_n$  contiennent toute l'information nécessaire à la description du système. Nous devons donc résoudre l'équation aux

valeurs propres :

$$H \Phi_n(\vec{R}_1 \dots \vec{R}_{N_a}, \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = E_n \Phi_n(\vec{R}_1 \dots \vec{R}_{N_a}, \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \quad (3.11)$$

Cette équation est d'autant plus difficile à résoudre, même de manière approximative, que le nombre d'atomes et d'électrons est grand. Ceci est d'autant plus vrai lorsque des effets de corrélations entre les électrons proches du niveau de Fermi sont importants. Il est ainsi primordial de trouver une manière approchée de décrire le système.

La première approximation aidant à résoudre ce genre de systèmes est celle de Hartree-Fock, une approximation de type champ moyen.

### 3.2.1 Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock est une méthode permettant d'approcher la fonction d'onde et l'énergie de l'état fondamental d'un système lorsque la corrélation de position entre les électrons reste faible. Dans le cadre de cette approximation, nous considérons que chaque électron n'interagit avec les autres électrons du système qu'au travers du champ moyen créé par ces derniers. Ce ne sont donc que les termes monoélectroniques qui sont rigoureusement pris en compte dans ce calcul (énergie cinétique des électrons et attractions électrons-noyaux). Appliquée au calcul *ab initio*, cette méthode approche la fonction d'onde électronique par une seule configuration de spin-orbitales (un seul déterminant de Slater). L'énergie est alors obtenue en optimisant le contenu du déterminant de Slater par rapport aux variations de ces spins-orbitales. Cependant comme cette méthode se base sur une "moyenne" et non une considération des interactions réelles entre électrons, l'énergie HF est toujours plus haute que l'énergie exacte (théorème variationnel).

La fonction d'onde dans cette approximation se met sous la forme :

$$|\Psi_{HF}\rangle = \left| \prod_{i=1}^N \Psi_{i,\sigma_i} \right\rangle \quad (3.12)$$

où  $\Psi_{i,\sigma_i}$  sont des spin-orbitales.

Cette méthode pourrait bien-sûr être intéressante pour certains systèmes mais pas les systèmes présentant des ions à couches ouvertes (principalement *d* ou *f*) où la corrélation électronique est beaucoup plus forte puisque les orbitales sont extrêmement localisées. Nous parlons ainsi de systèmes fortement corrélés. La famille des  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  fait partie de ce type de systèmes.

Nous devons donc aller plus loin dans notre approche et utiliser des méthodes dites *post-Hartree-Fock*. Ces méthodes ont cependant le défaut de ne pouvoir être utilisées que sur des systèmes formellement finis et de nombre d'électrons relativement réduit (quelques centaines d'électrons dont seulement 20 à 30 électrons fortement corrélés entre eux). Il faudra donc étudier le composé par petits fragments, les méthodes *ab initio post-Hartree-Fock* permettant alors d'obtenir une image très précise des états locaux participant à la physique de basse énergie de notre système. Dans ce cadre l'approximation de Hartree-Fock peut être utilisée afin d'obtenir un jeu d'orbitales de départ pour le fragment.

### 3.2.2 Méthode du fragment immergé

Avant de commencer nous voulons bien évidemment connaître quelle partie du système, quel fragment du système nous voulons étudier. Dans notre travail nous nous sommes intéressés aux propriétés de la terre rare, par conséquent nous avons défini le fragment à étudier comme étant la terre rare et sa sphère de coordination ( $R^{3+}O_8^{2-}$ ) (voir Fig.3.3). Sur ce fragment il faut modéliser les interactions qu'il subit dû au reste du cristal. Nous essayons donc de reproduire les principaux effets du système cristallin sur notre fragment à savoir : les effets du champ de Madelung et les effets d'exclusion dus à la présence d'électrons sur les atomes avoisinant le fragment considéré. Pour cela nous plaçons le fragment dans un environnement composé par des charges ponctuelles et des "pseudopotentiels d'ions totaux" [67, 68] localisés sur les sites des atomes premiers voisins du fragment.

- Les effets du champ de Madelung sont des effets d'interactions à longue distance entre le fragment et le reste des particules du cristal. Il est caractérisé par un potentiel électrostatique qui peut être modélisé par un grand nombre de charges ponctuelles renormalisées remplaçant les atomes du cristal [69]. La renormalisation des charges par une fonction porte adéquate, assure en effet une convergence exponentielle du potentiel de Madelung calculé dans l'espace réel. (voir Fig.3.5)
- De plus les électrons du fragment ne doivent pas se délocaliser hors de celui-ci puisque dans un cristal cet espace est occupé par les électrons des autres atomes. Pour empêcher cette délocalisation des électrons hors du fragment, nous devons modéliser les sites premiers voisins des atomes du fragment, non pas comme des charges ponctuelles, mais comme des pseudopotentiels d'ions totaux [67, 68] reproduisant le potentiel des électrons de ces atomes sur les électrons du fragment. (voir Fig.3.4)

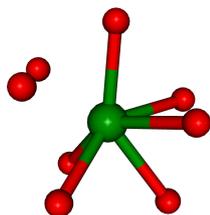


FIGURE 3.3 – Fragment étudié  $RO_8$  (R en vert et O en rouge)

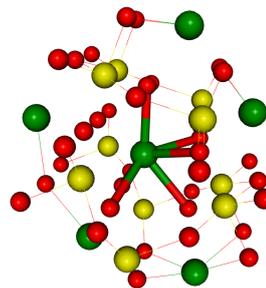


FIGURE 3.4 – Fragment  $RO_8$  dans son bain de pseudopotentiels d'ions totaux (Mn en jaune)

### 3.2.3 Méthode Post Hartree-Fock : Complete Active Space Self Consistent Field (CASSCF)

Nous pouvons généraliser la fonction d'onde Hartree-Fock à des systèmes dominés par plus d'une configuration électronique. C'est le cas des méthodes Multi Configuration Self Consistent Field (MCSCF) dont la méthode Complete Active Space Self Consistent Field (CASSCF) est un exemple. Ces méthodes sont extrêmement pertinentes pour la détermination des structures électroniques mais sont surtout d'excellents points de départ pour le calcul des états excités dans les systèmes fortement corrélés.

Dans ces méthodes, la fonction d'onde se met sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants  $\Phi_i$ , de configurations de spin (CSF), dont les coefficients  $C_i$  sont simultanément optimisés avec le contenu des orbitales du fragment. Ceci permet une plus grande flexibilité pour pouvoir s'adapter aux conditions physiques réelles. Comme toute méthode a ses propres inconvénients ou difficultés, pour la méthode MCSCF, c'est le choix de l'espace des configurations jugées pertinentes dans une compréhension à priori de la symétrie et de la physico-chimie du système étudié.

Les orbitales sont dès lors classées en trois catégories :

- inactives : orbitales doublement occupées dans tous les déterminants  $\Phi_i$  (elles sont pour l'essentiel traitées en champ moyen, qui est une approximation convenable pour ces couches internes)
- virtuelles : orbitales non occupées dans tous les déterminants  $\Phi_i$
- actives : orbitales pouvant avoir des occupations variables (0, 1 ou 2 électrons) dans tous les déterminants  $\Phi_i$

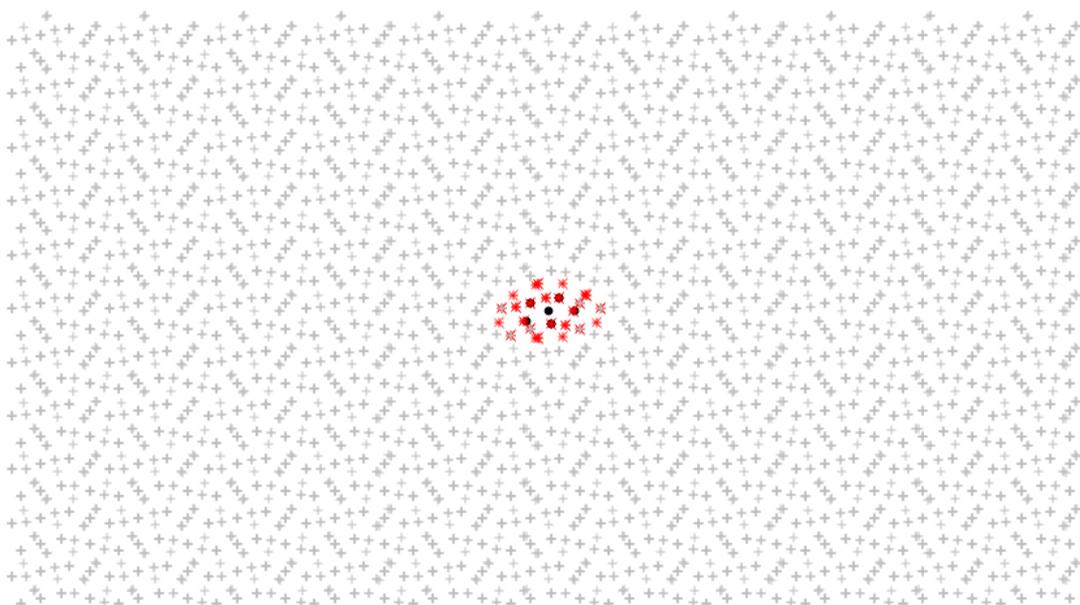


FIGURE 3.5 – Schéma d’un fragment environné. Le fragment (Noir), les pseudopotentiels (Rouge) et les charges ponctuelles (Gris).

Quand l’espace des configurations est complet, c’est-à-dire que toutes les configurations / déterminants possibles, construits selon les règles ci-dessus sont inclus dans la fonction d’onde  $\Psi$ , la méthode s’appelle Complete Active Space Self Consistent Field (CASSCF). La méthode CASSCF traite exactement les effets de corrélation entre les électrons supportés par les orbitales actives. Il en résulte que lorsque l’ensemble des orbitales actives inclut toutes les orbitales supportant les électrons fortement corrélés du système, nous pouvons considérer que les effets de corrélations électroniques sont bien pris en compte.

La fonction d’onde CASSCF est une combinaison d’un nombre bien déterminé de déterminants correspondant aux configurations de l’espace complet ou CAS (Complete Active Space).

$$|\Psi_{CAS}\rangle = \sum_i C_i \left| \prod_{j \in \text{inactives}} \Psi_j \bar{\Psi}_j \prod_{i \in \text{active}} \Psi_i \right\rangle \quad (3.13)$$

Au cours d’un processus autocohérent (self consistent), nous optimisons d’une manière simultanée les orbitales et les coefficients, ce qui permet d’avoir une fonction d’onde de référence  $\Psi_0 = \Psi_{CAS}$  pour le fragment environné qui prenne en compte les corrélations électroniques pour les électrons des orbitales actives. Pour un metal de transition (Mn par exemple) ce sont les électrons des orbitales  $3d$  qui sont les

électrons actifs, pour une terre rare R ce sont les électrons des orbitales  $4f$ .

### 3.2.4 Traitement des effets d'écrantage : Interaction de configurations

Dans la méthode CASSCF, les corrélations électroniques ne sont traitées qu'au niveau de l'espace actif (CAS). Le reste des corrélations sont négligées, nous devons donc y remédier en traitant l'interaction des configurations du CAS avec le reste des configurations. C'est ce qu'on appelle l'effet d'écrantage. Pour cela nous allons utiliser une méthode dite Interaction de Configuration (IC) qui permet de sélectionner les déterminants importants pour les effets d'écrantage.

Nous considérons ainsi les configurations issues de l'application de monoexcitations, diexcitations...etc sur les configurations de l'espace actif. Ces effets permettent de corriger les énergies de l'état fondamental mais aussi des états excités obtenus dans la diagonalisation de l'espace CAS.

Pour des raisons de coût de calcul, il est généralement impossible d'effectuer un calcul de type Full CI (incluant tous les déterminants possibles) ce qui nous amène à tronquer le degré d'excitation appliqué sur chaque déterminant de  $\Psi_0$ . Si nous tronquons aux monoexcitations nous avons donc une méthode que l'on pourra appeler CAS+S, pour une troncature au delà des diexcitations, nous aurons CAS+SD.

Dans la Fig 3.6 nous montrons les différents types d'excitations des configurations du système. Par exemple dans le cadre de la méthode CAS+S (simple excitation), nous considérons d'abord les résultats issus du calcul CASSCF (comprenant les corrélations électroniques dans le CAS) mais en y ajoutant toutes monoexcitations possibles sur chaque déterminant du CAS, à savoir :

- 1 trou : excitation d'un électron des orbitales inactives vers les orbitales actives
- 1 particule : excitation d'un électron des orbitales actives vers les orbitales virtuelles
- excitation trou + particule : excitation d'un électron des orbitales inactives vers les orbitales virtuelles ou d'un électron des orbitales inactives vers les orbitales actives plus un électron des orbitales actives vers les orbitales virtuelles. Ces dernières configurations, formellement diexcitées sont nécessaires pour assurer la complétude des configurations de spin.

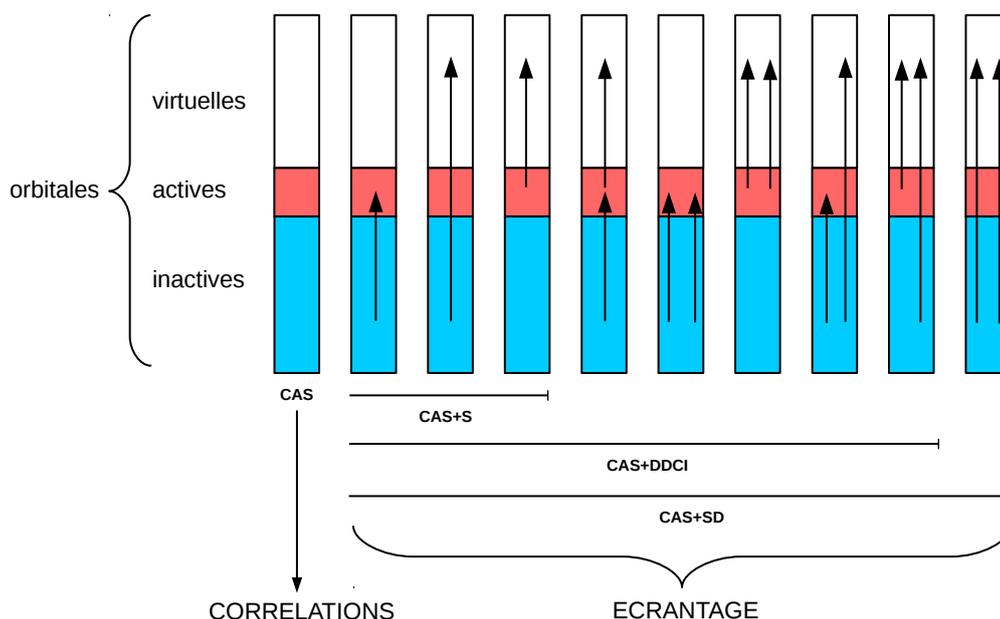


FIGURE 3.6 – Corrélation et effets d'écrantage par méthodes variationnelles

### 3.2.5 Effet relativistes scalaires

Toutes les parties présentées précédemment entrent dans le cadre de la résolution de l'équation de Schrödinger non-relativiste. La résolution de cette équation ne peut être suffisante que dans le cadre de systèmes présentant des atomes légers. En effet dans les atomes plus lourds, comme les terres rares, les électrons de cœur peuvent atteindre une vitesse proche de celle de la lumière; il est impératif de mettre en jeu les effets relativistes. Dans mon travail j'ai évité le traitement de ces effets relativistes en utilisant pour ces électrons de cœur des pseudopotentiels qui les incluent [70]. En effet ces électrons sont très internes et loin du niveau de Fermi, il sont donc affectés de manière négligeable par la présence des autres atomes du système. Un pseudopotentiel optimisé sur un calcul totalement relativiste et décrivant correctement l'effet de ces électrons de cœur sur les électrons plus proches du niveau de Fermi donnera donc des résultats très similaires à ce qu'aurait pu être un calcul relativiste.

### 3.2.6 Effet spin-orbite

Pour bien traiter un système comprenant des couches ouvertes, l'idéal serait de traiter à la fois la corrélation électronique, l'effet spin-orbite sur les terres rares et les effets d'écrantage. En effet, sur les métaux  $3d$ , le splitting énergétique des orbitales  $3d$  dû au champ de ligands est grand. Il en résulte un blocage du moment orbital ( $\langle \hat{L} \rangle \simeq \vec{0}$ ) et des effets de spin-orbite en général négligeables. Nous avons déjà présenté le calcul pour la corrélation et les effets d'écrantage, ce sont des calculs excessivement lourds. Dans la mesure où, pour nos travaux d'affinement et de compréhension de l'origine des ordres magnétiques dans la famille  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ , nous avons essentiellement besoin de connaître les axes faciles d'aimantation des terres rares, nous avons donc décidé de traiter les effets de spin-orbite de manière effective et atomique, en incluant dans le calcul les informations issues des calculs *ab initio* sans spin-orbite. Nous verrons dans la partie résultats que cette méthode très simple permet d'obtenir des valeurs des moments magnétiques et des axes faciles d'aimantation de la terre rare en bon accord avec les résultats de diffraction de neutrons.

Notre modèle se base sur l'ordre énergétique des différents effets (champ de ligand, répulsion électronique, échange et spin-orbite) dans une terre rare. En effet, il est bien connu qu'alors que dans un métal de transition  $3d$  comme le Mn l'ordre énergétique de ces différents effets est :

répulsion électronique > échange de Hund > champ de ligand > spin-orbite  
(3 - 5 eV) > (0.5 - 1 eV) > (0.05 - 1 eV) > (0.001 eV)  
dans une terre rare nous avons

répulsion électronique > échange de Hund > spin-orbite > champ de ligand  
(5 - 10 eV) > (2 - 3 eV) > (0.2 - 1.5 eV) > (0.01 - 0.1 eV)

La minimisation de la répulsion électronique et de l'échange de Hund nous impose que l'état fondamental de la terre rare dans son environnement appartiendra au sous-espace des différentes composantes des quelques états de spin maximum. Dans ce sous-espace la minimisation de l'énergie de spin-orbite nous restreint le nombre de possibilités. C'est l'addition du champ de ligand, tel qu'il a pu être déterminé à partir des calculs *ab initio* par la méthode CAS+S qui lèvera les dernières dégénérescences et nous donnera une représentation simplifiée de l'état fondamental de la terre rare dans son environnement.

Selon que le nombre d'électrons sur la terre rare est pair ou impair son état fondamental sera non-dégénéré ou un doublet de Kramer. Dans le second cas le moment magnétique de l'état fondamental sera représenté par des matrices  $2 \times 2$  associées à des directions orthogonales  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ , liées aux directions cristallographiques du matériau. Dans la famille de composés qui nous intéressent, ce pourrait par exemple être

### 3.2. Méthodes de calcul de structure électronique

les axes  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  du groupe  $Pbam$  moyen de ces composés. Il est aisé de montrer que les matrices des composantes du moment magnétique dans le sous-espace fondamental ont la forme suivante

$$\hat{\mu}_t = \begin{matrix} & \psi_1 & \psi_2 \\ \psi_1 & \lambda & \nu_R + i\nu_i \\ \psi_2 & \nu_R - i\nu_i & -\lambda \end{matrix} \quad t = a, b, c \quad \lambda, \nu_R, \nu_i \in \mathbb{R}$$

Il est donc possible de faire une rotation entre les deux états dégénérés du doublet de Kramer,  $\psi_1$  et  $\psi_2$ , sans perdre d'énergie électronique (champ de ligand, corrélation, échange, etc.) ou de spin-orbite. Par contre s'il existe un champ magnétique, la dégénérescence entre les deux états est levée par effet Zeeman. Cette levée de dégénérescence est donnée par  $-\langle \vec{\mu} \rangle \cdot \vec{B}$ . L'axe facile d'aimantation sera donc celui qui minimise cette énergie.

Cette condition sera remplie par une combinaison linéaire  $\psi'_1$  particulière des états  $\psi_1$  et  $\psi_2$ , celle qui pour une direction  $\vec{u} = \sin\theta \cos\varphi \frac{\vec{a}}{a} + \sin\theta \sin\varphi \frac{\vec{b}}{b} + \cos\theta \frac{\vec{c}}{c}$  diagonalise la matrice  $\hat{\mu}_u$  avec la valeur propre la plus grande.

$$\hat{\mu}_u = \hat{\mu} \cdot \vec{u} = \begin{matrix} & \psi'_1 & \psi'_2 \\ \psi'_1 & \mu_{\max} & 0 \\ \psi'_2 & 0 & -\mu_{\max} \end{matrix}$$

La direction  $\vec{u}$  est alors la direction de facile aimantation puisque si  $\vec{B}$  est orienté selon  $\vec{u}$  ( $\vec{B} = B\vec{u}$ ) alors

$$-\langle \psi'_1 | \hat{\mu} | \psi'_1 \rangle \cdot \vec{B} = -\mu_{\max} B$$

correspond à l'abaissement d'énergie Zeeman le plus grand possible. Un algorithme de minimisation simultanée de cette énergie en fonction des trois angles :  $\alpha$  (rotation entre les états  $\psi_1$  et  $\psi_2$ ),  $\theta$  et  $\varphi$  permet d'obtenir tant l'axe facile qu'une évaluation du moment magnétique maximum de la terre rare.



# 4 Etude théorique et numérique des $\text{RMn}_2\text{O}_5$

## Sommaire

---

4.1 Analyse de symétrie . . . . .	67
4.2 Effet des terres rares dans les $\text{RMn}_2\text{O}_5$ . . . . .	70
4.2.1 Détermination des axes faciles et moments magnétiques . . .	71
4.2.2 Effet sur les structures magnétiques . . . . .	73

---

### 4.1 Analyse de symétrie

Avant de nous lancer dans la présentation et l'analyse des mesures faites sur les différents composés étudiés durant ce travail ( $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  et  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ ), nous allons mettre en lumière quelques propriétés importantes pour la famille des  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  en général en partant d'une analyse de symétrie.

Tout d'abord, rappelons la définition du groupe de symétrie magnétique en mécanique quantique. Il s'agit de l'ensemble des opérateurs de symétrie laissant invariant l'hamiltonien du système. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, nous avons vu que cet Hamiltonien est constitué de

- l'opérateur d'énergie cinétique des électrons qui est invariant par toutes les isométries de l'espace,
- l'opérateur de répulsion électron-électron invariant par les mêmes isométries de l'espace,
- l'opérateur d'attraction électron-noyau qui est invariant par les isométries de l'espace laissant le potentiel des noyaux invariant,

- l'opérateur de spin-orbite qui est invariant par les isométries de l'espace, l'inversion du temps et leurs combinaisons qui le laissent invariant.

En conclusion le groupe de symétrie  $\mathcal{G}$  d'un système est le groupe formé par les isométries de l'espace-temps qui laissent

- le potentiel des noyaux invariant,
- l'opérateur de spin-orbite invariant.

Notons que si nous ne prenons pas en compte les effets de spin-orbite, nous pouvons nous affranchir des opérateurs de symétrie contenant le renversement du temps, puisque l'Hamiltonien ne comprend aucun terme impliquant le spin de manière explicite <sup>1</sup>. Nous retrouvons alors le groupe d'espace tel qu'utilisé en cristallographie, comme l'ensemble des isométries de l'espace laissent le potentiel des noyaux invariants.

Ainsi la fonction d'onde  $\Psi$  de l'état fondamental doit appartenir à l'une des représentations irréductibles  $\Gamma_N$  du groupe de symétrie  $\mathcal{G}$ , qu'il soit défini comme le groupe d'espace (si l'on ne prend pas en compte les effets de spin-orbite) ou le groupe de symétrie magnétique (lorsque l'on s'intéresse aux aspects liés au spin).

Nous devons ainsi avoir :

$$\forall \hat{g} \in \mathcal{G}, \hat{g}\Psi = \lambda_g \Psi$$

avec  $\lambda_g \in \mathbb{C}$ , mais pas forcément  $\forall \hat{g} \in \mathcal{G}, \lambda_g = 1$  caractéristique de la représentation irréductible  $\Gamma_1$  totalement symétrique.

Nous rappelons que nous avons fait des affinements de structures magnétiques sur des poudres, et donc que nous considérerons, non pas le groupe d'espace réel  $Pm$ , mais le groupe d'espace moyen  $Pbam$ ; ceci afin de réduire le nombre de paramètres à affiner. En effet, la brisure de symétrie polaire reste faible et en première approximation ne devrait donc que peu affecter les moments. Essayons donc de trouver quels sont les groupes magnétiques issus de  $Pbam$  qui laissent l'Hamiltonien du système invariant, incluant bien entendu les interactions de spin-orbite. Il est à noter que l'opérateur de symétrie  $m$ , tout comme l'opérateur de renversement du temps, que ce soit pour les terres rares ou les manganèses, ne commute pas avec l'opérateur spin-orbite. Seul l'opérateur  $m'$  commute avec l'opérateur de spin-orbite. Ainsi, les sous-groupes issus de  $Pbam$  et laissant invariant l'opérateur spin-orbite de la terre rare (qui est dans le plan de symétrie  $m$ ) sont :  $P2' / m', P2'_1 / b', P2'_1 / a', P_{-1}, P2', Pm', P2'_1, Pa'$  et  $Pb'$ .

---

<sup>1</sup>Rappelons ici que le renversement du spin n'est pas un opérateur de symétrie de l'espace-temps, mais que c'est l'opérateur de renversement du temps qui inverse le spin; les opérateurs de symétrie purement spatiaux laissant le spin invariant.

#### 4.1. Analyse de symétrie

Parmi ces derniers, seuls  $Pm'$ ,  $Pa'$  et  $P2'_1$  ayant un axe unique selon  $b$  autorisent une polarisation électrique selon l'axe  $b$ . La comparaison avec les résultats de diffraction de rayons X de la Ref.[26] montre que seul  $Pm'$  peut être considéré comme groupe de symétrie de cette famille de composés.

Aux points  $\Gamma$  (0,0,0) et  $X$  (1/2,0,0) de la zone de Brillouin, le groupe  $Pm'$  possède deux représentations irréductibles : la première  $\Gamma_1/X_1$  correspond à des états symétriques par rapport à  $m'$  et la seconde  $\Gamma_2/X_2$  correspond à des états antisymétriques par rapport à  $m'$ . Nous pouvons donc construire la table de caractères suivante en ces deux points de la zone de Brillouin

$Pm'$	E	$m'$	$t_{\bar{a}}$	$m' \circ t_{\bar{a}}$	Atomes
$\Gamma_1 \mathbf{k} = (0,0,0)$	1	1	1	1	$R(1a) (x, y, 0)$ $(x, y, 0   \mu_x, \mu_y, 0)$ $(x+1, y, 0   \mu_x, \mu_y, 0)$ $Mn_2^{3+} (1b) (x, y, 1/2)$ $(x, y, 1/2   \mu_x, \mu_y, 0)$ $(x+1, y, 1/2   \mu_x, \mu_y, 0)$ $Mn_1^{4+} (2c) (x, y, z)$ $(x, y, z   \mu_x, \mu_y, \mu_z)$ $(x+1, y, z   \mu_x, \mu_y, \mu_z)$ $(x, y, -z   \mu_x, \mu_y, -\mu_z)$ $(x+1, y, -z   \mu_x, \mu_y, -\mu_z)$
$\Gamma_2 \mathbf{k} = (0,0,0)$	1	-1	1	-1	$R(1a) (x, y, 0)$ $(x, y, 0   0, 0, \mu_z)$ $(x+1, y, 0   0, 0, \mu_z)$ $Mn_2^{3+} (1b) (x, y, 1/2)$ $(x, y, 1/2   0, 0, \mu_z)$ $(x+1, y, 1/2   0, 0, \mu_z)$ $Mn_1^{4+} (2c) (x, y, z)$ $(x, y, z   \mu_x, \mu_y, \mu_z)$ $(x+1, y, z   \mu_x, \mu_y, \mu_z)$ $(x, y, -z   -\mu_x, -\mu_y, \mu_z)$ $(x+1, y, -z   -\mu_x, -\mu_y, \mu_z)$
$X_1 \mathbf{k} = (1/2, 0, 0)$	1	1	-1	-1	$R(1a) (x, y, 0)$ $(x, y, 0   \mu_x, \mu_y, 0)$ $(x+1, y, 0   -\mu_x, -\mu_y, 0)$ $Mn_2^{3+} (1b) (x, y, 1/2)$ $(x, y, 1/2   \mu_x, \mu_y, 0)$ $(x+1, y, 1/2   -\mu_x, -\mu_y, 0)$ $Mn_1^{4+} (2c) (x, y, z)$ $(x, y, z   \mu_x, \mu_y, \mu_z)$ $(x+1, y, z   -\mu_x, -\mu_y, -\mu_z)$ $(x, y, -z   \mu_x, \mu_y, -\mu_z)$ $(x+1, y, -z   -\mu_x, -\mu_y, \mu_z)$
$X_2 \mathbf{k} = (1/2, 0, 0)$	1	-1	-1	1	$R(1a) (x, y, 0)$ $(x, y, 0   0, 0, \mu_z)$ $(x+1, y, 0   0, 0, -\mu_z)$ $Mn_2^{3+} (1b) (x, y, 1/2)$ $(x, y, 1/2   0, 0, \mu_z)$ $(x+1, y, 1/2   0, 0, -\mu_z)$ $Mn_1^{4+} (2c) (x, y, z)$ $(x, y, z   \mu_x, \mu_y, \mu_z)$ $(x+1, y, z   -\mu_x, -\mu_y, -\mu_z)$ $(x, y, -z   -\mu_x, -\mu_y, \mu_z)$ $(x+1, y, -z   \mu_x, \mu_y, -\mu_z)$

TABLE 4.1 – Tableau de caractères pour le groupe de symétrie magnétique  $Pm'$

Dans ces représentations,  $\text{R}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  sont indépendants, cependant une différence apparaît au niveau de l'orientation des moments magnétiques. Par exemple nous avons :

- pour  $X_1$  : les moments de  $\text{R}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  sont dans le plan  $(a, b)$  alors qu'aucune contrainte n'est imposée à l'orientation des moments de  $\text{Mn}^{4+}$
- pour  $X_2$  : les moments de  $\text{R}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  sont selon l'axe  $c$  alors qu'aucune contrainte n'est imposée à l'orientation des moments de  $\text{Mn}^{4+}$

Pour Gd et Sm qui présentent un ordre magnétique commensurable au vecteur de propagation  $(1/2, 0, 0)$ , nous pouvons avoir l'une ou l'autre de ces deux représentations irréductibles.

### 4.2 Effet des terres rares dans les $\text{RMn}_2\text{O}_5$

Nous avons vu dans les chapitres précédents que les propriétés tant électriques que magnétiques des différents composés de la famille des  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  changent d'une manière plus ou moins marquée en fonction de la terre rare R. Il est aisé d'identifier un certain nombre de raisons pour que la nature de la terre rare modifie les propriétés, entre autres magnétiques, de ces composés.

- On peut s'attendre à ce que les interactions magnétiques manganèse terre rare dépendent fortement de la nature de cette dernière. Tout d'abord le changement du nombre d'électrons dans la couche  $4f$  de la terre rare va nécessairement affecter ces interactions. De plus on peut s'attendre à ce que les effets stériques jouent un rôle. En effet, les différents ions  $\text{R}^{3+}$  ont des rayons ioniques allant de 0.98 Å, pour les plus petits ( $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) à 1.16 Å pour le lanthane (voir table 2.2). Il en résulte une modification de la cage formée par les huit oxygènes entourant la terre rare (voir figure 4.1). Ces oxygènes étant liés à des manganèses, on peut s'attendre à ce que les interactions magnétiques manganèse terre rare soient modifiées en conséquence. Il faut tout de même relativiser l'importance de ces effets. En effet, on peut s'attendre à ce que l'interaction magnétique entre terre rare et manganèse soit relativement faible, en tout cas faible devant les plus grandes interactions magnétiques entre manganèse ( $J_5$ ,  $J_4$ , voir figure 2.7).
- Les effets stériques générés par la terre rare n'affectent cependant pas uniquement les interactions de cette dernière avec les manganèses, mais aussi, comme nous pouvons le voir sur la figure 2.4, les distances Mn-O et par conséquent les interactions entre les manganèses. Par exemple les distances Mn-O pontant les interactions  $J_4$  et  $J_5$  sont réduites d'environ 0.4Å entre le Bi et le Lu. Ces effets

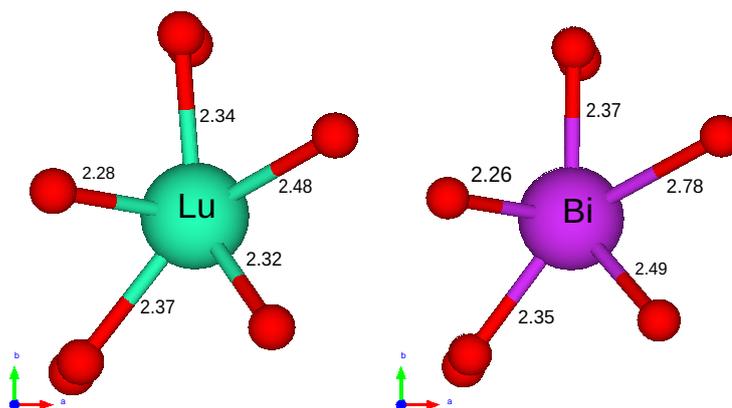


FIGURE 4.1 – Cage d'oxygènes autour de la terre rare  $\text{Lu}^{3+}$  (rayon ionique  $0.98 \text{ \AA}$ ) et de  $\text{Bi}^{3+}$  (rayon ionique  $1.17 \text{ \AA}$ ).

sont attendus comme quantitativement plus importants que les précédents, cependant ils ne devraient guère changer l'importance relative des différentes intégrales magnétiques dans cette famille de composés et par conséquent ne devraient avoir qu'une faible influence sur les ordres magnétiques observés.

- En fait on peut penser que la principale action de la terre rare sur les propriétés magnétiques devrait être due au spin-orbite. En effet, selon que la terre rare est un doublet de Kramer ou un singulet, le moment magnétique associé à la terre rare et donc l'énergie d'anisotropie est significativement différente. Comme l'anisotropie magnétique des métaux  $3d$  est très faible voire négligeable (blocage du moment orbitalaire), on peut considérer en première approximation que leur énergie d'anisotropie est négligeable devant celle de la terre rare, au moins quand celle-ci à un nombre impair d'électron. Ainsi, on peut penser que dans cette famille de composés où les moments sont presque alignés dans une direction unique (voir figure 2.12), l'un des principaux effets de la terre rare sera d'imposer son axe facile d'aimantation au système.

#### 4.2.1 Détermination des axes faciles et moments magnétiques

Nous avons donc utilisé les méthodes décrites au chapitre 4 pour déterminer les axes faciles et les moments magnétiques des deux composés étudiés dans cette thèse, à savoir les composés au Dysprosium et au Samarium.

Afin de calculer le champ de ligand, nous avons fait des calculs CASSCF puis CAS+S, en incluant tous les effets de corrélation et d'écrantage dans la couche  $4f$  des terres rares. Les fragments environnés utilisés pour cela sont constitués de la terre rare et des huit oxygènes de sa sphère de coordination (voir figure 4.1 pour un fragment type). Les géométries utilisées pour les calculs correspondent aux structures déterminées

par rayons X à température ambiante dans la référence [26] pour le  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  et dans ce travail, par diffraction de neutrons à 2 K, pour le  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  [71]. Les calculs ont été réalisés avec le code MOLCAS [72, 73, 74, 75] pour la partie CASSCF et avec le code DDCI pour le calcul des effets d'écrantage. Les effets de spin orbite atomique ont été réalisés avec un code maison. Les bases utilisées dans les calculs sont issues de la référence [67]. Afin de reproduire raisonnablement les états excités de basse énergie, les orbitales ont été optimisées sur les 11 premiers états de la terre rare pour le dysprosium et sur les deux premiers états pour le samarium.

Les orbitales du fragment ont été optimisées au niveau CASSCF, et prennent donc en compte tous les effets de corrélation électronique dans les orbitales  $4f$ . A titre d'illustration nous avons représenté sur la figure 4.2 les orbitales  $4f$  issues du calcul CASSCF sur le fragment environné  $\text{SmO}_8$ .

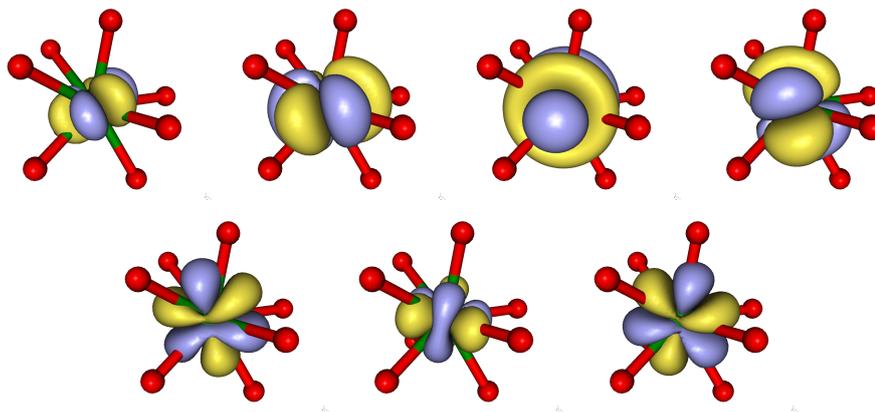


FIGURE 4.2 – Orbitales  $4f$  issues du calcul CASSCF du fragment environné  $\text{SmO}_8$ .

Nous avons ensuite calculé les axes faciles d'aimantation des terres rares en utilisant le champ de ligand du Sm et du Dy issu des calculs présentés ci-dessus.

Calculs		
Composé	Axe facile	Moment magnétique ( $\mu_B$ )
$\text{SmMn}_2\text{O}_5$	selon $\vec{c}$	0.7
$\text{DyMn}_2\text{O}_5$	$\cos(77^\circ)\vec{a} + \sin(77^\circ)\vec{b}$	8.5

Ces résultats peuvent être comparés avec nos résultats expérimentaux sur le samarium, qui seront décrits plus en détails au chapitre 5, et le dysprosium [76], ou avec les résultats de Blake *et al* [44].

## 4.2. Effet des terres rares dans les $\text{RMn}_2\text{O}_5$

Diffraction de neutrons		
Composé	Axe facile	Moment magnétique ( $\mu_B$ )
$\text{SmMn}_2\text{O}_5$	selon $\vec{c}$	0.4
$\text{DyMn}_2\text{O}_5$ à 2K	$\cos(85^\circ)\vec{a} + \sin(85^\circ)\vec{b}$	7.5
$\text{DyMn}_2\text{O}_5$ à 2K [44]	$\cos(90^\circ)\vec{a} + \sin(90^\circ)\vec{b}$	5.7

En ce qui concerne le gadolinium, l'atome étant en configuration  $4f^7$ , le moment orbital est nul dans une approche atomique comme celle que nous avons utilisée ici. Le gadolinium n'a donc en première approximation pas d'axe facile d'aimantation. C'est donc les effets d'ordre supérieur, de spin-orbite sur les manganèse ou même sur la terre rare (puisque la représentation des orbitales magnétiques de type  $4f$  comme strictement atomiques ou purement  $4f$  n'est qu'une approximation d'ordre zéro) qui vont déterminer l'orientation des spins dans ce système.

### 4.2.2 Effet sur les structures magnétiques

Les résultats obtenus sur les axes faciles d'aimantation montrent assez clairement que pour les composés au samarium et au dysprosium, c'est bien l'axe facile d'aimantation de la terre rare qui induit l'orientation globale des spins dans l'état fondamental.

En effet, dans les deux cas, le vecteur de propagation de l'ordre magnétique à basse température est  $(1/2, 0, 0)$  et la structure magnétique est strictement colinéaire pour le samarium et approximativement colinéaire selon la référence [44] pour le dysprosium. En utilisant l'information sur l'orientation de l'axe facile d'aimantation de la terre rare et la table de caractère du groupe magnétique  $\text{Pm}'$  de ces composés (table 4.1) au point  $X = (1/2, 0, 0)$  nous pouvons déduire quelques propriétés de ces systèmes.

- L'orientation de l'axe facile du samarium selon la direction  $\vec{c}$  impose à l'état fondamental du système d'être dans la représentation irréductible  $X_2$ . Dans cette représentation irréductible les spins des atomes de manganèse en site pyramidal ( $\text{Mn}_2(x, y, 1/2)$  c'est à dire  $\text{Mn}^{3+}$ ) doivent aussi être strictement selon  $\vec{c}$ , alors que les spins des atomes de manganèse en site octaédrique ( $\text{Mn}^{4+}$ ) ne sont pas contraints par symétrie à une orientation particulière. Notons de plus que les états appartenant à la représentation irréductible  $X_2$  sont antisymétriques par rapport à l'opération de symétrie  $m'$ . La polarisation électrique ayant par contre la même symétrie que le potentiel des noyaux, elle est nécessairement symétrique par rapport à  $m'$ . Il en résulte directement qu'il ne peut exister de couplage linéaire entre la polarisation et l'ordre magnétique dans le  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  comme cela a pu être observé dans d'autres composés de la famille.
- L'orientation de l'axe facile du dysprosium est dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ . L'analyse de symétrie nous montre immédiatement que l'état fondamental du système doit donc appartenir à la représentation irréductible  $X_1$  qui est symétrique par

rapport à  $m'$ . La table de caractères nous indique que dans cette représentation les spins des Mn en site pyramidal doivent aussi être dans ce plan, mais ne sont pas contraints à être colinéaires avec les spins des terres rares. Ce seront donc les effets énergétiques, en d'autre terme la force des couplages entre les manganèses et la terre rare qui vont décider de l'orientation relative dans le plan entre ces deux types d'atomes. Une fois encore les manganèses en site octaédriques ne sont pas contraints par symétrie, seuls l'amplitude de leurs couplages avec les autres atomes magnétiques sera responsable de l'orientation de leur spins.

- Enfin, le caractère  $\langle \hat{L} \rangle = \vec{0}$  du moment orbital de l'ion  $\text{Gd}^{3+}$ , et donc l'absence d'axe facile dans l'approximation que nous avons utilisée, ne nous permet pas de conclure sur la représentation irréductible de l'état fondamental, par contre, comme nous le verrons au chapitre 6, le fait que les spins des atomes de Gd et Mn en site pyramidal soient trouvés expérimentalement dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ , nous permet d'affirmer que le composé appartient à la représentation irréductible  $X_1$ . En conséquence, un couplage linéaire entre polarisation et ordre magnétique doit exister dans ce composé.

# 5 Résultats obtenus sur $\text{SmMn}_2\text{O}_5$

## Sommaire

---

5.1 Propriétés macroscopiques . . . . .	75
5.2 Etudes des propriétés structurales par diffraction de rayons X . . .	77
5.3 Diffraction de neutrons sur poudre . . . . .	77
5.3.1 Résultats préliminaires . . . . .	77
5.3.2 Phase CM . . . . .	78
5.4 Confirmation du mécanisme de striction d'échange . . . . .	82

---

## 5.1 Propriétés macroscopiques

Le composé  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  est à la frontière entre les membres paraélectriques et ferroélectriques de la famille des  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ . Il est alors très intéressant de voir son comportement en fonction de la température que ce soit au niveau des transitions de phases, de la réponse diélectrique et surtout au niveau de l'ordre magnétique. Néanmoins en le comparant au reste des composés de la série nous pouvons réaliser que la similitude est assez flagrante à première vue. En effet, la mesure de chaleur spécifique [36] 2.7 montre l'existence de trois anomalies de type  $\lambda$  à  $T_1 = 35 \pm 2$  K,  $T_2 = 28 \pm 2$  K et  $T_3 = 6 \pm 2$  K. Ceci correspond aux trois transitions trouvées généralement dans tous les composés de la famille.

La première transition marque l'apparition de d'anomalies tant pour la constante diélectrique (selon  $b$ ) que pour la susceptibilité magnétique (selon  $a$ ) avec l'apparition d'une polarisation électrique, cette transition est probablement du type paramagnétique-magnétique et paraélectrique-ferroélectrique si nous considérons le groupe d'espace moyen  $Pbam$ . A la seconde transition, un nouveau pic apparaît dans la mesure de la constante diélectrique toujours selon  $b$ , il s'accompagne avec une augmentation très importante au niveau de la polarisation électrique. Il est à noter que lors de cette transition la susceptibilité magnétique est marquée par deux

anomalies, l'une selon l'axe  $a$ , l'autre selon l'axe  $c$  [56]. L'ordre magnétique commensurable y est probablement pour une grande partie puisque cette deuxième transition marque généralement le passage ICM-CM dans le reste de la famille mais cela reste bien sûr à confirmer ultérieurement. En dernier nous avons la transition à  $T_3$ ; à cette température la seule réelle différence est le changement au niveau de la susceptibilité magnétique selon  $c$ , cette dernière transition marque généralement la mise en ordre des terres rares.

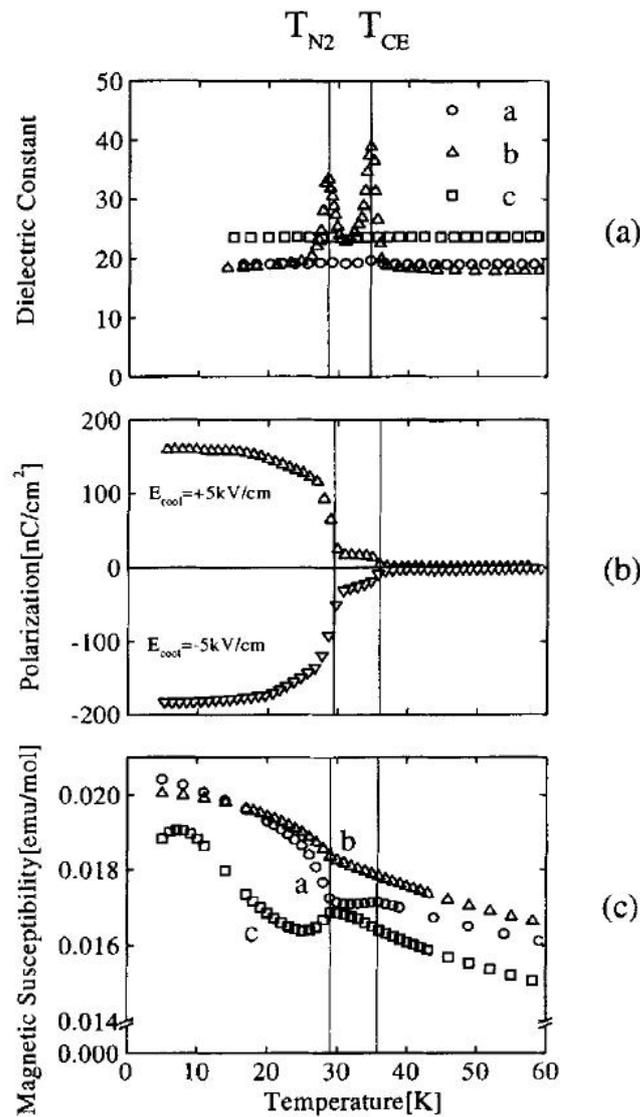


FIGURE 5.1 – Evolution thermique de la constante diélectrique, de la polarisation électrique et de la susceptibilité magnétique pour  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  [56]

### 5.2 Etudes des propriétés structurales par diffraction de rayons X

Nous avons investigué de façon détaillée les propriétés microscopiques de  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  par diffusion de rayon X et de neutrons [71]. Une première étude du composé  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  a été réalisée aux rayons X (CRISTAL, Synchrotron SOLEIL) afin de déterminer la structure cristalline de ce dernier. Dans l'intervalle de températures 10-40K, nous n'observons aucune modification significative pour les positions atomiques des Mn et Sm par rapport à ces dernières dans la structure cristalline *Pbam* à température ambiante, il est de même pour les paramètres de maille. Ceci, en plus du manque de l'absence de brisure de symétrie, est en contradiction avec le reste de la famille, principalement le composé modèle  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  [45]. Cette absence de brisure de symétrie et de modifications dans les paramètres de maille et les positions atomiques est probablement dû au manque de sensibilité des mesures sur poudre ( $10^{-2}$  de l'intensité des raies de Bragg moyennes).

### 5.3 Diffraction de neutrons sur poudre

La diffraction de neutrons sur poudre du composé  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  a été réalisée dans l'intervalle de températures 2-300 K avec un pas de 2 K au-dessous de 40 K et un autre pas de 50 K au-dessus de 50 K.

#### 5.3.1 Résultats préliminaires

Au-dessus de  $T_1$ , la structure ne varie quasiment pas de celle à 300 K, l'intérêt fondamental pour l'étude des structures cristalline et magnétique est donc au-dessous de 40 K.

- Nous montrons dans la Fig.5.2 qu'au-dessous de  $T_1=34$  K, deux nouvelles réflexions apparaissent mais de très faible intensité; cette dernière ajoutée au petit nombre des réflexions rend l'affinement de cette phase impossible néanmoins nous pouvons suggérer que ces pics peuvent être indexés par le vecteur de propagation  $\mathbf{q}_{ICM1} = [0.5 \ 0 \ 0.327(5)]$ . Ce vecteur est très proche de ce que nous pouvons observer de manière générale dans la phase incommensurable à haute température pour les autres composés de la famille  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  [12, ?][buisson et radaelli].
- Les intensités de ces réflexions diminuent progressivement à partir d'une température proche de  $T_2=28$  K jusqu'à disparaître totalement à 26 K. Au-dessous de  $T_2$  apparaissent de nouvelles réflexions, plus nombreuses et plus fortes en intensités. Celles-ci peuvent être indexées par le vecteur de propagation  $\mathbf{q}_{CM} = [0.5 \ 0 \ 0]$ . La transition de la phase incommensurable magnétique haute

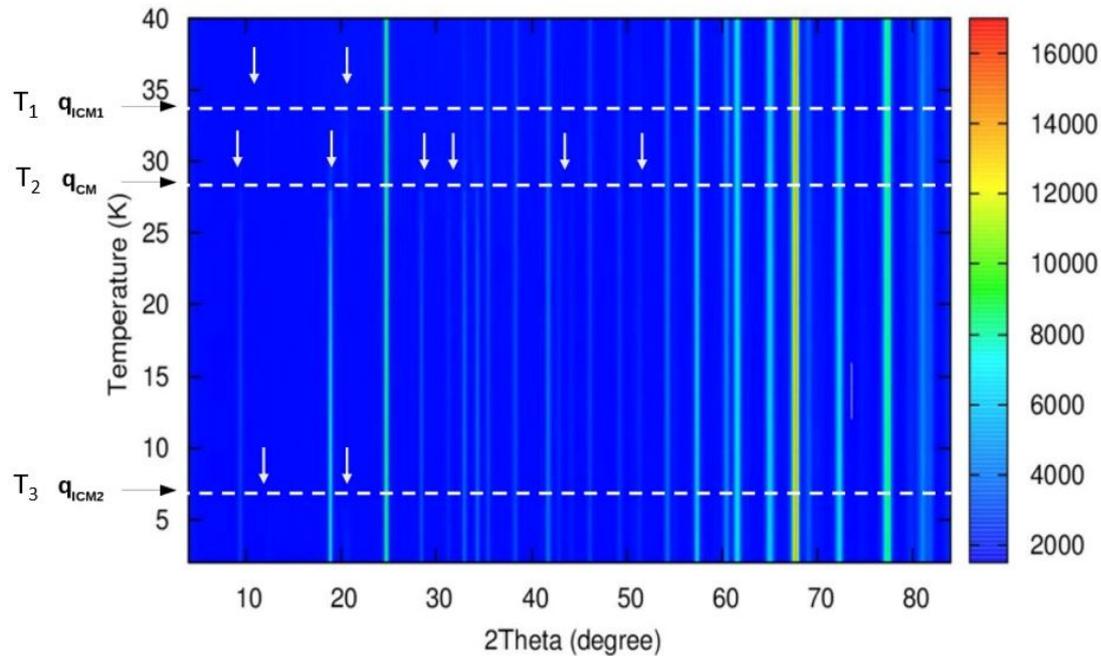


FIGURE 5.2 – Diffractogrammes des données de diffraction de neutrons sur poudre pour  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$ . Les lignes blanches représentent les différentes transitions. Les flèches blanches indiquent les réflexions magnétiques associées aux vecteurs de propagation.

température (ICM1) à la phase commensurable magnétique (CM) est de premier ordre, puisque l'intensité des nouvelles réflexions augmente d'une manière très marquée et que les réflexions indexées par  $\mathbf{q}_{ICM1}$  et  $\mathbf{q}_{CM}$  coexistent pour un intervalle de températures.

- Au-dessous de  $T_3$ , deux nouvelles réflexions apparaissent et coexistent avec celles de la phase CM jusqu'à  $T=1.5$  K. Ces deux dernières réflexions peuvent être indexées par le vecteur de propagation  $\mathbf{q}_{ICM2} = [0.5 \ 0 \ 0.335(5)]$ .

Il est important de signaler que les intensités des réflexions de la phase CM restent constantes au-dessous de  $T_3$ , indiquant ainsi une réelle coexistence entre les deux phases mais aussi que les réflexions apparaissant à ICM1 et ICM2 ne sont pas les mêmes ce qui prouve qu'à  $T_3$ , il n'y a pas de réapparition de la phase ICM1 mais bel et bien une nouvelle phase.

### 5.3.2 Phase CM

L'ordre magnétique pourrait être étudié dans les différentes phases magnétiques, néanmoins il est plus facile de traiter les données de la phase commensurable qui par ailleurs est celle qui est de plus grande polarisation électrique.

### 5.3. Diffraction de neutrons sur poudre

Nous nous intéresserons donc à la phase CM comprise entre les températures  $T_2$  et  $T_3$ . Pour avoir le meilleur affinement possible, nous avons décidé de traiter le diffractogramme à exactement  $T_3=6$  K où les intensités des réflexions magnétiques sont maximales.

#### 5.3.2.1 Analyse de symétrie

La brisure de symétrie de  $Pbam$  à  $Pm$  étant petite, nous nous sommes mis dans le cadre du groupe d'espace moyen  $Pbam$  plus haut en symétrie facilitant ainsi l'analyse puisqu'il minimise le nombre de paramètres à affiner.

A cette température, pour les positions de Wyckoff des différents sites de  $Sm^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  (respectivement  $4g$ ,  $4h$  et  $4f$ ) et pour un vecteur de propagation  $\mathbf{q}_{CM} = [0.5\ 0\ 0]$ , nous avons deux représentations irréductibles  $G_m$  :

- $G_m=3\Gamma_1 + 3\Gamma_2$  pour  $Mn^{4+}$
- $G_m=2\Gamma_1 + 4\Gamma_2$  pour  $Sm^{3+}$  et  $Mn^{3+}$

Ces différentes représentations correspondent à différents ordres magnétiques qui mettent en oeuvre différents couplages entre les paires liées par symétrie. De toutes ces représentations, seule celle qui aligne tous les moments magnétiques selon l'axe  $c$  permet un affinement correct des données expérimentales 5.3. Ce résultat est en parfaite cohésion avec l'analyse de symétrie faite au préalable.

#### 5.3.2.2 Structure magnétique de la phase CM

L'ordre magnétique de la phase magnétique CM peut être décrit comme suit :

- des paires de  $Mn^{4+}$  couplées ferromagnétiquement selon  $c$  et dans le plan  $(a, b)$
- ordre ferromagnétique entre les  $Mn^{3+}$  aux positions  $(x, y, z)$  et  $(-x, -y, z)$
- ordre antiferromagnétique entre les  $Mn^{3+}$  aux positions  $(-x + 1/2, y + 1/2, -z)$  et  $(x + 1/2, y + 1/2, -z)$

	x/a	y/b	z/c	$M_{tot}(\mu_B)$
$Mn^{3+}$	0.599	0.652	0.5	3.05(1)
$Mn^{4+}$	0	0.5	0.252	1.67(1)
$Sm^{3+}$	0.14	0.17	0	0.44(1)

TABLE 5.1 – Paramètres de la structure magnétique de  $SmMn_2O_5$  à 6 K.

Cette structure est totalement en contraste avec tout ce qui a déjà été mis en évidence pour les autres membres de la série  $RMn_2O_5$  quelle que soit la taille du rayon de l'ion

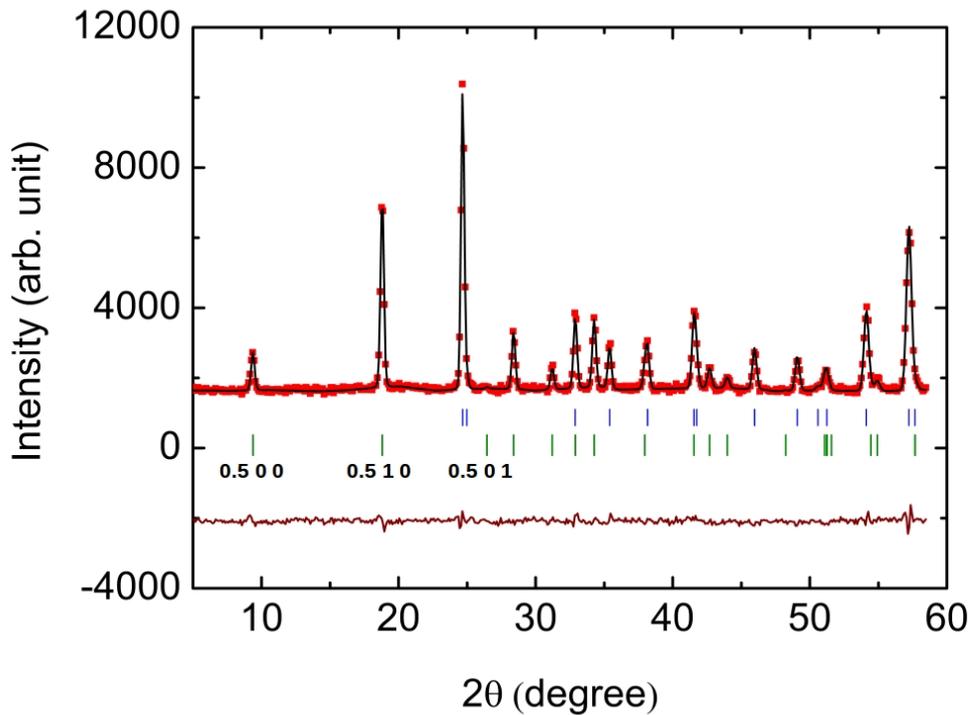


FIGURE 5.3 – Affinement Rietveld du diffractogramme à 6 K pour  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$ . Données expérimentales en rouge, profil calculé en noir. Les marqueurs en vert représentent la position des réflexions magnétiques.

$\text{R}^{3+}$ . En effet, dans les structures magnétiques habituelles, les spins sont dans le plan  $(a, b)$ . Pour le composé Sm, les spins sont selon  $c$  (Figures 5.4 et 5.5 et Tableau 5.1). Notre structure est très proche de celle présentée par Ishii *et al.*, obtenue par RX [77], à la différence qu'une paire de  $\text{Sm}^{3+}$  est dans la direction opposée selon l'axe  $c$ .

### 5.3.2.3 Evolution des moments magnétiques en fonction de la température

Dans cette structure nous remarquons que le  $\text{Sm}^{3+}$  n'a pas de moment magnétique important ( $0.43\mu_B$  à 6K) mais l'introduction de ce faible moment améliore nettement l'affinement des données expérimentales. D'ailleurs, le  $\text{Sm}^{3+}$  présente un moment magnétique dès la seconde température de transition qui augmente en abaissant la température; il est de même pour les moments des Mn (voir Fig 5.6). Notons également que l'amplitude du moment de  $\text{Sm}^{3+}$  ainsi que sa direction est en parfait accord avec les calculs d'anisotropie du moment de la terre rare. Calculs et résultats expérimentaux montrent que le moment de  $\text{Sm}^{3+}$  n'atteint pas celui attendu à basse température :  $gJJ$ . Cela provient d'un effet de champ de ligands qui réduit la valeur de  $J$ .

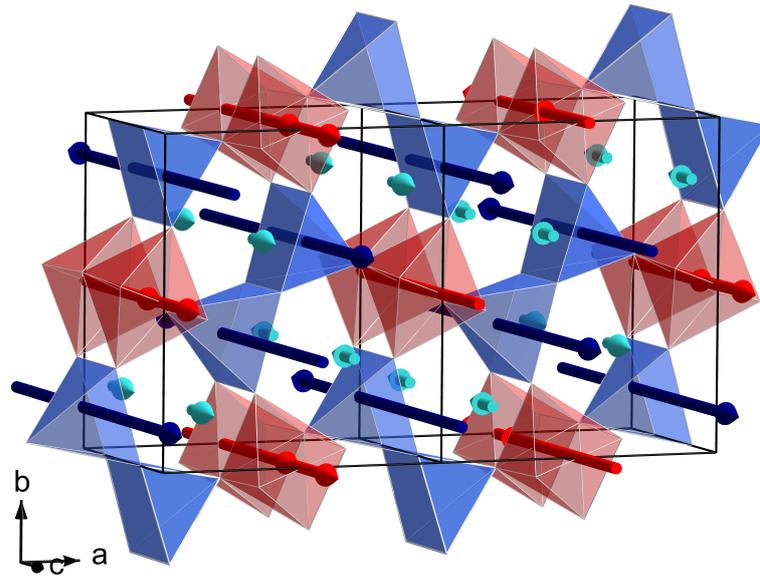


FIGURE 5.4 – Structure magnétique du  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  à 6 K. En bleu, les pyramides des  $\text{Mn}^{3+}$  et en rouge, les octaèdres des  $\text{Mn}^{4+}$ .

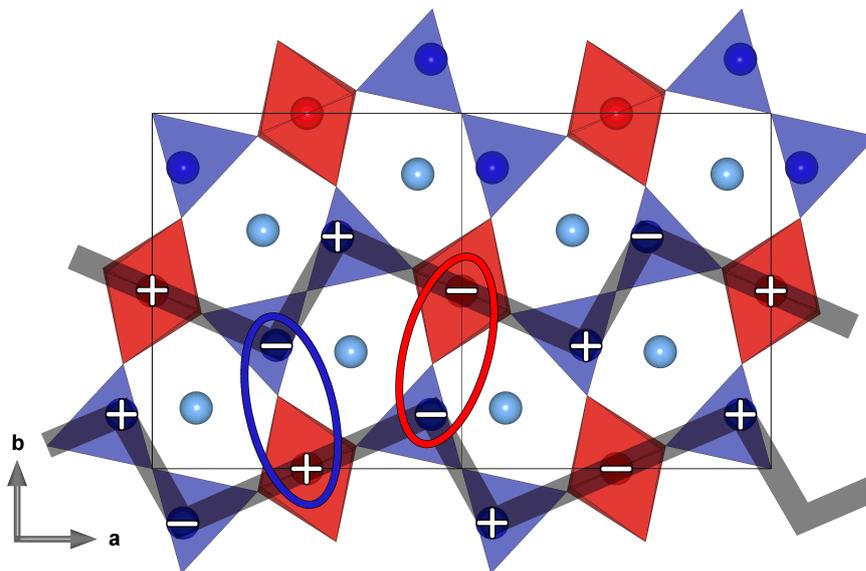


FIGURE 5.5 – Structure magnétique du  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  à 6 K projetée dans le plan  $(a, b)$ . Les moments magnétiques sont représentés par des signes + et - par rapport à l'axe  $c$ . Les chaînes AFM couplées à travers  $J_3$  (ellipse rouge : ordre FM, ellipse bleue : ordre AFM) sont en lignes grises.

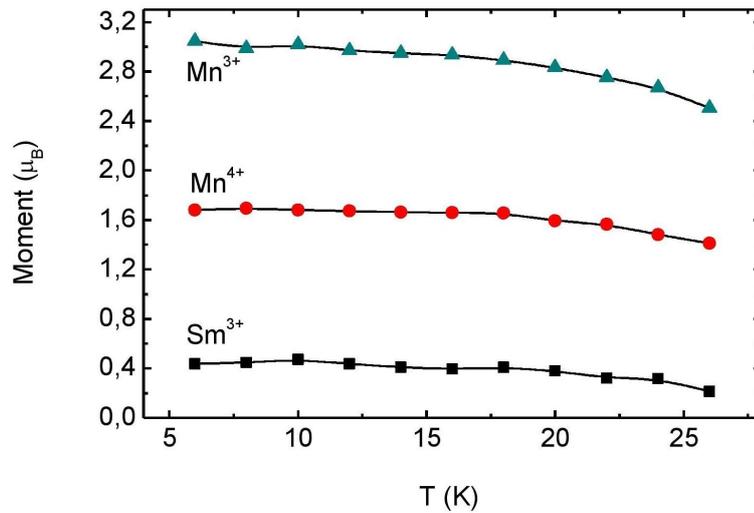


FIGURE 5.6 – Evolution thermique des amplitudes des moments magnétiques de  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$ .

## 5.4 Confirmation du mécanisme de striction d'échange

Comme cité précédemment dans le Chapitre 2, il existe deux hypothèses principales pour expliquer l'origine de la polarisation électrique dans les  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  :

- Interaction Dzyaloshinskii-Moriya dans laquelle il y a déplacement du ligand par rapport au centre de gravité des ions magnétiques et avec la contrainte que les spins soient non-colinéaires. Cette interaction peut mener à la création d'une polarisation électrique de la forme :  $P \propto \vec{S}_i \wedge \vec{S}_j$
- Le mécanisme d'échange striction (ES). Mécanisme permettant la relaxation de la frustration magnétique en minimisant l'énergie magnétique pouvant mener à une polarisation électrique de la forme :  $P \propto \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$

Le fait que dans les  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  les spins sont quasi-colinéaires dans le plan  $(a, b)$  ne pouvait trancher la question du mécanisme qui régit la création de la polarisation car cela laisse encore la possibilité d'un terme d'origine DMI dans la polarisation. Avec la détermination de la structure magnétique du composé  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  et la particularité de l'alignement parfait des spins nous pouvons définitivement exclure la DMI puisqu'elle conduirait à une polarisation électrique nulle par le produit vectoriel.

Le mécanisme d'ES explique en particulier la grande polarisation électrique du composé  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  parmi les autres membres de la série puisque c'est le seul pour lequel l'alignement des spins est parfait. En effet, avec un alignement parfait des spins, le produit scalaire  $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$  sera maximum. Il nous faut à ce niveau détailler le mécanisme d'ES qui s'applique à  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  et plus généralement à toute la série. Ce

## 5.4. Confirmation du mécanisme de striction d'échange

mécanisme permet de minimiser l'énergie magnétique en rompant l'équivalence des intégrales d'échanges  $J_3$ . Le groupe de symétrie réel étant  $Pm$  et non  $Pbam$ , cette non équivalence est vérifiée (voir Fig.5.5). L'idée est d'augmenter les termes d'échange par  $J_3$  entre spins AFM et de diminuer ceux entre spins FM. Pour jouer sur  $J_3$ , c'est l'angle entre  $Mn^{3+}-O_4-Mn^{4+}$  qui doit augmenter/décroître. Le mouvement relatif entre les atomes  $O_4$ ,  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  permet alors de créer une polarisation électrique selon l'axe  $b$ .

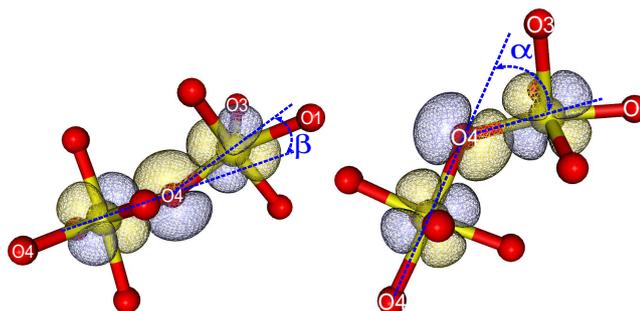


FIGURE 5.7 – Représentation schématique de l'intégrale d'échange  $J_3 \simeq J_{\pi\pi} \cos \beta + J_{\pi\pi} \cos \alpha$



# 6 Résultats obtenus pour $\text{GdMn}_2\text{O}_5$

## Sommaire

---

<b>6.1 Problématique de <math>\text{GdMn}_2\text{O}_5</math></b> . . . . .	<b>85</b>
6.1.1 Un composé multiferroïque comme les autres $\text{RMn}_2\text{O}_5$ . . . . .	85
6.1.2 Spécificités et intérêt de l'étude de $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ . . . . .	86
<b>6.2 Diffraction de neutrons</b> . . . . .	<b>88</b>
6.2.1 Expérience de diffraction sur poudre . . . . .	88
6.2.2 Résultats préliminaires . . . . .	88
<b>6.3 Éléments de symétrie et paramètres d'affinement</b> . . . . .	<b>90</b>
<b>6.4 Résultats</b> . . . . .	<b>91</b>
6.4.1 Structure magnétique à basse température . . . . .	91
6.4.2 Évolution en température . . . . .	95
6.4.3 Rôle de $J_6$ dans l'augmentation de la polarisation à $T < 12\text{K}$ . . . . .	97

---

## 6.1 Problématique de $\text{GdMn}_2\text{O}_5$

### 6.1.1 Un composé multiferroïque comme les autres $\text{RMn}_2\text{O}_5$

Lorsque nous nous intéressons aux propriétés connues de  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ , nous remarquons de grandes similitudes avec ses voisins tels que  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HoMn}_2\text{O}_5$  etc... En effet, lorsque nous comparons les mesures de chaleur spécifique faites sur poudre au laboratoire (Fig. 6.1) et les mesures de constante diélectrique et de polarisation [64, 78] (Fig. 6.2), nous observons une série de transitions analogues aux autres membres multiferroïques de cette famille. La première se situe autour de  $T_1=40\text{ K}$ , et correspond probablement à une transition paramagnétique-magnétique à l'instar des autres composés. Elle n'a aucune incidence sur les propriétés électriques. Une seconde transition autour de  $T_2=3\text{ K}$  est observée à la fois en chaleur spécifique et dans la constante

diélectrique, correspondant à une transition ferroélectrique dont la polarisation suivant l'axe  $b$  monte à  $3600 \mu C.m^{-2}$ . Nous observons ensuite une faible anomalie à  $T_a=12K$  dans la constante diélectrique, se traduisant par une légère augmentation de la polarisation électrique à basse température. Enfin, à très basse température ( $T_3=3 K$ ), la chaleur spécifique indique une dernière transition magnétique, généralement associée à une mise en ordre des moments des terres rares.

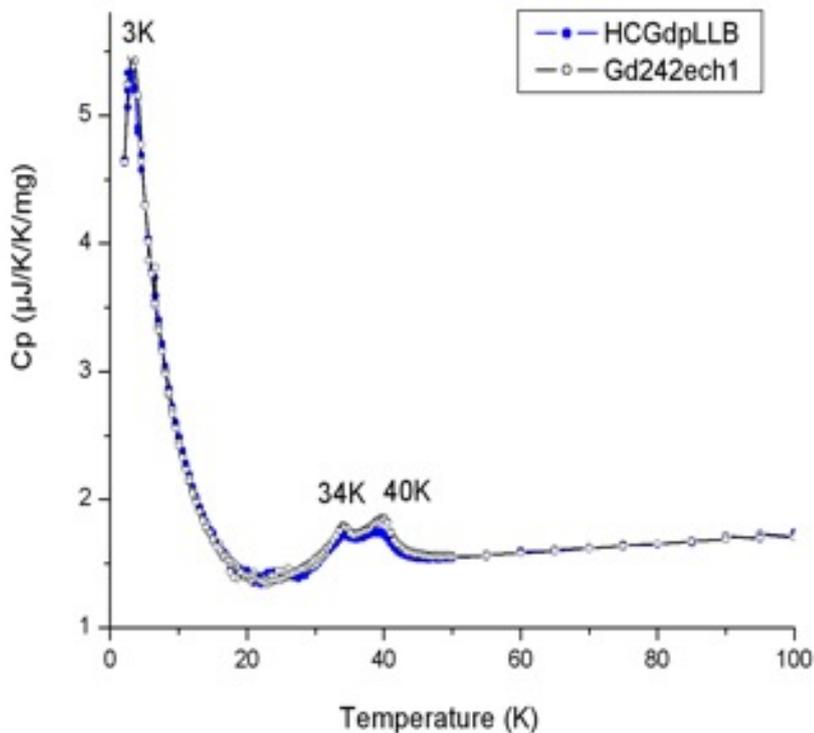


FIGURE 6.1 – Évolution en température de la chaleur spécifique de  $GdMn_2O_5$  mesuré sur poudre au Laboratoire de Physique des Solides pour deux poudres différentes.

### 6.1.2 Spécificités et intérêt de l'étude de $GdMn_2O_5$

En dépit de ces similitudes avec les autres multiferroïques de la famille, il existe de multiples raisons d'étudier cette composition plus particulièrement :

- la structure électronique de l'ion  $Gd^{3+}$  est unique :  $[Xe] 4f^7 5d^1 6s^2$  et par conséquent  $Gd^{3+} : [Xe] 4f^7$  ne possède pas de moment orbital ( $\langle \hat{L} \rangle = 0$ ) et un moment de spin maximal ( $S=7/2$ ).
- ce composé présente la polarisation électrique la plus importante de la famille, un ordre de grandeur plus élevée que la moyenne et un facteur 2 avec la terre rare

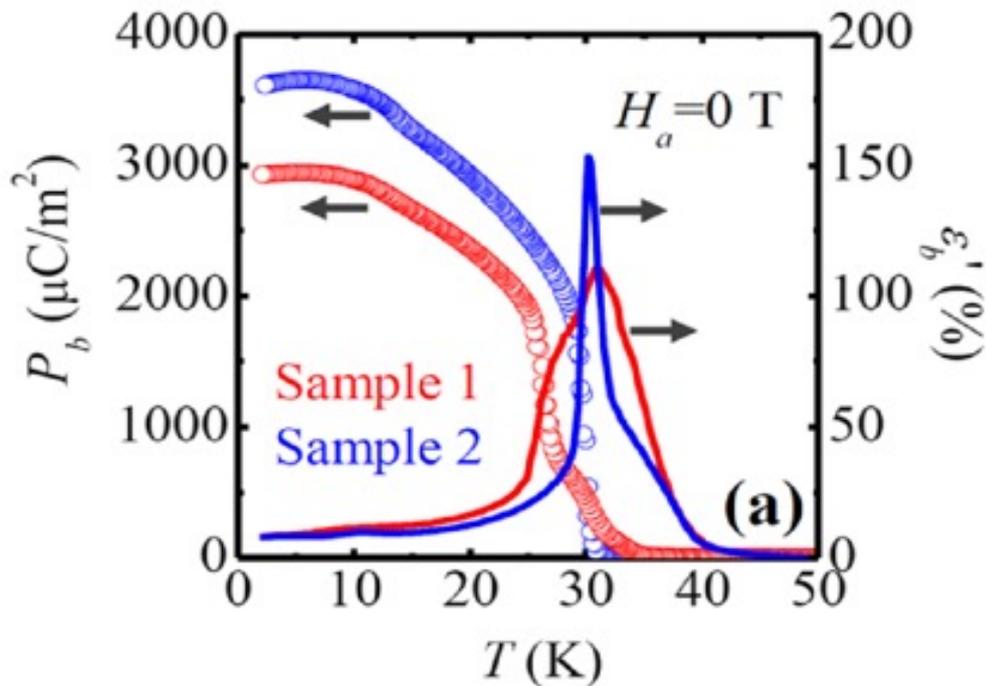


FIGURE 6.2 – Évolution en température de la constante diélectrique et de la polarisation sur des monocristaux de  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  [64]

suivante ( $\text{SmMn}_2\text{O}_5$ ). Ceci est d'autant plus étonnant en l'absence de couplage spin-orbite de la terre rare, généralement considéré comme favorisant ou étant à l'origine du couplage spin-réseau.

- si l'on s'intéresse à l'évolution des propriétés, notamment magnétiques, en fonction de la terre rare,  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  se situe entre les composés bien connus (ayant une terre rare plus lourde) possédant des moments dans le plan  $(a,b)$ , et le composé  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  dont les moments sont parfaitement colinéaires le long de l'axe  $c$ .

L'étude de la structure magnétique de ce composé s'avère donc indispensable pour comprendre en profondeur l'ensemble de la famille des  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ . Il n'existe pas d'étude de la structure magnétique par diffraction de neutrons pour la simple et bonne raison que la section efficace d'absorption des neutrons du Gadolinium est trop importante (49700 barns) pour obtenir un signal suffisant. Il faut toutefois mentionner qu'une expérience de diffraction magnétique de rayons X [78] a été publiée et propose une structure magnétique. Comme indiqué par les auteurs dans leur article, il est nécessaire et indispensable de confirmer ces résultats par diffusion de neutrons, ce qui permettrait notamment d'accéder aux informations concernant l'amplitude des moments et leurs phases relatives.

## 6.2 Diffraction de neutrons

### 6.2.1 Expérience de diffraction sur poudre

Pour l'étude de ce composé, nous avons donc utilisé une poudre de  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  synthétisée à partir de l'isotope 160 de Gd. Cette poudre a été synthétisée grâce à la collaboration avec Martha Greenblat de Rutgers University. La section efficace d'absorption de neutrons passe alors de 49700 à 0.77 barns permettant la diffraction. Cette poudre a été caractérisée par des mesures d'aimantation (SQUID au LPS) afin de s'assurer qu'elle présente les mêmes propriétés et transitions que la poudre non isotopique. La pureté de la poudre a également été vérifiée par diffraction de rayons X au laboratoire, n'indiquant aucune phase d'impureté. L'échantillon a ensuite été mesuré par diffraction de neutrons sur l'instrument G4.1 du réacteur Orphée (LLB-CEA-Saclay) en collaboration avec Françoise Damay. La longueur d'onde utilisée est de 2.426 Å, et l'échantillon a été placé dans un cryostat, permettant d'acquérir des spectres de 1.5 K à 40 K tous les 4 K. Ces spectres bruts sont représentés sur la figure Fig.6.3. Sur la figure du haut, la carte en couleur représente les spectres en fonction de  $2\theta$  (en abscisse) et de la température (axe des ordonnées), l'intensité étant indiquée par l'échelle de couleur à droite. La projection sur l'axe des abscisses est également tracée sur la figure du bas.

### 6.2.2 Résultats préliminaires

Des résultats bruts de la Fig.6.3, nous pouvons déjà extraire quelques informations qualitatives :

- différents pics apparaissent en dessous de  $T_1=38$  K. Ces pics sont larges et peu intenses et sont donc indiqués sur la figure Fig.6.3 par des flèches (en haut) et des étoiles (en bas) afin de les identifier. Cette première transition coïncide avec la température  $T_1$  observée en chaleur spécifique figure Fig. 6.1. La faible intensité des pics ainsi que leur faible nombre rend l'affinement d'une telle phase impossible. Nous pouvons toutefois signaler que ces pics ne peuvent pas être indexés avec un vecteur de propagation commensurable et que ce dernier peut se mettre sous la forme  $q_{ICM}=(0.5-\delta_1, 0, 0.2-\delta_2)$ .
- en dessous de  $T_2=32$  K, une demi douzaine de raies mieux définies et plus intenses font leur apparition. Cette température est également comparable à celle observée à la fois en chaleur spécifique et en constante diélectrique (Fig. 6.1 et 6.2). Toutes ces raies peuvent être indexées avec un vecteur de propagation commensurable :  $q_{CM}=(0.5,0,0)$ .
- en dessous de  $T_a=12$  K, nous observons un changement dans l'évolution du diagramme de diffractions de neutrons en température, notamment sur l'inten-

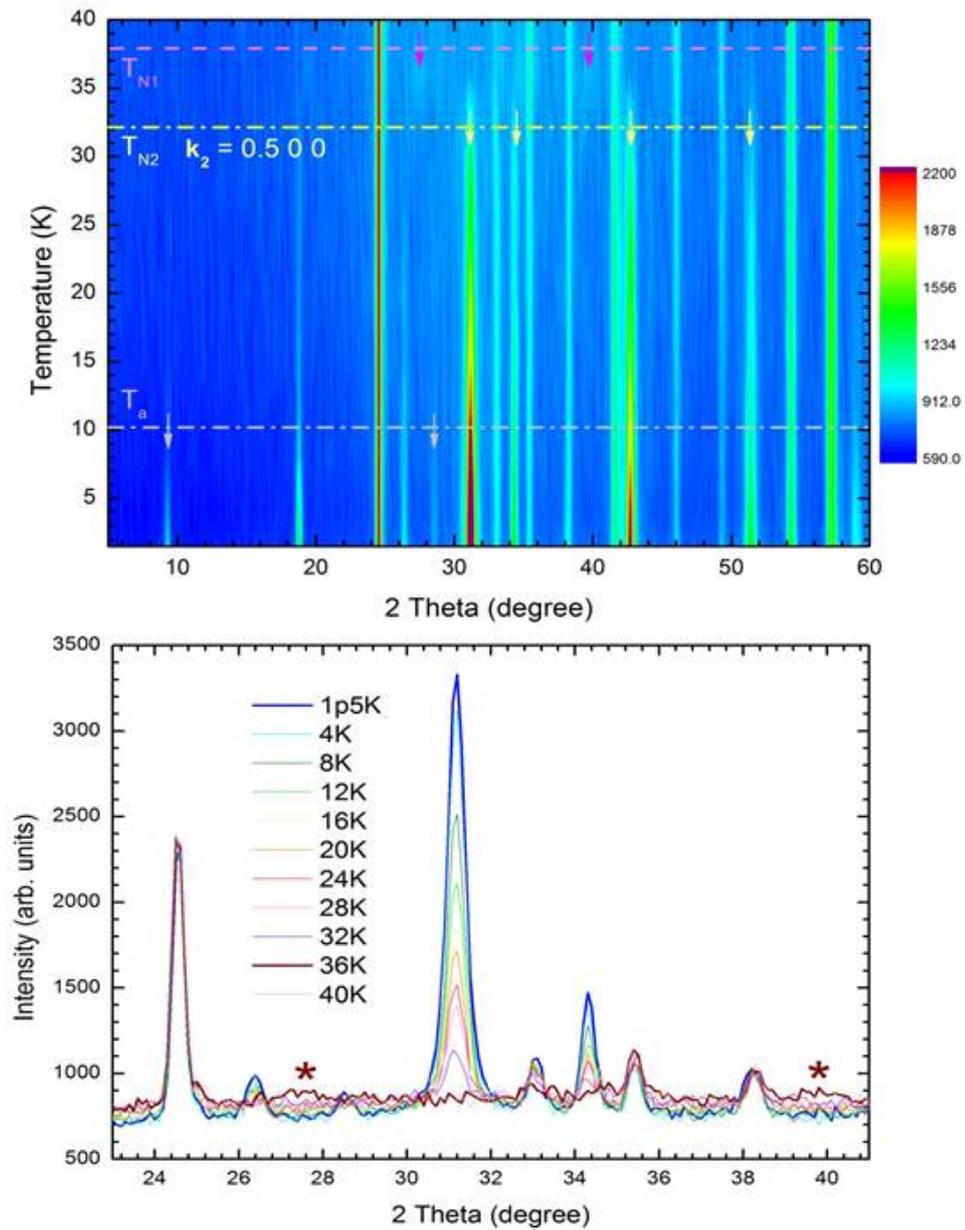


FIGURE 6.3 – **En haut** : Carte en couleur des diffractogrammes de neutrons sur poudre de  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  avec l'isotope  $^{160}\text{Gd}$  en fonction de la température. **En bas** : Projection de la carte en couleur sur l'axe des abscisses. Les étoiles marquent les pics correspondant à la phase incommensurable à haute température.

sité des pics à  $2\theta=9^\circ$  et  $28^\circ$ . Bien qu'aucune anomalie n'apparaisse en chaleur spécifique à 12K, nous remarquons une augmentation légère de l'amplitude de la polarisation en dessous de 12K ainsi qu'une bosse de faible intensité dans la constante diélectrique (Figure 6.2). Cette anomalie sera interprétée plus loin.

- contrairement aux observations faites en chaleur spécifique, aucune transition n'apparaît en diffusion de neutron autour de 3 K.

### 6.3 Éléments de symétrie et paramètres d'affinement

Après ces observations préliminaires en se basant sur les résultats bruts, nous avons cherché à affiner par la méthode Rietveld (utilisant le logiciel Fullprof [66]) la phase magnétique au-dessous de  $T_2$  qui est la phase de plus haute polarisation électrique. C'est également une phase plus simple puisque commensurable. Avant cela, nous allons procéder à une analyse de symétrie complémentaire de celle présentée dans le chapitre théorique. Cela permettra de contraindre plus encore les paramètres ajustables du modèle de la structure magnétique. Tout d'abord le groupe d'espace réel  $Pm$  de ces composés s'écarte très peu du groupe d'espace moyen  $Pbam1'$  : il est d'ailleurs impossible à mettre en évidence sur poudre. C'est ici notre unique hypothèse de départ comme indiqué au début du chapitre des résultats théoriques. Nous avons donc cherché les sous-groupes maximaux du groupe paramagnétique  $Pbam1'$  étant donné le vecteur de propagation  $\vec{q} = (0.5 \ 0 \ 0)$ . Ils sont au nombre de 4 :  $P_a c a 2_1$  (#29.104),  $P_b m c 2_1$  (#26.72),  $P_c 2/c$  (#13.72) et  $P_a 2/m$  (#10.47) (ils sont donnés selon les settings conventionnels). Les deux derniers étant centrosymétriques donc incompatibles avec la ferroélectricité observée dans cette phase, nous allons nous intéresser aux deux premiers. Leur groupe ponctuel est identique :  $mm2'_1$  (#7.2.21), et possède 8 éléments de symétrie : la polarisation électrique est alors le long de l'axe de rotation  $2'_1$ , qui devra se trouver suivant l'axe  $b$  comme mesurée expérimentalement.

- En notant  $(a,b,c)$  la base originelle dans le groupe d'espace  $Pbam$ , et  $(a',b',c')$  la base dans le groupe d'espace magnétique  $P_a c a 2_1$ , nous avons d'après le serveur de données cristallographiques de Bilbao [<http://www.cryst.ehu.es/>] :

$$\begin{pmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 7/4 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2a \\ -c \\ b \end{pmatrix}$$

On voit alors bien que l'axe  $2_1$  se trouve le long de l'axe  $c' = b$ , en accord avec les mesures expérimentales. Les 8 opérations de symétries peuvent donc se lire comme 4 opérations de symétrie uniques, les 4 autres étant le produit

de chacune de ces opérations par l'opérateur inversion du temps suivi d'une translation d'un vecteur (0.5 0 0) dans la nouvelle base ( $a'=2a$ ). De ce fait, les Gd étant en position 4a dans ce groupe magnétique ( $x',y',z')=(x,0,y)$  et les  $Mn^{3+}$  en position 4b ( $x',y',z')=(x,1/2,y)$ , les moments sont contraints dans le plan ( $a',c')=(a,b)$ . De plus, deux couples de Gd indépendants se forment :

- le couple ( $Gd_1, Gd_2$ ) reliés par la symétrie  $2_1$
- le couple ( $Gd_3, Gd_4$ ) reliés par la symétrie  $2'_1$ .

De la même manière, deux paires de  $Mn^{3+}$  sont indépendantes.

- En notant ( $a,b,c$ ) la base originelle dans le groupe d'espace  $Pbam$ , et ( $a',b',c'$ ) la base dans le groupe d'espace magnétique  $P_bmc2_1$ , nous avons :

$$\begin{pmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & 7/4 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c \\ 2a \\ b \end{pmatrix}$$

On voit alors bien que l'axe  $2_1$  se trouve le long de l'axe  $c' = b$ , en accord avec les mesures expérimentales. Les 8 opérations de symétries peuvent donc se lire comme 4 opérations de symétrie uniques, les 4 autres étant le produit de chacune de ces opérations par l'opérateur inversion du temps suivi d'une translation d'un vecteur (0 0.5 0) dans la nouvelle base  $b' = 2a$ .

Pour notre affinement, nous avons tenu compte de l'analyse de symétrie faite dans le chapitre théorique donnant les différentes possibilités d'orientation pour les moments (dans le plan ( $a, b$ ) ou selon  $c$ ). Nous avons également considéré des modèles dans les deux groupes d'espace magnétiques maxima  $P_a ca2_1$  et  $P_b mc2_1$  déterminés ci-dessus. Nous avons enfin considéré que l'amplitude des moments est identique pour chaque paire de moments  $Mn^{3+}$  et  $R^{3+}$  ainsi que pour tous les  $Mn^{4+}$ . Le meilleur affinement a été obtenu avec le groupe  $P_a ca2_1$ .

## 6.4 Résultats

### 6.4.1 Structure magnétique à basse température

Nous avons commencé par affiner la structure à plus basse température où les pics sont les plus intenses en utilisant les restrictions citées plus haut. Le résultat est illustré dans les figures Fig.6.4 et Fig.6.8. A l'instar des composés voisins avec une plus lourde terre rare, tous les moments sont dans le plan ( $a,b$ ) avec une composante principale suivant  $a$  (Tableau 6.1). L'amplitude des moments pour les deux couples de terre rare

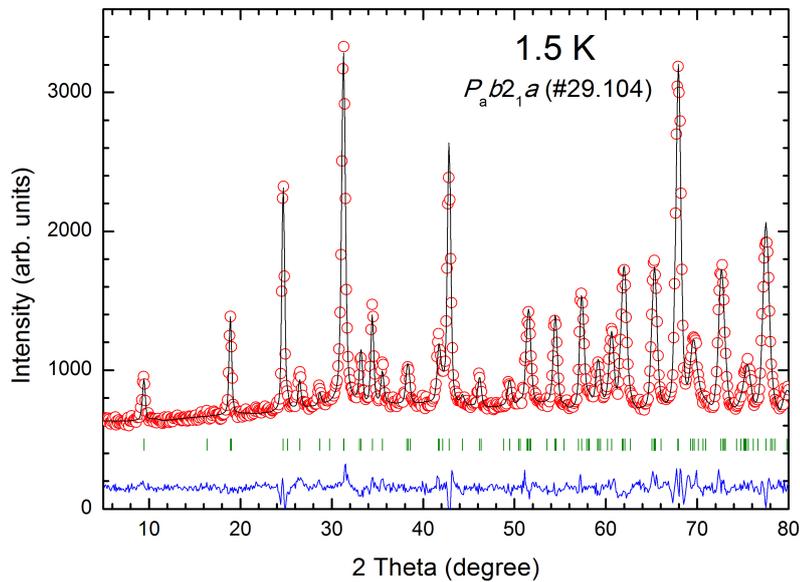


FIGURE 6.4 – Diagramme de diffraction de neutron de  $GdMn_2O_5$  à 1.5 K (rouge) et affinement (noir). La différence entre les données expérimentales et la simulation est donnée par la courbe bleue. Les traits verts indiquent les positions attendues pour les raies de Bragg. L'affinement a été réalisé dans le groupe  $P_a c a 2_1$  (équivalent au groupe  $P_a b 2_1 a$  en changeant de setting). Le modèle déduit de cet affinement est représenté Fig. 6.5

( $Gd_1, Gd_2$ ) et ( $Gd_3, Gd_4$ ) est de  $5.5$  et  $6.8 \mu_B$  respectivement. Ils sont donc quasiment à saturation à cette température. Les moments de  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  sont quant à eux à  $2.6$  et  $3.3 \mu_B$ , comparable à ce qui est rapporté pour les autres membres de cette famille [44]. Nous remarquons sur la Fig. 6.4 les éléments de symétrie  $2_1$  (ligne discontinue noire) liant les moments du couple ( $Gd_1, Gd_2$ ) et  $2'_1$  (ligne discontinue rouge) reliant les moments du couple ( $Gd_3, Gd_4$ ) dont l'amplitude (proportionnelle à la taille de la flèche) est plus grande.

On peut maintenant s'intéresser à la comparaison entre cette structure et la structure proposée par l'étude de diffraction magnétique des rayons X. Pour une comparaison plus aisée, nous avons inversé la direction des axes a et b de notre structure sur la Fig. 6.6. On observe donc un très bon accord sur les orientations relatives de moments et leurs directions. On notera que l'axe 2 indiqué sur la figure du haut correspond en réalité à un axe  $2'_1$ . La seule différence notable est sur l'orientation des moments portés par les  $Mn^{3+}$ , et dans une moindre mesure ceux de  $Mn^{4+}$ .

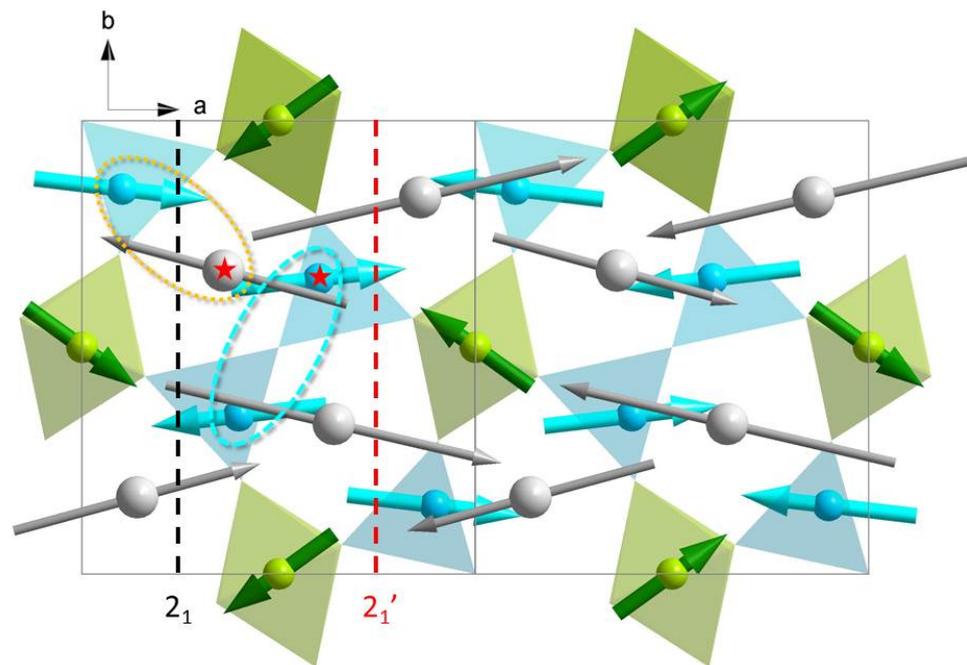


FIGURE 6.5 – Projection dans le plan  $(a,b)$  de la structure magnétique de  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  à 1.5 K déduite de l'affinement représenté Fig. 6.4. Les ions  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$  sont représentés respectivement en bleu, vert et gris. La taille des flèches est proportionnelle à l'amplitude du moment affiné.

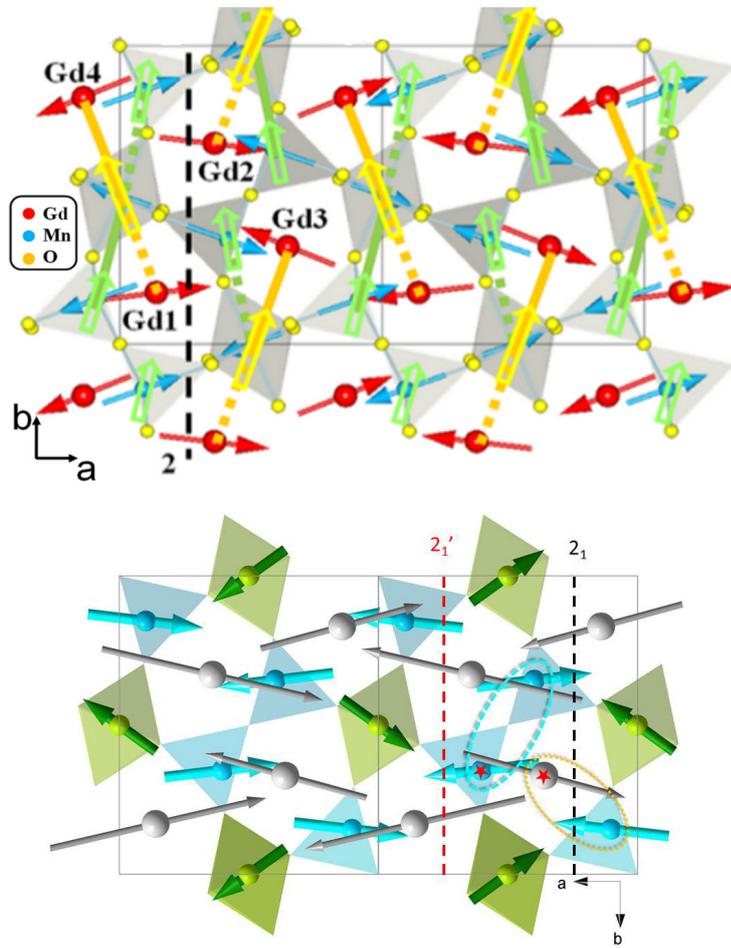


FIGURE 6.6 – **En haut** : Projection dans le plan  $(a, b)$  de la structure magnétique déduite de la diffraction magnétique des rayons X [64]. **En bas** : Structure magnétique de la figure 6.5 avec les axes  $a' = -a$  et  $b' = -b$  afin de faciliter la comparaison.

	x/a	y/b	z/c	$M_x$	$M_y$	$M_{tot}(\mu_B)$
Mn <sup>3+</sup>	0.199	0.348	0.5	-3.3(1)	-0.4(1)	3.3(1)
Mn <sup>4+</sup>	0	0.5	0.252	2.2(1)	-1.4(1)	2.6(1)
Gd <sub>1</sub>	0.07	0.169	0	5.4(1)	0.9(1)	5.5(1)
Gd <sub>3</sub>	0.923	0.831	0	-6.3(1)	-1.3(1)	6.4(1)

TABLE 6.1 – Paramètres de la structure magnétique de GdMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à 1.5 K dans la maille  $P_a b 2_1 a$ .

### 6.4.2 Évolution en température

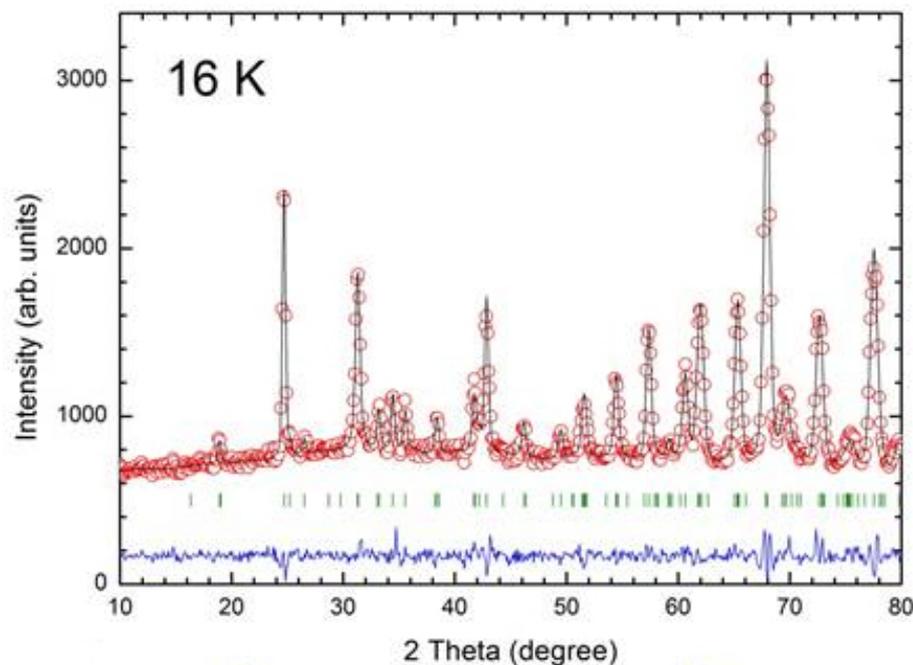


FIGURE 6.7 – Diagramme de diffraction de neutron de GdMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à 16 K (rouge) dans la phase commensurable et affinement en utilisant le modèle de moment tous colinéaires le long de l'axe  $a$  (noir). La différence entre les données expérimentales et la simulation est donnée par la courbe bleue. Les traits verts indiquent la présence de réflexions. La structure magnétique déduite est représentée Fig. 6.8.

Le modèle utilisé pour les données à 1.5 K fonctionne très bien jusqu'à 12 K. Au-delà de 12 K, il est possible d'utiliser un second modèle, plus simple, afin de reproduire les spectres expérimentaux. Ce second modèle est représenté figure Fig.6.8 : tous les moments magnétiques (portés par les ions Mn<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup> mais aussi Gd<sup>3+</sup>) sont colinéaires et orientés suivant l'axe  $a$ . Le spectre à 16 K ainsi que l'affinement obtenu en utilisant ce second modèle est représenté Fig.6.7 avec les mêmes conventions de couleur qu'en figure Fig. 6.4. Les deux modèles sont alors expérimentalement indiscer-

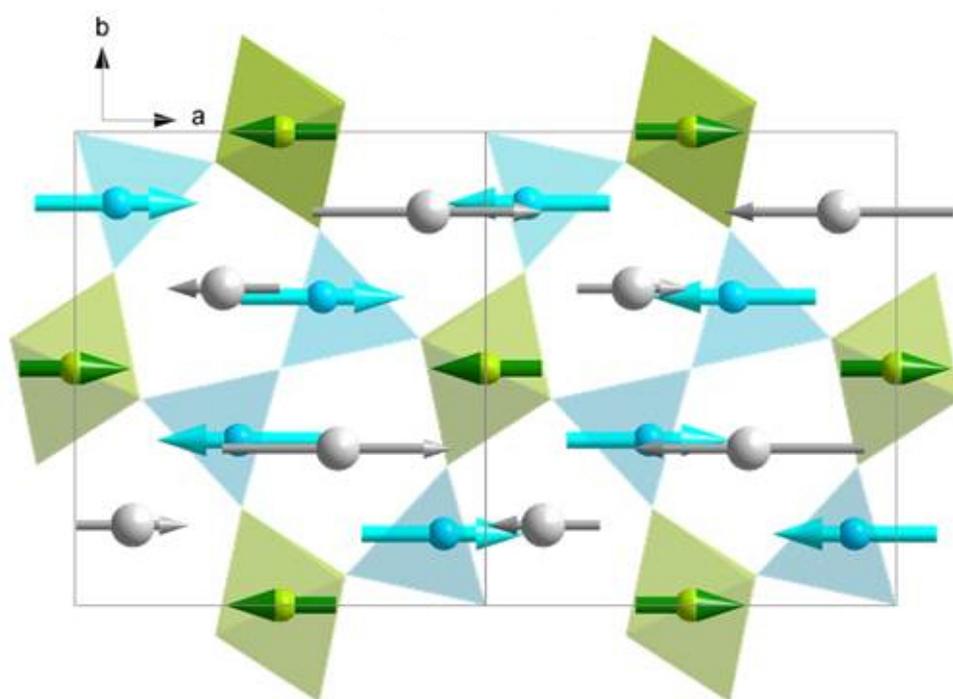


FIGURE 6.8 – Projection dans le plan  $(a,b)$  de la structure magnétique de  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  à 16 K déduite de l'affinement représenté Fig. 6.7. Les ions  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$  sont représentés respectivement en bleu, vert et gris. La taille des flèches est proportionnelle à l'amplitude du moment affiné.

nables. Certaines informations sont toutefois indépendantes du modèle utilisé pour l'affinement. C'est le cas de l'amplitude des moments qui reste identique quelque soit le modèle aux incertitudes près. Nous avons ainsi pu tracer l'évolution en température de chacun des moments, en différenciant l'amplitude pour les 2 paires de Gd. Le résultat illustré figure Fig. 6.9 permet 3 observations :

1. les moments portés par les terres rares commencent à s'ordonner dès 32 K, comme suggéré précédemment dans différentes publications[12][44].
2. l'évolution comparable de l'amplitude des moments des Gd et Mn suggère que les moments de la terre rare s'ordonnent dans le champ résiduel produits par l'ordre des moments des ions Mn.
3. l'amplitude des moments des terres rares subit une augmentation sensible en dessous de  $T_a=12$  K. Ceci est à mettre en relation avec l'anomalie décrite plus haut en constante diélectrique. C'est l'objet du paragraphe suivant.

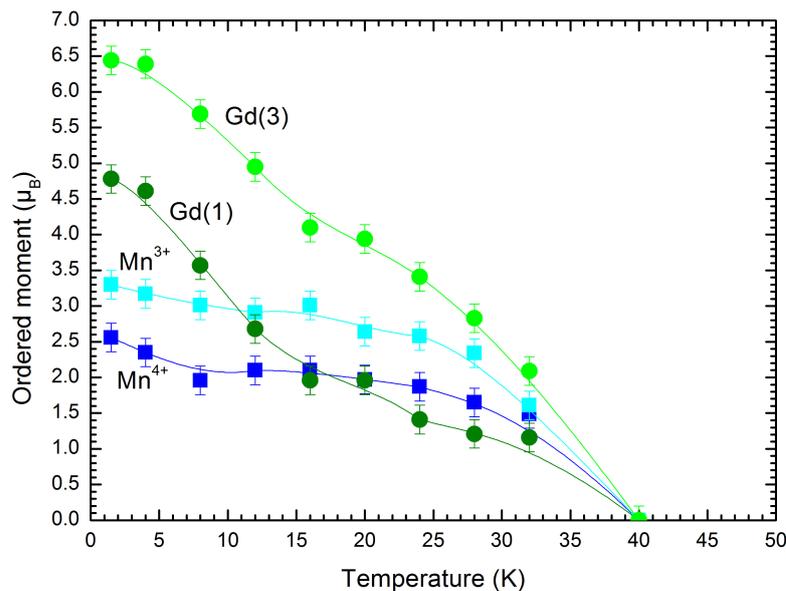


FIGURE 6.9 – Évolution en température de l'amplitude des moments des différents sites magnétiques.

### 6.4.3 Rôle de $J_6$ dans l'augmentation de la polarisation à $T < 12$ K

Du fait de la configuration électronique  $4f^7$  ( $S=7/2$ ,  $L=0$ ) de  $Gd^{3+}$ , on peut considérer dans une première approximation que le couplage Spin-Orbite est nul, et par conséquent que l'anisotropie du moment de  $Gd^{3+}$  l'est aussi. Considérons maintenant une

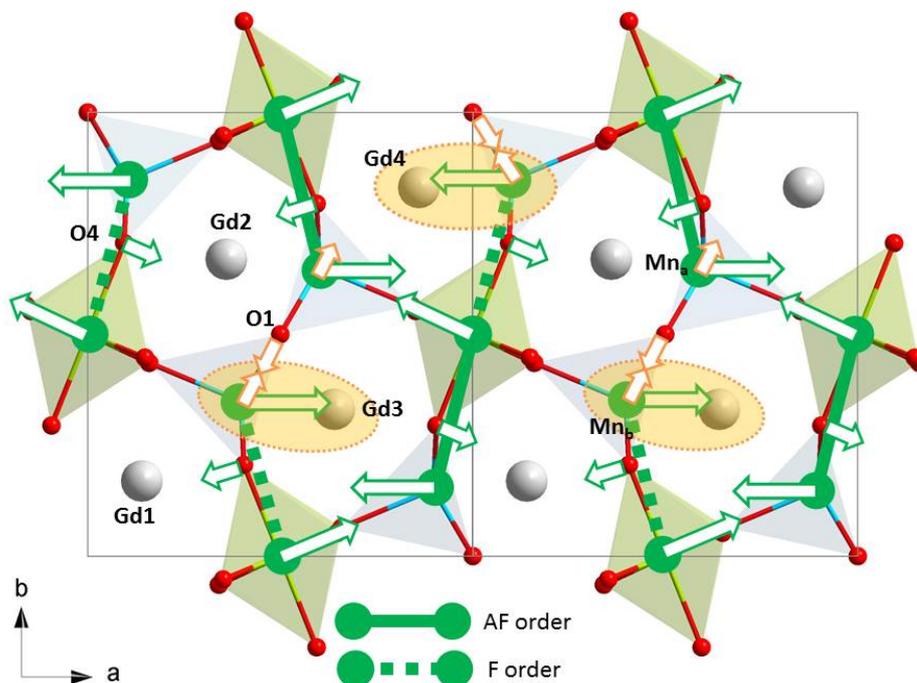


FIGURE 6.10 – Déplacements atomiques associés à la levée de la frustration magnétique origine de la polarisation. **A gauche** : les déplacements, représentés par des flèches vertes, sont dûs au mécanisme ES à travers  $J_3$ . **A droite** : les déplacements, représentés par des flèches jaunes, sont dûs au mécanisme ES supplémentaire à travers  $J_6$ . Le déplacement général est selon  $b$  pour les Mn et selon  $-b$  pour les O résultant dans une polarisation selon  $b$

interaction  $J_6$  entre les  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$ . Cette interaction d'échange entre les terres rares et les ions  $\text{Mn}^{3+}$  a également été utilisée pour l'interprétation des propriétés inélastiques de  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  [76]. Du fait de l'isotropie de  $\text{Gd}^{3+}$ , la contribution à  $J_6$  du chemin Gd—O ne dépend alors plus que de la distance Gd—O. Le chemin de super-échange contribuant le plus fortement à  $J_6$  implique donc les distances Gd—O les plus petites. A basse température, cette distance est minimum pour Gd—O<sub>1</sub>. Or O<sub>1</sub> est déjà impliqué dans le chemin de super-échange  $J_5$ . Il naît alors une nouvelle frustration : l'ions  $\text{Mn}^{3+}$  est couplé antiferromagnétiquement à  $\text{Gd}^{3+}$  et à l'autre  $\text{Mn}^{3+}$ , eux-mêmes couplés antiferromagnétiquement. On retrouve alors le cas classique d'un triangle dont les sommets sont couplés antiferromagnétiquement. De manière indépendante au premier mécanisme d'échange-striction impliquant le chemin d'échange  $J_3$  décrit dans le chapitre sur  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$ , cette frustration induit un second mécanisme à l'origine de l'augmentation de la polarisation. La minimisation de cette frustration induite par  $J_6$  conduit, par un mécanisme d'échange striction additionnel, à des déplacements atomiques (voir Fig. 6.10 à droite). A basse température, ces deux contributions s'ajoutent pour donner la polarisation exceptionnellement grande selon l'axe  $b$ .



## Conclusion

Cette thèse avait pour but de compléter d'une part le diagramme de phases de la famille des multiferroïques  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ , et d'autre part d'essayer de comprendre pourquoi les différents membres de cette série ont des comportements si différents en fonction de la terre rare.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la symétrie dans les phases commensurables magnétiques dans cette famille. La première approche a été de déterminer les sous-groupes issus du groupe d'espace moyen  $Pbam$  (et également les sous-groupes du groupe d'espace réel  $Pm$ ) qui non seulement laissent invariant l'opérateur spin-orbite de la terre rare mais aussi autorisent une polarisation électrique selon l'axe  $b$ , caractéristique fondamentale et commune à tous les membres multiferroïques de la série. Nous avons alors conclu que le seul groupe possible était  $Pm'$ .

Dans cette analyse, la conclusion la plus frappante est que dans le cas d'une phase magnétique commensurable de vecteur de propagation  $(1/2\ 0\ 0)$ , il existe uniquement deux représentations irréductibles  $X_1$  et  $X_2$  : pour  $X_1$  les moments des  $\text{R}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  sont dans le plan  $(a, b)$  alors que pour  $X_2$ , ils sont selon l'axe  $c$ . Dans les deux cas, il n'existe aucune contrainte pour les moments des  $\text{Mn}^{4+}$ .

Les calculs de champ de ligands avec des techniques *ab initio* et par la suite les calculs prenant en compte les effets de spin-orbite dans les composés  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  et  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  ont mené à des résultats non seulement comparables aux données expérimentales au niveau des orientations des moments des terres rares (Sm et Dy) mais aussi au niveau de leurs intensités. Des résultats qui a priori confirment l'analyse de symétrie précédemment effectuée puisque pour Sm nous avons une orientation purement selon  $c$  (représentation irréductible  $X_2$ ) et pour Dy une orientation dans le plan  $(a, b)$  (représentation irréductible  $X_1$ ).

Néanmoins c'est l'étude expérimentale des données de diffractions de neutrons sur poudre sur les composés de la famille  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  qui peut donner le plus d'informations sur l'ordre magnétique dans ces systèmes.

## Conclusion

---

Pour ce faire nous nous sommes principalement concentrés sur l'étude des deux composés  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  et  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ . Le premier étant à la frontière entre les membres multiferroïques (terres rares lourdes) et les membres non ferroélectriques (terres rares légères) de cette série. Le second ayant la plus grande polarisation électrique dans la famille et le seul possédant un moment orbital pouvant être considéré comme nul car sa dernière couche est à moitié remplie ( $\text{Gd}^{3+}=[\text{Xe}] 4f^7$ ).

Les données de neutrons pour les phases magnétiques incommensurables haute et basse température n'ont pas permis un affinement de structure magnétique fiable. Par contre, les données pour les phases commensurables sont de grande qualité et ont pu être affinées précisément.

Nous avons ainsi pu déterminer, en totale cohésion avec les résultats théoriques, que les moments pour  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  sont purement selon  $c$  et que pour  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ , ces derniers sont dans le plan  $(a, b)$ .

Ces deux résultats sont d'une importance majeure dans la compréhension de l'ordre magnétique dans cette famille. En effet, l'orientation parfaitement colinéaire de tous les moments selon  $c$  dans  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  est unique. Cette propriété unique pour cette série de composés permet de définitivement valider le mécanisme d'échange-striction comme origine de la ferroélectricité induite par le magnétisme. Pour ce qui est de la structure du  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ , cette dernière met le point sur l'existence d'une sixième interaction d'échange entre  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$ . Cette interaction introduit une nouvelle frustration. La minimisation de cette frustration est possible par un mécanisme additionnel d'échange striction. C'est ce mécanisme additionnel qui peut expliquer que la polarisation électrique de  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  est la plus forte de la série.

Ce travail de thèse a donc répondu à un certain nombre de questions. Il reste cependant encore des points obscurs. En particulier en ce qui concerne la détermination fine des interactions d'échanges  $J_i$ . Il serait très important d'essayer de calculer ces dernières par les mêmes méthodes *ab initio* utilisées lors de cette thèse. Pour ce faire, il faudrait tenir compte des dimères Mn-Mn et essayer de savoir entre autre si l'existence de  $J_6$  est commune à tous les membres de la série ou seulement à certains d'entre eux (Gd et Dy).

Cette approche pourrait aussi être complétée par une étude par diffusion inélastique de neutrons. Ce genre d'expérience a l'avantage de pouvoir expliciter les interactions magnétiques dans les matériaux. Nous pourrions ainsi comparer les résultats expérimentaux et théoriques et donner encore plus de valeur aux conclusions présentées dans cette thèse.

# Table des figures

1	Nombre de publications par an sur les magnétoélectriques [5] . . . . .	2
2	a) Système d'écriture d'une information magnétique par un champ électrique [6] b) Mémoire à 4 états [7] c) Valve à spin [8] d) Capteur magnéto-électrique . . . . .	2
1.1	Evolution en température du paramètre d'ordre dans une transition du premier ou du second ordre [14] . . . . .	7
1.2	Evolution en température de l'énergie libre $\mathcal{F}$ pour une transition de phase du second ordre par rapport à la température de transition $T_C$ [14] . . . . .	8
1.3	Evolution en température de l'énergie libre $\mathcal{F}$ pour une transition de phase du premier ordre par rapport à la température de transition $T_C$ [14] . . . . .	9
1.4	Magnétisme frustré dans un triangle . . . . .	12
1.5	Structure d'un pérovskite $ABO_3$ . . . . .	15
1.6	Exemples de multiferroïques [16] . . . . .	17
1.7	Effet de l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya . . . . .	19
1.8	Frustration magnétique dans une chaîne de spins [16] . . . . .	20
2.1	Renversement de la polarisation électrique à 3K dans $TbMn_2O_5$ par variation alternée du champ magnétique de 0 à 2T [11] . . . . .	24
2.2	Structure cristalline des $RMn_2O_5$ à 300K projetée dans le plan (a,b) (gauche) et selon c (droite) [25] . . . . .	25
2.3	Représentation des symétries du groupe d'espace $Pbam$ . . . . .	26
2.4	Evolution des paramètres de mailles en fonction du rayon ionique de la terre-rare (a). Distances $Mn^{4+}-O$ (b). Distance entre deux $Mn^{4+}$ successifs le long de c (c) repris de [28] . . . . .	28
2.5	Evolution de $T_C$ , température de transition ferroélectrique, en fonction du rayon ionique de la terre-rare (Courbe réalisée à partir de nombreuses références bibliographiques sur la transition ferroélectrique des $RMn_2O_5$ mentionnées dans ce manuscrit . . . . .	30
2.6	Niveaux d'énergie et remplissage des orbitales 3d des manganèses dans un environnement pyramidal (gauche) et octaédrique (droite) . . . . .	30

## Table des figures

---

2.7	Représentation des cinq chemins d'échanges $J_i$ entre les $Mn^{4+}$ et $Mn^{3+}$ . Les chaînes AF en zig-zag sont représentées par des lignes segmentées jaunes [13] . . . . .	31
2.8	Chaleur spécifique divisée par la température pour les composés $RMn_2O_5$ [R=Sm, Eu Gd, Tb, Dy et Y] [36] . . . . .	33
2.9	Susceptibilité magnétique mesurée à 10 Oe dans les $RMn_2O_5$ [37] . . . . .	34
2.10	Susceptibilité magnétique mesurée dans $YMn_2O_5$ [38] . . . . .	35
2.11	Evolution des composantes du vecteur de propagation magnétique dans $TbMn_2O_5$ [45] . . . . .	36
2.12	Structure magnétique de $TbMn_2O_5$ , $HoMn_2O_5$ et $DyMn_2O_5$ dans la phase commensurable CM à 26K [44] . . . . .	37
2.13	Mesure de DIN (gauche) obtenue dans $TbMn_2O_5$ à 17K le long de la direction (h 0 0.31) et simulation (droite) des ondes de spins selon cette même direction [52]. . . . .	39
2.14	Constante diélectrique mesurée dans $SmMn_2O_5$ [56]. . . . .	40
2.15	Constante dielectrique et polarisation électrique dans $TbMn_2O_5$ [12]. . . . .	41
2.16	Polarisation électrique en fonction de la terre rare dans les $RMn_2O_5$ . (Cette courbe a été réalisée à partir de l'ensemble des références bibliographiques mentionnées dans ce manuscrit sur la transition ferroélectrique dans les $RMn_2O_5$ ) . . . . .	42
2.17	Polarisation électrique en fonction de la température pour différents champs magnétiques dans $GdMn_2O_5$ [59]. . . . .	43
2.18	Constante diélectrique et polarisation électrique en fonction du champ magnétique mesurée dans $TbMn_2O_5$ [11] . . . . .	44
2.19	Constante diélectrique et polarisation électrique en fonction de la pression dans $TbMn_2O_5$ [60]. . . . .	45
2.20	Evolution thermique de l'intensité de la raie de Bragg (3 0 0) brisant les extinctions du groupe $Pbam$ , de la modulation structurale à $q_L=2q_M$ et du carré de la polarisation électrique dans $TbMn_2O_5$ [45]. . . . .	46
2.21	Calcul LSDA+U dans $YMn_2O_5$ montrant la densité de charge autour du niveau de Fermi dans le plan bc (en haut) et projection de cette densité et sa correspondance en spin (bas) [24]. . . . .	47
2.22	Evolution de la polarisation électrique en fonction de la température pour $GdMn_2O_5$ . Décomposition de la polarisation P en deux contributions $P_{MM}$ et $P_{DM}$ [63] . . . . .	48

2.23	Diagramme de phases des $\text{RMn}_2\text{O}_5$ en fonction de la température pour $\text{R}=\text{Tm}, \text{Y}, \text{Tb}, \text{Ho}$ et $\text{Er}$ . Pour chaque frise, la partie haute concerne les propriétés ferroélectriques (PE : paraélectrique, FE : ferroélectriques, X et X' : ferroélectrique d'une autre nature que FE) et la partie basse les propriétés magnétiques (2DICM : incommensurable à deux dimensions) [38] . . . . .	49
3.1	Schéma du diffractomètre G4.1 . . . . .	55
3.2	Courbes de résolution du diffractomètre G4.1 : $\Delta$ largeur à mi-hauteur FWHM en fonction de $2\theta$ , $\blacktriangledown \Delta Q$ en fonction de $Q(Q=2.45\text{\AA})$ . . . . .	56
3.3	Fragment étudié $\text{RO}_8$ (R en vert et O en rouge) . . . . .	60
3.4	Fragment $\text{RO}_8$ dans son bain de pseudopotentiels d'ions totaux (Mn en jaune) . . . . .	60
3.5	Schéma d'un fragment environné. Le fragment (Noir), les pseudopotentiels (Rouge) et les charges ponctuelles (Gris). . . . .	61
3.6	Corrélation et effets d'écrantage par méthodes variationnelles . . . . .	63
4.1	Cage d'oxygènes autour de la terre rare $\text{Lu}^{3+}$ (rayon ionique $0.98\text{\AA}$ ) et de $\text{Bi}^{3+}$ (rayon ionique $1.17\text{\AA}$ ). . . . .	71
4.2	Orbitales $4f$ issues du calcul CASSCF du fragment environné $\text{SmO}_8$ . . . . .	72
5.1	Evolution thermique de la constante diélectrique, de la polarisation électrique et de la susceptibilité magnétique pour $\text{SmMn}_2\text{O}_5$ [56] . . . . .	76
5.2	Diffractogrammes des données de diffraction de neutrons sur poudre pour $\text{SmMn}_2\text{O}_5$ . Les lignes blanches représentent les différentes transitions. Les flèches blanches indiquent les réflexions magnétiques associées aux vecteurs de propagation. . . . .	78
5.3	Affinement Rietveld du diffractogramme à 6 K pour $\text{SmMn}_2\text{O}_5$ . Données expérimentales en rouge, profil calculé en noir. Les marqueurs en vert représentent la position des réflexions magnétiques. . . . .	80
5.4	Structure magnétique du $\text{SmMn}_2\text{O}_5$ à 6 K. En bleu, les pyramides des $\text{Mn}^{3+}$ et en rouge, les octaèdres des $\text{Mn}^{4+}$ . . . . .	81
5.5	Structure magnétique du $\text{SmMn}_2\text{O}_5$ à 6 K projetée dans le plan $(a, b)$ . Les moments magnétiques sont représentés par des signes + et - par rapport à l'axe $c$ . Les chaînes AFM couplées à travers $J_3$ (ellipse rouge : ordre FM, ellipse bleue : ordre AFM) sont en lignes grises. . . . .	81
5.6	Evolution thermique des amplitudes des moments magnétiques de $\text{Sm}^{3+}$ , $\text{Mn}^{3+}$ et $\text{Mn}^{4+}$ . . . . .	82
5.7	Représentation schématique de l'intégrale d'échange $J_3 \simeq J_{\pi\pi} \cos \beta + J_{\pi\pi} \cos \alpha$ . . . . .	83

## Table des figures

6.1	Évolution en température de la chaleur spécifique de $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ mesuré sur poudre au Laboratoire de Physique des Solides pour deux poudres différentes. . . . .	86
6.2	Évolution en température de la constante diélectrique et de la polarisation sur des monocristaux de $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ [64] . . . . .	87
6.3	<b>En haut :</b> Carte en couleur des diffractogrammes de neutrons sur poudre de $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ avec l'isotope $^{160}\text{Gd}$ en fonction de la température. <b>En bas :</b> Projection de la carte en couleur sur l'axe des abscisses. Les étoiles marquent les pics correspondant à la phase incommensurable à haute température. . . . .	89
6.4	Diagramme de diffraction de neutron de $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ à 1.5 K (rouge) et affinement (noir). La différence entre les données expérimentales et la simulation est donnée par la courbe bleue. Les traits verts indiquent les positions attendues pour les raies de Bragg. L'affinement a été réalisé dans le groupe $P_a c a 2_1$ (équivalent au groupe $P_a b 2_1 a$ en changeant de setting). Le modèle déduit de cet affinement est représenté Fig. 6.5 . . .	92
6.5	Projection dans le plan $(a, b)$ de la structure magnétique de $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ à 1.5 K déduite de l'affinement représenté Fig. 6.4. Les ions $\text{Mn}^{3+}$ , $\text{Mn}^{4+}$ et $\text{Gd}^{3+}$ sont représentés respectivement en bleu, vert et gris. La taille des flèches est proportionnelle à l'amplitude du moment affiné. . . . .	93
6.6	<b>En haut :</b> Projection dans le plan $(a, b)$ de la structure magnétique déduite de la diffraction magnétique des rayons X [64]. <b>En bas :</b> Structure magnétique de la figure 6.5 avec les axes $a'=-a$ et $b'=-b$ afin de faciliter la comparaison. . . . .	94
6.7	Diagramme de diffraction de neutron de $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ à 16 K (rouge) dans la phase commensurable et affinement en utilisant le modèle de moment tous colinéaires le long de l'axe $a$ (noir). La différence entre les données expérimentales et la simulation est donnée par la courbe bleue. Les traits verts indiquent la présence de réflexions. La structure magnétique déduite est représentée Fig. 6.8. . . . .	95
6.8	Projection dans le plan $(a, b)$ de la structure magnétique de $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ à 16 K déduite de l'affinement représenté Fig. 6.7. Les ions $\text{Mn}^{3+}$ , $\text{Mn}^{4+}$ et $\text{Gd}^{3+}$ sont représentés respectivement en bleu, vert et gris. La taille des flèches est proportionnelle à l'amplitude du moment affiné. . . . .	96
6.9	Évolution en température de l'amplitude des moments des différents sites magnétiques. . . . .	97

6.10 Déplacements atomiques associés à la levée de la frustration magnétique origine de la polarisation. **A gauche** : les déplacements, représentés par des flèches vertes, sont dûs au mécanisme ES à travers  $J_3$ . **A droite** : les déplacements, représentés par des flèches jaunes, sont dûs au mécanisme ES supplémentaire à travers  $J_6$ . Le déplacement général est selon  $b$  pour les Mn et selon  $-b$  pour les O résultant dans une polarisation selon  $b$  . . . . . 98



## Liste des tableaux

1.1	Propriétés des divers matériaux multiferroïques . . . . .	21
2.1	Sites cristallographiques $Pbam$ et positions des ions dans les $RMn_2O_5$ . . . . .	25
2.2	Rayon ionique effectif de $R^{3+}$ en coordination 8 [29]. . . . .	29
2.3	Configurations électroniques, spins et moments magnétiques des terres rares $R^{3+}$ . [31] . . . . .	31
2.4	Structure magnétique du $TbMn_2O_5$ dans la phase CM à 26 K dans une symétrie $P1$ [44] . . . . .	37
4.1	Tableau de caractères pour le groupe de symétrie magnétique $Pm'$ [2ex] . . . . .	69
5.1	Paramètres de la structure magnétique de $SmMn_2O_5$ à 6 K. . . . .	79
6.1	Paramètres de la structure magnétique de $GdMn_2O_5$ à 1.5 K dans la maille $Pab2_1a$ . . . . .	95



## Bibliographie

- [1] Curie, P., “Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d’un champ électrique et d’un champ magnétique,” *J. Phys. Theor. Appl.*, vol. 3, no. 1, pp. 393–415, 1894.
- [2] E. Landau, L.D. and Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*. Pergamon Press, Oxford, 1960.
- [3] I. E. Dzyaloshinskii, “On the magneto-electrical effect in antiferromagnets,” *Journal of Soviet Physics JETP*, vol. 10, no. 3, pp. 628–629, 1960.
- [4] D. N. Astrov, “The magnetoelectric effect in antiferromagnetics,” *Sov. Phys. - JETP*, vol. 11, no. 3, p. 708, 1960.
- [5] R. Ramesh and N. A. Spaldin, “Multiferroics : progress and prospects in thin films,” *Nature Materials*, vol. 6, p. 21, jan 2007.
- [6] W. Kleemann, “Switching magnetism with electric fields,” *Physics*, vol. 2, p. 105, 2009.
- [7] H. Béa, M. Gajek, M. Bibes, and A. Barthélémy, “Spintronics with multiferroics,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 20, no. 43, 2008.
- [8] “Laboratory for epitaxial nanostructures on silicon and spintronics.”
- [9] 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<sub>3</sub> Multiferroic Thin Film Heterostructures,” *Science*, vol. 299, no. 5613, pp. 1719–1722, 2003.
- [10] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, “Magnetic control of ferroelectric polarization,” *Nature*, vol. 426, no. November, pp. 55–58, 2003.
- [11] 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*, vol. 429, no. May, pp. 392–395, 2004.

## Bibliographie

---

- [12] L. C. Chapon, G. R. Blake, M. J. Gutmann, S. Park, N. Hur, P. G. Radaelli, and S.-W. Cheong, "Structural anomalies and multiferroic behavior in magnetically frustrated  $\text{tbmn}_2\text{o}_5$ ," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 177402, Oct 2004.
- [13] C. Doubrovsky, G. André, a. Gukassov, P. Auban-Senzier, C. R. Pasquier, E. Elkaim, M. Li, M. Greenblatt, F. Damay, and P. Foury-Leylekian, "Magnetic phase transitions in  $\text{PrMn}_2\text{O}_5$  : Importance of ion-size threshold size effects in  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  compounds (R = rare earth)," *Physical Review B*, vol. 86, p. 174417, nov 2012.
- [14] M. Héritier, *Physique de la matière condensée*. EDP Sciences, 2013.
- [15] Y. Zhou, K. Kanoda, and T.-K. Ng, "Quantum spin liquid states," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 89, p. 025003, Apr 2017.
- [16] S.-W. Cheong and M. Mostovoy, "Multiferroics : a magnetic twist for ferroelectricity," *Nature materials*, vol. 6, pp. 13–20, jan 2007.
- [17] M. Fiebig, V. Eremenko, and I. Chupis, *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystal*. Kluwer Academic, 2004.
- [18] I. Dzyaloshinsky, "A thermodynamic theory of "weak" ferromagnetism of antiferromagnetics," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 4, no. 4, pp. 241 – 255, 1958.
- [19] T. Moriya, "New mechanism of anisotropic superexchange interaction," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 4, pp. 228–230, Mar 1960.
- [20] T. Moriya, "Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism," *Phys. Rev.*, vol. 120, pp. 91–98, Oct 1960.
- [21] L. Shekhtman, O. Entin-Wohlman, and A. Aharony, "Moriya's anisotropic superexchange interaction, frustration, and dzyaloshinsky's weak ferromagnetism," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 69, pp. 836–839, Aug 1992.
- [22] N. A. Hill, "Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, pp. 6694–6709, 2000.
- [23] I. A. Sergienko and E. Dagotto, "Role of the dzyaloshinskii-moriya interaction in multiferroic perovskites," *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 094434, Mar 2006.
- [24] S. Partzsch, B. Wilkins, J. P. Hill, E. Schierle, E. Weschke, D. Souptel, B. Buchner, and J. Geck *Physical Review Letters*, vol. 107, 2011.

- [25] S. Chattopadhyay, V. Baledent, F. Damay, A. Gukasov, E. Moshopoulou, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, G. André, F. Porcher, E. Elkaim, C. Doubrovsky, M. Greenblatt, and P. Foury-Leylekian, "Evidence of multiferroicity in  $\text{NdMn}_2\text{O}_5$ ," *Physical review B*, vol. 93, p. 104406, 2016.
- [26] V. Balédent, S. Chattopadhyay, P. Fertey, M. B. Lepetit, M. Greenblatt, B. Wanklyn, F. O. Saouma, J. I. Jang, and P. Foury-Leylekian, "Evidence for room temperature electric polarization in  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  multiferroics," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 114, p. 117601, Mar 2015.
- [27] K. Singh, C. Simon, E. Cannuccia, M.-B. Lepetit, B. Corraze, E. Janod, and L. Cario, "Orbital-ordering-driven multiferroicity and magnetoelectric coupling in  $\text{geV}_4\text{S}_8$ ," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 113, p. 137602, Sep 2014.
- [28] I. Kagomiya, K. Kohn, and T. Uchiyama, "Structure and Ferroelectricity of  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ ," *Ferroelectrics*, vol. 280, pp. 131–143, 2002.
- [29] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta Crystallographica Section A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, 1976.
- [30] P. G. Radaelli, C. Vecchini, L. C. Chapon, P. J. Brown, S. Park, and S.-W. Cheong, "Incommensurate magnetic structure of  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  : A stringent test of the multiferroic mechanism," *Physical Review B*, vol. 79, p. 020404, jan 2009.
- [31] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Thomson Press, 2003.
- [32] P. G. Radaelli and L. C. Chapon, "A neutron diffraction study of  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  multiferroics," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 20, no. 43, p. 434213, 2008.
- [33] K. Cao, G.-C. Guo, D. Vanderbilt, and L. He, "First-Principles Modeling of Multiferroic  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ ," *Physical Review Letters*, vol. 103, no. 25, p. 257201, 2009.
- [34] L. M. Volkova and D. V. Marinin, "Crystal chemistry aspects of the magnetically induced ferroelectricity in  $\text{TbMn(2)O(5)}$  and  $\text{BiMn(2)O(5)}$ ," *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, vol. 21, no. 1, p. 015903, 2009.
- [35] S. G. Bahoosh, J. M. Wesselinowa, and S. Trimper, "Modified Heisenberg model for the zig-zag structure in multiferroic  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ ," *Journal of Applied Physics*, vol. 118, 2015.
- [36] M. Tachibana, K. Akiyama, H. Kawaji, and T. Atake, "Lattice effects in multiferroic  $\text{rMn}_2\text{O}_5$  ( $r = \text{Sm-Dy, Y}$ )," *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 224425, Dec 2005.

## Bibliographie

---

- [37] M. J. M.-L. J. Alonso, M T Casais and M. J. Martinez-lope, "A structural study from neutron diffraction data and magnetic properties of rare earth ) A structural study from neutron diffraction data and magnetic properties of  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  ( R = La , rare earth )," *Eur. J. Inorg. Chem.*, p. 685–691, 2005.
- [38] Y. Noda, H. Kimura, M. Fukunaga, S. Kobayashi, I. Kagomiya, and K. Kohn, "Magnetic and ferroelectric properties of multiferroic  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ ," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 20, p. 434206, oct 2008.
- [39] T.-C. Han and J. G. Lin, "R -dependent magnetic and structural properties in  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  with R = Y , Er , Ho , Dy , and Tb," *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, no. 9, p. 08J508, 2006.
- [40] L. Chang, Y. Su, W. Schweika, T. Brückel, Y. Chen, D. Jang, and R. Liu, "Neutron polarization analysis on the multiferroic  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$ ," *Physica B : Condensed Matter*, vol. 404, pp. 2517–2519, sep 2009.
- [41] M. Balli, B. Roberge, P. Fournier, and S. Jandl, "Review of the Magnetocaloric Effect in  $\text{RMnO}_3$  and  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ ," *Crystals*, no. 7, p. 44, 2017.
- [42] G. Buisson *Phys. Status Solidi*, no. 16, p. 533, 1973.
- [43] E. Bertaut, "THE PHASE COMPARISON METHOD APPLICATION TO THE COMPLEX MAGNETIC STRUCTURE OF  $\text{RE}\text{Mn}_2\text{O}_5$  ," *Le journal de Physique*, no. part 5, 1974.
- [44] G. Blake, L. Chapon, P. Radaelli, S. Park, N. Hur, S.-W. Cheong, and J. Rodríguez-Carvajal, "Spin structure and magnetic frustration in multiferroic  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  (R=Tb,Ho,Dy)," *Physical Review B*, vol. 71, p. 214402, jun 2005.
- [45] J. Koo, C. Song, S. Ji, J. S. Lee, J. Park, T. H. Jang, C. H. Yang, J. H. Park, Y. H. Jeong, K. B. Lee, T. Y. Koo, Y. J. Park, J. Y. Kim, D. Wermeille, A. I. Goldman, G. Srajer, S. Park, and S. W. Cheong, "Non-resonant and resonant X-ray scattering studies on multiferroic  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$ ," *Physical Review Letters*, vol. 99, no. 19, pp. 1–5, 2007.
- [46] L. C. Chapon, P. G. Radaelli, G. R. Blake, S. Park, and S. Cheong, "Ferroelectricity Induced by Acentric Spin-Density Waves in  $\text{YMn}_2\text{O}_5$ ," no. 96, 2006.
- [47] A. Munoz, J. a. Alonso, M. T. Casais, M. J. Martinez-Lope, J. L. Martinez, and M. T. Fernandez-Diaz, "A Study of the Magnetic Structure of  $\text{LaMn}_2\text{O}_5$  from Neutron Powder Diffraction Data," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2005, pp. 685–691, feb 2005.

- [48] A. Munoz and M. T. Fernandez-Diaz, "Magnetic Structure and properties of  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$  : A neutron diffraction study," *Physical Review B*, vol. 65, no. 14, 2002.
- [49] P. Gardner *J. Phys. C : Solid State Phys.*, vol. 21, p. 5653, 1988.
- [50] C. Wilkinson, "The antiferromagnetic structure of  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$  at 4.2K," *J. Phys. C : Solid State Phys.*, vol. 14, p. 1671, 1981.
- [51] R. E. Ewings *Physical Review B*, vol. 77, p. 104415, 2008.
- [52] S. Petit, V. Balédent, C. Doubrovsky, M. B. Lepeit, M. Greenblatt, B. Wanklyn, and P. Foury-Leylekian, "Investigation of the electromagnon excitations in the multiferroic  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$ ," *Physical Review B*, vol. 87, no. 14, p. 140301, 2013.
- [53] J.-H. Kim, M. a. van der Vegte, a. Scaramucci, S. Artyukhin, J.-H. Chung, S. Park, S.-W. Cheong, M. Mostovoy, and S.-H. Lee, "Magnetic Excitations in the Low-Temperature Ferroelectric Phase of Multiferroic  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  Using Inelastic Neutron Scattering," *Physical Review Letters*, vol. 107, no. 9, p. 097401, 2011.
- [54] A. B. Sushkov, M. Mostovoy, R. Valdés Aguilar, S.-W. Cheong, and H. D. Drew, "Electromagnons in multiferroic  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  compounds and their microscopic origin," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 20, no. 43, p. 434210, 2008.
- [55] R. Valdés Aguilar, M. Mostovoy, a. Sushkov, C. Zhang, Y. Choi, S.-W. Cheong, and H. Drew, "Origin of Electromagnon Excitations in Multiferroic  $\text{RMnO}_3$ ," *Physical Review Letters*, vol. 102, no. 4, p. 047203, 2009.
- [56] T. Fujita and K. Kohn, "Ferroelectrics," vol. 219, p. 155, 1998.
- [57] M. Fukunaga and Y. Noda, "Classification and Interpretation of the Polarization of Multiferroic  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ ," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 79, no. 5, p. 054705, 2010.
- [58] B. K. Khannanov, V. A. Sanina, E. I. Golovenchits, and M. P. Scheglov, "Room-temperature electric polarization induced by phase separation in multiferroic  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ ," *Pis'ma v ZhETF*, vol. 103, no. 4, pp. 274–279, 2016.
- [59] S. H. Bukhari, T. Kain, M. Schiebl, A. Shuvaev, A. Pimenov, A. M. Kuzmenko, X. Wang, S. Cheong, J. Ahmad, and A. Pimenov, "Magnetoelectric phase diagrams of multiferroic  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ ," vol. 94, pp. 1–7, 2016.
- [60] C. R. dela Cruz, B. Lorenz, Y. Y. Sun, Y. Wang, S. Park, S.-W. Cheong, M. M. Gospodinov, and C. W. Chu, "Pressure-induced enhancement of ferroelectricity in multiferroic  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  ( R = Tb , Dy , Ho )," *Physical Review B*, vol. 76, no. 17, p. 174106, 2007.

## Bibliographie

---

- [61] M. Deutsch, T. C. Hansen, A. Forget, D. Colson, F. Porcher, and I. Mirebeau, "Pressure-induced commensurate phase with potential giant polarization in  $\text{YMn}_2\text{O}_5$ ," *Physical Review B*, vol. 92, 2015.
- [62] Y. Noda, H. Kimura, Y. Kamada, and Y. Ishikawa, "Lattice Modulation in  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  and  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  Studied by Using Synchrotron Radiation X-rays," *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 51, no. 2, pp. 828–831, 2007.
- [63] J.-M. Liu and S. Dong, "Ferrielectricity in  $\text{dymn}_2\text{o}_5$  : A golden touchstone for multiferroicity of  $\text{rmn}_2\text{o}_5$  family," *Journal of Advanced Dielectrics*, vol. 05, no. 02, p. 1530003, 2015.
- [64] N. Lee, C. Vecchini, Y. J. Choi, L. C. Chapon, A. Bombardi, P. G. Radaelli, and S.-W. Cheong, "Giant tunability of ferroelectric polarization in  $\text{gdmn}_2\text{o}_5$ ," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, p. 137203, Mar 2013.
- [65] Z. Y. Zhao, M. F. Liu, X. Li, L. Lin, Z. B. Yan, S. Dong, and J.-M. Liu, "Experimental observation of ferrielectricity in multiferroic  $\text{DyMn}_2\text{O}_5$ ," *Scientific reports*, vol. 4, p. 3984, 2014.
- [66] J. Rodriguez-carvajal, "Fullprof," *Physica B*, vol. 192, pp. 55–69, 1993.
- [67] L. Seijo, Z. Barandiarán, and E. Harguindey, "Ab initio model potential method : Lanthanide and actinide elements," *Journal of Chemical Physics*, vol. 114, no. 1, pp. 118–129, 2001.
- [68] Z. Barandiaran, L. S. Departatnetzto, Q. F. Aplicada, S. Huzinaga, Z. Barandiakan, L. S. Can, and C. Cg-aimp, "method. Cowan-Griffin relativistic core potentials and The ab initio model valence basis sets from Li (2 = 3) to La (2 = 57)," no. 8, 1992.
- [69] M.-B. Lepetit, N. Suaud, A. Gelle, and V. Robert, "Environment effects on effective magnetic exchange integrals and local spectroscopy of extended strongly correlated systems," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, no. 9, pp. 3966–3973, 2003.
- [70] L. Seijo, "Relativistic ab initio model potential calculations including spin–orbit effects through the Wood–Boring Hamiltonian," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 102, no. 20, pp. 8078–8088, 1995.
- [71] G. Yahia, F. Damay, S. Chattopadhyay, V. Balédent, W. Peng, E. Elkaim, M. Whittaker, M. Greenblatt, M.-B. Lepetit, and P. Foury-Leylekian, "Recognition of exchange striction as the origin of magnetoelectric coupling in multiferroics," *Phys. Rev. B*, vol. 95, no. 18, p. 184112, 2017.

- [72] F. Aquilante, J. Autschbach, R. K. Carlson, L. F. Chibotaru, M. G. Delcey, L. De Vico, I. Fdez. Galván, N. Ferré, L. M. Frutos, L. Gagliardi, M. Garavelli, A. Giussani, C. E. Hoyer, G. Li Manni, H. Lischka, D. Ma, P. A. Malmqvist, T. Müller, A. Nenov, M. Olivucci, T. B. Pedersen, D. Peng, F. Plasser, B. Pritchard, M. Reiher, I. Rivalta, I. Schapiro, J. Segarra-Martí, M. Stenrup, D. G. Truhlar, L. Ungur, A. Valentini, S. Vancoillie, V. Veryazov, V. P. Vysotskiy, O. Weingart, F. Zapata, and R. Lindh, "Molcas 8 : New capabilities for multiconfigurational quantum chemical calculations across the periodic table," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 37, no. 5, pp. 506–541, 2016.
- [73] F. Aquilante, L. De Vico, N. Ferré, G. Ghigo, P.-A. Malmqvist, P. Neogrády, T. B. Pedersen, M. Pitoňák, M. Reiher, B. O. Roos, L. Serrano-Andrés, M. Urban, V. Veryazov, and R. Lindh, "Molcas 7 : The next generation," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 31, no. 1, pp. 224–247, 2010.
- [74] V. Veryazov, P.-O. Widmark, L. Serrano-Andrés, R. Lindh, and B. O. Roos, "2molcas as a development platform for quantum chemistry software," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 100, no. 4, pp. 626–635, 2004.
- [75] G. Karlström, R. Lindh, P. Åke Malmqvist, B. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrady, and L. Seijo, "Molcas : a program package for computational chemistry.," *Computational Materials Science*, vol. 28, no. 2, pp. 222–239, 2003. The information about affiliations in this record was updated in December 2015. The record was previously connected to the following departments : Theoretical Chemistry (S) (011001039).
- [76] S. Chattopadhyay, S. Petit, E. Ressouche, S. Raymond, V. Balédent, G. Yahia, W. Peng, J. Robert, M.-B. Lepetit, M. Greenblatt, and P. Foury-Leylekian, "3d-4f coupling and multiferroicity in frustrated Cairo Pentagonal oxide DyMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ," *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, p. 14506, 2017.
- [77] Y. Ishii, S. Horio, M. Mitarashi, T. Sakakura, M. Fukunaga, Y. Noda, T. Honda, H. Nakao, Y. Murakami, and H. Kimura, "Observation of magnetic order in multiferroic smmn<sub>2</sub>o<sub>5</sub> studied by resonant x-ray magnetic scattering," *Phys. Rev. B*, vol. 93, p. 064415, Feb 2016.
- [78] B. K. Khannanov, E. I. Golovenchits, and V. A. Sanina, "Giant polarization and magnetic dynamics in gdmn<sub>2</sub>o<sub>5</sub>," *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 572, no. 1, p. 012046, 2014.

**Titre :** Etude des interactions d'échange dans les oxydes multiferroïques  $\text{RMn}_2\text{O}_5$

**Mots clés :** Multiferroïque, magnétisme frustré, effet magnéto-électrique, terre rare, systèmes fortement corrélés

**Résumé :** Les systèmes multiferroïques magnéto-électriques sont des matériaux multifonctionnels très importants du point de vue des applications dans le domaine de l'électronique ou de la spintronique puisqu'ils présentent simultanément des ordres électriques et magnétiques généralement couplés. Ils peuvent donc répondre à la fois à l'application d'un champ magnétique et d'un champ électrique.

L'une des familles de multiferroïques magnéto-électriques les plus étudiées est la série  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  où R est une terre rare. Ma thèse porte sur le rôle de la terre rare sur le caractère multiferroïque et sur les propriétés magnétiques de ces composés. De nombreux travaux ont déjà été publiés mais très peu concernent les composés  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  et  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ , difficiles à étudier aux neutrons. Pourtant ce sont des composés clés, à la frontière entre des composés à terres rares légères qui ne sont pas multiferroïques et ceux à terres rares lourdes qui le sont. Je me suis donc intéressé à ces composés.

Grâce à une étude théorique basée sur une analyse de symétrie et des calculs numériques *ab initio* tenant compte du fort couplage spin-orbite, nous avons pu prévoir un modèle pour l'ordre magnétique stabilisé dans  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$ .

Nous avons en parallèle étudié expérimentalement les structures magnétiques pour ces deux composés par le biais d'une analyse des données de diffraction de neutrons sur poudre utilisant des matériaux isotopes de  $\text{Sm}$  et  $\text{Gd}$ . Ma thèse a permis d'une part de valider le mécanisme d'échange striction comme origine du couplage magnétoélectrique dans cette série importante de multiferroïques. Elle a permis d'autre part de mettre en évidence l'existence d'une interaction d'échange supplémentaire dans  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$ , à l'origine de la forte polarisation électrique dans ce membre de la série. Ces résultats amènent plus de clarté à la compréhension de la multiferroïcité dans ces systèmes.



**Title :** Exchange interactions study in multiferroic oxides  $RMn_2O_5$

**Keywords :** Multiferroic, frustrated magnetism, magnetoelectric effect, rare earth, strongly correlated systems

**Abstract :** The magneto-electric multiferroic systems are multifunctional materials very important for applications in the field of electronics or spintronics since they present simultaneously electrical and magnetic orders, which are generally coupled. They can thus respond to both the application of a magnetic field and an electric field. One of the most studied magneto-electric multiferroic families is the  $RMn_2O_5$  series where R is a rare earth. My thesis deals with the role of rare earth on the multiferroic and the magnetic properties of these compounds. Numerous works have already been published, but very few concern the compounds  $SmMn_2O_5$  and  $GdMn_2O_5$ , difficult to study with neutrons. Yet these are key compounds, on the border between light rare earth compounds that are not multiferroic and heavy rare earths that are. This explains my interest for these compounds. Using a theoretical study based on a symmetry analysis and numerical calculations *ab initio* taking into account the strong spin-orbit coupling, we were able to predict a

model for the stabilized magnetic order in Sm and Gd.

We have experimentally studied the magnetic structures for these two compounds by means of an analysis of the powder neutron diffraction data using Sm and Gd isotopes. On one hand, my thesis allowed to validate the mechanism of exchange striction as origin of the magnetoelectric coupling in this important series of multiferroics. On the other hand, it has made it possible to demonstrate the existence of an additional exchange interaction in  $GdMn_2O_5$ , at the origin of the strong electrical polarization in this member of the series. These results provide greater clarity to the understanding of multiferroicity in these systems.

