



HAL
open science

Ordres et couplages dans les pérovskites multiferroïques étudiés par spectroscopie Raman

Ian Aupiais

► **To cite this version:**

Ian Aupiais. Ordres et couplages dans les pérovskites multiferroïques étudiés par spectroscopie Raman. Electrons fortement corrélés [cond-mat.str-el]. Université Paris Diderot, 2019. Français. NNT: . tel-03003391

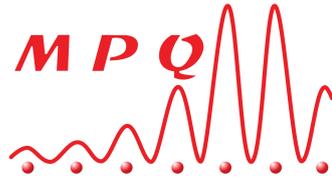
HAL Id: tel-03003391

<https://theses.hal.science/tel-03003391>

Submitted on 13 Nov 2020

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.



Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques

École doctorale 564 - Physique en Île-de-France

Université Sorbonne Paris Cité - Paris Diderot (Paris 7)

Thèse de doctorat de Physique

présentée par

Ian AUPIAIS

Ordres et couplages dans les pérovskites multiferroïques étudiés par spectroscopie Raman

Soutenue publiquement à Paris le 11 juin 2019 devant le jury :

Dr. Rafik Ballou	Institut Néel, Grenoble	Président du jury
Prof. Jesse Groenen	CEMES, Université Toulouse 3	Rapporteur
Dr. Sophie De Brion	Institut Néel, Grenoble	Examinatrice
Dr. Victor Balédent	LPS, Saclay	Examineur
Dr. Indranil Paul	MPQ, Université Paris Diderot	Examineur
Prof. Maximilien Cazayous	MPQ, Université Paris Diderot	Directeur de thèse



Remerciements

Ce travail de recherche n'aurait pas pu s'accomplir sans les nombreuses personnes qui m'ont soutenu, aidé, encouragé et conseillé. Je souhaite leur exprimer ma profonde gratitude pour toutes ces années.



Tout d'abord, j'adresse mes remerciements aux membres de mon jury. Je tiens particulièrement à remercier mes deux rapporteurs Rafik Ballou et Jesse Groenen pour leur lecture approfondie du manuscrit. Leurs remarques pertinentes à travers les rapports m'ont permis d'enrichir mon travail. Un grand merci à Sophie De Brion, Victor Balédent et Indranil Paul pour avoir accepté d'être membre de mon jury. Grâce à vous tous, mon inquiétude des questions post-présentations a rapidement laissé place au plaisir d'une discussion passionnante et passionnée.

Je remercie les membres de l'équipe SQUAP de m'avoir accueilli et soutenu tout au long de ma thèse. Merci à mon directeur Maximilien pour l'autonomie et la confiance qu'il m'a accordé. Ses encouragements et son optimisme, particulièrement en période de mesure, ainsi que ses conseils avisés m'ont permis de mener à bien ma thèse. Merci à Alain pour son soutien et ses avis éclairés sur la manipulation de la spectroscopie Raman. Mes remerciements vont également à Yann pour les nombreuses fois où il a eu la patience de répondre à mes nombreuses questions ainsi qu'à Indranil pour la richesse des échanges que nous avons eu autour de la théorie du Raman et du magnétisme. Merci également à Marie-Aude pour tout ses conseils sur le *set-up* de pression.

Un travail de recherche s'appuie avant tout sur des collaborateurs que je tiens à remercier ici. Alexis Scida, Stanislaus Wong et Xiao Lu pour la synthèse des nanoparticules de BiFeO_3 . Également Dorothée Colson et Anne Forget pour les échantillons de CuO et pour m'avoir laissé utiliser leur presse. Rogério de Sousa et Marc Allen pour les échanges autour de la théorie de BiFeO_3 et l'influence de la taille des nanoparticules. Victor Balédent pour m'avoir donné l'opportunité de me lancer à la recherche des électromagnons dans les doubles pérovskites. Christian Ricolleau et Guillaume Wang pour toutes les mesures de microscopie à transmission électronique. Bien qu'elles n'aient pas eu le succès

attendu, elles m'ont beaucoup appris. Hidehaki Sakata pour la synthèse des échantillons de $TbMnO_3$ et Masa Mochizuki pour les explications théoriques relatives à $TbMnO_3$. Merci également à Alain Polian, Gilles Lemarchand et Paris de l'IMPMC pour le chargement en hélium de la cellule de pression ainsi que leurs conseils pour la préparation de celle-ci.

Un grand merci à l'ensemble du laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques. Je remercie particulièrement Anne, Joëlle et Sandrine de l'équipe administrative et Martial, Patrick et Jimmy de l'équipe technique. Sans oublier tous les permanents, post-doctorants et doctorants pour l'ambiance agréable qu'ils ont su instaurer dans le laboratoire.

La thèse se vit au quotidien avec d'autres doctorants qui deviennent au fur et à mesure bien plus que des collègues de travail. Tout d'abord, je remercie tout les locataires passés par le bureau 645B *a.k.a.* le thésarium pour l'ambiance, toutes ces deuxièmes mi-temps au Débonnaire/Caminito et ce superbe week-end à Berlin. Un merci particulièrement à mes collègues du souterrain. Aux anciens : Constance, Elisa, Siham et Pierre. À Romain pour son aide pour la cellule pression et pour ce week-end à Prague. À Bastien pour toutes ces discussions autour de Lordon/Foucault/Bourdieu. Un grand merci à Dimitri pour avoir été mon guide des nuits parisiennes. Je souhaite également une bonne continuation à Soumaya, Nicolas, Jean-Côme, Marco et Pierre (bonne chance avec les multiferroïques). Merci également à tout les compagnons de bureau : Charlotte, Cynthia, notre PDG JB, Adrien, Tom, Massil, Roméo, Chloé, Ouafi, Gaël, Jacko, Quentin et Abdallah. Je remercie mes deux co-bureaux successif. Hélène pour sa gentillesse et ses attentions de tout les jours. Adrian pour tout ces délires, ces discussions allant de la cristallo à Tinder et ces apéros de fin de journée. Je remercie également les résidents du bureau des théoriciens : Fabrizio, Jared, Filippo, Nicolas, Florent et Cassia.

Un grand merci à ma colloc' Tiphaine pour toutes les relectures de ma thèse assez éloignée de son sujet de prédilection, relectures qui se couplaient toujours à un petit apéro. Je remercie tous mes amis du cailloux vendéen, c'est un ptit coin merveilleux au beau milieu de l'océan ... Un grand merci également à tous les amis qui sont venus à la soutenance et au pot de thèse.

Merci à mon coach de la cristallographie, mon cousin Jules, pour toutes ces discussions sur les pérovskites et la théorie des groupes derrière une madeleine au BAM (Yannick te salue également). Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à mes parents qui m'ont toujours accompagné, mais aussi parfois bousculé pour que je fasse ce à quoi j'aspirai. Ma grande sœur Gaëlle pour son soutien infailible. Mais aussi mon autre sœur Marine qui a toujours été là pour voler à ma rescousse dans mes moments d'étourderies et d'incerti-

tudes. Et à mon beau-frère Alex et tous ses amis pour les nombreuses soirées barbecues et jeux de sociétés qui m'ont appris beaucoup sur l'art de gagner en toute impunité (aux jeux de société bien sûr). Pour finir, mes pensées vont à mes grand-parents. À ma grand-mère, qui réinvente artistiquement la lumière lors de nos discussions et mon grand-père qui me surprendra toujours par sa culture et sa curiosité scientifique.

Le savant doit ordonner ; on fait la science avec des faits comme une maison avec des pierres ; mais une accumulation de faits n'est pas plus une science qu'un tas de pierres n'est une maison.

Henri Poincaré, La Science et l'Hypothèse (1917)

Table des matières

Introduction	1
1 Ordre multiferroïque	7
1.1 Ordre magnétique	8
1.1.1 Interactions magnétiques	8
1.1.1.1 À l'origine du magnétisme	8
1.1.1.2 Interactions intra-sites	9
1.1.1.3 Échange cinétique	9
1.1.1.4 Interaction de super-échange et de double échange	10
1.1.1.5 Interaction de Dzialoshinskii-Moriya	12
1.1.1.6 Anisotropie magnéto-cristalline	14
1.1.2 Différents types de structures	16
1.1.2.1 Paramagnétisme	16
1.1.2.2 Ordre ferromagnétique	16
1.1.2.3 Ordre antiferromagnétique	17
1.1.2.4 Ferromagnétique faible	19
1.1.2.5 Ordres non colinéaires et cycloïde magnétique	20
1.2 Ordre cristallin des pérovskites	21
1.2.1 Transition de phase	21
1.2.1.1 Théorie de Landau	21
1.2.1.2 Transition de phase structurale	24
1.2.1.3 Théorie du mode mou	24
1.2.2 Structure pérovskite	25
1.2.2.1 Phase cubique et instabilité	25
1.2.2.2 Rotation des octaèdres	26
1.2.3 Effet Jahn-Teller en champ cristallin octaédrique	27
1.2.3.1 Effet Jahn-Teller local	27
1.2.3.2 Application au niveau électronique E_g	29
1.2.3.3 Effet Jahn-Teller coopératif et ordre orbital	31
1.3 Ordre ferroélectrique dans les pérovskites	32
1.3.1 Ferroélectricité	33

1.3.1.1	Définition et phénoménologie	33
1.3.1.2	Aspects microscopiques	34
1.3.1.3	Les premières oxydes ferroélectriques	34
1.3.1.4	Des effets de polarisabilité aux effets de covalence	36
1.3.1.5	Effet pseudo-Jahn-Teller	38
1.3.1.6	Ferroélectricité et magnétisme	39
1.3.2	Couplage magnéto-électrique et multiferroïques	40
1.3.2.1	Un peu de symétrie	40
1.3.2.2	Couplage magnéto-électrique	40
1.3.2.3	Couplage magnéto-électrique spontané	41
1.3.2.4	Ordre magnétique inhomogène et hélicité	42
1.3.2.5	Ordre magnétique colinéaire et réseau	44
2	Spectroscopie Raman	47
2.1	Diffusion Raman et dynamique	48
2.1.1	Généralités sur la diffusion Raman	48
2.1.1.1	Principe	48
2.1.1.2	Description macroscopique	50
2.1.1.3	Tenseur Raman et règles de sélection	51
2.1.1.4	Section efficace de diffusion	52
2.1.1.5	Relation entre processus Stokes et anti-Stokes	52
2.1.1.6	Description microscopique	53
2.1.2	Excitations du réseau : les phonons	54
2.1.2.1	Rappels	54
2.1.2.2	Dénombrement et symétrie	55
2.1.2.3	Tenseur Raman et phonons	58
2.1.2.4	Couplage électron-réseau et diffusion des phonons	60
2.1.3	Excitations magnétiques : les magnons	61
2.1.3.1	Magnons ferromagnétiques	61
2.1.3.2	Magnons antiferromagnétiques	63
2.1.3.3	Dénombrement et symétrie	65
2.1.3.4	Tenseur Raman et couplage magnéto-optique	66
2.1.3.5	Couplage spin-orbite et diffusion des magnons	68
2.1.4	Couplage spin-phonon et magnon-phonon	70
2.1.4.1	Couplage spin-phonon et renormalisation	70
2.1.4.2	Couplage spin-phonon et zone de Brillouin	71
2.1.4.3	Ondes magnéto-élastiques	72
2.1.4.4	Électromagnons	73
2.2	Aspects expérimentaux	75

2.2.1	Montage optique	75
2.2.1.1	Laser	75
2.2.1.2	Préparation du faisceau	75
2.2.1.3	Géométrie	76
2.2.1.4	Spectromètre et caméra CCD	76
2.2.1.5	Traitement et analyse des données	78
2.2.2	Champs externes	79
2.2.2.1	Cryogénie	79
2.2.2.2	Pression hydrostatique	80
2.2.2.3	Champ électrique	83
2.2.2.4	Champ magnétique	84
3	Nanoparticules de BiFeO₃	87
3.1	Les différents ordres	88
3.1.1	Ordre cristallin et ordre ferroélectrique	88
3.1.1.1	Distorsion rhomboédrique	88
3.1.1.2	Distorsion ferroélectrique	88
3.1.1.3	Nature de la transition ferroélectrique	89
3.1.2	Ordre magnétique	91
3.1.2.1	Structure	91
3.1.2.2	Description théorique	92
3.1.2.3	Cycloïde harmonique	94
3.1.2.4	Onde de densité de spin	94
3.1.2.5	Cycloïde anharmonique	94
3.1.3	Couplage magnéto-électrique	95
3.1.3.1	Influence d'un champ électrique	95
3.1.3.2	Influence d'un champ magnétique	96
3.1.3.3	Couplage magnéto-électrique spontané	96
3.2	Propriétés dynamiques	97
3.2.1	Excitations du réseau : les phonons	97
3.2.1.1	Dénombrement et symétrie	97
3.2.1.2	Phonon et ferroélectricité	98
3.2.2	Excitations magnétiques : les magnons et les électromagnons	100
3.2.2.1	Diffusion inélastique de neutrons	100
3.2.2.2	Spectroscopie Raman	101
3.2.2.3	Spectroscopie infrarouge et THz	103
3.2.2.4	Attribution finale des modes	105
3.3	Nanoparticules et effets de taille	106
3.3.1	État de l'art	106

3.3.1.1	Évolution des ordres	106
3.3.1.2	Surface et magnétisme	107
3.3.1.3	Expansion de la surface dans les mono-cristaux	109
3.3.2	Propriétés dynamiques et spectroscopie Raman	110
3.3.2.1	Motivation et méthode expérimentale	110
3.3.2.2	Phonons et expansion de la surface	112
3.3.2.3	Excitations magnétiques	113
3.3.2.4	Approche théorique de l'effet de la taille	116
3.3.2.5	Discussion et perspective	118
3.4	Conclusion	119
4	TbMnO₃ sous pression hydrostatique	121
4.1	Les différents ordres	122
4.1.1	Ordre cristallin et ordre orbital	122
4.1.1.1	Distorsion orthorhombique	122
4.1.1.2	Effet Jahn-Teller coopératif et ordre orbital	122
4.1.1.3	Relation entre les distorsions	123
4.1.2	Ordre magnétique	123
4.1.2.1	Structure	123
4.1.2.2	Description théorique	124
4.1.2.3	Cycloïde harmonique	125
4.1.2.4	Cycloïde elliptique ou anharmonique ?	126
4.1.3	Couplages entre l'ordre cristallin et l'ordre magnétique	127
4.1.3.1	Une polarisation électrique accrochée à la cycloïde	127
4.1.3.2	Couplage magnéto-électrique spontané	128
4.1.3.3	Magnéto-striction et modulation structurale	129
4.2	Propriétés dynamiques	129
4.2.1	Excitations du réseau : les phonons	129
4.2.1.1	Dénombrement et symétrie	129
4.2.1.2	Assignation des phonons	130
4.2.1.3	Mélange de phonons	131
4.2.2	Magnons dans la phase cycloïdale	131
4.2.2.1	Diffusion inélastique de neutrons	131
4.2.2.2	Analyse de la relation de dispersion	133
4.2.2.3	Spectroscopie THz	134
4.2.3	Électromagnons dans la phase cycloïdale	135
4.2.3.1	La découverte	135
4.2.3.2	Vers un couplage magnéto-strictif dynamique	137
4.2.3.3	Anharmonicité de la cycloïde	138

4.2.3.4	Anisotropie du couplage magnéto-strictif	140
4.2.3.5	Sauvetage de l'électromagnon KBN	140
4.2.4	Spectroscopie Raman et excitations magnétiques	141
4.2.4.1	Spectres à basse énergie	141
4.2.4.2	Électromagnons	141
4.2.4.3	Magnon ou électromagnon ?	142
4.2.4.4	Bande à 128 cm^{-1} et couplage spin-phonon	143
4.3	Effet d'une pression hydrostatique	144
4.3.1	Évolution des ordres	144
4.3.1.1	Distorsion orthorhombique et distorsion Jahn-Teller	144
4.3.1.2	Ordre magnétique	145
4.3.1.3	Couplage magnéto-électrique spontané	146
4.3.2	Propriétés dynamiques et spectroscopie Raman	147
4.3.2.1	Motivation et méthode expérimentale	147
4.3.2.2	Électromagnon dans la phase de type E	149
4.3.2.3	Phonon, magnon ou électromagnon ?	153
4.3.2.4	Bande et phonon	155
4.3.2.5	Perspective et champ électrique	155
4.4	Conclusion	157
 Conclusion et perspectives		 159
 A Théorie des groupes et symétrie		 161
A.1	Définitions générales	161
A.2	Symétrie et groupe	162
A.3	Théorie des représentations	163
A.4	Groupe du vecteur d'onde	164
A.5	Dénombrement et symétrie des phonons	164
A.6	Théorie des groupes et mécanique quantique	166
A.7	Groupe magnétique	166
A.8	Théorie des co-représentations	167
A.9	Dénombrement et symétrie des magnons	169
 Bibliographie		 171

Introduction

Un matériau est dit ferroïque lorsque l'une de ses propriétés décrit un cycle d'hystérésis en présence d'une perturbation cyclique. L'application d'un champ externe permet alors d'en contrôler les propriétés. Ainsi, l'aimantation spontanée M d'un ferromagnétique peut être manipulée par un champ magnétique H . De la même manière, la polarisation P d'un ferroélectrique peut être contrôlée par un champ électrique E et une déformation ferroélastique ε par une contrainte mécanique σ (voir Fig. 1).

Le mot multiferroïque a été introduit en 1994 par H. Schmid pour désigner les matériaux possédant plusieurs ordres ferroïques dans une même phase [1]. Par la suite, ce terme a été étendu aux ordres antiferroïques comme l'antiferromagnétisme et l'antiferroélectricité. La classe de multiferroïque regroupant les matériaux à la fois magnétiques et ferroélectriques est particulièrement intéressante. Elle est incluse dans celle des matériaux qui présentent un couplage magnéto-électrique. Ce dernier correspond au couplage de l'aimantation avec un champ électrique et inversement de la polarisation avec un champ magnétique (voir Fig. 1). L'originalité des multiferroïques est de présenter ce type de couplage de manière spontanée. Cela nous permet de distinguer :

- les types I dont les origines des deux ordres sont distinctes et pour lesquels le couplage est en général faible,
- les types II dont la ferroélectricité est induite par le magnétisme et qui possèdent le plus souvent un fort couplage.

Les possibilités d'applications de ces matériaux sont nombreuses. Par exemple, l'aimantation et la polarisation peuvent, indépendamment l'une de l'autre, encoder une information dans un seul *bit* de mémoire. Un tel dispositif s'adresse aux multiferroïques de type I ne présentant pas un fort couplage magnéto-électrique [2]. Au contraire, un type II permet d'écrire une information électriquement et de la lire magnétiquement grâce au fort couplage magnéto-électrique [3]. Ces promesses d'applications motivent la compréhension des mécanismes à l'origine des ordres multiferroïques et du couplage magnéto-électrique. D'un point de vue fondamental, les multiferroïques offrent l'occasion d'étudier les origines possibles des ordres magnétiques et ferroélectriques ainsi que la nature de leur couplage. Le domaine des multiferroïques est le résultat de la convergence de celui du magnétisme et de la ferroélectricité. Leurs histoires respectives sont différentes étant donné que ces deux

propriétés ont été considérées séparément, à quelques rares exceptions près, jusqu'aux années 1960. Nous en proposons ici un résumé succinct.

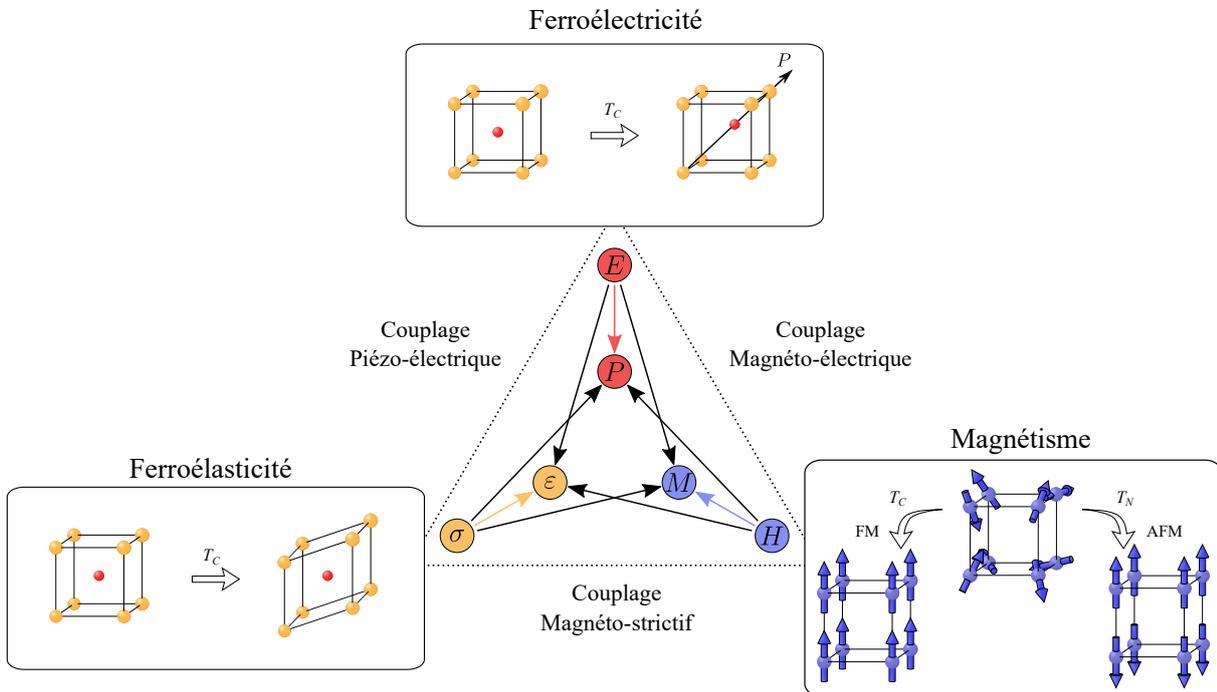


FIGURE 1 – **Le triangle des multiferroïques.** Les différents ordres ferroïques et les couplages possibles entre eux.

Le magnétisme : des boucles de courant aux spins

L'existence de matériaux magnétiques est connue depuis longtemps mais leur étude a réellement débuté au 19^{ème} siècle. En 1820, H. C. Ørsted montre qu'un champ magnétique peut être induit par la circulation d'un courant électrique dans un fil conducteur [4]. Peu de temps après, cette expérience est reproduite par A. M. Ampère et lui donne l'idée que le magnétisme de la matière pourrait être créé par des boucles de courant électrique à l'échelle moléculaire [5]. En 1845, M. Faraday étudie la réponse de matériaux à un champ magnétique externe. Il distingue les paramagnétiques pour lesquels une aimantation apparaît dans le même sens que le champ et les diamagnétiques pour lesquels elle apparaît en sens opposé. En 1885, J. A. Ewing complète ces deux phénomènes par la première mesure d'un cycle d'hystérésis de l'aimantation dans le fer, caractéristique du ferromagnétisme (voir Fig. 2.a) [6]. Dans sa thèse soutenue en 1895, P. Curie présente une analyse systématique du comportement en température des différents types de matériaux magnétiques. Il formule ainsi sa célèbre loi décrivant l'évolution en température des réponses diamagnétiques, paramagnétiques et ferromagnétiques [7]. Le comportement des deux premières réponses est décrit par P. Langevin en 1905 [8]. Celui de la réponse ferromagnétique l'est en 1907 par P. Weiss en formulant sa théorie du champ moléculaire.

Cette dernière considère que chaque moment magnétique ressent de la part des moments environnants un champ uniforme proportionnel à leur orientation et leur direction : le champ moléculaire [9]. Cette théorie est reprise en 1936 par L. Néel qui prédit l'existence d'un ordre antiferromagnétique un an avant sa découverte dans l'oxyde de manganèse [10]. Mais l'origine du champ moléculaire commença à poser problème car il faut le supposer d'une valeur anormalement élevée pour expliquer la présence d'ordres magnétiques à haute température. La réponse à ce problème est apportée par la mécanique quantique et la découverte en 1925 par G. Uhlenbeck et S. Goudsmit du spin de l'électron. Si le spin est à l'origine des moments magnétiques atomiques, il reste à décrire le mécanisme les couplant. C'est en 1929 que W. Heisenberg montre que les interactions magnétiques entre les spins sont d'origine électrostatique et de nature quantique ouvrant la voie à une description moderne du magnétisme.

La ferroélectricité : du sel de Rochelle aux oxydes

En plaçant un isolant entre les deux plaques d'un condensateur, M. Faraday détermine pour la première fois la réponse d'un diélectrique à un champ électrique en 1835. En 1880, les frères Curie font la démonstration de l'effet piézoélectrique dans des cristaux comme le quartz ou le sel de Rochelle, appelé aussi sel de Seignette [11]. Une première explication est avancée en 1912 par P. Debye. Il propose que les molécules constituant ces matériaux possèdent un dipôle électrique permanent. Similairement aux travaux de P. Langevin sur le magnétisme, il dérive le comportement en température de la constante diélectrique associée. Il détermine qu'une polarisation "diélectrique permanente" est attendue à une température finie [12]. Mais la propriété piezoélectrique reste le centre d'intérêt de l'époque à cause des diverses applications qu'elle rend possible. Pourtant, c'est dans la continuité de ces recherches qu'en 1920 la ferroélectricité est mise en évidence par J. Valasek en mesurant le cycle d'hystérésis de la polarisation en champ électrique du sel de Rochelle (voir Fig. 2.b). Il fait alors immédiatement l'analogie avec le cas des matériaux ferromagnétiques [13]. En 1935, une polarisation électrique est mesurée dans KH_2PO_4 par G. Busch et P. Scherrer [14]. Ce dernier suggère alors que la liaison hydrogène entre deux atomes d'oxygène adjacents soit responsable de la ferroélectricité. En 1941, J. C. Slater reprit cette idée et proposa la première théorie de la ferroélectricité basée sur une polarisation des liaisons hydrogènes [15]. La recherche de matériaux diélectriques pendant la seconde guerre mondiale aboutit à la découverte du premier oxyde ferroélectrique en 1946 : la pérovskite BaTiO_3 [16, 17]. Elle est suivie par la synthèse d'autres pérovksites ferroélectriques comme PbTiO_3 en 1950 [18]. La ferroélectricité dans ces matériaux ne pouvant pas être expliquée par une polarisation des liaisons hydrogènes, il faudra une quarantaine d'années de recherche expérimentale et théorique pour en cerner l'origine.

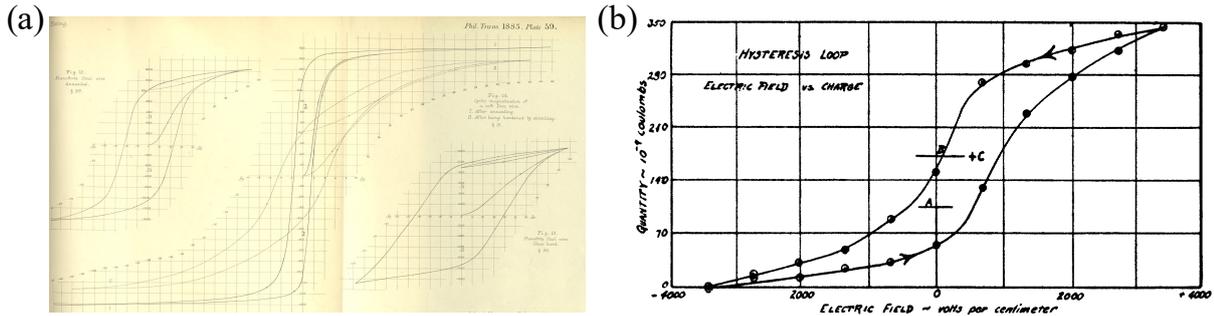


FIGURE 2 – Les premiers cycles d’hystérésis. (a) Aimantation du fer en fonction d’un champ magnétique externe [6]. (b) Polarisation de sel de Rochelle en fonction d’un champ électrique externe [13].

Les débuts du couplage magnéto-électrique et des multiferroïques

Le lien entre électricité et magnétisme est symbolisé par la synthèse en quatre équations de l’électrodynamique par J. C. Maxwell en 1865. Par la suite, la première mention d’un couplage entre les ordres électriques et magnétiques dans les isolants est faite par P. Curie en 1894. Il montre que du point de vue des symétries, il est possible qu’un matériau s’ordonne magnétiquement lorsqu’on lui applique un champ électrique [19]. Mais les réels débuts du couplage magnéto-électrique ont lieu en 1959 quand L. D. Landau et E. M. Lifshitz reprennent l’idée de P. Curie dans leur *Cours de physique théorique*. Il y est écrit que "Un couplage linéaire entre les champs électriques et magnétiques, doit causer, par exemple, une aimantation proportionnelle au champ électrique. Ceci devrait exister pour certaines classes de symétrie mais n’a jamais été observé" [20]. En 1960, I. E. Dzyaloshinskii prédit que le couplage magnéto-électrique est autorisé dans Cr_2O_3 [21]. L’année d’après, D. N. Astrov confirme cette prédiction en y observant une aimantation induite par un champ électrique [22]. Quelque temps après, G. T. Rado et V. J. Folen démontrent dans ce même matériau qu’une polarisation électrique peut être induite par un champ magnétique [23]. Par la suite, un grand nombre de matériaux, principalement des oxydes, présentant un couplage magnéto-électrique ont été découverts et étudiés [24].

Les premiers multiferroïques sont découverts par H. Schmid *et al.* en 1966 et font partie de la famille des boracites. Dans ces matériaux, un ordre ferroélectrique coexiste avec un ordre antiferromagnétique possédant un faible moment ferromagnétique [25]. La recherche sur les matériaux multiferroïques décline progressivement sur la fin des années 1970. Une première raison peut être la complexité de la synthèse de ces composés et la difficulté à trouver de nouveaux matériaux. Une seconde peut être l’enthousiasme provoqué par la découverte des supraconducteurs à haute température en 1986 et l’implication grandissante des semiconducteurs dans les applications détournant l’intérêt de la recherche en dehors des multiferroïques. Mais dans les années 2000, l’amélioration des synthèses chimiques

permettant d'obtenir des échantillons de haute qualité et des synthèses de couches minces ont relancé l'intérêt porté à ces matériaux. Ce renouveau a eu lieu pour en grande partie grâce aux deux pérovskites multiferroïques : la ferrite de bismuth BiFeO_3 et la manganite de terbium TbMnO_3 .

Le renouveau

La première synthèse de BiFeO_3 remonte à l'année 1960 [26]. Bien qu'il soit déterminé comme multiferroïque à température ambiante dès 1982 [27], il ne suscita pas beaucoup d'intérêt car la polarisation électrique mesurée jusqu'alors était faible par rapport à celle de matériaux comme BaTiO_3 . La synthèse de films minces en 2003 par le groupe de R. Ramesh ayant une polarisation quatre fois supérieure à celle de BaTiO_3 suscita un regain d'intérêt pour BiFeO_3 [28]. Cette découverte motiva entre autre l'amélioration des synthèses chimiques afin de déterminer si la polarisation électrique élevée était intrinsèque au matériau massif ou provenait des contraintes présentes dans les films minces. Finalement, la synthèse de monocristaux en 2006 ayant une polarisation comparable à celle mesurée dans les films minces imposa BiFeO_3 comme le multiferroïque de type I de référence [29].

La première synthèse de TbMnO_3 a été réalisée en 1970 [30], et suscita très peu d'intérêt dans les années qui suivent. Mais en 2003, T. Kimura *et al.* ont fait une avancée majeure en découvrant que le magnétisme induit une polarisation électrique dans ce matériau [31]. Il y eut alors un engouement autour de l'étude du mécanisme à l'origine de ce couplage magnéto-électrique spontané. En 2006, il connu une deuxième découverte majeure, celle d'excitations magnétiques ayant un caractère polaire : les électromagnons [32]. TbMnO_3 est ainsi le multiferroïque de type II idéal pour l'étude de la relation entre le couplage magnéto-électrique spontané et dynamique.

La structure de ce travail

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres dont les deux premiers sont des rappels utiles à la compréhension des matériaux multiferroïques et à l'étude de leur dynamique par spectroscopie Raman. Les deux autres sont consacrés aux deux études expérimentales réalisées sur BiFeO_3 et TbMnO_3 .

Le premier chapitre se veut dans la continuité de l'introduction historique faite plus haut. Nous y détaillerons les interactions magnétiques décrites par la mécanique quantique ainsi que les différents ordres magnétiques rencontrés dans les multiferroïques. Nous présenterons la structure pérovskite et ses différentes distorsions. Puis nous retracerons succinctement les principaux travaux sur la ferroélectricité dans ce type de structure. Nous terminerons par des considérations générales sur le couplage magnéto-électrique et

son rôle dans les multiferroïques. Le deuxième chapitre est consacré à la diffusion Raman et aux différentes excitations accessibles dans les matériaux multiferroïques. Cette diffusion présente un grand nombre de subtilités, particulièrement quand il est question d'excitations magnétiques. Nous décrirons également la mise en œuvre expérimentale de la spectroscopie Raman et les différents instruments disponibles au sein du laboratoire. Le troisième chapitre présente une étude faite sur des nanoparticules de BiFeO_3 . Un état de l'art du matériau massif et des nanoparticules sera d'abord présenté. Entre autres, nous verrons que les spins décrivent une cycloïde d'une périodicité de plus de 60 nm . De plus, il existe une expansion de la surface du matériau dans une gamme de température particulière. Nous nous sommes alors penchés sur l'influence de la taille des nanoparticules sur les propriétés de BiFeO_3 à travers les excitations du réseau et de l'ordre magnétique ainsi que l'évolution de cette expansion. Le quatrième chapitre rend compte d'une étude de l'évolution en pression hydrostatique des propriétés dynamiques de TbMnO_3 . Nous commencerons par un état de l'art du matériau à pression ambiante et à haute pression. Cette étude s'est intéressée à la relation entre le couplage magnéto-électrique spontané et celui à l'origine des électromagnons. En effet, dans la phase à haute pression les deux couplages ont la même origine.

Chapitre 1

Ordre multiferroïque

Les matériaux multiferroïques pour lesquels un ordre ferroélectrique et un ordre magnétique coexistent se divisent en deux familles. Les types I dont les deux ordres apparaissent à des températures différentes n'excluent pas pour autant un couplage entre eux. Les types II pour lesquels les deux ordres apparaissent conjointement et présentent naturellement un couplage magnéto-électrique. Un ferroélectrique doit être un isolant afin que les charges mobiles ne détruisent pas la polarisation électrique. Dès lors, nous nous intéresserons exclusivement au magnétisme localisé et plus particulièrement à celui présent dans les oxydes de métaux de transition. Parmi ces oxydes, il existe une famille de matériaux dérivant d'une même structure cristalline : la pérovskite. De formule chimique ABO_3 , ces matériaux présentent un grand intérêt en raison de la variété de propriétés qu'ils présentent selon le choix des éléments A et B. Ils peuvent être ferroélastiques, ferroélectriques ou encore multiferroïques comme $BiFeO_3$ et $TbMnO_3$. Dans ce chapitre, nous présentons sous une forme simple les notions et les mécanismes nécessaires à une bonne compréhension de ces deux matériaux complexes.

Dans une première partie, nous détaillerons l'origine des interactions magnétiques dans les isolants. Nous nous limiterons à quatre interactions ce qui est suffisant pour décrire une grande diversité d'ordres magnétiques. La deuxième partie sera consacrée à la structure pérovskite dont font partie $BiFeO_3$ et $TbMnO_3$. Dans sa phase de haute symétrie, elle est cubique mais différentes distorsions peuvent générer un ensemble de structures de symétrie plus basse. Dans une troisième partie, nous verrons la nature du mécanisme à la base de la ferroélectricité dans les pérovskites et comment celle-ci peut coexister avec le magnétisme. Cela nous amènera à considérer différents couplages magnéto-électriques pouvant induire une polarisation électrique en fonction du type d'ordre magnétique.

1.1 Ordre magnétique

Les principales interactions magnétiques dans les isolants proviennent de processus d'échange, du couplage spin-orbite ou encore de l'environnement cristallin. Ces interactions sont à l'origine d'ordres magnétiques colinéaires et non colinéaires. Les premiers incluent les ferromagnétiques et les antiferromagnétiques, les seconds les ferromagnétiques faibles et les héliamagnétiques. Ces derniers comprennent le cas des cycloïdes magnétiques dont nous détaillerons deux origines possibles.

1.1.1 Interactions magnétiques

1.1.1.1 À l'origine du magnétisme

Selon la physique classique, les moments magnétiques proviennent de boucles électriques et se couplent entre eux par interaction dipolaire. Mais le théorème de Bohr-Von-Leuwmén indique que les électrons ne peuvent pas circuler à l'équilibre thermodynamique, et donc que le magnétisme est impossible dans le cadre de la physique classique. En revanche, selon la mécanique quantique l'électron possède un moment magnétique $\boldsymbol{\mu}_S$ défini à partir de son spin \mathbf{S} par :

$$\boldsymbol{\mu}_S = -g_e \mu_B \langle \mathbf{S} \rangle \quad (1.1)$$

avec $g_e \simeq 2$ le facteur de Landé et μ_B le magnéton de Bohr donnant l'ordre de grandeur des moments magnétiques atomiques. L'énergie d'interaction dipolaire magnétique entre deux spins distants de 1 \AA est estimée autour de 0.05 meV . Elle correspond à une température inférieure à 1 K , insuffisante pour expliquer l'origine d'ordres magnétiques présents jusqu'à plusieurs centaines de kelvin. Les interactions entre les spins proviennent d'un mécanisme combinant le principe de Pauli et les interactions électrostatiques [33].

La fonction d'onde décrivant un ensemble de fermions est antisymétrique. Elle se décompose en une fonction d'onde spatiale et une autre de spin qui pour deux électrons peut être :

- un singulet de spin total $S = 0$. Par principe de Pauli, la fonction d'onde spatiale totale est symétrique,
- un triplet de spin total $S = 1$. La fonction d'onde spatiale totale est antisymétrique.

Les énergies d'interaction Coulombienne et cinétique dépendent de la fonction d'onde spatiale et donc de l'orientation relative des spins. La constante d'échange correspond à l'écart d'énergie entre le triplet et le singulet, elle indique quel alignement des spins est favorisé : ferromagnétique ($S = 1$) ou antiferromagnétique ($S = 0$). Cet écart en énergie est de l'ordre de grandeur des énergies électrostatiques, suffisant pour expliquer la présence d'ordres magnétiques à haute température [33].

1.1.1.2 Interactions intra-sites

Nous considérons un atome magnétique avec deux orbitales électroniques dégénérées notées $\alpha = a, b$. Lors de l'occupation d'une même orbitale, les deux électrons forment un singulet. La fonction d'onde spatiale totale est alors symétrique entraînant un coût en énergie de répulsion Coulombienne correspondant à l'intégrale de Coulomb définie comme :

$$U = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \frac{|\varphi_a(\mathbf{r}_1)|^2 |\varphi_b(\mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (1.2)$$

avec $\varphi_\alpha(\mathbf{r})$ la fonction d'onde spatiale à un électron. Dans le cas où les deux électrons occupent des orbitales distinctes, la répulsion Coulombienne est minimisée par une fonction d'onde spatiale totale antisymétrique. Le triplet est stabilisé par rapport au singulet, l'écart en énergie entre ces deux états correspond à deux fois l'intégrale d'échange définie comme :

$$J_H = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \frac{\varphi_a^*(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_1)\varphi_b^*(\mathbf{r}_2)\varphi_a(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (1.3)$$

Ce mécanisme, appelé couplage de Hund, favorise une valeur de spin maximale dans le cas où plusieurs électrons occupent le niveau orbital d'un atome [33].

1.1.1.3 Échange cinétique

Soit deux atomes magnétiques A et B possédant chacun une orbitale occupée par un électron. Désormais, les électrons peuvent se délocaliser, autrement dit sauter, sur l'atome adjacent afin d'abaisser leur énergie cinétique. En prenant en compte l'interaction Coulombienne, l'hamiltonien décrivant ce système à deux sites s'écrit :

$$H_{ED} = -t \sum_{i,j,\sigma} c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (1.4)$$

avec $c_{j\sigma}^\dagger/c_{i\sigma}$ l'opérateur de création/d'annihilation d'un électron de spin $\sigma = \uparrow, \downarrow$ sur le site $i = (A, B)$, $n_{i\sigma} = c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ le nombre d'occupation et t l'intégrale de saut entre les deux atomes. En considérant que $U \gg t$ et en développant en perturbation, il est possible de dériver un hamiltonien effectif qui s'écrit à une constante près :

$$H_{ED}^{eff} = \frac{4t^2}{U} \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B = J_{ED} \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B \quad (1.5)$$

Nous rappelons que la constante d'échange J_{ED} correspond à la différence d'énergie entre le triplet et le singulet. Étant donné qu'elle est positive, l'interaction entre les spins est antiferromagnétique. En effet, les électrons sautent d'un atome à l'autre en respectant le principe de Pauli stabilisant ainsi le singulet [33].

1.1.1.4 Interaction de super-échange et de double échange

Dans les oxydes, les atomes de métaux de transition sont séparés par un atome d'oxygène. Les orbitales 3d des métaux de transition sont suffisamment localisées pour rendre impossible un échange cinétique direct entre les deux atomes magnétiques. L'interaction d'échange doit passer par les orbitales 2p des oxygènes. Nous allons voir que la géométrie de la liaison ainsi que la nature des orbitales atomiques déterminent le caractère ferromagnétique ou antiferromagnétique de l'interaction effective entre les spins.

Soit une chaîne linéaire formée par deux atomes magnétiques de même environnement cristallin espacés d'un atome d'oxygène (voir Fig. 1.1.a). Désormais, les électrons sur les deux sites magnétiques sont connectés par une succession d'échange cinétique *via* l'orbitale p de l'atome d'oxygène. Ce mécanisme d'abord proposé par H. A. Kramers en 1934 [34] est repris et qualifié de super-échange par P. W. Anderson en 1950 [35]. Une généralisation à trois sites de l'hamiltonien d'échange cinétique et un développement en perturbation permet de dériver l'hamiltonien effectif :

$$H_{SE}^{eff} = \frac{4t_{pd}^4}{(U + \Delta_{pd})^2} \left(\frac{1}{U} + \frac{1}{U + \Delta_{pd}} \right) \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B = J_{SE} \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B \quad (1.6)$$

avec Δ_{pd} la différence d'énergie entre les orbitales p et d. Le terme t_{pd}^4 dans la constante de super-échange J_{SE} indique que ce mécanisme implique quatre processus de saut contre deux pour l'échange cinétique. Le premier terme en $1/U$ décrit un échange cinétique entre les orbitales d dont le terme de saut est renormalisé comme $t = t_{pd}^2/(U + \Delta_{pd})$ dans l'équation (1.5). Le second terme correspond à un processus de saut impliquant un état doublement occupé des orbitales d. Nous remarquons que J_{SE} est positive, l'interaction est antiferromagnétique. En effet, le triplet autorise deux termes de saut contre quatre pour le singulet qui permet alors une meilleure délocalisation des électrons (voir Fig. 1.1.b) [33, 36].

Nous considérons une chaîne non linéaire où les trois atomes forment une liaison à 90° (voir Fig. 1.2.a). Uniquement les sauts entre orbitales p et d ayant un recouvrement non nul sont autorisés. De plus, les sauts entre orbitales p du même site d'oxygène sont impossibles. Étant donné que l'électron de l'atome A ne peut pas se délocaliser sur l'atome B, le super-échange n'est plus approprié. Or, nous avons vu précédemment que l'interaction Coulombienne favorise un état triplet quand deux électrons occupent le même niveau d'orbitale d'un atome. Ce couplage de Hund combiné au super-échange donne ainsi lieu à une interaction magnétique effective entre les spins appelée double échange. Elle a été dérivée par C. Zener en 1951 [37]. En incluant l'intégrale d'échange J_H sur l'atome d'oxygène entre les orbitales p et en considérant deux échanges cinétiques distincts, l'un

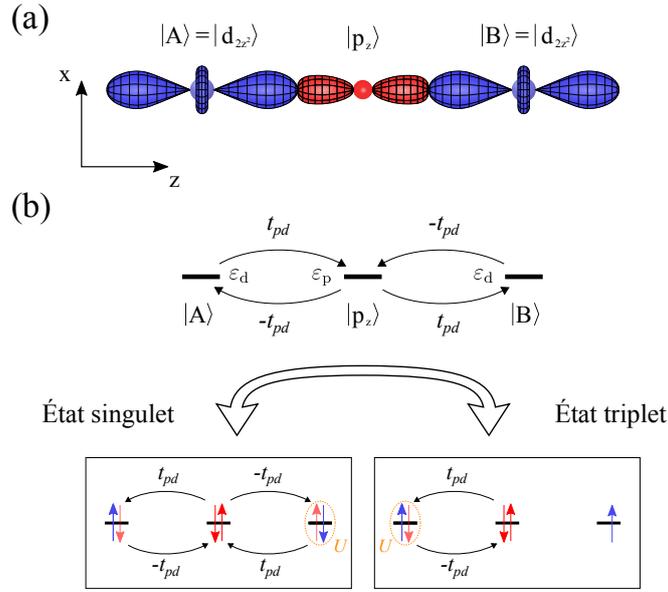


FIGURE 1.1 – **Interaction de super-échange.** (a) Chaîne linéaire formée de deux atomes magnétiques (en bleu) et d'un atome d'oxygène (en rouge). (b) Schéma décrivant les différents termes intervenant dans l'interaction. Les termes de saut entre les atomes sont notés t_{pd} et les énergies des niveaux électroniques ε . En bas sont représentés les chemins d'échange associés à un état de singulet et un état de triplet. Un singulet autorise quatre termes de saut contre deux pour un triplet.

entre l'orbitale d_{2z^2} de l'atome A et l'orbitale p_z , et l'autre entre l'orbitale d_{2x^2} de l'atome B et l'orbitale p_x , il est possible de dériver un hamiltonien effectif :

$$H_{DE}^{eff} = -\frac{4t_{pd}^4}{(U + \Delta_{pd})^2} \frac{2J_H}{4(U + \Delta_{pd})^2 - J_H^2} \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B = J_{DE} \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B \quad (1.7)$$

La constante de double échange J_{DE} est négative, l'interaction est ferromagnétique. En effet, nous pouvons voir en Figure 1.2.b que le triplet est stabilisé par le couplage de Hund sur le site de l'oxygène. Le mécanisme est similaire dans le cas où les deux atomes magnétiques ont une valence ou un environnement cristallin différent. En valeur absolue, l'interaction de double échange est en général plus faible que celle de super-échange [33].

Lorsque l'angle de la liaison est supérieur à 90° , les sauts entre les orbitales d et différentes orbitales p deviennent possibles. Le super-échange antiferromagnétique et le double échange ferromagnétique entrent en compétition. La valeur de la constante d'échange est alors modulée par l'angle de la liaison. De plus, nous allons voir que la brisure de symétrie d'inversion de la liaison et le couplage spin-orbite induisent une interaction antisymétrique entre les spins appelée interaction de Dzialoshinskii-Moriya.

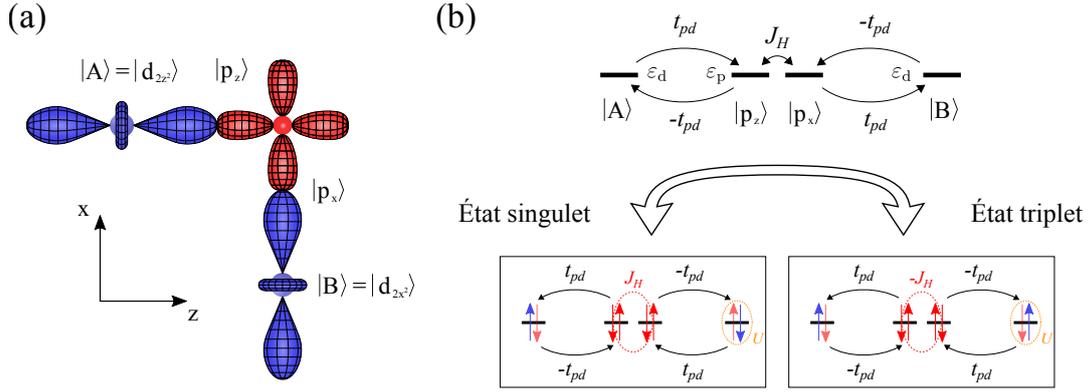


FIGURE 1.2 – **Interaction de double échange.** (a) Chaîne à 90° formée de deux atomes magnétiques (en bleu) et d'un atome d'oxygène (en rouge). (b) Schéma décrivant les différents termes intervenant dans l'interaction. Les termes de saut entre les atomes sont notés t_{pd} , les énergies des niveaux électroniques ε et le couplage de Hund J_H . En bas sont représentés les chemins d'échange associés à un état de singulet et un état de triplet. Le triplet est stabilisé par rapport au singulet grâce au couplage de Hund.

1.1.1.5 Interaction de Dzialoshinskii-Moriya

Introduite phénoménologiquement par I. Dzialoshinskii [38] puis dérivée microscopiquement par T. Moriya [39] en incluant le couplage spin-orbite dans l'échange cinétique, l'interaction de Dzialoshinskii-Moriya se caractérise par un terme de couplage antisymétrique entre les spins :

$$H_{DM} = \mathbf{D} \cdot (\mathbf{S}_A \times \mathbf{S}_B) \quad (1.8)$$

avec \mathbf{D} le vecteur de Dzialoshinskii-Moriya. Ce vecteur peut être déterminé par symétrie, il est notamment nul lorsqu'il existe un centre d'inversion entre les deux atomes magnétiques. Pour l'échange cinétique, cette interaction nécessite que les deux atomes magnétiques soient différents ou qu'ils n'aient pas le même environnement cristallin [39].

Dans le cadre du super-échange, il suffit que l'atome d'oxygène soit en dehors du centre d'inversion de la liaison comme représenté en Figure 1.3.a. Cette brisure de symétrie entraîne une asymétrie dans les chemins d'échange nécessaire pour que le vecteur \mathbf{D} soit non nul. Le couplage spin-orbite joue un rôle central, il connecte l'orbitale du niveau fondamental, notée $|A_0\rangle$, aux orbitales des niveaux excités notées $|A'\rangle$ (voir Fig. 1.3.b). En ne considérant le couplage spin-orbite que pour les atomes magnétiques et en négligeant le couplage de Hund, le vecteur de Dzialoshinskii-Moriya peut être dérivé en perturbation au premier ordre du couplage spin-orbite :

$$\mathbf{D} = \frac{8i}{(U + \Delta_{pd})^2} \left(\frac{1}{U} + \frac{1}{U + \Delta_{pd}} \right) \sum_{k,k'} t_{A_0,k} t_{k,B_0} (\mathbf{C}_{B,k'} t_{k',A_0} + t_{B_0,k'} \mathbf{C}_{k',A}) \quad (1.9)$$

où $\mathbf{C}_{j,k}$ est le terme de saut renormalisé par le couplage spin-orbite :

$$\mathbf{C}_{j,k} = -\frac{\lambda}{2\Delta_{CF}} \sum_{m=\{j'\}} \langle m|\mathbf{L}|j_0\rangle t_{m,k} \quad (1.10)$$

avec \mathbf{L} le moment cinétique, $j = (A, B)$, $\{j'\}$ l'ensemble des états excités, λ la constante de spin-orbite et Δ_{CF} la différence d'énergie entre le niveau fondamental et les niveaux excités. Le terme $\mathbf{C}_{j,k}$ représente un saut entre une orbitale p de l'atome d'oxygène et un niveau excité de l'atome magnétique A ou B suivi d'un retournement de spin vers le niveau fondamental (voir Fig. 1.3.b) [40, 41, 42].

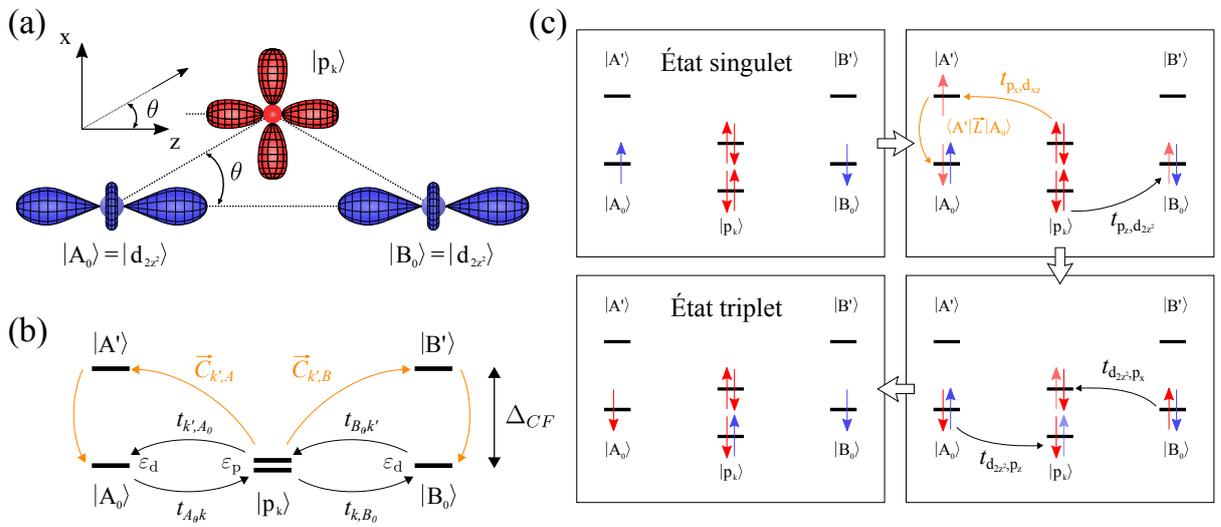


FIGURE 1.3 – **Interaction de Dzialoshinskii-Moriya.** (a) Chaîne avec un angle θ formée de deux atomes magnétiques (en bleu) et d'un atome d'oxygène (en rouge). (b) Diagramme décrivant les différents termes intervenant dans l'interaction. Les termes de saut entre les atomes sont notés t , ceux renormalisés par le couplage spin-orbite sont notés \bar{C} et les énergies des niveaux électroniques ε . (c) Représentation d'un des chemins d'échange du vecteur de Dzialoshinskii-Moriya connectant un état singulet à un état triplet.

Nous considérons le cas simple où le niveau fondamental des deux atomes magnétiques correspond à une orbitale d_{z^2} . Pour un petit angle de liaison θ , il est possible de déterminer les termes de saut à l'aide des tables de Slater-Koster [43]. Au premier ordre en θ , seules les orbitales d_{z^2} et d_{xz} participent à l'interaction de Dzialoshinskii-Moriya. Le chemin d'échange correspondant au premier terme du vecteur \mathbf{D} est représenté en Figure 1.3.c. Nous obtenons :

$$\mathbf{D} = \frac{8i\lambda}{\Delta_{CF}(U + \Delta_{pd})^2} \left(\frac{1}{U} + \frac{1}{U + \Delta_{pd}} \right) t_{pd\sigma}^2 (t_{pd\pi}^2 - 2\sqrt{3}t_{pd\pi}t_{pd\sigma} + 3t_{pd\sigma}^2) \theta \mathbf{e}_y + O(\theta^2) \quad (1.11)$$

où π et σ désignent le type de recouvrement entre les orbitales p et d. L'interaction de Dzialoshinskii-Moriya est du premier ordre en couplage spin-orbite et en angle θ . Dans

l'exemple représenté en Figure 1.3.a, seule la composante y du moment cinétique contribue à l'interaction. Un alignement non colinéaire des spins dans le plan (xz) est alors favorisé [41].

Une analyse de symétrie donne un résultat similaire. En effet, la direction selon laquelle le déplacement de l'atome d'oxygène brise la symétrie d'inversion sélectionne la composante du moment cinétique contribuant au vecteur \mathbf{D} . Néanmoins, dériver une expression microscopique de ce vecteur devient rapidement complexe [40, 42]. Il est alors déterminé sur la base d'arguments de symétrie qui montrent qu'il est proportionnel à $\mathbf{e}_{AB} \times \boldsymbol{\delta}$ avec \mathbf{e}_{AB} le vecteur unitaire le long de la ligne connectant les atomes magnétiques et $\boldsymbol{\delta}$ le déplacement de l'atome d'oxygène par rapport à cette ligne. Le signe de l'hélicité, définit comme $\mathbf{h}_{AB} = \mathbf{S}_A \times \mathbf{S}_B$, dépend du sens de déplacement de l'atome d'oxygène (voir Fig. 1.4) [44].

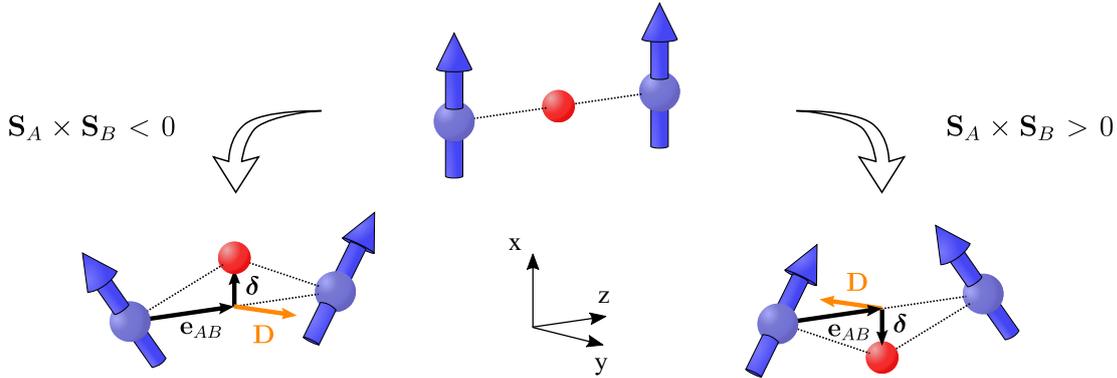


FIGURE 1.4 – **Vecteur de Dzialoshinskii-Moriya.** Dans le cas où l'atome d'oxygène est déplacé selon l'axe des x croissants (décroissants), le vecteur de Dzialoshinskii-Moriya est selon l'axe des y croissants (décroissants) favorisant une hélicité négative (positive) des spins.

1.1.1.6 Anisotropie magnéto-cristalline

Dans les matériaux magnétiques, il existe des directions cristallographiques selon lesquelles l'aimantation s'aligne. En effet, les orbitales électroniques voient les axes cristallographiques à travers le champ cristallin et les spins sont sensibles à l'environnement cristallin à travers le couplage spin-orbite. Il existe alors des directions pour lesquelles l'aimantation est stabilisée (un axe facile) ou déstabilisée (un axe difficile). La dégénérescence de niveaux électroniques $3d$ d'un atome de métal de transition placé dans un champ cristallin est levée par le champ électrostatique généré par les anions O^{2-} . La première conséquence est le blocage du moment angulaire orbital, le couplage spin-orbite n'aura alors aucun impact au premier ordre. En revanche, pour un état fondamental non dégénéré, un développement en perturbation au second ordre permet de dériver un hamiltonien

d'anisotropie magnéto-cristalline¹ :

$$H_{AM} = \left(\frac{\lambda}{2}\right)^2 \sum_n \frac{\langle 0|L_\mu|n\rangle S_\mu \langle n|L_\nu|0\rangle S_\nu}{\varepsilon_0 - \varepsilon_n} \quad (1.12)$$

avec $(\mu, \nu) = (x, y, z)$ et ε_n l'énergie de l'état électronique $|n\rangle$ [36].

Nous considérons l'exemple de La_2NiO_4 où le cation de nickel Ni^{2+} est dans un champ cristallin tétragonal (D_{4h}) associé à un octaèdre allongé dans la direction z (voir Fig. 1.5.a). Dans cette symétrie, la dégénérescence des orbitales T_{2g} est partiellement levée et celle des orbitales E_g l'est complètement. Lorsque le couplage de Hund domine le champ cristallin, les électrons occupent un état de spin haut ($S = 1$) où deux électrons non appariés occupent les niveaux E_g (voir Fig. 1.5.b). Nous obtenons alors un ensemble d'anisotropies uni-axiales :

$$H_{AM} = - \sum_{\nu=x,y,z} A^\nu (S_\nu)^2 \quad (1.13)$$

avec les coefficients d'anisotropie :

$$A^x = \left(\frac{\lambda}{2}\right)^2 \left(\frac{1}{\varepsilon_{x^2-y^2} - \varepsilon_{yz}} + \frac{3}{\varepsilon_{2z^2} - \varepsilon_{yz}} \right) \quad (1.14)$$

$$A^y = \left(\frac{\lambda}{2}\right)^2 \left(\frac{1}{\varepsilon_{x^2-y^2} - \varepsilon_{zx}} + \frac{3}{\varepsilon_{2z^2} - \varepsilon_{zx}} \right) \quad (1.15)$$

$$A^z = \left(\frac{\lambda}{2}\right)^2 \left(\frac{4}{\varepsilon_{x^2-y^2} - \varepsilon_{xy}} \right) \quad (1.16)$$

L'ordre en énergie des orbitales est essentiel afin de déterminer les directions pour lesquelles les spins sont stabilisés. En effet, à partir de la Figure 1.5.b nous constatons que $\varepsilon_{xy} > \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx}$, les directions x et y sont stabilisées par rapport à la direction z [45].

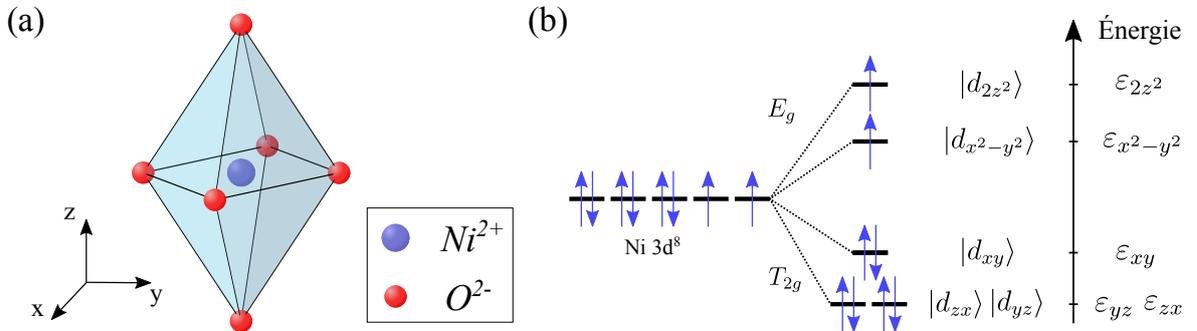


FIGURE 1.5 – **Anisotropie magnéto-cristalline.** (a) Champ cristallin de symétrie tétragonal (D_{4h}) présent dans le matériau La_2NiO_4 . (b) Diagramme en énergie des niveaux électroniques de l'ion nickel [45].

1. Un développement plus général peut être trouvé dans le livre de K. Yosida [36].

Le développement au second ordre permettant d'obtenir H_{AM} est non nul seulement pour des champs cristallins de basse symétrie. Par exemple, pour un champ cristallin de symétrie cubique l'anisotropie magnéto-cristalline est un effet du quatrième ordre en couplage spin-orbite [36].

1.1.2 Différents types de structures

1.1.2.1 Paramagnétisme

Le paramagnétisme se rencontre dans des matériaux possédant des moments magnétiques microscopiques mais où l'agitation thermique les désoriente, l'aimantation macroscopique est alors nulle (voir Fig. 1.6.a). En revanche, cette dernière peut être induite par un champ magnétique externe et se dissipe lorsque ce champ disparaît. Nous pouvons voir en Figure 1.6.b que l'aimantation est linéaire en champ magnétique, la pente correspondant à la susceptibilité magnétique. Son comportement en température est représenté en Figure 1.6.c, elle suit la loi de Curie :

$$\chi_{PM} = \frac{\mu_0 \mu_S^2}{3k_B} \cdot \frac{1}{T} \quad (1.17)$$

avec μ_0 la perméabilité magnétique du vide et k_B la constante de Boltzmann. À la différence du diamagnétisme, la susceptibilité magnétique est positive. Elle est généralement faible, sa valeur est comprise entre 10^{-5} et 10^{-3} [46].

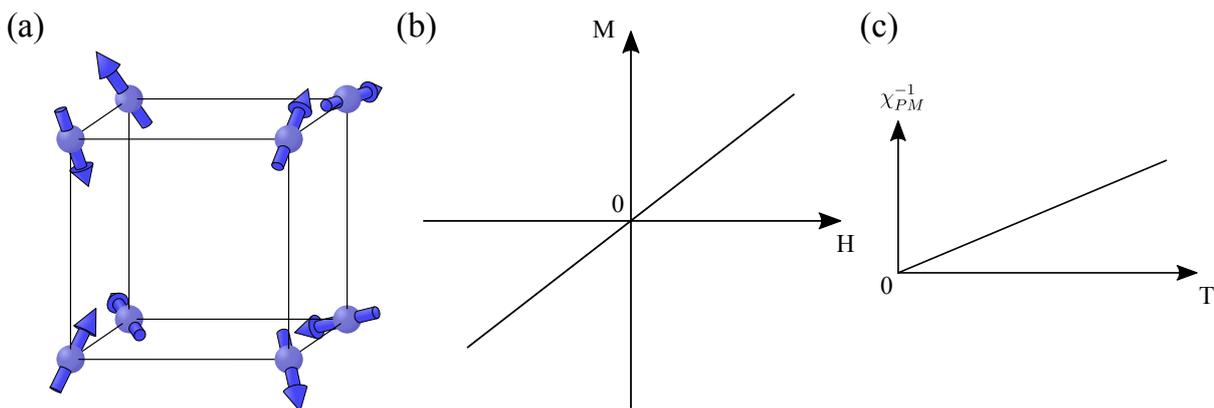


FIGURE 1.6 – **Paramagnétisme.** (a) Paramagnétique sur structure cubique. (b) Aimantation en fonction d'un champ magnétique externe \mathbf{H} . (c) Inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température.

1.1.2.2 Ordre ferromagnétique

Un matériau ferromagnétique est caractérisé par l'apparition d'une aimantation spontanée \mathbf{M}_S en-dessous de la température de Curie T_C . Cette aimantation provient d'un

alignement parallèle des spins dû à une ou plusieurs interactions d'échange ferromagnétiques (voir Fig. 1.7.a). Mais des domaines d'aimantation opposée, appelés domaines de Weiss, sont présents dans le matériau et annulent l'aimantation macroscopique. Pour remédier à cela, il est nécessaire d'appliquer un champ magnétique externe afin d'aligner tous les domaines dans le même sens. À partir de ce point, l'aimantation décrit un cycle d'hystérésis avec le champ magnétique (voir Fig. 1.7.b). Quand ce dernier est nul, le matériau possède une aimantation spontanée \mathbf{M}_S non nulle. À haute température, la susceptibilité magnétique suit la loi de Curie-Weiss :

$$\chi_{FM} = \frac{\mu_0(\mu_B g_e)^2 S(S+1)}{3k_B} \cdot \frac{1}{T - T_C} \quad (1.18)$$

Son évolution en température est tracée avec celle de l'aimantation spontanée en Figure 1.7.c. Les matériaux ferromagnétiques sont caractérisés par une susceptibilité magnétique positive et importante dont la valeur est comprise entre 50 et 10 000 [46].

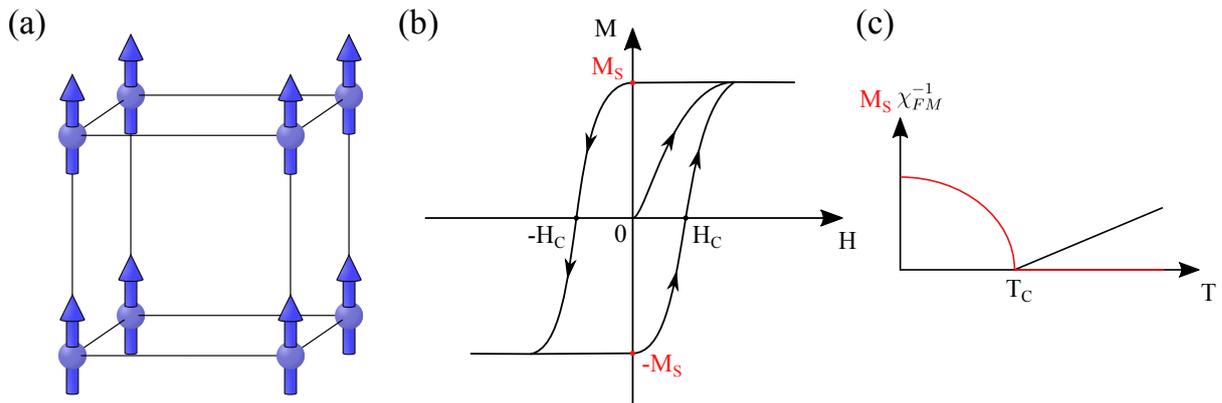


FIGURE 1.7 – **Ferromagnétisme.** (a) Ferromagnétique pour une structure cubique. (b) Cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique externe \mathbf{H} . (c) Aimantation spontanée (en rouge) et inverse de la susceptibilité magnétique (en noir) en fonction de la température.

1.1.2.3 Ordre antiferromagnétique

Dans un matériau antiferromagnétique, les spins s'ordonnent en-dessous de la température de Néel notée T_N en, au moins, deux sous-réseaux dont les aimantations sont opposées (voir Fig. 1.8.a). L'aimantation totale est nulle, nous définissons alors l'aimantation alternée $\mathbf{M}_A = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2$ avec $\mathbf{M}_1/\mathbf{M}_2$ les aimantations des deux sous-réseaux. Son comportement sous l'application d'un champ magnétique externe est différent suivant si ce dernier est perpendiculaire ou parallèle aux aimantations des sous-réseaux (voir Fig. 1.8.b). Dans le premier cas, l'aimantation totale s'aligne continûment avec le champ magnétique externe. Dans le second cas, il existe une transition dite de spin-flop où les

aimantations des deux sous-réseaux forment un angle avec le champ externe avant de s'aligner avec lui. La saturation, l'alignement des aimantations des deux sous-réseaux avec le champ magnétique, est rarement atteinte car elle nécessite des champs magnétiques de plusieurs centaines de tesla. À haute température, la susceptibilité magnétique suit la loi de Curie-Weiss :

$$\chi_{AFM} = \frac{\mu_0(\mu_B g_e)^2 S(S+1)}{3k_B} \cdot \frac{1}{T + T_N} \quad (1.19)$$

Son évolution en température est tracée avec celle de l'aimantation des deux sous-réseaux en Figure 1.8.c. Lorsque les atomes magnétiques forment un réseau cubique, plusieurs types de structure antiferromagnétique sont possibles [47]. Trois d'entre elles sont représentées en Figure 1.8.a. Un ordre antiferromagnétique de type A peut provenir, par exemple, d'une interaction ferromagnétique dans le plan (xy) et une antiferromagnétique dans la direction z . Il est possible que les deux sous-réseaux ne soient pas équivalents et que leurs aimantations ne se compensent pas. Le matériau possède alors un moment magnétique, l'ordre est dit ferrimagnétique [46].

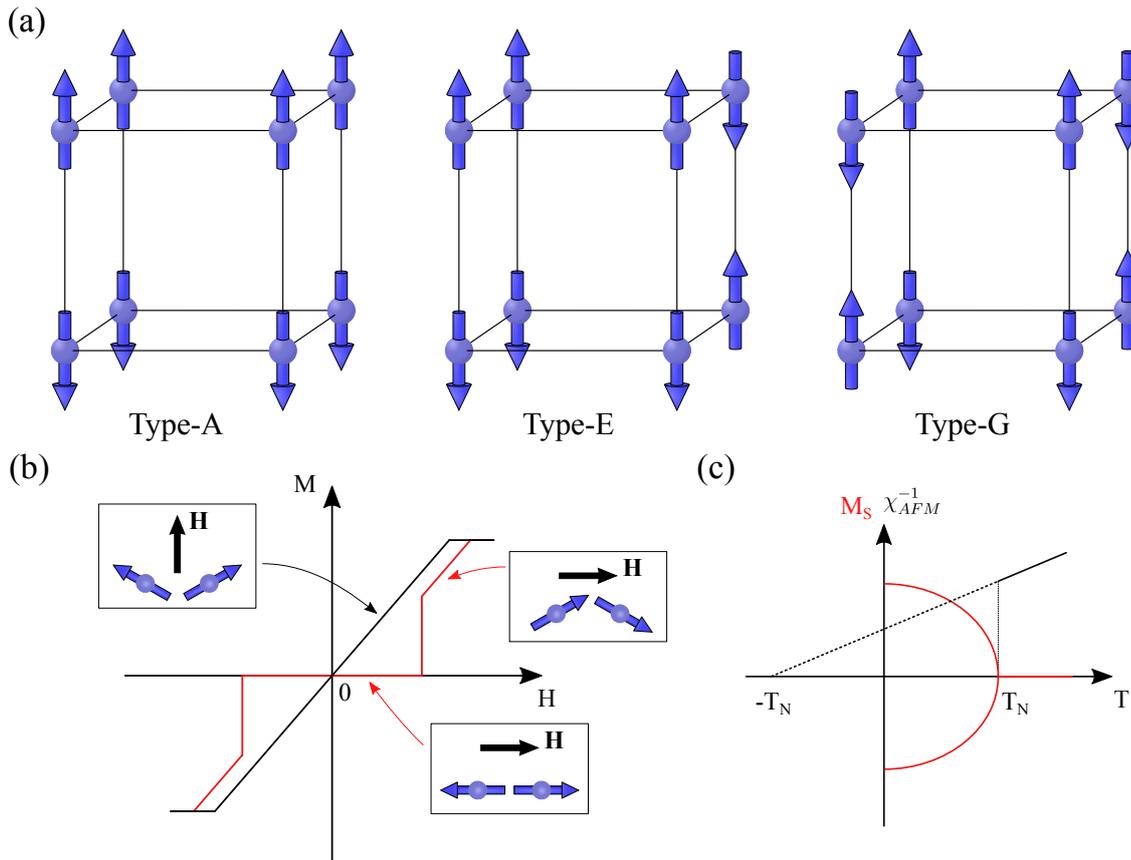


FIGURE 1.8 – **Antiferromagnétisme.** (a) Différents types d'antiferromagnétique pour une structure cubique [47]. (b) Aimantation en fonction d'un champ magnétique externe \mathbf{H} . En noir est représenté le cas où le champ magnétique est perpendiculaire à l'aimantation, en rouge le cas où il est parallèle. (c) Aimantation des deux sous-réseaux (en rouge) et inverse de la susceptibilité magnétique (en noir) en fonction de la température.

1.1.2.4 Ferromagnétique faible

Bien qu'ayant deux sous-réseaux équivalents, certains matériaux antiferromagnétiques présentent un faible moment ferromagnétique. T. Moriya a montré que les anisotropies magnéto-cristallines ou l'interaction de Dzialoshinskii-Moriya peuvent être responsables d'une inclinaison des spins entraînant l'apparition d'un tel moment [39, 48]. Ces deux cas peuvent être illustrés en considérant une chaîne unidimensionnelle antiferromagnétique :

- si le champ cristallin pivote de 90° de site en site, l'anisotropie magnéto-cristalline entraîne une oscillation de l'axe de facile aimantation le long de la chaîne. Les spins cherchant à s'aligner selon ces axes, un angle apparaît entre chaque paire induisant une composante ferromagnétique dans la direction x comme représenté en Figure 1.9.a,
- si les atomes d'oxygène brisent la symétrie d'inversion de chaque liaison en se déplaçant de part et d'autre de la chaîne, le sens du vecteur de Dzialoshinskii-Moriya alterne entre chaque paire de spins. L'interaction de Dzialoshinskii-Moriya favorise des hélicités de signes opposés de paire en paire, les spins ne sont plus colinéaires et une composante ferromagnétique apparaît dans la direction x comme représenté en Figure 1.9.b.

Le premier cas peut illustrer l'origine du moment ferromagnétique dans la rutile antiferromagnétique NiF_2 [48]. Le second peut correspondre à l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dont le faible moment ferromagnétique a été décrit pour la première fois par une théorie phénoménologique développée par I. Dzialoshinskii, point de départ de l'interaction de Dzialoshinskii-Moriya [38].

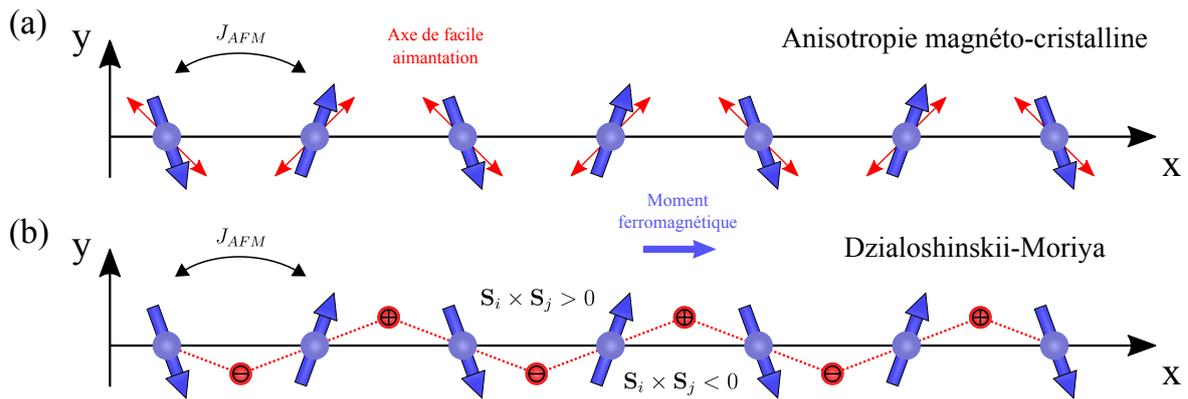


FIGURE 1.9 – **Ferromagnétisme faible.** (a) Chaîne antiferromagnétique unidimensionnelle où l'axe de facile aimantation est représenté par une double flèche rouge. Il entraîne l'apparition d'un moment ferromagnétique dans la direction x . (b) Chaîne antiferromagnétique unidimensionnelle où le sens du vecteur de Dzialoshinskii-Moriya oscille dans la direction y entraînant l'apparition d'un moment ferromagnétique dans la direction x .

1.1.2.5 Ordres non colinéaires et cycloïde magnétique

Des structures magnétiques non colinéaires de grande périodicité spatiale sont aussi possibles. Les spins peuvent décrire une hélice, une conique ou encore une cycloïde. Ici nous considérons une chaîne dont les spins forment une cycloïde² de période λ_M contenue dans un plan (xy) et qui se propage dans la direction x . Dans le cadre de l'approximation semi-classique, les spins sont considérés comme des vecteurs $\mathbf{S}_i = S(\cos(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_i), \sin(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_i), 0)$ avec le vecteur d'onde de la cycloïde $\mathbf{Q} = 2\pi/\lambda_M\mathbf{e}_x$. Ce type de structure peut notamment provenir d'une compétition entre une interaction d'échange ferromagnétique et une interaction de Dzialoshinskii-Moriya dont le vecteur $\mathbf{D}_{ij} = D\mathbf{e}_z$ ne varie pas le long de la chaîne (voir Fig. 1.10.a). L'hamiltonien s'écrit :

$$H = -J_{FM} \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + D \sum_i \mathbf{e}_z \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+1}) \quad (1.20)$$

L'angle ϕ entre chaque spin, et donc la périodicité de la cycloïde, est déterminé par la compétition entre les deux interactions :

$$\tan(\phi) = \tan\left(\frac{2\pi}{\lambda_M}a\right) = \frac{D}{J_{FM}} \quad (1.21)$$

avec a la distance entre chaque spin. Une compétition entre différentes constantes d'échange peut aussi être à l'origine d'une cycloïde magnétique. En prenant en compte une interaction ferromagnétique aux premiers voisins et une antiferromagnétique au second voisin (voir Fig. 1.10.b), l'hamiltonien s'écrit :

$$H = -J_{FM} \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + J_{AFM} \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2} \quad (1.22)$$

L'état cycloïdale est stable quand $2|J_{AFM}| < |J_{FM}| < 4|J_{AFM}|$, l'angle ϕ entre chaque spin est alors déterminé par :

$$\cos(\phi) = \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_M}a\right) = \frac{J_{FM}}{4J_{AFM}} \quad (1.23)$$

Quand $|J_{FM}| < 2|J_{AFM}|$, un ordre colinéaire est stabilisé. Les spins forment une structure antiferromagnétique consistant en des chaînes $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ [49].

L'ordre cycloïdal est fréquemment incommensurable avec le réseau cristallin. C'est à dire que le rapport entre la périodicité de la cycloïde et celle du réseau est un nombre irrationnel. Mais la propriété la plus importante d'une cycloïde est qu'elle possède une

2. Les détails de cette sous-partie peuvent être trouvés dans le livre de N. Majlis [49].

hélicité non nulle :

$$\mathbf{h} = \sum_{ij} \mathbf{h}_{ij} = \sum_i \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+1} \quad (1.24)$$

Cette hélicité brise la symétrie d'inversion du cristal. Nous verrons dans ce chapitre que cette propriété est essentielle pour l'existence du couplage magnéto-électrique spontané basé sur l'interaction de Dzialoshinskii-Moriya.

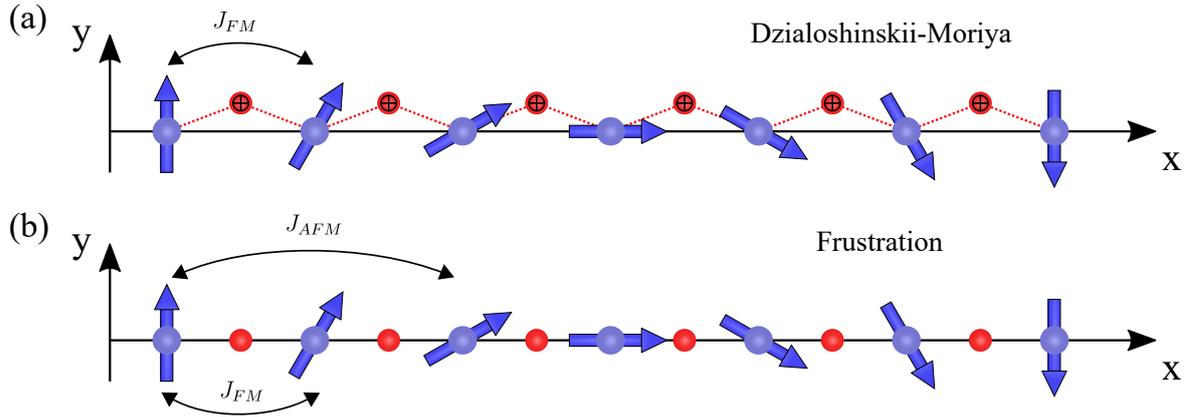


FIGURE 1.10 – **Ordre magnétique cycloïdal.** (a) Cycloïde provenant d'une compétition entre une interaction d'échange et une interaction de Dzialoshinskii-Moriya. (b) Cycloïde provenant d'une compétition entre deux interactions d'échange.

1.2 Ordre cristallin des pérovskites

Nous avons vu que la nature des interactions magnétiques dépend de l'environnement local des atomes magnétiques et de leur état électronique. Ce travail de thèse s'est focalisé sur des matériaux adoptant une structure cristalline particulière : la pérovskite. Après des rappels sur les transitions de phase structurale, nous considérerons la structure de haute symétrie de la pérovskite et les distorsions qui en modifient le réseau et les états électroniques.

1.2.1 Transition de phase

1.2.1.1 Théorie de Landau

Il existe une grande variété de transitions de phase. Nous nous limitons aux transitions entre une phase de haute symétrie et une de plus basse symétrie. Le caractère continu de la transition implique que le groupe d'espace de basse symétrie est un sous-groupe de celui de haute symétrie. Il existe donc une quantité mesurable extensive appelée paramètre d'ordre et notée m qui apparaît dans la phase de basse symétrie en-dessous d'une température critique T_C . Il peut exister plusieurs paramètres d'ordre pour une même transition. Celui brisant le plus de symétries est considéré comme le paramètre d'ordre principal, les

autres sont secondaires. Au sens de Landau, si le paramètre d'ordre est discontinu à la transition, celle-ci est du premier ordre. Si au contraire il est continu, elle est du second ordre. Proche de la transition, l'énergie libre peut être développée en série de puissances du paramètre d'ordre. Ce développement doit posséder toutes les symétries de la phase de haute symétrie. En éliminant certains termes, il est possible d'obtenir des informations sur l'ordre de la transition [50].

Par exemple pour une transition paramagnétique-ferromagnétique, le paramètre d'ordre est l'aimantation spontanée \mathbf{M}_S . La phase de haute symétrie possède l'opération de symétrie d'inversion du temps. L'énergie libre est invariante sous cette opération pour laquelle l'aimantation se renverse $\mathbf{M}_S \rightarrow -\mathbf{M}_S$. Tous les termes de puissance impaire en paramètre d'ordre sont alors nuls. Notons que s'il existe des termes cubiques dans l'énergie libre, la transition est nécessairement du premier ordre. Mais s'ils sont absents, la transition peut être du premier ou du second ordre. Dans ce cas, l'énergie libre s'écrit pour un paramètre d'ordre m :

$$F = \frac{\alpha}{2}m^2 + \frac{\gamma}{4}m^4 + \frac{\delta}{6}m^6 + O(m^8) \quad (1.25)$$

Pour que l'énergie libre décrive une transition de phase, le coefficient α doit changer de signe à la transition. Le choix le plus simple est de prendre $\alpha = \alpha_0(T - T_0)$ avec T_0 une température que nous définirons par la suite. Le coefficient δ doit être positif afin de borner négativement l'énergie libre. Dans ces conditions, l'ordre de la transition est déterminé par le signe de γ [50].

L'évolution de l'énergie libre est tracée pour $\gamma > 0$ en Figure 1.11.a. Pour $T > T_0 = T_C$, il existe un minimum d'énergie libre en $m = 0$. Au point de transition, la courbure de l'énergie en $m = 0$ change de signe et deux nouveaux minimums apparaissent en $m = \pm m_0$. Pour $T < T_0$, ces deux minimums sont stables. La transition est du second ordre étant donné que le paramètre d'ordre est continu comme nous pouvons voir en Figure 1.11.a. En négligeant δ devant γ , le paramètre d'ordre s'écrit dans la phase de basse symétrie :

$$m_0^2 = \alpha_0(T_0 - T) \quad (1.26)$$

L'évolution de l'énergie libre est tracée pour $\gamma < 0$ en Figure 1.11.b. Pour $T > T_1 = T_0 + \gamma^2/4\alpha_0\delta$, il existe un minimum d'énergie libre en $m = 0$. À la température T_1 , deux nouveaux minimums locaux apparaissent à une valeur de m finie et sont métastables jusqu'à la température T_C . À cette température, le minimum en $m = 0$ devient métastable. Pour $T < T_0$, il ne reste plus que deux minimums en $m = \pm m_0$. Le paramètre d'ordre est tracé en pointillé en Figure 1.11.b pour un système considéré comme constamment à l'équilibre thermodynamique. Il est discontinu à la température T_C . En réalité, des barrières d'énergie séparent les états métastables entre T_1 et T_0 , il existe une cinétique de

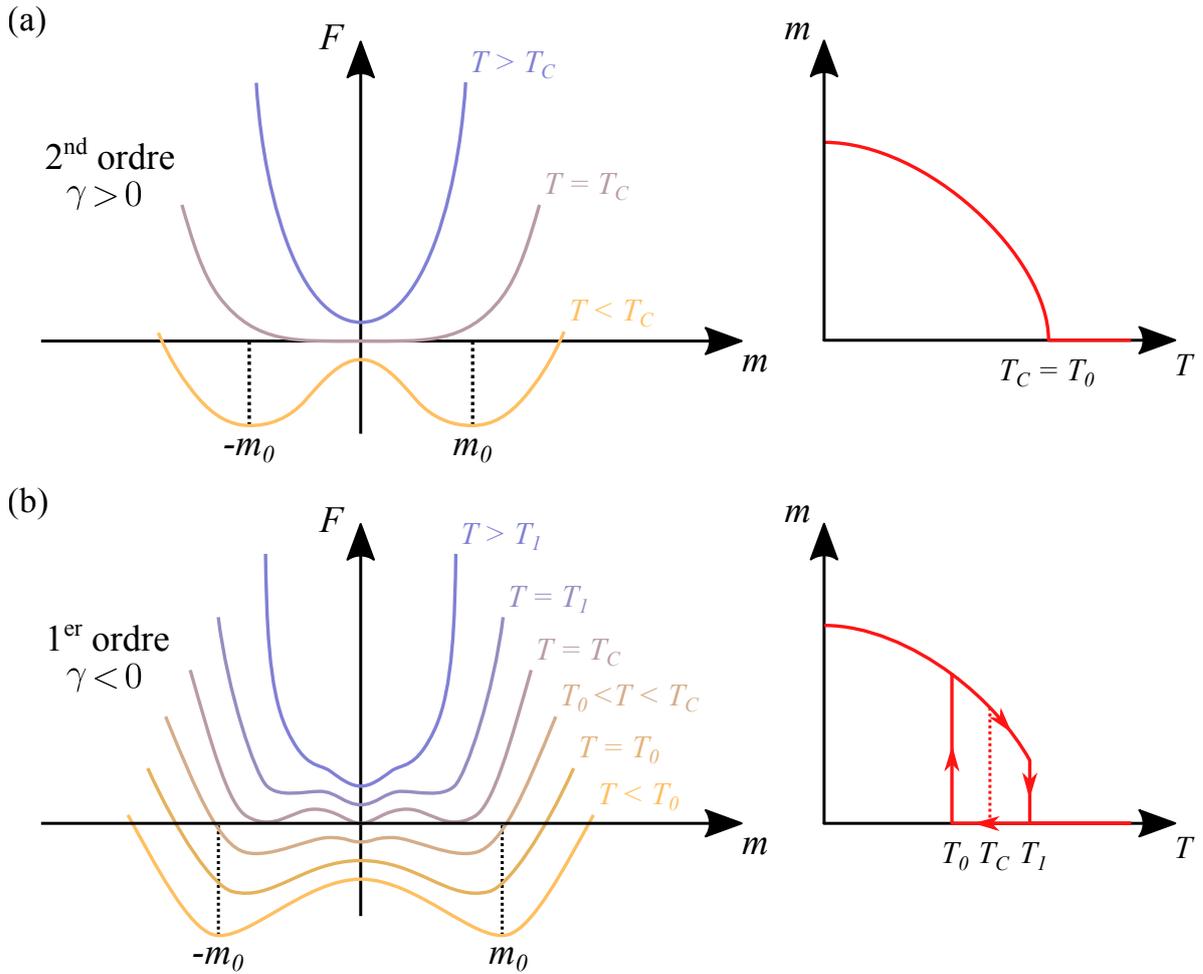


FIGURE 1.11 – **Théorie de Landau.** Schéma de l'énergie libre F et du paramètre d'ordre m en fonction de la température pour (a) une transition de second ordre et (b) une de premier ordre.

mise à l'équilibre thermodynamique. Ainsi, lors d'un refroidissement "rapide", le système restera dans l'état $m = 0$ jusqu'à la température T_0 où il basculera dans le seul état stable $m = \pm m_0$. De même, si le système est chauffé "rapidement", il restera dans l'état $m = \pm m_0$ jusqu'à la température T_1 où il basculera dans l'état $m = 0$. Cette hystérésis du paramètre d'ordre est représentée en traits pleins en Figure 1.11.b, elle s'étend sur une gamme de température $T_1 - T_0 = \gamma^2/4\alpha_0\delta$. Le paramètre d'ordre s'écrit dans la phase de basse symétrie :

$$m_0^2 = \frac{-\gamma + \sqrt{\gamma^2 + 4\alpha_0(T_0 - T)\delta}}{2\delta} \quad (1.27)$$

Le coefficient γ peut changer de signe sous l'effet d'un paramètre extérieur comme par exemple la pression. Le point où α et γ s'annulent simultanément s'appelle un point tricritique. L'hystérésis décrite précédemment se referme à l'approche de ce point et le

paramètre d'ordre devient continu à la température de transition. Il s'écrit :

$$m_0^2 = \frac{\sqrt{\alpha_0(T_0 - T)}\delta}{\delta} \quad (1.28)$$

Des transitions se réalisant proche de ce point sont dites transitions du premier ordre proche du second ordre. Elles présentent une faible hystérésis et un léger saut de leur paramètre d'ordre à la transition [50].

1.2.1.2 Transition de phase structurale

Les types de transition structurale sont nombreux et peuvent être classés selon la nature microscopique du paramètre d'ordre. Il existe notamment :

- les transitions displacives. La phase de basse symétrie provient de déplacements atomiques ou de déformations de la maille cristalline. Le paramètre d'ordre peut être défini comme la moyenne statistique des déplacements atomiques,
- les transitions ordre-désordre. Il existe plusieurs configurations cristallines locales dans la phase de haute symétrie et elles y sont désordonnées. Il existe un ordre à courte portée mais aucun à longue portée. En-dessous de T_C , les configurations locales s'ordonnent et un ordre à longue portée apparaît. L'écart de probabilité d'occupation peut être pris pour paramètre d'ordre.

Ces deux catégories ne sont pas nécessairement distinctes. À température finie, les ions se déplacent dans le potentiel créé par les autres ions en mouvement dans le cristal. Si chaque ion voit un potentiel moyen possédant plusieurs minimums équivalents, la transition est du type ordre-désordre. S'il n'existe qu'un seul minimum la transition est du type displacive. Le passage d'une transition displacive à une ordre-désordre est continu, il existe donc des cas intermédiaires.

1.2.1.3 Théorie du mode mou

Pour des transitions displacives, un écart par rapport aux positions atomiques moyennes de la phase de haute symétrie peut se décomposer en une combinaison de phonons de fréquence propre nulle. Ces phonons dits statiques constituent une base complète permettant de décrire n'importe quel déplacement atomique. Au-delà de cette simple description, W. Cochran [51] et P. W. Anderson [52] ont avancé l'hypothèse qu'une transition paraélectrique-ferroélectrique est le résultat de l'instabilité d'un phonon transverse polaire dans la phase paraélectrique appelé mode mou. Ce phonon voit sa fréquence propre s'annuler à T_C pour devenir statique. Cette instabilité proviendrait d'une compétition entre les interactions répulsives de courte portée (les forces de rappel) et des interactions attractives Coulombienne de longue portée de type dipôle-dipôle. Pour une transition de

second ordre, la fréquence du phonon suit une dépendance en température :

$$\omega = \omega_0 |T - T_C|^{\frac{1}{2}} \quad (1.29)$$

Cette expression est purement phénoménologique et ne donne aucune indication sur le mécanisme à l'origine d'un tel comportement. H. Lorentz fit remarquer que le champ électrique local à la position d'un ion dans un cristal a une valeur non nulle. Il en résulte des interactions attractives Coulombienne de longue portée entre les ions qui, au regard d'un mode de vibration, peuvent compenser les interactions répulsives de courte portée à la température de transition T_C . La notion de mode mou est valable dans les cristaux pour lesquels l'hypothèse d'interaction à portée infinie est raisonnable, elle peut être étendue à des transitions autres que paraélectrique-ferroélectrique. La position du mode de phonon dans la zone de Brillouin ainsi que sa symétrie caractérise la phase de basse symétrie [53].

1.2.2 Structure pérovskite

1.2.2.1 Phase cubique et instabilité

C'est en 1830 que la structure de CaTiO_3 est nommée pérovskite par le géologue Gustave Rose en l'honneur du Comte Lev Aleksevich Perovski, célèbre minéralogiste russe. De formule ABO_3 , la pérovskite est dans sa phase de haute symétrie décrite par le groupe d'espace cubique $Pm\bar{3}m$ (voir Fig. 1.12.a). Les anions O^{2-} forment un octaèdre au centre duquel s'insère un cation B. Cet octaèdre est contenu dans un cube dont les sommets sont occupés par des cations A. La somme des charges des cations doit égaler la charge des anions afin d'assurer la neutralité du cristal. La symétrie de l'environnement des cations est cubique (O_h) et celle des anions est tétragonale (D_{4h}). La structure de haute symétrie est fréquemment instable due à une mauvaise adéquation entre les tailles moyennes des ions, ces effets sont dits stériques. Sa symétrie est abaissée par une rotation des octaèdres BO_6 et/ou par une distorsion du réseau formé par les cations. V. M. Goldschmidt a défini un facteur de tolérance permettant de caractériser les différentes structures dérivées de la pérovskite cubique [54]. Il s'écrit :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.30)$$

avec r_A , r_B et r_O les rayons ioniques. Tant que la diagonale du cube est proche de son côté ($t \simeq 1$), la phase cubique est la plus compacte donc la plus stable (voir Fig. 1.12.b). La structure pérovskite, plus ou moins distordue, est stable pour $0.71 \leq t \leq 1.05$. Lorsque t s'écarte de l'unité en diminuant, les différentes distorsions peuvent conduire à une symétrie tétragonale, rhomboédrique ou orthorhombique. Pour une valeur $t \geq 1.05$ les cations A et B sont de taille très proche et la structure devient hexagonale. Nous remarquons que

le facteur de tolérance est basé sur un raisonnement de sphères dures ne prenant pas en compte certains éléments comme la polarisabilité ou les liaisons covalentes possibles dans le cristal.

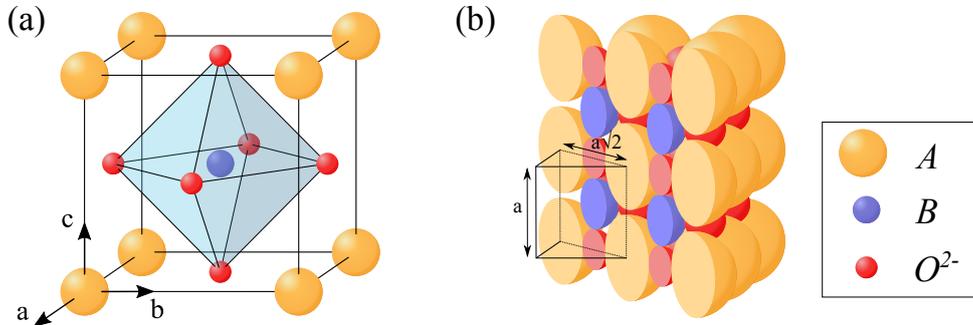


FIGURE 1.12 – **Structure pérovskite.** (a) Maille élémentaire cubique. (b) Représentation en sphères compactes.

1.2.2.2 Rotation des octaèdres

A. M. Glazer a proposé une notation permettant de classer toutes les rotations des octaèdres pouvant être à l'origine de structures de basse symétrie. Cette notation consiste en trois lettres "abc". Chaque lettre correspond à une rotation autour d'un des axes d'ordre quatre de la structure cubique. Les rotations de même angle autour d'axes différents sont notées par la même lettre. Afin de conserver la connexion entre les sommets des octaèdres, la rotation se propage nécessairement en antiphase dans le plan. Mais pour les octaèdres situés dans les plans parallèles, elle se propage en phase (notée +) ou en antiphase (notée -). En combinant les différentes possibilités et en analysant la géométrie et les symétries des structures obtenues, A. M. Glazer a obtenu un ensemble de 23 groupes d'espace possibles [55]. Par analyse des représentations, ils se réduisent à 15 [56]. L'instabilité à l'origine de ce type de distorsion peut se manifester par un phonon mou associé à la rotation des octaèdres [53].

Un exemple de rotation des octaèdres est la transition displacive de SrTiO_3 d'une structure cubique ($Pm\bar{3}m$) vers une tétragonale ($I4/mcm$) à la température $T_C = 105 \text{ K}$. Cette transition, dite antiferrodistortive, consiste en une rotation en antiphase des octaèdres d'oxygènes autour de l'axe c notée $a^0a^0c^-$ selon Glazer (voir Fig. 1.13.a). L'angle de rotation des octaèdres caractérise le déplacement moyen des atomes d'oxygène, il peut être utilisé comme paramètre d'ordre de la transition [57]. Son évolution en température est tracée en Figure 1.13.b. Loin du point de transition, il suit une loi $(T - T_C)^{0.33 \pm 0.02}$ et proche de la transition il dévie fortement de ce comportement. Il est alors nécessaire de prendre en compte les fluctuations donc d'aller au-delà de la théorie de Landau afin de décrire correctement cette transition [58, 59]. Dans la phase de haute symétrie, le mode

mou de la transition correspond à un mode de rotation des octaèdres de bord de zone de Brillouin qui, comme nous pouvons voir en Figure 1.13.c, a sa fréquence qui tend vers zéro à $T_C = 105 \text{ K}$. Dû au doublement de la maille dans la direction c , le bord de zone dans la phase cubique est équivalent au centre de zone de la phase tétragonale. Deux modes deviennent alors actif Raman : un mode E_g et un autre A_{1g} . Ils correspondent respectivement à des rotations des octaèdres autour des axes (a, b) et c [60, 61].

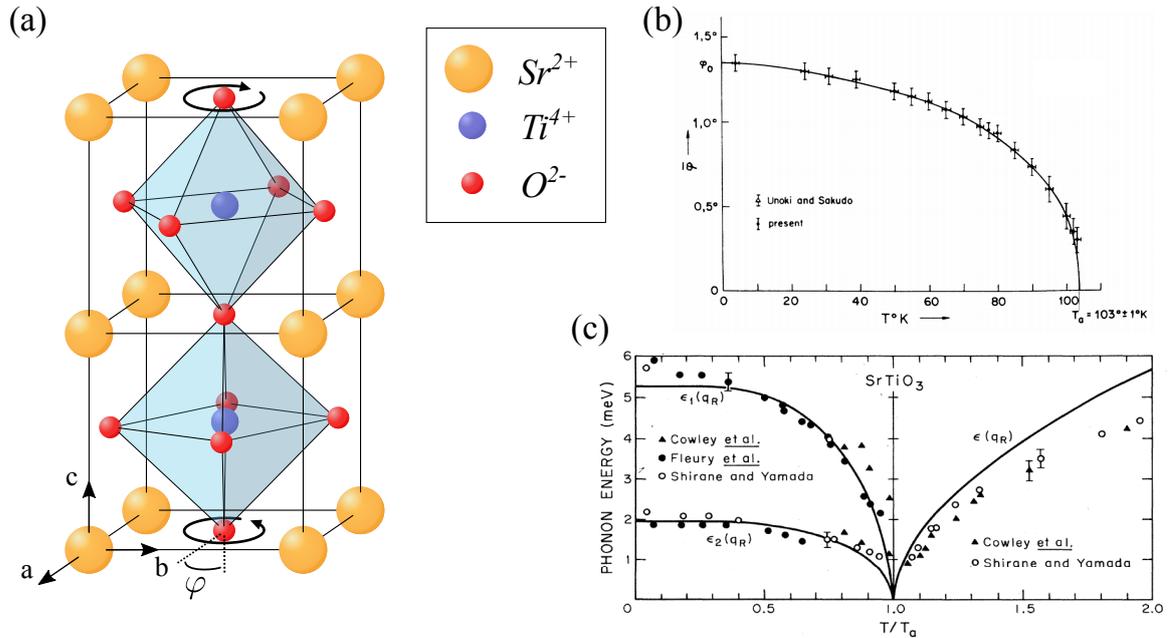


FIGURE 1.13 – **Transition antiferrodistortive dans SrTiO₃.** (a) Maille tétragonale de SrTiO₃. La rotation des octaèdres d’oxygènes se propage en antiphase dans la direction c . (b) Angle de rotation des octaèdres d’oxygènes en fonction de la température [57]. (c) Fréquence en fonction de la température des modes mous de la transition [60, 61]. Les fréquences mesurées par de R. A. Cowley *et al.* [62] et G. Shirane et Y. Yamada [63] correspondent à de la diffusion inélastique de neutrons, celles de P. A. Fleury *et al.* [64] proviennent de la spectroscopie Raman.

1.2.3 Effet Jahn-Teller en champ cristallin octaédrique

1.2.3.1 Effet Jahn-Teller local

Une distorsion des octaèdres d’oxygènes peut être induite par un couplage entre les degrés de liberté des électrons et des modes de distorsion. Cet effet a été décrit pour la première fois dans des molécules par H. A. Jahn et E. Teller en 1937 [65]. Dans un premier temps, nous considérons uniquement la molécule BO₆ octaédrique de symétrie cubique O_h . Son hamiltonien se divise en trois parties : $H = H_r + H_Q + V(r, Q)$ où H_r décrit la partie électronique, H_Q la partie ionique et $V(r, Q)$ l’interaction entre les électrons et les modes normaux de la molécule BO₆ notés Q . En choisissant $Q = 0$ pour la structure de

haute symétrie, l'interaction $V(r, Q)$ peut se développer en modes normaux :

$$V(r, Q) = V(r, 0) + \sum_{\alpha} \left(\frac{\delta V}{\delta Q_{\alpha}} \right)_{Q_{\alpha}=0} Q_{\alpha} + O(Q^2) \quad (1.31)$$

Considérons que la dérivée première de $V(r, Q)$ est non nulle et négative. Alors le couplage entre la distribution de charge et un ou plusieurs modes déstabilise la molécule, elle se distord afin d'abaisser sa symétrie. Au premier ordre en perturbation, $V(r, Q)$ fait intervenir un terme linéaire en Q dans l'énergie potentielle de la molécule. Cette dernière s'écrit pour un mode Q en incluant l'énergie élastique :

$$E(Q) = \frac{kQ^2}{2} - \rho Q \quad (1.32)$$

avec k la constante de raideur associée au mode de distorsion, $\rho = \langle \psi_0 | (\delta V / \delta Q)_0 | \psi_0 \rangle$ la constante de couplage électron-réseau du premier ordre et $|\psi_0\rangle$ l'état propre électronique de l'hamiltonien non perturbé par le couplage. Au minimum d'énergie potentielle correspond un déplacement non nul $Q_D = a/k$. La force de distorsion exercée par les électrons sur les ions est équilibrée par la force élastique. La structure de haute symétrie est instable étant donné qu'une distorsion diminue l'énergie de $\Delta E = \rho^2 / 2k$ [66].

Mais cela ne nous renseigne pas sur la symétrie des modes de distorsion intervenant dans ce couplage. Rappelons qu'ils sont au nombre de 15 pour la molécule BO_6 . Ils ont pour représentation irréductible :

$$\Gamma_Q = A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{2g} \oplus 2T_{1u} \oplus T_{2u} \quad (1.33)$$

Certains d'entre eux sont représentés en Figure 1.14. Tous les modes ne peuvent pas se coupler avec les degrés de liberté des électrons. La constante de couplage ρ se transforme comme un scalaire donc pour qu'elle soit non nulle il faut que :

$$\Gamma_{\rho} = \Gamma_{\langle \psi_0 |} \otimes \Gamma_Q \otimes \Gamma_{| \psi_0 \rangle} \supset A_{1g} \quad (1.34)$$

avec $\Gamma_{|\psi_0\rangle}$ la représentation d'un état propre de l'hamiltonien non perturbé. Deux situations sont à distinguer :

- $|\psi_0\rangle$ est dégénéré. Dans ce cas, H. A. Jahn et E. Teller ont montré que pour tout groupe ponctuel, il existe au moins un mode de distorsion vérifiant la condition (1.34), nous parlons d'effet Jahn-Teller. Cet effet ne couple que des états électroniques de même parité, il n'implique que des modes symétriques, T_{2g} et E_g dans notre cas.
- $|\psi_0\rangle$ est non dégénéré. Alors la condition (1.34) est vérifiée uniquement pour $\Gamma_Q = A_{1g}$, ce mode de distorsion est représenté en Figure 1.14. Il ne réduit pas la symétrie

de la molécule, il n'y a pas d'effet Jahn-Teller.

Donc, toute molécule non linéaire ayant un état électronique fondamental dégénéré subit une distorsion. Naturellement, la dégénérescence de l'état électronique est levée complètement ou partiellement. À la différence des orbitales T_{2g} , les orbitales E_g pointent dans la direction des anions O^{2-} . L'effet Jahn-Teller associé à celles-ci est plus important [66]. Nous nous intéressons particulièrement au niveau E_g qui sont Jahn-Teller actif pour deux familles de matériaux³. Les nickelates $ANiO_3$ où l'ion Ni^{3+} a une configuration électronique $T_{2g}^6 E_g^1$. Les manganites $AMnO_3$, comprenant $TbMnO_3$, où l'ion Mn^{3+} a une configuration électronique $T_{2g}^3 E_g^1$.

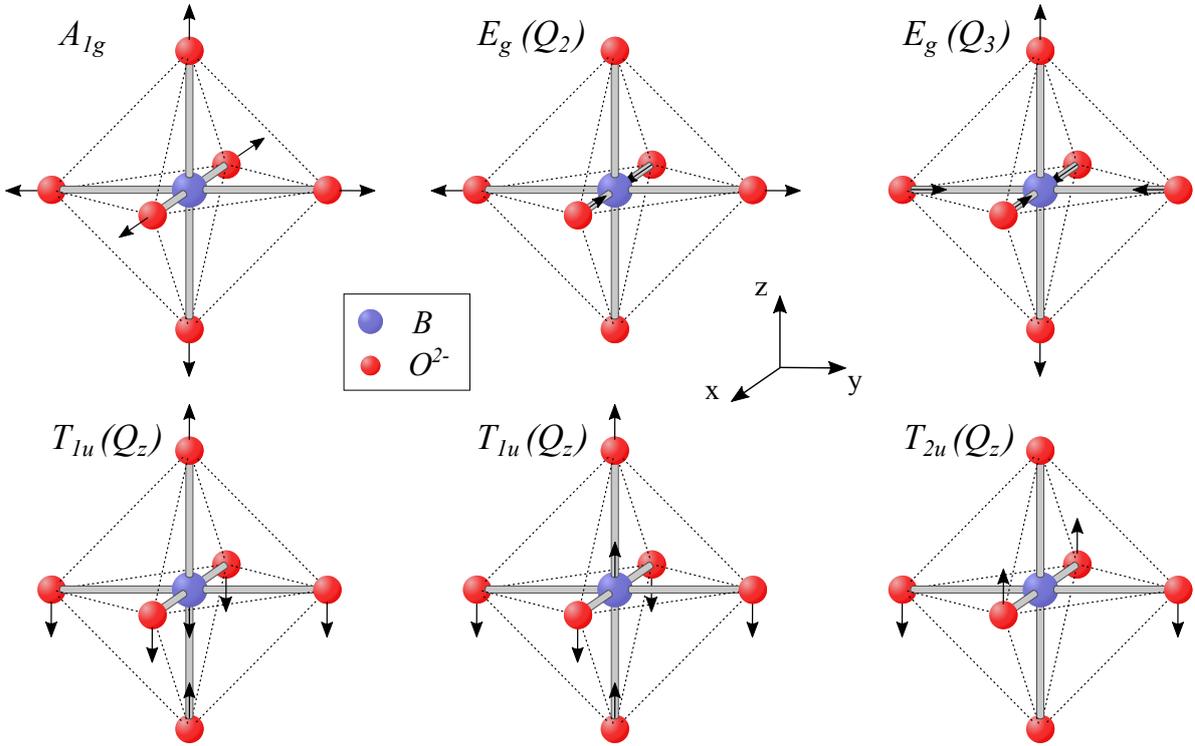


FIGURE 1.14 – Modes normaux de la molécule BO_6 . Les flèches représentent le champ de déplacement atomique du mode de distorsion [67, 68]. Remarquons que le mode de respiration A_{1g} a la même symétrie que la molécule.

1.2.3.2 Application au niveau électronique E_g

Nous considérons la molécule BO_6 avec $B = Mn^{3+}$. Si le couplage de Hund domine le champ cristallin, les électrons occupent un état de spin haut ($S = 2$). Cet état est dégénéré, nous avons :

$$\Gamma_{|\psi_0\rangle} \otimes \Gamma_{|\psi_0\rangle} = E_g \otimes E_g = A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus E_g \quad (1.35)$$

3. Pour les orbitales T_{2g} , voir le livre de M. D. Kaplan et B. G. Vekhter [66].

Les seuls modes concernés par l'effet Jahn-Teller sont les modes Q_2 et Q_3 de symétrie E_g représentés en Figure 1.14. Le nouvel état électronique fondamental occupé par l'électron s'écrit :

$$|\psi_\theta\rangle = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) |d_{2z^2}\rangle + \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) |d_{x^2-y^2}\rangle \quad (1.36)$$

où θ est une phase définissant la contribution des deux modes dans un espace à deux dimensions :

$$Q_2 = \frac{a}{k} \sin(\theta) \quad (1.37)$$

$$Q_3 = \frac{a}{k} \cos(\theta) \quad (1.38)$$

L'état fondamental $|\psi_\theta\rangle$ et la distorsion associée sont représentés en Figure 1.15 en fonction de la phase θ . Nous remarquons que le minimum d'énergie potentielle est indépendant de cette phase, l'état $|\psi_\theta\rangle$ n'est pas défini de manière unique par l'effet Jahn-Teller linéaire. Des termes de couplages anharmoniques entre les modes Q_2 et Q_3 viennent briser la symétrie de rotation de l'énergie potentielle stabilisant les valeurs de $\theta = (0, 2\pi/3, -2\pi/3)$. Ces états correspondent à une distorsion tétragonale ($O_h \rightarrow D_{4h}$) avec l'élongation d'une des directions de l'octaèdre [45, 66, 67].

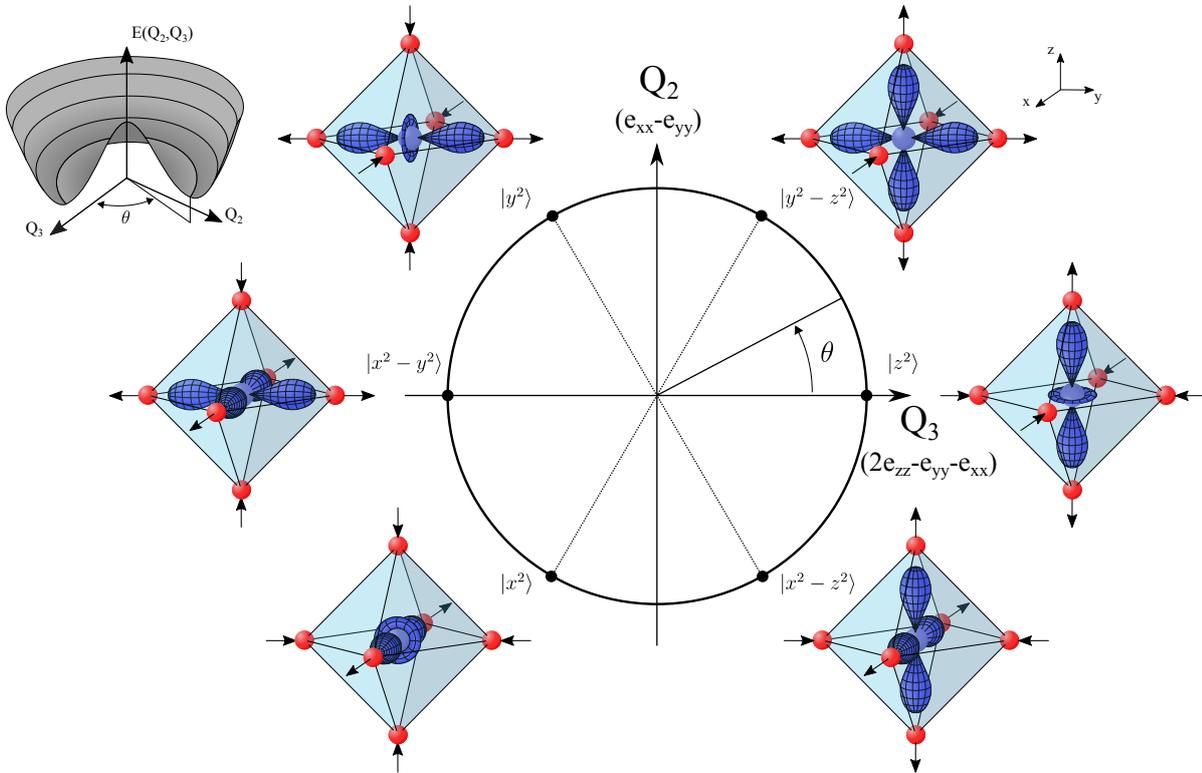


FIGURE 1.15 – Effet Jahn-Teller E_g . En haut à droite est représenté l'énergie potentielle en fonction des deux modes de distorsion. À chaque distorsion correspond un niveau électronique fondamental [66].

1.2.3.3 Effet Jahn-Teller coopératif et ordre orbital

L'effet Jahn-Teller décrit ci-dessus est appliqué à une molécule isolée. Nous avons vu que même en présence de termes anharmoniques, différents états sont dégénérés et donc équiprobables. Dans un cristal, l'énergie d'un complexe BO_6 dépend de celle de ses voisins. Ce couplage stabilise une distorsion particulière sur chaque site. Cet effet Jahn-Teller coopératif est à l'origine d'une transition d'un état désordonné vers un état ordonné où chaque site adopte une valeur θ particulière [66]. La première description de cet effet coopératif fut réalisée par J. Kanamori en 1960. Il adopta une approche microscopique en considérant un couplage électron-contrainte et/ou un couplage électron-phonon. Comme à une distorsion particulière est associée un état électronique particulier, l'effet Jahn-Teller coopératif induit un ordre orbital. Deux types d'ordre sont à distinguer : le ferro-orbital où les orbitales s'alignent dans les mêmes directions et l'antiferro-orbital où elles s'alignent dans des directions différentes (voir Fig. 1.16) [66, 69]. Notons qu'un ordre orbital peut être engendré par un autre processus que l'effet Jahn-Teller coopératif comme le mécanisme Kugel-Khomskii. Ce dernier se base sur les interactions de super-échange entre niveaux électroniques dégénérés. À la différence du cas de l'effet Jahn-Teller coopératif, l'ordre orbital est d'origine purement électronique [70].

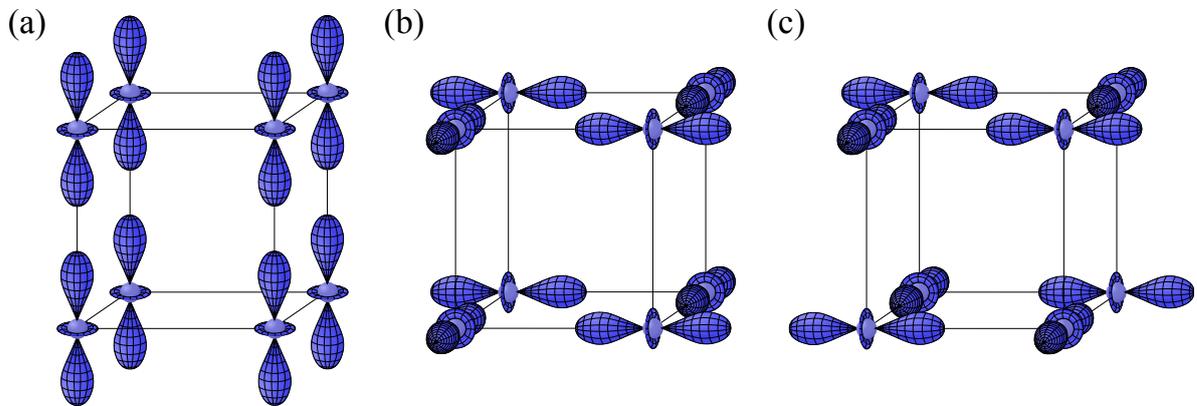


FIGURE 1.16 – **Ordre Orbital.** (a) Ordre ferro-orbital. (b) Ordre antiferro-orbital de type C. (c) Ordre antiferro-orbital de type D [66, 69].

Un tel effet coopératif peut être illustré avec la pérovskite manganite LaMnO_3 . À une température $T_C = 750 \text{ K}$, elle présente un ordre antiferro-orbitale de type C (voir Fig. 1.16.b) produit par une distorsion Jahn-Teller (voir Fig. 1.17.a) [71, 72]. Des mesures d'absorption de rayons X ont montré que des distorsions tétraogonales locales sont présentes dans la phase cubique. Ces distorsions s'ordonnent coopérativement donnant le caractère ordre-désordre de la transition [73]. Le paramètre d'ordre peut être défini comme une contrainte et peut être déterminé par diffraction de rayons X et de neutrons [74, 75]. Il est tracé en fonction de la température en Figure 1.17.b. Nous pouvons voir que la transition est du premier ordre, or une transition antiferro-orbitale est attendue comme du second

ordre. Un couplage entre la distorsion Jahn-Teller et un paramètre d'ordre secondaire, correspondant à une contrainte de volume, permet de décrire la transition comme du premier ordre [75]. Cette contrainte est associée à une variation du volume du cristal qui est tracée en fonction de la température en Figure 1.17.c. LaMnO_3 présente aussi une transition entre un état paramagnétique et un état antiferromagnétique à $T_N = 140 \text{ K}$. Le mécanisme de Kugel-Khomskii participe à l'ordre orbital à mesure que la température approche celle de la transition magnétique [72, 76].

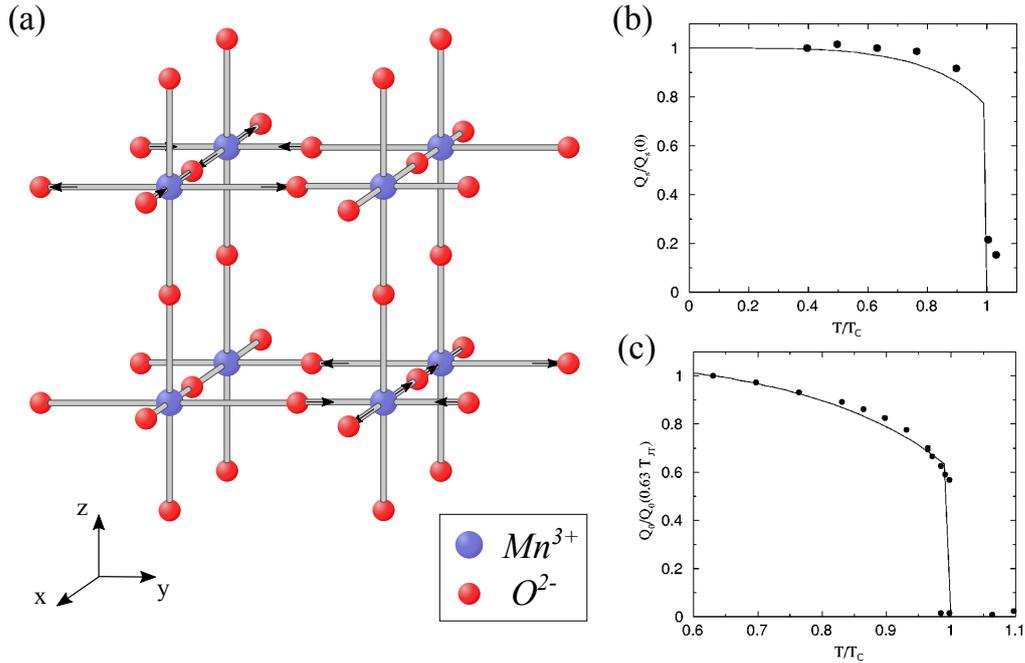


FIGURE 1.17 – **Transition Jahn-Teller dans LaMnO_3 .** (a) Schéma représentant la distorsion Jahn-Teller. (b) Contrainte Jahn-Teller en fonction de la température. (c) Contrainte de volume en fonction de la température. Les lignes pleines correspondent à un modèle de Landau comprenant un couplage entre la contrainte Jahn-Teller et une contrainte de volume. La température de transition est $T_C = 750 \text{ K}$ [75].

1.3 Ordre ferroélectrique dans les pérovskites

L'ensemble des distorsions que nous avons vu sont non polaires et ne peuvent pas être la cause d'une polarisation électrique. Dans cette partie, nous nous intéresserons aux mécanismes à l'origine de la ferroélectricité dans les pérovskites. Nous commencerons par des rappels de la théorie de Landau appliquée aux ferroélectriques. La découverte d'une telle propriété dans les pérovskites en 1945-1946 a suscité un vaste intérêt notamment par le fait que leur structure cristalline est plus simple que les ferroélectriques connus à cette époque comme KH_2PO_4 ⁴. Mais il faudra tout de même une quarantaine d'années

4. En 1950, J. C. Slater se réjouissait de cette simplicité : "The ferroelectric properties of barium titanate have aroused much interest in recent years, particularly because its structure is so simple that

pour avoir une compréhension claire de son origine dans ces matériaux. Cette partie sera clôturée par la possibilité d'une coexistence d'un ordre ferroélectrique avec un ordre magnétique dans de telles structures.

1.3.1 Ferroélectricité

1.3.1.1 Définition et phénoménologie

Dans les matériaux diélectriques, une polarisation est induite par l'application d'un champ électrique externe et se dissipe lorsque ce champ disparaît. Certains diélectriques transitent à une température T_C d'une phase paraélectrique (de haute symétrie) vers une phase ferroélectrique (de basse symétrie) où une polarisation spontanée apparaît. Son sens ou sa direction peuvent être modifiés par l'application d'un champ électrique externe. Cette polarisation spontanée provient en général d'une brisure de la symétrie d'inversion de la distribution de charge, ionique ou électronique. Les ferroélectriques peuvent se classer en deux catégories :

- les ferroélectriques propres. La polarisation spontanée est proportionnelle au paramètre d'ordre principal,
- les ferroélectriques impropres. La polarisation spontanée n'intervient qu'en terme de paramètre d'ordre secondaire, elle est induite par un terme de couplage avec le paramètre d'ordre principal.

Une question se pose : comment distinguer un ferroélectrique propre d'un impropre ? La réponse à cette question est apportée par la théorie de Landau, appliquée pour la première fois au cas des ferroélectriques par A. F. Devonshire [78, 79].

Nous considérons que le paramètre d'ordre principal est proportionnel à la polarisation électrique spontanée notée \mathbf{P} . La phase paraélectrique possède une symétrie d'inversion, l'énergie libre est donc invariante sous cette opération pour laquelle la polarisation se renverse. Pour une polarisation n'ayant qu'une seule composante⁵, l'énergie libre s'écrit :

$$F = \frac{\alpha_0(T - T_0)}{2} P^2 + \frac{\gamma}{4} P^4 + \frac{\delta}{6} P^6 - \mathbf{E} \cdot \mathbf{P} + O(P^8) \quad (1.39)$$

Le terme $\mathbf{E} \cdot \mathbf{P}$ indique que l'énergie du système est abaissée lorsqu'un champ électrique externe \mathbf{E} est appliqué parallèlement à la polarisation. Pour un milieu isotrope, la susceptibilité diélectrique s'écrit :

$$\varepsilon = \left. \frac{\delta P}{\delta E} \right|_{E=0} = \frac{1}{\alpha_0(T - T_0)} \quad (1.40)$$

Nous retrouvons la loi de Curie-Weiss. Pour une transition du second ordre, nous avons

there is good hope of understanding it fairly completely" [77].

5. Pour plusieurs composantes voir le livre de B. A. Strukov [80].

$T_0 = T_C$. La susceptibilité diverge à la transition car une faible fluctuation du paramètre d'ordre entraîne un effet important. Pour une transition du premier ordre, nous avons $T_0 < T_C$. La susceptibilité reste finie à la transition. Près de T_C , il faut une fluctuation importante pour explorer le nouvel état, il n'y a pas de divergence [80].

Quand la polarisation n'est pas le paramètre d'ordre principal, la susceptibilité diélectrique ne suit pas une loi de Curie-Weiss. Son évolution dépend de la symétrie de la phase paraélectrique et de la nature du paramètre d'ordre principal⁶.

1.3.1.2 Aspects microscopiques

Nous rappelons que pour les transitions ferroélectriques displacives, il n'existe pas de moment dipolaire électrique dans la phase paraélectrique. Ces moments ne sont présents que dans la phase de basse symétrie. Le mode mou est un phonon transverse polaire de centre de zone de Brillouin. Pour les transitions ordre-désordre, les moments existent dans les deux phases. Dans la phase paraélectrique, ils ne sont pas ordonnés et la polarisation électrique totale est nulle.

Les mécanismes microscopiques à l'origine de la ferroélectricité sont nombreux. Deux familles de mécanismes peuvent être néanmoins distinguées :

- la ferroélectricité provenant d'une instabilité du réseau. Dans la manganite hexagonale YMnO_3 , une coopération entre la rotation des polyèdres MnO_5 et des interactions de longue portée entraîne un déplacement des ions Y brisant la symétrie d'inversion du réseau. La ferroélectricité de YMnO_3 est impropre et dite géométrique [82]. Nous verrons que l'instabilité de la phase paraélectrique dans les pérovskites provient plutôt d'effets de covalence,
- la ferroélectricité provenant d'effets de corrélation électronique. Nous nous intéresserons à des effets de corrélation de spins qui, combinés au couplage magnéto-électrique, sont à l'origine d'une ferroélectricité impropre.

Si la première famille regroupe aussi bien des ferroélectriques propres que impropres, la seconde ne contient que des ferroélectriques impropres [83, 84].

1.3.1.3 Les premières oxydes ferroélectriques

La ferroélectricité dans les oxydes a été pour la première fois mise en évidence dans la pérovskite BaTiO_3 en 1946 [16, 17]. Cette découverte a été suivie par d'autres matériaux notamment PbTiO_3 en 1950 [18]. Au-delà de leur utilisation dans de nombreuses applications technologiques, la découverte de ferroélectricité dans des oxydes remet en cause la

6. Des exemples, ayant entre autres une contrainte comme paramètre d'ordre principal, peuvent être trouvés dans le livre de B. A. Strukov [80] ou dans la publication [81].

compréhension de ce phénomène. En effet, les liaisons hydrogènes étaient pensées comme à l'origine de la ferroélectricité étant donné que l'ensemble des matériaux ferroélectriques connus jusqu'alors étaient composés d'hydrogène. Il s'ensuit de nombreuses études expérimentales et théoriques de cette propriété dans les pérovskites, et plus particulièrement de BaTiO_3 , afin d'en cerner l'origine. Nous proposons un résumé succinct des résultats expérimentaux de BaTiO_3 avant de nous intéresser aux différentes théories.

La pérovskite BaTiO_3 transite à une température $T_C = 378 \text{ K}$ d'une phase paraélectrique et cubique vers une phase ferroélectrique et tétragonale où est présent une polarisation spontanée d'environ $25 \mu\text{C.cm}^{-2}$ dans la direction c . La phase tétragonale, représentée en Figure 1.18.a, consiste en un déplacement des cations Ti^{4+} et des anions O^{2-} de la pérovskite cubique dans la direction c brisant le centre d'inversion du cristal [85, 86]. La polarisation est discontinue à la transition comme nous pouvons le voir en Figure 1.18.c. De plus, des mesures en fonction de la pression externe ont montré que la transition était proche d'un point tricritique, elle est du premier ordre proche du second ordre [87, 88]. En Figure 1.18.d, nous pouvons voir que la susceptibilité électrique suit une loi de Curie-Weiss et qu'elle reste finie à la température de transition T_C . Deux autres transitions de premier ordre se produisent à plus basse température, elles consistent en une réorientation de la polarisation d'abord selon l'axe [011] dans une phase orthorhombique puis l'axe [111] dans une phase rhomboédrique [89, 90].

Le caractère displacif ou ordre-désordre de la transition paraélectrique-ferroélectrique de BaTiO_3 est difficile à évaluer. Des phonons ayant un comportement de mode mou autour de la transition ont été déterminés par diffraction de neutrons [93, 94], spectroscopie Raman [95, 96] et hyper-Raman [97]. Dans la phase paraélectrique, ce mode correspond à un phonon transverse polaire de centre de zone et de symétrie T_{1u} . La possibilité d'une composante ordre-désordre de la transition fut soulevée par des mesures de diffraction diffuse de rayons X analysées avec un modèle où l'ion Ti^{4+} peut occuper huit sites positionnés autour du centre du cube le long des diagonales du cube représenté en Figure 1.18.b [91]. Dans la phase paraélectrique, l'occupation de ces sites est désordonnée mais en diminuant la température leur mise en ordre progressive donne lieu aux différentes phases ferroélectriques. Cette composante ordre-désordre a été notamment appuyée par des mesures de spectroscopie Raman déterminant la présence de phonons actifs Raman dans la phase paraélectrique alors que celle-ci n'en n'autorise aucun [98]. Plus récemment, des mesures de spectroscopie RMN ont déterminé que des distorsions tétragonales locales et désordonnées sont présentes dans la phase cubique, en cohérence avec un modèle à huit sites [99, 100]. La transition de BaTiO_3 a un caractère à la fois displacif et ordre-désordre. La description de la ferroélectricité dans les pérovskites a fait l'objet de nombreux travaux dont nous présenterons les idées générales dans la prochaine partie.

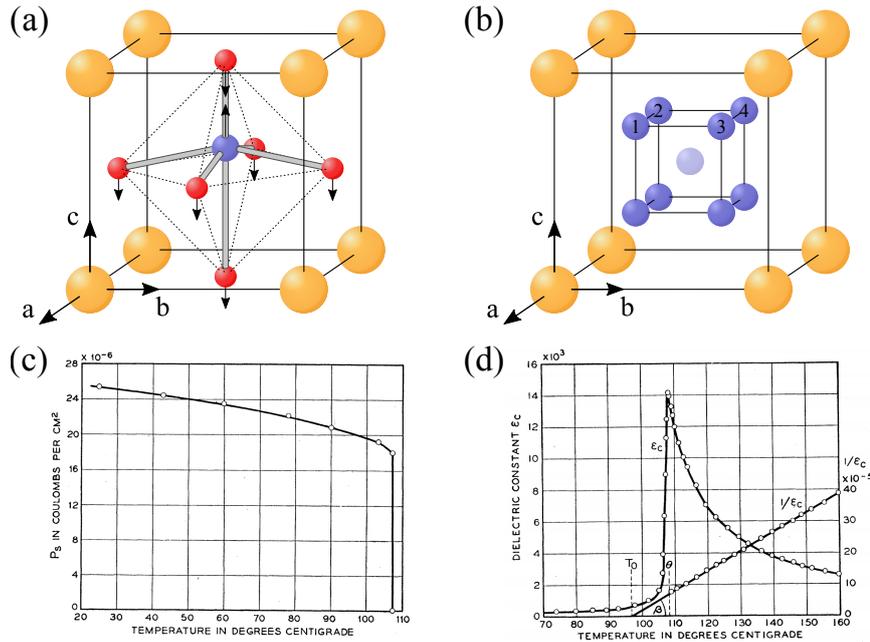


FIGURE 1.18 – **Transition ferroélectrique dans BaTiO_3 .** (a) Phase tétragonale ferroélectrique [86]. (b) Positions possibles du cation Ti^{4+} selon le modèle à huit sites de R. Comes *et al.*. La phase tétragonale consiste en l’occupation des sites 1 à 4, l’orthorhombique des sites 1 et 2 et la rhomboédrique du site 1 [91]. (c) Polarisation électrique spontanée et (d) susceptibilité diélectrique en fonction de la température [92].

1.3.1.4 Des effets de polarisabilité aux effets de covalence

Nous avons vu que la ferroélectricité peut être décrite à partir de la dynamique du réseau *i. e.* la théorie du mode mou. Or, la prise en compte unique de la polarisabilité ionique n’est pas suffisante pour expliquer l’instabilité de la phase cubique. En 1960, W. Cochran pris en compte la polarisabilité atomique en décomposant chaque ion en un cœur dur sphérique et un nuage électronique sphérique et rigide. Ce dernier regroupe les électrons de valence. Dans son modèle, les interactions inter-ioniques et intra-ioniques sont considérées comme harmoniques, le mode mou n’a pas de dépendance en température explicite [101]. Pour palier à ce manque, R. A. Cowley élargit ce modèle en y incluant une interaction anharmonique entre le cation B et l’anion sans en préciser l’origine [102]. En 1976, R. Migoni *et al.* ont avancé l’idée que la ferroélectricité proviendrait du rôle particulier de l’anion O^{2-} , instable sous une forme libre [103]. La prise en compte de la non linéarité et de l’anisotropie de sa polarisabilité atomique a permis de décrire correctement la dynamique de ferroélectricité incipient ou non [104, 105]. Il ressort de ces résultats que la modulation de la polarisabilité atomique de l’oxygène dans la direction du cation B est à l’origine de la dépendance en température du mode mou (voir Fig. 1.19.a). Ce modèle, ne fait intervenir que les polarisabilités ioniques et atomiques et permet de décrire la dynamique d’un grand nombre de matériaux [104, 105, 106]. Cependant, il lui est reproché de faire intervenir un trop grand nombre de paramètres ajustables [107].

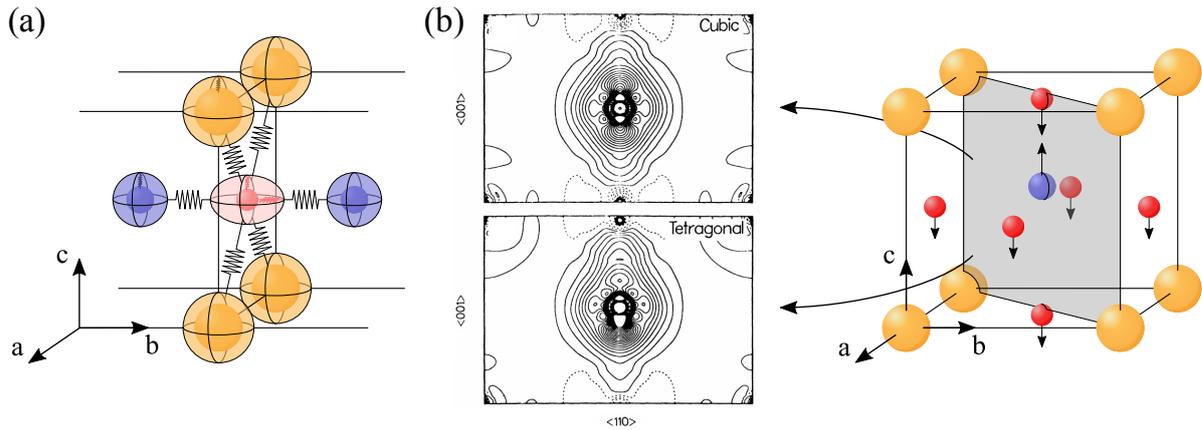


FIGURE 1.19 – **Ferroélectricité et pérovskite.** (a) Schéma représentant les différentes interactions prises en compte dans la théorie de la polarisabilité où le nuage électronique de l'anion est déformé par son environnement. Les différents couplages pris en compte sont schématisés par des ressorts. Reproduit à partir de la publication [104]. (b) Densité de charge calculée par DFT soustraite de celle produite par la superposition des ions sphériques pour BaTiO_3 dans la phase cubique et tétragonale [108]. Est placé au centre le cation Ti^{4+} et dans les coins les cations Ba^{2+} .

Dans les années 1990, le développement des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour *Density Functional Theory*) a permis d'explorer les mécanismes microscopiques de la ferroélectricité différemment. Des calculs réalisés par R. E. Cohen et H. Krakauer ont montré que la transition paraélectrique-ferroélectrique provient bien de l'instabilité d'un phonon. Mais les modèles basés sur les polarisabilités ioniques et atomiques seules ne sont pas suffisants pour décrire l'origine de la ferroélectricité dans les pérovskites [108, 109, 110]. Les effets de covalence sont essentiels, particulièrement l'hybridation entre les orbitales 3d du cation B et les orbitales 2p de l'anion O^{2-} . En Figure 1.19.b est tracée la densité de charge calculée et soustraite de celle produite par la superposition d'ions sphériques pour BaTiO_3 . Nous pouvons voir que la densité de charge des ions Ba^{3+} est sphérique et d'origine ionique alors que la liaison iono-covalente entre O^{2-} et Ti^{4+} redistribue la charge autour de ce dernier. Ces résultats sont contraires au modèle de polarisabilité supposant une distorsion de la charge autour de l'anion O^{2-} [111, 112]. Alors en quoi le caractère iono-covalent de la liaison entre Ti^{4+} et O^{2-} est essentiel à l'instabilité de la phase cubique ?

Pour répondre à cette question, considérons un cas simple proposé par N. Spaldin⁷ consistant en une chaîne linéaire d'ion Na^+ et Cl^- . Lorsque les cations Na^+ sont à leur position d'équilibre, les orbitales moléculaires occupées ont un caractère principalement 3p (voir Fig. 1.20.a). Lorsqu'ils se déplacent uniformément le long de la chaîne, les orbitales moléculaires occupées acquièrent un caractère 3s plus important (voir Fig. 1.20.b).

7. Une réponse complète s'inscrit dans la "Théorie Moderne de la Ferroélectricité" non abordée dans ce travail. Elle est détaillée dans le livre de R. Resta et D. Vanderbilt [113].

Il y a alors un transfert de charge dynamique de Cl^- vers Na^+ . La charge contribuant effectivement à la polarisation durant le déplacement des ions est supérieure à la charge statique. Nous définissons alors la charge dynamique d'un ion comme la charge déterminant le dipôle induit lorsqu'il est déplacé. C'est cette charge qui participe à l'interaction dipolaire à l'origine de l'instabilité du mode mou [114].

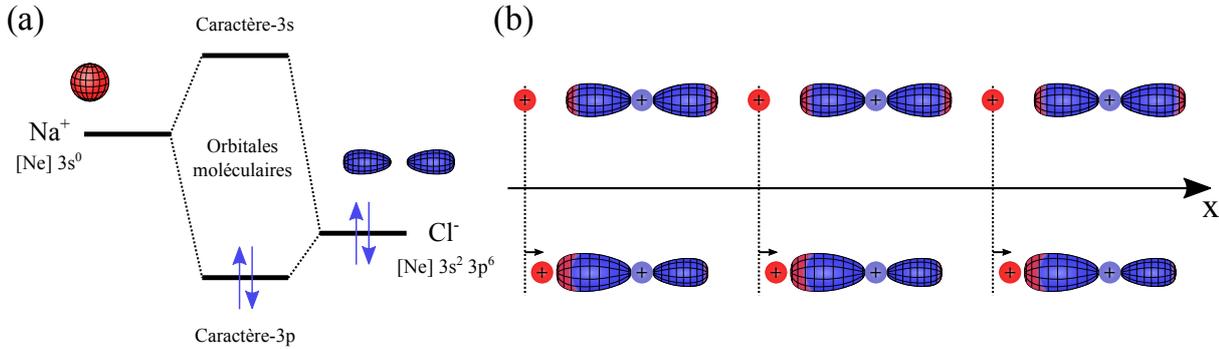


FIGURE 1.20 – **Covalence et charge dynamique.** (a) Diagramme d'orbitales moléculaires entre un ion Na^+ et Cl^- . (b) Chaîne linéaire d'ions Na^+ et Cl^- . En haut, les ions sont à leur position d'équilibre. En bas, les ions Na^+ sont déplacés vers les ions Cl^- entraînant un transfert de charge. Reproduit à partir de la publication [114].

Revenons au cas des pérovskites. À sa position d'équilibre, l'orbitale moléculaire entre Ti^{4+} et O^{2-} a un caractère principalement 2p mais lorsque la liaison est comprimée, elle acquiert un caractère 3d plus marqué. Ce processus correspond à un transfert d'électrons de O^{2-} vers Ti^{4+} . D'importants écarts entre la charge dynamique et la charge statique sont calculés dans les pérovskites ferroélectriques [111]. De plus, une forte anisotropie de cette charge est déterminée pour l'anion O^{2-} . Ces résultats sont en accord avec l'écart en énergie entre le phonon optique transverse et le longitudinal de basse énergie. Pour BaTiO_3 , la charge dynamique de Ti^{4+} est déterminée théoriquement comme $Z_{Ti} = 7.16$ et celle de l'anion O^{2-} comme $Z_{O\parallel} = -5.69$ pour un déplacement parallèle à la polarisation électrique [112].

1.3.1.5 Effet pseudo-Jahn-Teller

Une autre description de la ferroélectricité a été proposée par I. B. Bersurker en 1966 [115]. L'effet Jahn-Teller de premier ordre appliqué à un niveau électronique 3d ne concerne que des distorsions symétriques mais celui du second ordre peut en impliquer des antisymétriques. Selon I. B. Bersurker, cet effet appelé pseudo-Jahn-Teller entraîne une distorsion polaire locale T_{1u} de la molécule TiO_6 permettant aux ions Ti^{4+} et O^{2-} de créer des liaisons covalentes supplémentaires abaissant ainsi leur énergie (voir Fig. 1.21.a). En cohérence avec un modèle à huit sites, ces distorsions locales s'ordonnent par un effet coopératif donnant lieu à une polarisation électrique macroscopique [115, 116].

Ce même effet peut être à l'origine de la formation de paires isolées autour des cations A possédant une couche $6s^2$ comme Pb^{2+} ou Bi^{3+} . Ces paires ont une activité dite stéréochimique. Par exemple, des calculs de DFT sur l'oxyde de plomb montrent qu'une distorsion locale antisymétrique de l'environnement du cation permet à la liaison anti-liante formée par les orbitales $6s$ et $2p$ de l'oxygène de s'hybrider avec une orbitale $6p$ du cation comme représenté en Figure 1.21.b [117]. Dans le cas de $PbTiO_3$, cet effet stabilise la phase tétragonale ferroélectrique à la différence de $BaTiO_3$ pour lequel la liaison entre Ba^{2+} et O^{2-} est principalement ionique [109]. Nous verrons que la formation de paires isolées est impliquée dans la ferroélectricité de $BiFeO_3$.

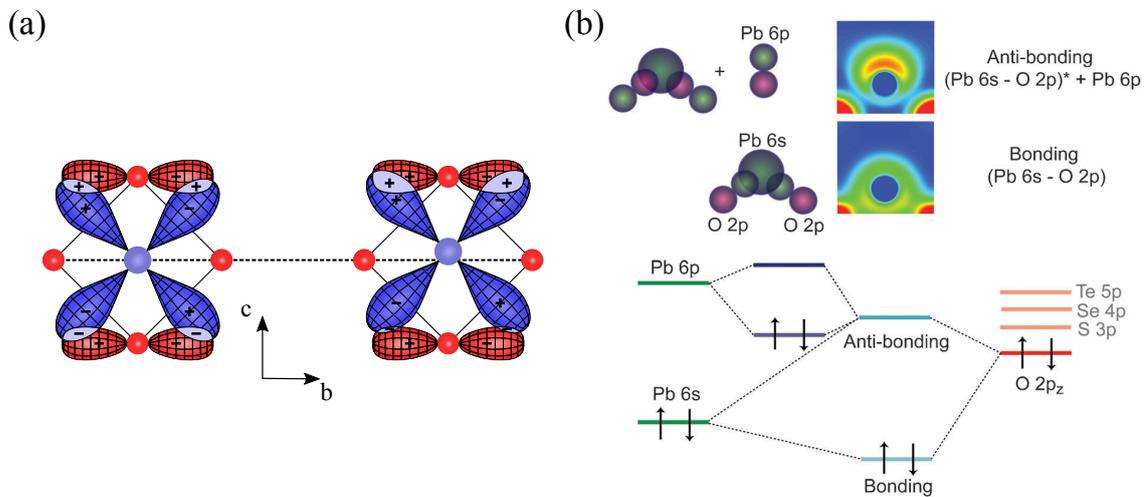


FIGURE 1.21 – **Effet pseudo-Jahn-Teller.** (a) Le déplacement dans un direction du cation permet de créer des liaisons covalentes supplémentaires entre les orbitales T_{2g} de Ti^{4+} et les orbitales $2p$ de O^{2-} . Reproduit à partir de la publication [116]. (b) Formation de paires isolées dans l'oxyde de plomb calculée par DFT. En l'absence de centre d'inversion local, l'orbitale moléculaire antiliante peut s'hybrider avec l'orbitale $6p$ du cation Pb^{2+} abaissant ainsi son énergie [117].

1.3.1.6 Ferroélectricité et magnétisme

Une analyse des différentes pérovskites ferroélectriques semble indiquer qu'il est nécessaire que la couche $3d$ du cation B soit vide (Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+}) pour que la ferroélectricité ait lieu [118]. Les travaux présentés précédemment insistent sur l'hybridation entre les orbitales $3d$ et les orbitales $2p$ de l'oxygène. Or, une orbitale $3d$ occupée diminue les effets de covalence pouvant empêcher la ferroélectricité de s'établir [83, 119, 120]. Au premier abord, la ferroélectricité et le magnétisme s'excluent dans les pérovskites. En effet, le magnétisme nécessite un niveau électronique $3d$ rempli partiellement contre un niveau vide pour la ferroélectricité. Ce principe d'exclusion mutuelle connu sous le nom " d^0 vs d^n " se vérifie, à quelques exceptions près, par une inspection des tables regroupant les pérovskites ferroélectriques [118, 120]. Une possibilité pour obtenir un multiferroïque est que le

magnétisme prenne place au site B et que la ferroélectricité soit déterminée par le site A. Nous verrons que c'est le cas de BiFeO₃. Une autre possibilité est que l'ordre magnétique, à travers un couplage magnéto-électrique, entraîne l'apparition d'une polarisation électrique comme dans le cas dans TbMnO₃.

1.3.2 Couplage magnéto-électrique et multiferroïques

1.3.2.1 Un peu de symétrie

Une première approche du couplage magnéto-électrique peut se faire par des arguments de symétrie. La polarisation électrique et l'aimantation présentent des propriétés différentes vis-à-vis des opérations d'inversion de l'espace (noté I) et du renversement du temps (noté θ). Les vecteurs polaires \mathbf{P}_S et \mathbf{E} changent de signe sous l'inversion spatiale mais ne sont pas altérés par renversement du temps. Les vecteurs axiaux \mathbf{M}_S et \mathbf{H} brisent la symétrie de renversement du temps mais conservent la symétrie d'inversion. Les cristaux peuvent être classés suivant leurs opérations de symétrie spatiale et temporelle. Au sens de Heesch-Shubnikov, il existe 122 groupes ponctuels magnétiques permettant de classer les structures. Il y a :

- 32 groupes gris contenant l'opération θ à part entière,
- 58 groupes noirs et blancs possédant l'opération θ uniquement combinée à une opération de symétrie spatiale,
- 32 groupes de Fedorov n'incluant aucune opération temporelle.

Les structures paramagnétiques font partie des groupes gris. Les groupes noirs et blancs et ceux de Fedorov peuvent décrire des structures ferromagnétiques. Les structures antiferromagnétiques peuvent appartenir aux trois catégories. Les structures ferroélectriques correspondent aux groupes polaires ne contenant pas de centre d'inversion et possédant un axe polaire unique. Ils sont au nombre de 31 et se répartissent suivant les trois types de groupe [121, 122].

1.3.2.2 Couplage magnéto-électrique

Le couplage magnéto-électrique correspond au couplage entre un champ électrique (magnétique) externe et une aimantation (polarisation électrique) au sein d'un matériau. Il a été mentionné pour la première par P. Curie en 1894 sur des considérations de symétrie [19]. En 1959, L. D. Landau et E. M Lifshitz en donne une idée plus précise [20]. Ce couplage peut être décrit par le développement de l'énergie libre F du système sous l'application d'un champ magnétique \mathbf{H} et d'un champ électrique \mathbf{E} :

$$F(\mathbf{E}, \mathbf{H}) = F_0 - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j + \dots \quad (1.41)$$

avec F_0 l'énergie libre en l'absence de champ externe, $\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}$ le tenseur diélectrique, $\overset{\leftrightarrow}{\mu}$ le tenseur de perméabilité magnétique et $\overset{\leftrightarrow}{\alpha}$ le tenseur magnéto-électrique linéaire. Les couplages magnéto-électriques de plus haut degré ne sont pas considérés ici. Dans ce cas, une aimantation et une polarisation électrique peuvent être induites par le champ électrique et magnétique appliqué :

$$P_i(\mathbf{E}, \mathbf{H}) = \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j \quad (1.42)$$

$$M_i(\mathbf{E}, \mathbf{H}) = \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_i \quad (1.43)$$

Le tenseur $\overset{\leftrightarrow}{\alpha}$ est de rang deux et invariant selon les opérations de symétrie du groupe magnétique auquel appartient le cristal [123]. Si les opérations de symétrie I et θ doivent être brisées pour avoir un couplage magnéto-électrique linéaire, l'opération $I \otimes \theta$ peut être conservée. C'est le cas de 58 groupes ponctuels magnétiques [122]. Les composés présentant un tel couplage sont appelés matériaux magnéto-électriques. En 1959, I. E. Dzyaloshinskii prédit que le couplage magnéto-électrique est autorisé dans Cr_2O_3 [21]. Une année plus tard, D. N. Astrov y observe une aimantation induite par un champ électrique [22]. Peu après, G. T. Rado et V. J. Folen mesurent une polarisation électrique induite par un champ magnétique [23]. Par la suite, beaucoup de matériaux, principalement des oxydes, présentant un couplage magnéto-électrique linéaire ont été découverts et étudiés [24]. Mais cet effet est intrinsèquement faible car borné par le produit de la susceptibilité magnétique et électrique :

$$\alpha_{ij}^2 < \chi_{ii}^e \chi_{jj}^m \quad (1.44)$$

avec $\chi_{ij}^e = \varepsilon_{ij}/\varepsilon_0 - 1$ la susceptibilité électrique et $\chi_{ij}^m = \mu_{ij} - 1$ la susceptibilité magnétique. *A priori*, le couplage magnéto-électrique linéaire est plus important dans des matériaux possédant une susceptibilité magnétique et électrique importante [124]. C'est le cas des matériaux présentant des ordres ferroïques (ferroélectrique et magnétique), ils font partie de la famille des multiferroïques.

1.3.2.3 Couplage magnéto-électrique spontané

Les multiferroïques sont des matériaux pour lesquels au moins deux ordres ferroïques coexistent dans une même phase. Les états ferroïques sont : la ferroélectricité, le ferromagnétisme et la ferroélasticité. La notion de multiferroïque s'est aujourd'hui étendue aux ordres antiferromagnétiques. Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons exclusivement aux ordres ferroélectriques et magnétiques. Il est possible de distinguer :

- les multiferroïques de type I où les transitions de phase des deux ordres sont distinctes. Les températures de transition sont différentes et la polarisation électrique peut être importante,
- les multiferroïques de type II où la transition de phase des deux ordres sont confon-

dues. Ils apparaissent à la même température. Ils sont naturellement couplés mais la polarisation induite par l'ordre magnétique est généralement faible.

Un multiferroïque est un matériau magnéto-électrique particulier puisqu'il va pouvoir présenter un couplage magnéto-électrique spontané en plus de ceux induits par les champs externes. Il est causé par l'existence dans le cristal d'une polarisation spontanée \mathbf{P}_S et d'une aimantation spontanée \mathbf{M}_S (ou l'aimantation alternée pour un antiferromagnétique) [125, 126].

Nous considérons le cas d'un multiferroïque de type II. La phase de haute symétrie est paramagnétique et centrosymétrique. L'énergie libre doit être invariante par les opérations de symétrie I et θ . En l'absence de champ externe, elle s'écrit : $F = F_p + F_m + F_{me}$ avec F_p et F_m regroupant les termes de puissance paire de polarisation et d'aimantation. Le terme F_{me} correspond à l'énergie magnéto-électrique. Il s'écrit à l'ordre le plus bas :

$$F_{me} = \gamma \mathbf{P}_S^2 \mathbf{M}_S^2 + \dots \quad (1.45)$$

avec γ une constante de couplage. Notons que ce terme de couplage magnéto-électrique ne peut pas promouvoir une polarisation induite magnétiquement. Le gain en énergie apporté par F_{me} ne compense pas nécessairement le coût de la distorsion polaire également proportionnel à \mathbf{P}_S^2 . Pour obtenir une polarisation électrique induite par l'ordre magnétique, il vaut mieux avoir un couplage magnéto-électrique spontané linéaire en \mathbf{P}_S . Pour cela il faut un paramètre d'ordre, associé à l'ordre magnétique, brisant la symétrie d'inversion [126].

1.3.2.4 Ordre magnétique inhomogène et hélicité

Nous considérons un ordre magnétique inhomogène où l'aimantation varie sur le cristal, c'est à dire que $\mathbf{M}_S = \mathbf{M}_S(\mathbf{r})$. Il est alors possible d'écrire de nouveaux invariants dans l'énergie libre à partir d'un gradient d'aimantation :

$$F_{me} = \gamma \mathbf{P}_S \cdot \left[\nabla(\mathbf{M}_S^2) + (\mathbf{M}_S \cdot (\nabla \mathbf{M}_S)) - (\nabla \mathbf{M}_S) \cdot \mathbf{M}_S \right] + \dots \quad (1.46)$$

avec γ une constante de couplage. Il arrive que ce terme appelé flexo-électrique soit écrit sous une autre forme :

$$F_{me} = \gamma' \mathbf{P}_S \cdot (\mathbf{M}_S \cdot (\nabla \mathbf{M}_S) + \mathbf{M}_S \times (\nabla \times \mathbf{M}_S)) \quad (1.47)$$

avec $\gamma = 2\gamma'$. Le premier terme de l'équation (1.46) correspond à une variation spatiale du module de l'aimantation. Il peut être présent pour des structures magnétiques colinéaires mais dont l'aimantation est modulée. Son implication dans la ferroélectricité est discutée en détail par J. J. Betouras *et al.* [127]. Le second terme est non nul lorsque la structure

magnétique possède une hélicité non nulle. En ne considérant que ce terme, M. Mostovoy a montré que la polarisation spontanée s'écrit en fonction de la variation spatiale de l'aimantation :

$$\mathbf{P}_S = \gamma\chi^e (\mathbf{M}_S \cdot (\nabla \mathbf{M}_S) - (\nabla \mathbf{M}_S) \cdot \mathbf{M}_S) \quad (1.48)$$

Parmi les ordres magnétiques possédant une hélicité, nous avons vu le cas de la cycloïde en première partie. La cycloïde brise bien la symétrie d'inversion comme représenté en Figure 1.22.a. L'aimantation s'écrit $\mathbf{M}_S(\mathbf{r}) = M_S(\cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}), \sin(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}), 0)$ et la polarisation spontanée moyenne vaut :

$$\langle \mathbf{P}_S \rangle = \gamma\chi^e M_S^2 (\mathbf{h} \times \mathbf{Q}) \quad (1.49)$$

avec $\mathbf{h} = \mathbf{e}_x \times \mathbf{e}_y$ l'hélicité de la structure. Un tel ordre magnétique combiné à un couplage magnéto-électrique autorise une polarisation électrique orthogonale à l'hélicité et au vecteur d'onde de la cycloïde [128]. Dans notre exemple, cette polarisation est dans la direction y . Deux mécanismes microscopiques correspondant à ce type de couplage ont été développé par H. Katsura *et al.* [129] et I. A. Sergienko *et al.* [130].

Le modèle de H. Katsura *et al.* attribue une origine purement électronique à la ferroélectricité. Selon eux, un courant de spin \mathbf{j}_s proportionnel à l'hélicité $\mathbf{h}_{ij} = \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$ est induit entre deux atomes magnétiques dont les spins sont non colinéaires (voir Fig. 1.22.b). Ce courant polarise les orbitales électroniques et donne lieu à une polarisation électrique locale [129] :

$$\mathbf{P}_{ij} \propto \mathbf{h}_{ij} \times \mathbf{e}_{ij} \quad (1.50)$$

Ce mécanisme met en jeu une interaction associée au couplage spin-orbite que C. D. Hu identifia comme une interaction de Dzyaloshinskii-Moriya [131]. La ferroélectricité est décrite comme étant purement électronique, la position des ions est inchangée.

Le modèle de I. A. Sergienko *et al.* est également basé sur l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya. Nous avons vu que cette interaction dépend de la position de l'oxygène par rapport à la ligne reliant les deux atomes magnétiques qui est notée $\boldsymbol{\delta}$. Ils ont montré que si le coût en énergie élastique est quadratique en déplacement $\boldsymbol{\delta}$, le gain en énergie de l'interaction est linéaire au niveau d'une liaison dont les spins ne sont pas colinéaires. Il est alors énergétiquement favorable de déplacer l'atome d'oxygène (voir Fig. 1.22.c). Le signe de l'hélicité entre spins voisins ne variant pas dans la direction de propagation de la cycloïde, les atomes d'oxygène se déplacent uniformément dans la direction $\mathbf{h}_{ij} \times \mathbf{e}_{ij}$. Le centre d'inversion de la distribution spatiale de la charge ionique du cristal est brisée et une polarisation électrique apparaît. Ce mécanisme est désigné par l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya inverse [130].

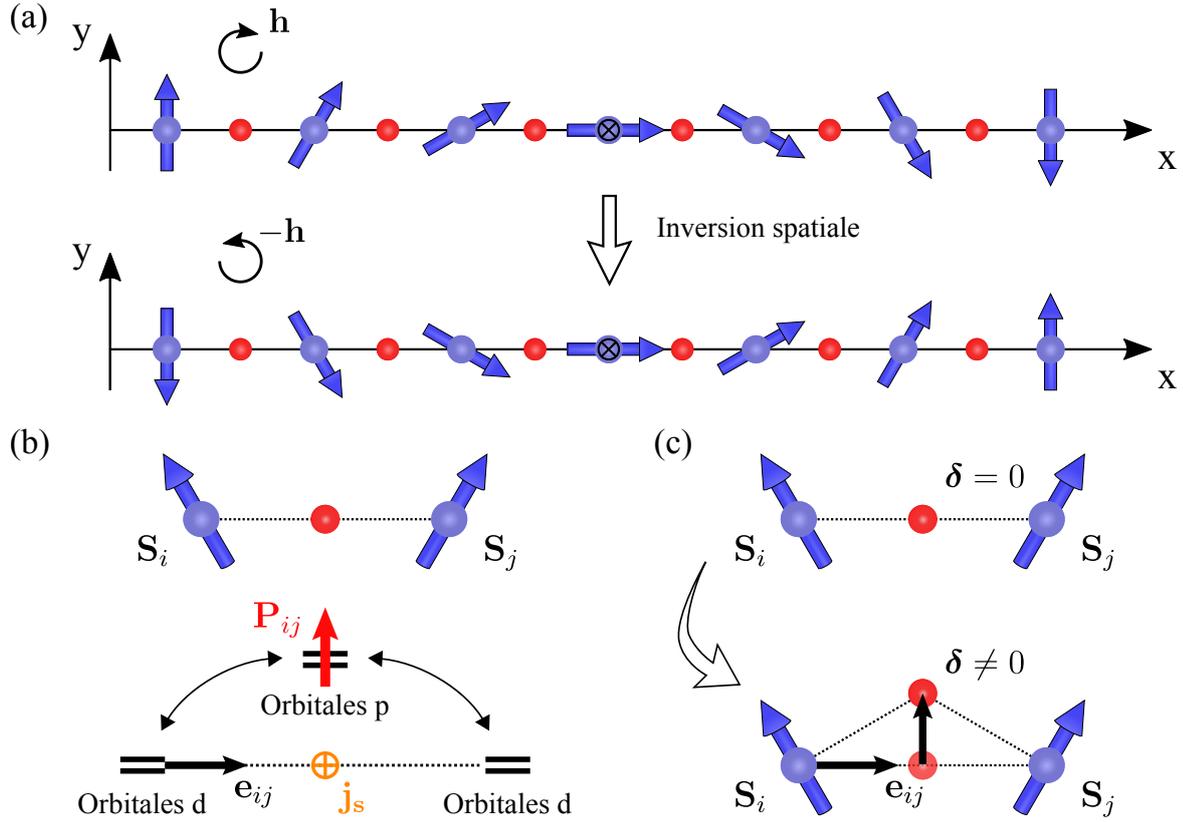


FIGURE 1.22 – **Couplage magnéto-électrique et cycloïde magnétique.** (a) L'hélicité change de signe sous inversion spatiale. (b) Illustration du courant de spin et de la polarisation induite entre deux spins non colinéaires selon H. Katsura *et al.* [129]. (c) Illustration du déplacement de l'anion O^{2-} par interaction de Dzialoshinskii-Moriya inverse selon I. A. Sergienko *et al.* [130].

1.3.2.5 Ordre magnétique colinéaire et réseau

Certains ordres magnétiques colinéaires associés à un réseau particulier peuvent briser la symétrie d'inversion. Considérons une chaîne unidimensionnelle antiferromagnétique où les spins répètent un motif $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ qui provient d'une frustration des constantes d'échange. La structure magnétique en tant que telle possède un centre d'inversion indiqué en Figure 1.23.a. Mais si ce centre d'inversion ne coïncide pas avec celui du réseau, la symétrie d'inversion du cristal est brisée. Un paramètre d'ordre magnétique associé à la structure magnétique, invariant par renversement du temps, peut être écrit comme :

$$\Omega = (\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_3) \cdot (\mathbf{M}_2 - \mathbf{M}_4) \quad (1.51)$$

avec \mathbf{M}_i les aimantations aux sites $i = (1, 2, 3, 4)$ (voir Fig. 1.23.a). Un terme d'énergie libre invariant sous les opérations I et θ peut être écrit comme :

$$F_{me} = \mathbf{P}_S \alpha(\mathbf{r}) \Omega \quad (1.52)$$

avec $\alpha(\mathbf{r})$ le coefficient caractérisant le réseau et ne contenant que des puissances impaires d'un vecteur polaire \mathbf{r} . Dans l'exemple que nous considérons, ces vecteurs correspondent à des moments dipolaires locaux situés entre chaque paire de spin. Dans les pérovskites, ces moments peuvent provenir d'une rotation des octaèdres qui brise la symétrie d'inversion des liaisons. Ainsi, la polarisation électrique s'exprime :

$$\mathbf{P} = -\chi^e \alpha(\mathbf{r}) \Omega \quad (1.53)$$

La direction de polarisation n'est pas liée à la direction des spins mais est déterminée par $\alpha(\mathbf{r})$, la symétrie du réseau [126].

L'origine microscopique de ce couplage peut être attribuée à un effet magnéto-strictif. Il consiste en une optimisation de la valeur des constantes d'échange entre les spins par une distorsion du réseau. Si les liaisons entre les spins ne sont pas équivalentes, la distorsion peut être antisymétrique. Dans notre exemple, l'interaction d'échange aux premiers voisins est ferromagnétique. La magnéto-striction entraîne un raccourcissement des liaisons entre les paires de spins ferromagnétiques et un allongement de celles entre paires de spins antiferromagnétiques. Le déplacement total des ligands brise la symétrie d'inversion du réseau et est à l'origine d'une polarisation dans la direction y (voir Fig. 1.23.b). Ce mécanisme est similaire à celui d'une transition de type spin-Peierls. Si deux ions magnétiques de valence différente alternent, la dimérisation donne lieu à de la ferroélectricité [126].

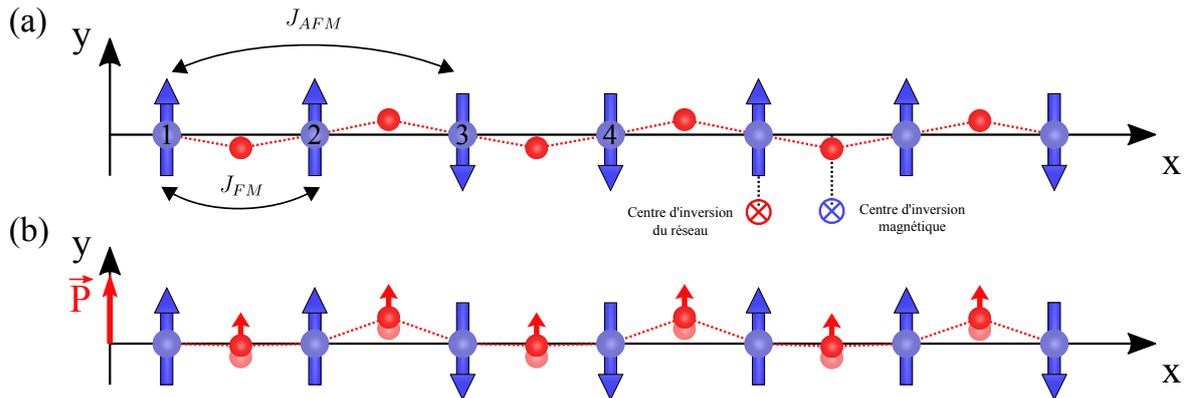


FIGURE 1.23 – Couplage magnéto-électrique et chaîne antiferromagnétique $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$. (a) Le centre d'inversion de la structure magnétique ne coïncide pas avec celui du réseau. (b) Le raccourcissement des liaisons entre les paires de spins ferromagnétiques et l'allongement de celles entre paires de spins antiferromagnétiques brisent la symétrie d'inversion du réseau.

Chapitre 2

Spectroscopie Raman

La diffusion Raman désigne la diffusion inélastique de la lumière. Ce phénomène physique a été d'abord envisagé théoriquement en 1923 par l'autrichien A. Smekal [132]. Il a été mis en évidence expérimentalement dans les liquides organiques en 1928 par C. V. Raman et K. S. Krishnan [133], découverte pour laquelle C. V. Raman reçut le prix Nobel en 1930. Un spectre Raman est la signature des excitations du matériau sondé. Il est caractéristique de la structure cristalline, électronique et magnétique de ce dernier. Les diverses excitations accessibles par spectroscopie Raman permettent d'étudier une grande variété de thématiques de la matière condensée. Avec cette technique expérimentale, l'équipe de Spectroscopie de QUAsi-Particules (SQUAP) explore les propriétés de différents systèmes physiques comme les cuprates supraconducteurs, les supraconducteurs au fer, les matériaux à fermions lourds, les matériaux bidimensionnels et le sujet de ce travail : les multiferroïques. L'étude des multiferroïques en spectroscopie Raman est centrée autour de la dynamique de l'ordre cristallin, les phonons, et de l'ordre magnétique, les magnons. Le couplage magnéto-électrique peut se manifester sous différentes formes notamment par la présence d'excitations magnétiques ayant un caractère polaire. Ces quasi-particules proviennent de l'hybridation d'un magnon et d'un phonon polaire et sont appelées électromagnons.

Dans une première partie, nous présenterons les principes de la diffusion Raman ainsi que le cadre théorique dans lequel elle s'exprime. Ces notions seront alors appliquées aux phonons et aux magnons après qu'ils aient été définis. La diffusion Raman est intimement liée aux propriétés de symétrie du matériau étudié. Cette relation sera illustrée par la rutil FeF₂, premier matériau pour lequel des excitations magnétiques ont été observées par spectroscopie Raman. Nous discuterons ensuite du couplage spin-phonon et magnon-phonon chacun illustré par des cas simples. La seconde partie est consacrée à l'aspect expérimental de la spectroscopie Raman. Le montage optique ainsi que les différents champs externes disponibles au sein de notre laboratoire seront exposés.

2.1 Diffusion Raman et dynamique

Le but de cette partie est de montrer les possibilités et les subtilités de la diffusion Raman dans les matériaux multiferroïques. En spectroscopie Raman, la lumière ne se couple directement qu'aux degrés de liberté de charge des électrons. L'accès à des excitations comme les phonons et les magnons n'est possible que grâce à des couplages intrinsèques au matériau. Une description théorique de la diffusion Raman et des excitations considérées est nécessaire pour comprendre les implications de tels couplages. La théorie des groupes se révèle être alors un outil incontournable notamment pour dériver des règles de sélection Raman des excitations¹.

2.1.1 Généralités sur la diffusion Raman

2.1.1.1 Principe

Différents processus d'interaction lumière-matière peuvent intervenir lorsqu'un matériau (gaz, liquide ou solide) est éclairé par de la lumière. Cette dernière peut être réfléchiée, transmise, absorbée ou encore diffusée. Considérons un faisceau monochromatique d'énergie ω_i et de vecteur d'onde \mathbf{k}_i diffusé par un matériau en un faisceau polychromatique d'énergies ω_d et de vecteurs d'onde \mathbf{k}_d (voir Fig. 2.1.a). Nous identifions la diffusion élastique, ou Rayleigh, qui se réalise à énergie constante ($\omega_i = \omega_d$) et la diffusion inélastique, ou Raman, s'accompagnant d'un transfert d'énergie entre la lumière et la matière ($\omega_i \neq \omega_d$). Si la diffusion Rayleigh est essentiellement due à des fluctuations spatiales statiques (défauts de surface, impuretés ...), la diffusion Raman est associée à des fluctuations temporelles. Celles-ci peuvent correspondre à un ensemble varié d'excitations des degrés de liberté de réseau, de spin ou encore de charge électronique.

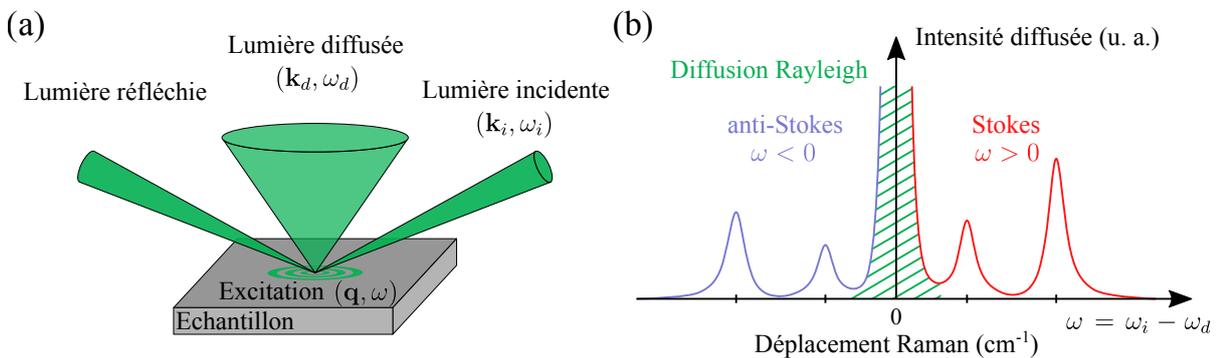


FIGURE 2.1 – **Diffusion Raman.** (a) Schéma de la diffusion d'un faisceau monochromatique par un matériau. (b) Représentation d'un spectre Raman montrant la diffusion Rayleigh et les composantes Stokes et anti-Stokes.

1. Les détails de la méthode de détermination de la symétrie des excitations par la théorie des groupes sont reportés en Annexe A.

En pratique, la spectroscopie Raman consiste à collecter la lumière diffusée afin d'en analyser la composition spectrale. Cette analyse nous donne accès au spectre Raman qui correspond à l'intensité de la lumière diffusée tracée en fonction du déplacement Raman défini par la loi de conservation de l'énergie : $\omega = \omega_i - \omega_d$ (voir Fig. 2.1.b). Ce déplacement est couramment exprimé en cm^{-1} qui équivaut à une énergie divisée par hc . Afin de faciliter la comparaison entre les échelles d'énergie des différentes techniques expérimentales, une table de conversion est donnée en Table 2.1. Dans un spectre, la diffusion Raman se répartie de part et d'autre de la diffusion Rayleigh centrée à $\omega = 0$. Quand la lumière diffusée perd de l'énergie ($\omega > 0$), il y a création d'excitations, nous parlons de processus Stokes. Quand elle gagne de l'énergie ($\omega < 0$), il y a destruction d'excitations, nous parlons de processus anti-Stokes (voir Fig. 2.1.b). L'intensité de la diffusion Rayleigh est typiquement de 10^6 à 10^9 fois plus intense que celle de la diffusion Raman. Ainsi, l'accès aux excitations de basse énergie n'est possible qu'avec un spectromètre possédant un haut pouvoir de réjection de la diffusion Rayleigh. Aujourd'hui, il est possible d'accéder à des excitations d'énergie aussi basse que 10 cm^{-1} .

Nombre d'onde	Fréquence	Énergie	Température
1 cm^{-1}	29.98 GHz	0.124 meV	1.44 K
33.4 cm^{-1}	1 THz	4.14 meV	47.98 K
8.06 cm^{-1}	241.8 GHz	1 meV	11.6 K
0.695 cm^{-1}	20.84 GHz	0.086 meV	1 K

TABLE 2.1 – **Table de conversion.** Correspondance entre les différentes unités utilisées en spectroscopie.

En spectroscopie Raman, le domaine spectral de la lumière se situe dans le visible. Elle transfère une énergie ω et un vecteur d'onde \mathbf{q} au matériau. Le vecteur d'onde transféré aux excitations est au maximum égal à deux fois l'amplitude du vecteur d'onde de la lumière incidente. Ce transfert est négligeable devant l'extension de la zone de Brillouin et donc pour un processus n'impliquant qu'une seule excitation, uniquement le centre de la zone est accessible. Pour un processus de diffusion à deux excitations impliquant la création d'une excitation en $+\mathbf{q}$ et une en $-\mathbf{q}$, le vecteur d'onde transféré demeure nul. Il est alors possible de sonder ces processus à deux excitations dans toute la zone de Brillouin. Cependant, les points de la zone de Brillouin possédant une forte densité d'état ont la plus forte probabilité d'être diffusés. Ces points correspondent souvent à des bords de zone où la pente de la relation de dispersion est faible. Dans le domaine spectral du visible, seuls les degrés de liberté de charge des électrons se couplent directement à la lumière. L'accès à d'autres degrés de liberté (réseau, spin ...) n'est possible que grâce à des couplages intrinsèques au matériau (électron-réseau, spin-orbite ...).

2.1.1.2 Description macroscopique

Nous commençons par décrire le processus de diffusion d'un point de vue macroscopique. Pour cela, le champ électrique incident de la lumière est écrit sous la forme d'une onde plane monochromatique :

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) = E_i \exp^{i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t)} \mathbf{e}_i + c.c \quad (2.1)$$

avec E_i l'amplitude du champ électrique et \mathbf{e}_i sa polarisation. Le champ électrique incident génère une déformation de la distribution de charge électronique des atomes du matériau. Cette déformation induit une polarisation électrique macroscopique. Pour un champ électrique incident faible, la polarisation induite est proportionnelle au champ électrique incident. Elle s'écrit :

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \overset{\leftrightarrow}{\chi} \mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) \quad (2.2)$$

avec ε_0 la permittivité diélectrique du vide et $\overset{\leftrightarrow}{\chi}$ le tenseur de susceptibilité électrique. À travers un couplage entre les électrons et les excitations, ce tenseur est modulé par les excitations du matériau. Considérons une excitation décrite par $X(\mathbf{r}, t)$ et qui consiste en un mode normal d'énergie ω et de vecteur d'onde \mathbf{q} . En développant en perturbation au premier ordre le tenseur de susceptibilité électrique, la polarisation induite devient :

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \left(\overset{\leftrightarrow}{\chi}^{(0)} + \overset{\leftrightarrow}{\chi}^{(1)} X(\mathbf{r}, t) + \dots \right) \mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) \quad (2.3)$$

avec $\overset{\leftrightarrow}{\chi}^{(0)}$ le tenseur de susceptibilité électrique en l'absence d'excitation et $\overset{\leftrightarrow}{\chi}^{(1)}$ sa modulation appelée tenseur Raman. Le premier terme de la polarisation induite décrit une oscillation à la même énergie que le champ électrique incident, il est à l'origine de la diffusion Rayleigh. Le second décrit une oscillation modulée par l'excitation, il est à l'origine de la diffusion Raman. La prise en compte de termes d'ordre supérieur dans le développement de la susceptibilité électrique est possible, notamment un terme d'ordre deux permet de décrire l'effet hyper-Raman non abordé dans ce travail. À partir du second terme de l'équation (2.3), nous pouvons décrire la modulation de la polarisation par un processus Stokes dans l'espace de Fourier par :

$$\mathbf{P}_S(\mathbf{k}_S, \omega_S) = \varepsilon_0 \overset{\leftrightarrow}{\chi}^{(1)}(\omega_i, -\omega) X^*(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \quad (2.4)$$

avec $\omega_S = \omega_i - \omega$ l'énergie et $\mathbf{k}_S = \mathbf{k}_i - \mathbf{q}$ le vecteur d'onde du processus Stokes. Selon les équations de Maxwell, une telle polarisation génère un champ électrique d'énergie ω_d et de vecteur d'onde \mathbf{k}_d . Son énergie est identique à celle de la polarisation ($\omega_d = \omega_i - \omega$) mais son vecteur d'onde peut être différent ($\mathbf{k}_d \neq \mathbf{k}_S$). L'intensité de ce champ électrique,

et donc de la lumière diffusée, s'écrit pour un processus Stokes :

$$I_d^S = \frac{V\eta_d L}{8\pi^2 \varepsilon_0 c^3} \int d\Omega \int d\omega_d \omega_d^4 \langle \mathbf{e}_d \cdot \mathbf{P}_S^*(\mathbf{k}_d) \mathbf{e}_d \cdot \mathbf{P}_S(\mathbf{k}_d) \rangle_{\omega_d} \quad (2.5)$$

avec \mathbf{e}_d la polarisation de la lumière diffusée, $d\Omega$ l'angle solide de collection de la lumière diffusée, $V = L^3$ le volume sondé de l'échantillon et $\langle \dots \rangle_{\omega_d}$ la moyenne de la distribution de probabilité des fluctuations de la polarisation [134].

2.1.1.3 Tenseur Raman et règles de sélection

Le choix de la polarisation de la lumière incidente (\mathbf{e}_i) et diffusée (\mathbf{e}_d) joue un rôle central en spectroscopie Raman. En effet, selon les équations (2.1), (2.4) et (2.5), l'intensité diffusée est proportionnelle à :

$$I_d^S \propto |\mathbf{e}_d \cdot \overset{\leftrightarrow}{\chi}(\omega_i, -\omega) \cdot \mathbf{e}_i|^2 \quad (2.6)$$

Dans le cadre de la théorie des groupes, le tenseur Raman peut être décomposé sur la base des représentations irréductibles du groupe ponctuel du cristal². Par exemple, dans le groupe ponctuel D_{4h} , le tenseur Raman se décompose en cinq représentations irréductibles à savoir A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} , $E_g^{(1)}$ et $E_g^{(2)}$. Dans une base de polarisations linéaires, il se décompose comme :

$$\overset{\leftrightarrow}{\chi}^{(1)} = \underbrace{\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}}_{A_{1g}} + \underbrace{\begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{B_{1g}} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{B_{2g}} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & e & 0 \end{pmatrix}}_{E_g^{(1)}} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{E_g^{(2)}} \quad (2.7)$$

La sélection de la symétrie et des éléments du tenseur Raman dépend du choix des polarisations \mathbf{e}_i et \mathbf{e}_d par rapport à l'orientation du cristal : ce sont les règles de sélection Raman. Pour un groupe ponctuel D_{4h} , les symétries A_{1g} et B_{1g} sont observées pour des polarisations incidentes et diffusées parallèles. Les autres symétries ne sont accessibles que lorsque les polarisations sont perpendiculaires entre elles. Nous remarquons que si les tenseurs A_{1g} , B_{1g} et B_{2g} sont purement symétriques, les tenseurs E_g ont une composante symétrique et antisymétrique. La contribution à la diffusion Raman de chacune de ces composantes est déterminée par le type de couplage entre les électrons et les excitations [134].

² Une table de ces tenseurs pour les 32 groupes non magnétiques est donnée dans le livre de W. Hayes et R. Loudon [134].

2.1.1.4 Section efficace de diffusion

Nous remarquons en équation (2.5) que l'intensité diffusée dépend de l'incidente. Il est plus courant d'utiliser la section efficace notée σ . Elle est définie comme le coefficient d'énergie perdue par la lumière lors du processus de diffusion. Pour une énergie comprise entre $d\omega_d$ et $\omega_d + d\omega_d$, et dans un angle solide $d\Omega$, la section efficace est dite spectrale et différentielle. Elle s'écrit :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_d} = \frac{\omega_i v}{\omega_d L} \frac{1}{I_i} \frac{d^2 I_d}{d\Omega d\omega_d} \quad (2.8)$$

avec I_i l'intensité incidente et v le volume de la partie de l'échantillon contribuant à la lumière diffusée détectée [134].

2.1.1.5 Relation entre processus Stokes et anti-Stokes

La section efficace d'un processus anti-Stokes peut être dérivée de manière identique à celle d'un processus Stokes. Remarquons que les deux processus sont connectés par la symétrie de renversement du temps (voir Fig. 2.2). Avec le théorème fluctuation-dissipation, il est possible d'établir une relation entre les sections efficaces des deux processus :

$$\omega_i^2 \eta_i^2 n(\omega) \frac{d^2\sigma^S}{d\Omega d\omega_d} = \omega_d^2 \eta_d^2 (n(\omega) + 1) \frac{d^2\sigma^{AS}}{d\Omega d\omega_i} \quad (2.9)$$

avec σ^S/σ^{AS} la section efficace du processus Stokes/anti-Stokes, η_i/η_d le coefficient de réfraction incident/diffusé et $n(\omega)$ la distribution de Bose-Einstein [134].

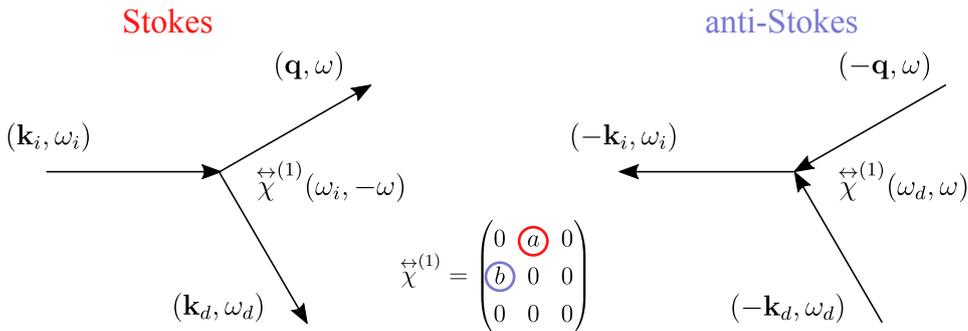


FIGURE 2.2 – **Processus Stokes et anti-Stokes.** Représentation d'un processus Stokes et anti-Stokes. Les deux processus ne sondent pas le même élément de matrice. Pour le tenseur donné, le processus Stokes est déterminé par a et l'anti-Stokes par b quand $\mathbf{e}_i // \mathbf{e}_x$ et $\mathbf{e}_d // \mathbf{e}_y$.

La définition des deux processus donnée en début de partie (voir Fig. 2.1.b) n'est pas exacte. En effet, un processus anti-Stokes correspond à la destruction d'une excitation pour une lumière incidente d'énergie ω_d et non ω_i . Mais pour des excitations de faible énergie (ω_i proche de ω_d) et loin de tout effet de résonance, la définition donnée en Figure

2.1.b peut être considérée comme une bonne approximation. Dans ce cas :

$$n(\omega) \frac{d^2\sigma^S}{d\Omega d\omega_d} = (n(\omega) + 1) \frac{d^2\sigma^{AS}}{d\Omega d\omega_d} \quad (2.10)$$

Quand les polarisations de la lumière incidente et diffusée sont orthogonales, le processus Stokes et anti-Stokes ne sont équivalents que si le tenseur Raman ne possède qu'une composante symétrique ou antisymétrique (voir Fig. 2.2). C'est le cas pour un cristal non magnétique possédant la symétrie de renversement du temps en tant que telle. Le rapport entre les intensités Stokes et anti-Stokes est alors déterminé exclusivement par la distribution de Bose-Einstein. Cette relation n'est pas forcément valable pour des cristaux magnétiques qui est discutée dans la partie consacrée aux excitations magnétiques [134].

2.1.1.6 Description microscopique

L'approche macroscopique ne rend pas compte intégralement de la réalité physique sous-jacent à la diffusion Raman. En effet, elle ne détaille pas le rôle central du couplage entre les électrons et les excitations. Du point de vue microscopique, un photon incident fait transiter un électron de son état fondamental vers des états excités (virtuels ou réels). Dans le cas où des degrés de liberté autre que ceux des électrons sont concernés, l'électron diffuse une excitation avant de se désexciter sur l'état initial en émettant un photon diffusé (voir Fig. 2.3.a). Dans le cas où seul des degrés de liberté des électrons sont impliqués, l'électron se désexcite sur un état différent de l'initial en émettant un photon diffusé (voir Fig. 2.3.b). Lorsque l'énergie du photon incident est proche ou égale à l'énergie du gap électronique, il y a un effet de résonance et la diffusion Raman est fortement amplifiée.

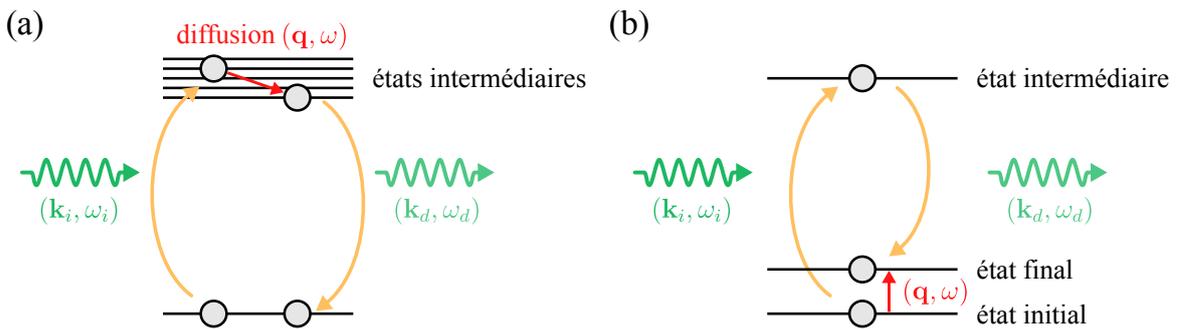


FIGURE 2.3 – Description microscopique. (a) Création d'une excitation comme un phonon. (b) Création d'une excitation électronique comme une paire électron-trou.

Nous considérons un flux incident de photons Φ_i sur un ensemble d'électrons. Le nombre de photons diffusés dans l'angle solide $d\Omega$ par unité de temps est donné par :

$$dN = \Phi_i d\Omega \int d\omega_d \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_d} \quad (2.11)$$

Nous rappelons que la section efficace est définie comme le coefficient d'énergie perdue par la lumière lors du processus de diffusion. Du point de vue microscopique, ce processus équivaut à passer d'un état initial $|I\rangle = |n_i, n_d, n_e\rangle$ à un état final $|F\rangle = |n_i - 1, n_d + 1, n_e \pm 1\rangle$ avec n_i le nombre de photon incident, n_d celui de photon diffusé et n_e le nombre d'excitation. Le taux d'énergie perdue d'un photon incident par le processus de diffusion est $\hbar\omega_i/\tau$ avec τ le taux de transition entre les états $|I\rangle$ et $|F\rangle$. La section efficace s'écrit alors :

$$\sigma = \frac{\hbar\omega_i}{\tau I_i} \quad (2.12)$$

Le taux de transition τ peut être obtenu à partir de la règle d'or de Fermi :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{IF}|^2 \delta(E_F - E_I) \quad (2.13)$$

avec T_{IF} l'élément de matrice couplant l'état $|I\rangle$ à l'état $|F\rangle$ d'énergie respective E_I et E_F . Pour un processus de diffusion, l'élément de matrice T_{IF} est du premier ordre en couplage électron-excitation et du second ordre en couplage électron-photon. La détermination de cet élément de matrice est spécifique au type d'excitation diffusée [134].

2.1.2 Excitations du réseau : les phonons

2.1.2.1 Rappels

Nous considérons un cristal dont la maille primitive contient N atomes et donc $3N$ degrés de liberté de réseau. Nous définissons le vecteur de déplacements atomiques $\mathbf{u} = (u_1^x, u_1^y, \dots, u_N^y, u_N^z) = (\mathbf{u}_1, \dots, \mathbf{u}_N)$ avec \mathbf{u}_i le déplacement de l'atome i de la maille primitive par rapport à sa position d'équilibre. Afin de s'affranchir de la masse de chaque atome, nous définissons le vecteur $\mathbf{w} = (\sqrt{m_1}\mathbf{u}_1, \dots, \sqrt{m_N}\mathbf{u}_N)$ avec m_i la masse de l'atome i . L'énergie cinétique E_c et l'énergie potentielle E_p dans une approximation harmonique s'écrivent :

$$E_c = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{w}}^t \dot{\mathbf{w}} \quad E_p = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \mathbf{w}_i^t \left. \frac{\partial^2 E_p}{\partial \mathbf{w}_i \partial \mathbf{w}_j} \right|_{\mathbf{w}=0} \mathbf{w}_j = \frac{1}{2} \mathbf{w}^t \overset{\leftrightarrow}{D} \mathbf{w} \quad (2.14)$$

avec $\overset{\leftrightarrow}{D}$ la matrice dynamique. Alors l'énergie totale s'écrit :

$$E = E_c + E_p = \frac{1}{2} \left(\dot{\mathbf{w}}^t \dot{\mathbf{w}} + \mathbf{w}^t \overset{\leftrightarrow}{D} \mathbf{w} \right) \quad (2.15)$$

La matrice dynamique est une matrice symétrique réelle et donc diagonalisable dans une base de vecteurs propres $\{\boldsymbol{\xi}_{sq}\} = \{\boldsymbol{\xi}_{1q}, \dots, \boldsymbol{\xi}_{3Nq}\}$ de valeurs propres $\{\omega_s^2(\mathbf{q})\}$. Un déplacement atomique quelconque se décompose alors en une combinaison linéaire de coordonnées normales sur la base propre. Ces $3N$ coordonnées normales sont notées $\{Q_s(\mathbf{q}, \omega_s)\}$. Les énergies cinétiques et potentielles diagonalisées s'écrivent en fonction de ces coordonnées

normales comme :

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \dot{Q}_i^2 \quad E_p = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \omega_i Q_i^2 \quad (2.16)$$

Un déplacement déterminé par une seule coordonnée normale est appelé mode normal de vibration ou phonon. Parmi les $3N$ modes normaux, 3 correspondent à des déplacements en phase et de même amplitude de tous les atomes de la maille primitive. Ce sont les phonons acoustiques, leur relation de dispersion est déterminée par les relations de phase entre les déplacements atomiques. Les $3N - 3$ modes restant correspondent aux phonons optiques où les déplacements d'atomes au sein de la même maille primitive sont en opposition de phase. Les phonons acoustiques et optiques se divisent chacun en deux groupes. Les modes transverses quand les déplacements atomiques sont perpendiculaires à leur direction de propagation et les longitudinaux où ils sont parallèles [135].

Les déplacements atomiques des phonons acoustiques et optiques longitudinaux sont représentés en Figure 2.4.a pour une chaîne linéaire dont la maille primitive contient deux atomes. En centre de zone, les différentes mailles vibrent en phase alors qu'en bord de zone elles vibrent en opposition de phase. Les relations de dispersion des phonons dans la première zone de Brillouin sont également schématisées en Figure 2.4.b. À la différence des branches optiques, les branches acoustiques sont de gap nul en centre de zone donc non accessibles en spectroscopie Raman. Le cas d'un cristal tridimensionnel est plus complexe. La théorie des groupes se révèle être un outil pratique pour le dénombrement et la détermination de la symétrie des phonons [135].

2.1.2.2 Dénombrement et symétrie

Déterminer les représentations irréductibles des phonons revient à réduire la représentation Γ_{Phn} des déplacements atomiques \mathbf{u} . Cette représentation dite mécanique se décompose en une de permutation (Γ_{per}), décrivant les positions invariantes de la maille primitive sous l'application des opérations de symétrie du cristal, et une d'un vecteur polaire (Γ_{vec})³.

Nous prenons pour exemple une structure rutile dont les matériaux comme MnF_2 , NiF_2 ou encore FeF_2 font partie. Cette structure tétragonale appartient au groupe d'espace non symorphique $G = P4_2/mnm (D_{4h}^{14})$ et dont la maille cristallographique est représentée en Figure 2.5. Le dénombrement des phonons doit être effectué dans la maille primitive composée de six atomes donnant dix-huit modes de phonons. Le groupe d'espace se décompose

3. Pour plus de détails, voir Annexe A.

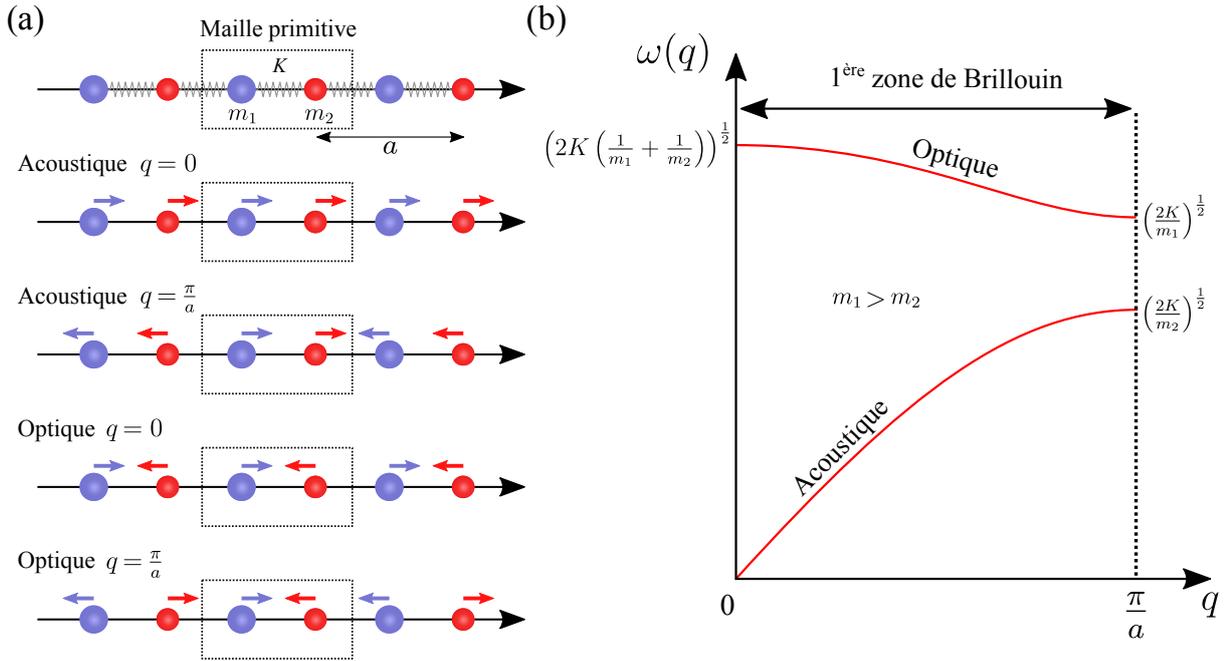


FIGURE 2.4 – **Phonons d'une chaîne diatomique.** (a) Chaîne linéaire dont la maille primitive contient deux atomes de masse m_1 et m_2 couplés par une force élastique harmonique de raideur K . Les déplacements atomiques associés aux phonons acoustiques et optiques longitudinaux en centre et en bord de zone sont également représentés. (b) Relation de dispersion schématisée des phonons acoustiques et optiques dans la première zone de Brillouin.

comme :

$$G = \{E|\mathbf{0}\}T + \{C_4^z|\boldsymbol{\tau}_0\}T + \{C_2^z|\mathbf{0}\}T + \{C_2^{\prime}| \boldsymbol{\tau}_0\}T + \{C_2^{\prime\prime}| \boldsymbol{\tau}_0\}T + \dots \quad (2.17)$$

$$\dots + \{i|\mathbf{0}\} + \{S_4|\boldsymbol{\tau}_0\}T + \{\sigma_h|\mathbf{0}\}T + \{\sigma_v|\boldsymbol{\tau}_0\}T + \{\sigma_d|\mathbf{0}\}T$$

avec $\boldsymbol{\tau}_0 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et T le sous-groupe des translations de la maille cristallographique. Le groupe facteur est isomorphe au groupe ponctuel D_{4h} dont la table des caractères est donnée en Table 2.2. Si une opération de symétrie conserve une position de la maille primitive, la contribution de cette position au caractère de l'opération de symétrie est de un. Sinon, elle est nulle. Deux exemples d'opérations de symétrie appliquées à la structure rutile sont représentés en Figure 2.5. Nous remarquons que les opérations de symétrie non symorphiques ne conservent aucune position de la maille primitive. Les vecteurs de caractères ainsi obtenus pour les sites A et B sont listés en Table 2.2 [136].

La méthode qui vient d'être décrite s'appelle la méthode du groupe facteur. Une autre existe, celle du groupe site que nous ne décrivons pas ici⁴. À partir des vecteurs de

4. Elle est détaillée pour la structure rutile dans la thèse de R. Schleck [137].

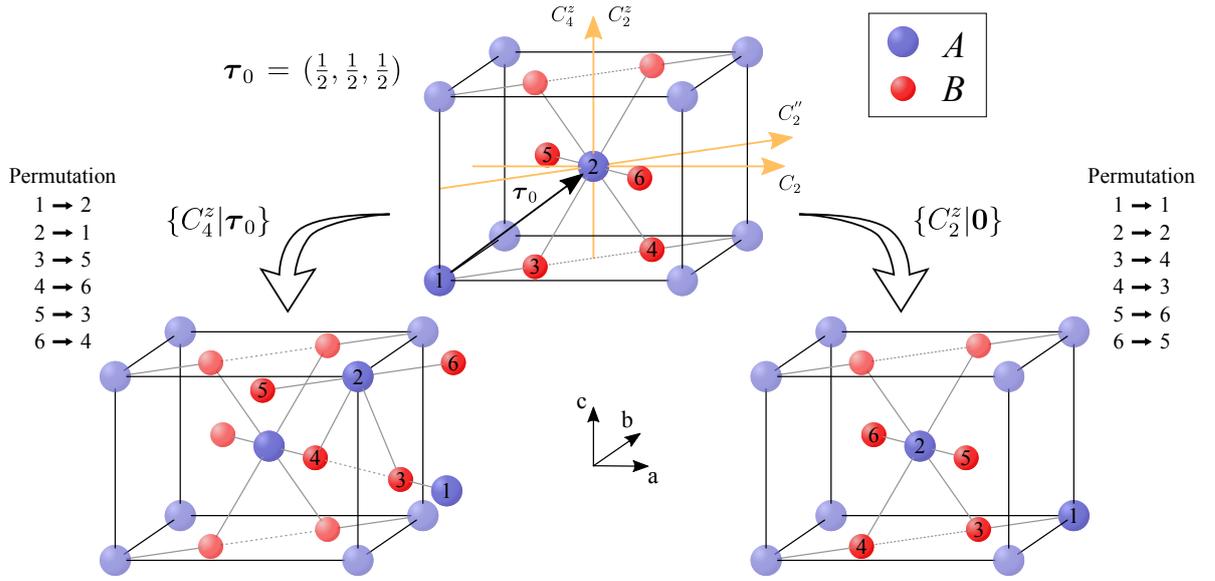


FIGURE 2.5 – **Structure rutile.** Maille primitive et cristallographique d'une structure rutile. La modification de la maille primitive par les opérations de symétrie $\{C_4^z|\tau_0\}$ et $\{C_2^z|0\}$ est représentée et les positions invariantes sont indiquées.

caractères, la représentation des permutations totales se réduit comme :

$$\Gamma_{per} = \Gamma_A \oplus \Gamma_B = (A_{1g} \oplus B_{2g}) \oplus (A_{1g} \oplus B_{2g} \oplus E_u) \quad (2.18)$$

Nous pouvons alors en déduire la représentation irréductible des phonons à partir de celle d'un vecteur polaire :

$$\Gamma_{Phn} = \Gamma_{per} \otimes \Gamma_{vec} = (2A_{1g} \oplus 2B_{2g} \oplus E_u) \otimes (A_{2u} \oplus E_u) \quad (2.19)$$

Finalement :

$$\Gamma_{Phn} = A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus E_g \oplus 2A_{2u} \oplus 2B_{1u} \oplus 4E_u \quad (2.20)$$

Nous avons vu qu'il existe des règles de sélection Raman. Une fois ces règles prises en compte, il n'y a que quatre phonons actifs en spectroscopie Raman :

$$\Gamma_{Ram} = A_{1g} \oplus B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus E_g \quad (2.21)$$

Nous remarquons que les sites B sont à l'origine de ces phonons. Le site A étant situé sur un centre d'inversion du cristal, il ne participe pas à la diffusion Raman [136].

Les autres phonons sont accessibles par d'autres techniques expérimentales. Les phonons acoustiques se transforment comme un vecteur polaire et sont au nombre de trois. Ils

sont identifiés comme $\Gamma_{Aco} = A_{2u} \oplus E_u$ et peuvent être détectés en spectroscopie Brillouin. Les phonons actifs en spectroscopie infrarouge se transforment également comme un vecteur polaire, ils sont désignés par $\Gamma_{IR} = A_{2u} \oplus 3E_u$. Les phonons restants sont dits silencieux et s'écrivent $\Gamma_{Sil} = A_{2g} \oplus 2B_{1u}$. Ils peuvent être détectés par diffusion inélastique de rayons X ou de neutrons. Le dénombrement des phonons peut être réalisé par un logiciel disponible sur internet⁵. Il suffit de connaître le groupe d'espace de la structure ainsi que les positions équivalentes occupées appelées positions de Wyckoff.

D_{4h}	E	$2C_4(z)$	$C_2(z)$	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	1st Rank	2 nd Rank		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2		
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		(R_x, R_y)	x^2-y^2	
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1			z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1				(xz, yz)
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0				
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1				
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1				
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1				
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1				
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x,y)			
Γ_A	2	0	2	0	2	2	0	2	0	2				
Γ_B	4	0	0	0	2	0	0	4	0	2				
Γ_{Per}	6	0	2	0	4	2	0	6	0	4				
Γ_{Phn}	18	0	-2	0	-4	-6	0	6	0	4				

TABLE 2.2 – **Table des caractères du groupe D_{4h} .** Les représentations des positions et des phonons sont indiquées et les représentations irréductibles associées aux composantes d'un vecteur polaire sont en rouge [136].

2.1.2.3 Tenseur Raman et phonons

Dans le cadre d'un processus Raman, la susceptibilité électrique est modulée par les fluctuations du réseau : les phonons. En considérant l'équation (2.4) pour un mode normal de vibration $X(\mathbf{q}, \omega) \equiv Q(\mathbf{q}, \omega)$, le tenseur Raman du processus Stokes s'écrit :

$$\overset{\leftrightarrow}{\chi}^{(1)} = \frac{\partial \overset{\leftrightarrow}{\chi}}{\partial Q^*} \quad (2.22)$$

où nous rappelons que $\overset{\leftrightarrow}{\chi}$ est le tenseur de susceptibilité électrique. Un phonon étant invariant par renversement du temps, le tenseur Raman est symétrique. Dans le groupe de symétrie D_{4h} , le tenseur Raman de symétrie E_g se transforme comme un vecteur axial. Il possède une composante antisymétrique. Pour un phonon, uniquement sa partie

5. Bilbao Crystallographic Server, <http://www.cryst.ehu.es/>

symétrique contribue à la diffusion Raman. Elle s'exprime comme :

$$\overset{\leftrightarrow}{\chi}_{E_g^{(1)}} = \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & g \\ 0 & g & 0 \end{pmatrix}}_{E_g^{(1)}} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & g \\ 0 & 0 & 0 \\ g & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{E_g^{(2)}} \quad (2.23)$$

Les tenseurs Raman des phonons A_{1g} , B_{1g} et B_{2g} sont inchangés par rapport à ceux donnés en équation (2.7). Il arrive que des phonons soient associés à un tenseur Raman purement antisymétrique et soient inactifs en spectroscopie Raman. C'est notamment le cas des phonons A_2 dans le quartz. Pour un groupe ponctuel centrosymétrique, les phonons actifs en spectroscopie Raman sont des modes de vibration paires, invariants par symétrie d'inversion (Γ_g). Pour être actif Raman, un phonon doit faire varier la polarisabilité électronique du cristal au cours de la vibration atomique (voir Fig. 2.6.a). La polarisabilité est une notion locale et représente la facilité avec laquelle le nuage électronique du cristal peut se distordre sous l'effet d'un champ électrique externe. La situation est différente en spectroscopie infrarouge où les phonons actifs sont des modes de vibrations impaires (Γ_u). Ils possèdent un moment dipolaire électrique oscillant qui peut absorber une radiation (voir Fig. 2.6.b). Les spectroscopies Raman et infrarouge sont alors complémentaires. Dans le cas d'un groupe ponctuel non centrosymétrique, il n'y a plus de restriction. Des modes de vibration actifs en Raman peuvent posséder un moment dipolaire électrique [134].

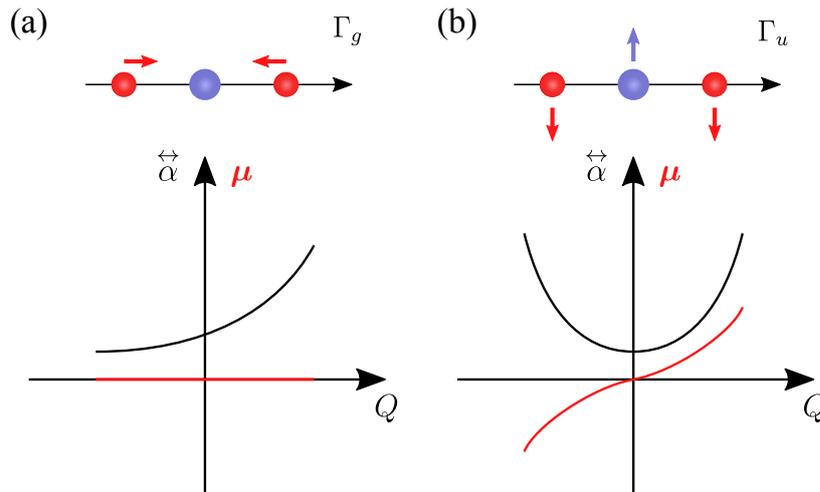


FIGURE 2.6 – **Activité Raman et infrarouge des phonons.** Déplacement atomique et représentation schématique de la polarisabilité électronique notée $\overset{\leftrightarrow}{\alpha}$ et du moment dipolaire noté μ pour (a) un mode de vibration paire (Γ_u) actif en spectroscopie infrarouge et inactif en spectroscopie Raman, (b) un mode de vibration impaire (Γ_g) actif en spectroscopie infrarouge et inactif en spectroscopie Raman.

2.1.2.4 Couplage électron-réseau et diffusion des phonons

Du point de vue microscopique, la diffusion Raman des phonons implique un hamiltonien de couplage électron-photon noté H_{ep} et un de couplage électron-réseau noté H_{er} . Initialement, le cristal se trouve dans son état fondamental avec ses bandes de valence pleines et celles de conduction vides. La diffusion consiste alors en trois étapes représentées en Figure 2.7 pour un processus Stokes :

- un électron de la bande de valence absorbe un photon incident (\mathbf{k}_i, ω_i) et relaxe vers une énergie ω_a de la bande de conduction. Cette transition est réelle lors d'une diffusion Raman résonnante ($\omega_i = \omega_a$) et virtuelle dans le cas contraire ($\omega_i \neq \omega_a$). Elle fait intervenir H_{ep} ,
- un des membres de la paire électron-trou créée est diffusé par un phonon (\mathbf{q}, ω) . Il peut s'agir d'une diffusion intra-bande (voir Fig. 2.7.a) ou d'une diffusion inter-bande (voir Fig. 2.7.b). La paire électron-trou passe d'un état $|a\rangle$ à un état $|b\rangle$. Cette transition fait intervenir H_{er} ,
- la paire électron-trou se recombine en émettant un photon diffusé (\mathbf{k}_d, ω_d) . L'état électronique final est alors identique à l'initial. Cette transition fait intervenir H_{ep} .

Les trois étapes peuvent arriver dans n'importe quel ordre produisant six processus différents. Si les lois de conservation ne sont pas satisfaites à chaque étape (transitions virtuelles), elles le sont pour un processus complet : $\omega = \omega_i - \omega_d$ et $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_d$. Le taux de transition d'un processus est déterminé avec la règle d'or de Fermi :

$$T_{IF} = \sum_{a,b} \frac{\langle n_i - 1, n_d + 1, n_e + 1 | H_{ep} | b \rangle \langle b | H_{er} | a \rangle \langle a | H_{ep} | n_i, n_d, n_e \rangle}{(\hbar\omega_a - \hbar\omega_i)(\hbar\omega_b - \hbar\omega_i)} \quad (2.24)$$

avec n_i est le nombre de photon incident, n_d celui de photon diffusé et n_e le nombre de phonon. La somme est réalisée sur les états intermédiaires [134, 138].

Un phonon optique déforme localement le réseau modifiant le potentiel électrostatique ressenti par les charges du matériaux (électron ou trou). Pour une maille primitive contenant deux atomes, le déplacement relatif entre ces atomes produit par un phonon optique d'une branche s s'écrit en seconde quantification :

$$\delta\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \left(\frac{\hbar}{2\mu N\omega_s(\mathbf{q})} \right)^{\frac{1}{2}} \boldsymbol{\xi}_{sq} \exp^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} (b_{s-q}^\dagger + b_{sq}) \quad (2.25)$$

avec N le nombre de maille primitive du cristal, μ la masse réduite des deux atomes, b_{sq}^\dagger/b_{sq} l'opérateur de création/d'annihilation d'un phonon et $\boldsymbol{\xi}_{sq}$ sa polarisation. Le couplage électron-réseau peut s'écrire comme linéaire en déplacement $\delta\mathbf{u}(\mathbf{r})$. Son élément de matrice est donné par :

$$\langle b | H_{er} | a \rangle \propto \Xi_{ab} (b_{s-q}^\dagger + b_{sq}) \quad (2.26)$$

avec Ξ_{ab} le potentiel de déformation correspondant à l'élément de matrice de la dérivé du potentiel par rapport au déplacement $\delta\mathbf{u}(\mathbf{r})$. Le développement de la règle d'or de Fermi à partir de cet élément permet de dériver le tenseur Raman. Il consiste en six termes correspondant aux six processus. Une analyse de symétrie montre que le tenseur est bien symétrique en accord avec le développement macroscopique [134, 138].

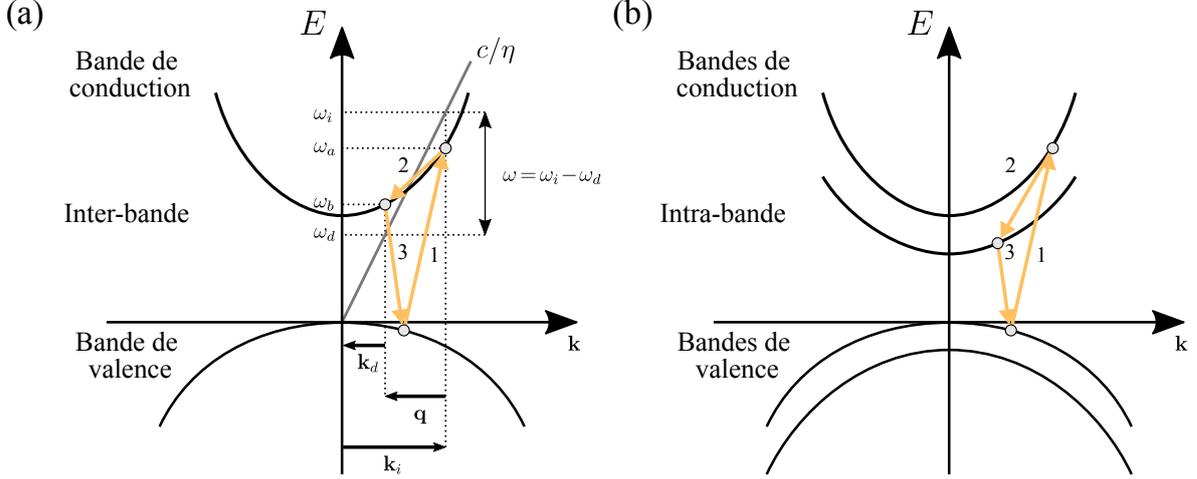


FIGURE 2.7 – Diffusion Raman d'un phonon. (a) Processus de diffusion Raman d'un phonon dans le cas d'un processus Stokes inter-bande et (b) intra-bande.

2.1.3 Excitations magnétiques : les magnons

2.1.3.1 Magnons ferromagnétiques

Nous considérons un isolant ferromagnétique de structure cubique où les spins sont couplés par une interaction ferromagnétique. L'hamiltonien d'échange s'écrit :

$$H_{FM} = -\frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (2.27)$$

avec J_{ij} la constante d'échange pour une paire de spins $\langle i, j \rangle$. Sur la base de l'état ferromagnétique, l'hamiltonien d'échange peut être diagonalisé par une transformation d'Holstein-Primakov. Cette dernière consiste à transformer les opérateurs de spin en opérateurs bosoniques. Ils correspondent aux opérateurs de création/d'annihilation d'une excitation magnétique appelée magnon. Dans l'espace de Fourier, la transformation d'Holstein-Primakov s'écrit dans une approximation harmonique :

$$S_i^+ = \sqrt{\frac{2S}{N}} \sum_{q \in ZB} \alpha_q \exp^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} \quad S_i^- = \sqrt{\frac{2S}{N}} \sum_{q \in ZB} \alpha_q^\dagger \exp^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} \quad S_{zi} = S - \alpha_q^\dagger \alpha_q \quad (2.28)$$

avec N le nombre de maille primitive du réseau et $\alpha_q^\dagger/\alpha_q$ l'opérateur bosonique de création/d'annihilation d'un magnon de vecteur d'onde \mathbf{q} . Une fois diagonalisé, l'hamiltonien

équivalent à celui d'un oscillateur harmonique :

$$H_{FM} = \sum_{q \in ZB} \hbar \omega(\mathbf{q}) \alpha_q^\dagger \alpha_q \quad (2.29)$$

où $\omega(\mathbf{q})$ la relation de dispersion magnétique dont l'expression est donnée par :

$$\omega(\mathbf{q}) = S (J(\mathbf{0}) - J(\mathbf{q})) \quad (2.30)$$

avec $J(\mathbf{q})$ la transformée de Fourier des constantes d'échange :

$$J(\mathbf{q}) = N \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \exp^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \quad (2.31)$$

Un magnon ferromagnétique est une excitation bosonique de spin +1 et peut être définie comme une combinaison linéaire d'excitations de spins individuels. D'un point de vue semi-classique, un magnon ferromagnétique est assimilé à une précession des spins autour de l'axe d'aimantation comme représentée Figure 2.8.a. Sa relation de dispersion est déterminée par la transformée de Fourier des constantes d'échange et donc de gap nul en centre de zone de Brillouin. Mais dans un cristal réel, des anisotropies magnéto-cristallines sont également présentes. Une anisotropie uni-axiale dans la direction de l'aimantation s'écrit :

$$H_{AM} = -A \sum_i (S_i^z)^2 \quad (2.32)$$

avec A l'énergie de l'anisotropie. Nous remarquons que pour $S = 1/2$ ce terme est une constante dans l'hamiltonien total et ne modifie pas la relation de dispersion des magnons. Mais quand $S > 1/2$, il y a modification de la relation de dispersion. Pour une température loin de la température de Néel, l'anisotropie magnéto-cristalline peut être réduite à une interaction des spins avec un champ magnétique effectif qui s'écrit ⁶ :

$$H_{AM} \simeq -g_e \mu_B B_A \sum_i S_i^z \quad (2.33)$$

avec B_A le champ magnétique effectif déterminé par $g_e \mu_B B_A = (2S - 1)A$. Dans ce cas, la relation de dispersion devient simplement :

$$\omega(\mathbf{q}) = S (J(\mathbf{0}) - J(\mathbf{q})) + g_e \mu_B B_A \quad (2.34)$$

L'anisotropie magnéto-cristalline ouvre un gap en centre de zone $\Delta_{q=0}^{FM} \equiv \omega(\mathbf{0}) = g_e \mu_B B_A$ (voir Fig. 2.8.b), point sondé en spectroscopie Raman pour un processus impliquant un seul magnon. L'accès aux excitations d'énergie inférieure à 10 cm^{-1} est impossible à cause de la diffusion Rayleigh. L'étude de la dynamique de matériaux ferromagnétiques

6. Pour plus de détails, voir le livre de M. G. Cottam et D. J. Lockwood [139].

en spectroscopie Raman peut être limitée par une petite valeur du gap en centre de zone. La spectroscopie Brillouin est alors plus à même d'étudier la dynamique de ces matériaux [139].

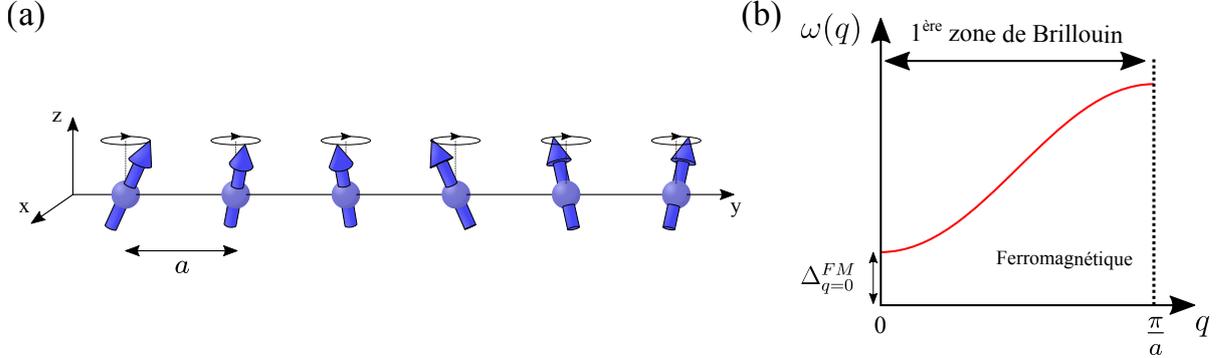


FIGURE 2.8 – **Magnon ferromagnétique.** (a) Représentation semi-classique d'un magnon ferromagnétique. (b) Représentation de la relation de dispersion d'un magnon ferromagnétique.

2.1.3.2 Magnons antiferromagnétiques

Nous considérons un isolant antiferromagnétique de structure cubique formé de deux sous-réseaux dont les spins sont couplés par une interaction antiferromagnétique. Nous prenons en compte également une anisotropie magnéto-cristalline uniaxiale dans la direction de l'aimantation. Pour une température loin de la température de Néel, l'hamiltonien s'écrit :

$$H_{FM} = 2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - g_e \mu_B B_A \left(\sum_i S_i^z - \sum_j S_j^z \right) \quad (2.35)$$

avec i et j désignant les positions des spins des deux sous-réseaux. Sur la base de l'état antiferromagnétique, une simple transformation d'Holstein-Primakov ne diagonalise pas l'hamiltonien. Afin de découpler les deux sous-réseaux, il est nécessaire d'appliquer une transformation de Bogoliubov. Toujours dans le cadre d'une approximation harmonique, la transformation diagonalisant l'hamiltonien s'écrit :

$$S_i^+ = \sqrt{\frac{2S}{N}} \sum_{q \in ZB} \alpha_q \exp^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} \quad S_j^+ = \sqrt{\frac{2S}{N}} \sum_{q \in ZB} \beta_q^\dagger \exp^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} \quad S_i^z = S - \alpha_q^\dagger \alpha_q \quad (2.36)$$

où α_q et β_q sont des opérateurs définis par la transformation de Bogoliubov :

$$\alpha_q = u_k a_{\downarrow q} + v_k a_{\uparrow -q}^\dagger \quad (2.37)$$

$$\beta_q^\dagger = u_k a_{\uparrow q}^\dagger + v_k a_{\downarrow -q} \quad (2.38)$$

avec $a_{\uparrow q}^\dagger/a_{\uparrow q}$ l'opérateur de création/d'annihilation d'un magnon de spin +1 et $a_{\downarrow q}^\dagger/a_{\downarrow q}$ de spin -1. Chaque magnon modifie la composante de spin S^z d'un sous-réseau de $\pm u_q^2$

et de l'autre de $\mp v_q^2$. La condition $u_q^2 - v_q^2 = 1$ assure que les magnons modifient la composante de spin totale d'une valeur ± 1 . D'un point de vue semi-classique, ils sont assimilés à une précession des spins des deux sous-réseaux autour de l'axe d'aimantation comme représenté en Figure 2.9.a. Les valeurs de u_q et v_q déterminent le rayon de la précession de chaque sous-réseau. Une fois diagonalisé, l'hamiltonien équivaut à celui de deux oscillateurs harmoniques découplés :

$$H_{AFM} = \sum_{q \in ZB} \left(\hbar \omega_{\uparrow}(\mathbf{q}) a_{\uparrow q} a_{\uparrow q}^{\dagger} + \hbar \omega_{\downarrow}(\mathbf{q}) a_{\downarrow q} a_{\downarrow q}^{\dagger} \right) \quad (2.39)$$

avec $\omega_{\uparrow}(\mathbf{q})$ et $\omega_{\downarrow}(\mathbf{q})$ les relations de dispersion des deux types de magnon. Elles sont dégénérées et ont pour expression :

$$\omega(\mathbf{q}) = \left((g_e \mu_B B_A + S J(\mathbf{0}))^2 - S^2 J(\mathbf{q}) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.40)$$

Comme pour un matériau ferromagnétique, l'anisotropie magnéto-cristalline ouvre un gap en centre de zone. Mais son expression est différente :

$$\Delta_{q=0}^{AFM} \equiv \omega(\mathbf{0}) = (g_e \mu_B B_A (g_e \mu_B B_A + 2S J(\mathbf{0})))^{\frac{1}{2}} \quad (2.41)$$

En plus de dépendre de l'anisotropie magnéto-cristalline, le gap est déterminé par la constante d'échange antiferromagnétique. Ainsi, l'énergie des magnons en centre de zone pour un matériau antiferromagnétique est en général dans une gamme d'énergie accessible par la spectroscopie Raman. La dégénérescence entre les deux branches de magnons peut être levée par l'application d'un champ magnétique externe dans la direction de l'aimantation. L'énergie séparant les deux branches est alors proportionnelle au champ magnétique appliqué (voir Fig. 2.9.b) [139].

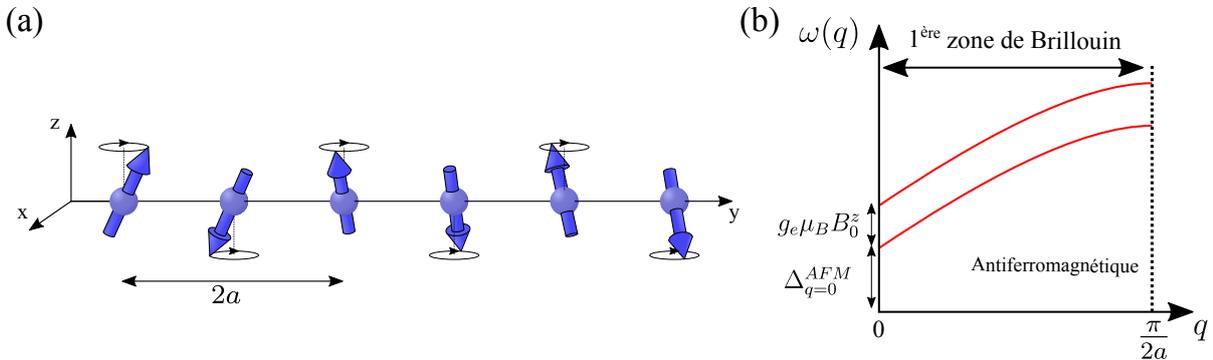


FIGURE 2.9 – **Magnon antiferromagnétique.** (a) Représentation semi-classique d'un magnon antiferromagnétique. (b) Représentation de la relation de dispersion pour une chaîne linéaire antiferromagnétique. Un champ magnétique externe B_0^z appliqué dans la direction z lève la dégénérescence des deux branches.

2.1.3.3 Dénombrement et symétrie

Déterminer les représentations irréductibles des opérateurs de création/d'annihilation des magnons revient à déterminer la représentation Γ_{Mag} , en général réductible, de $\mathbf{S} = (S_i^+, S_i^-, S_j^+, S_j^-)$ pour un antiferromagnétique composé de deux sous-réseaux i et j . Elle se décompose en une représentation de permutation des sites des sous-réseaux (Γ_{per}) ainsi que de celle d'un vecteur axial quelconque (Γ_{axl}). Mais le groupe d'espace d'un cristal magnétique contient des opérations de symétrie anti-unitaires (renversement du temps). La détermination des représentations irréductibles des magnons doit être faite sur la base du sous-groupe unitaire. Les opérations anti-unitaires sont prises en compte dans un second temps afin de déterminer les co-représentations associées aux magnons⁷.

La détermination de la symétrie des magnons peut être illustrée par la rutile FeF_2 où les cations Fe^{2+} occupant le site A possèdent un spin $S = 2$. À une température $T_N = 78 \text{ K}$, ces spins s'ordonnent en une phase antiferromagnétique représentée en Figure 2.10.a [140]. Cette phase est décrite par un groupe d'espace magnétique $P4'_2/mnm'$ (D_{4h}^{14}). Il se décompose comme :

$$G_M = \{E|\mathbf{0}\}T + \{C_2^z|\mathbf{0}\}T + \{C_2'|\boldsymbol{\tau}_0\}T + \{i|\mathbf{0}\}T + \{\sigma_h|\mathbf{0}\}T + \{\sigma_v|\boldsymbol{\tau}_0\}T + \dots \\ \dots\theta\{C_4^z|\boldsymbol{\tau}_0\}T + \underbrace{\theta\{C_2''|\boldsymbol{\tau}_0\}T}_{\mathcal{M}} + \theta\{S_4|\boldsymbol{\tau}_0\}T + \theta\{\sigma_d|\mathbf{0}\}T \quad (2.42)$$

avec $\boldsymbol{\tau}_0 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et T le sous-groupe des translations de la maille cristallographique. Ce groupe peut se réécrire comme $P4'_2/mnm' = Pnnm + \mathcal{M}.Pnnm$. La symétrie des magnons est d'abord déterminée à partir du sous-groupe unitaire $Pnnm$ (D_{2h}^{12}) de groupe facteur isomorphe au groupe ponctuel D_{2h} dont la table des caractères est donnée en Table 2.3. La représentation des positions et des composantes d'un vecteur axial permet de déterminer celle des opérateurs de magnon :

$$\Gamma_{Mag} = \Gamma_{per} \otimes \Gamma_{axl} = (A_g \oplus B_{1g}) \otimes (B_{2g} \oplus B_{3g}) = 2B_{2g} \oplus 2B_{3g} \quad (2.43)$$

Nous identifions alors la symétrie des deux états à un magnon en centre de zone comme $\Gamma_{Mag}^{[1]} = B_{2g} \oplus B_{3g}$. Il faut désormais prendre en compte l'élément de symétrie \mathcal{M} . L'influence de cette opération de symétrie sur les représentations irréductibles est indiquée dans la dernière colonne de la table des caractères (voir Tab. 2.3). Dans notre cas, les deux représentations irréductibles des magnons se dégèrent en une co-représentation notée $DB_{2g-3g} = B_{2g} \oplus B_{3g}$ [121].

7. Pour plus de détails, voir Annexe A.

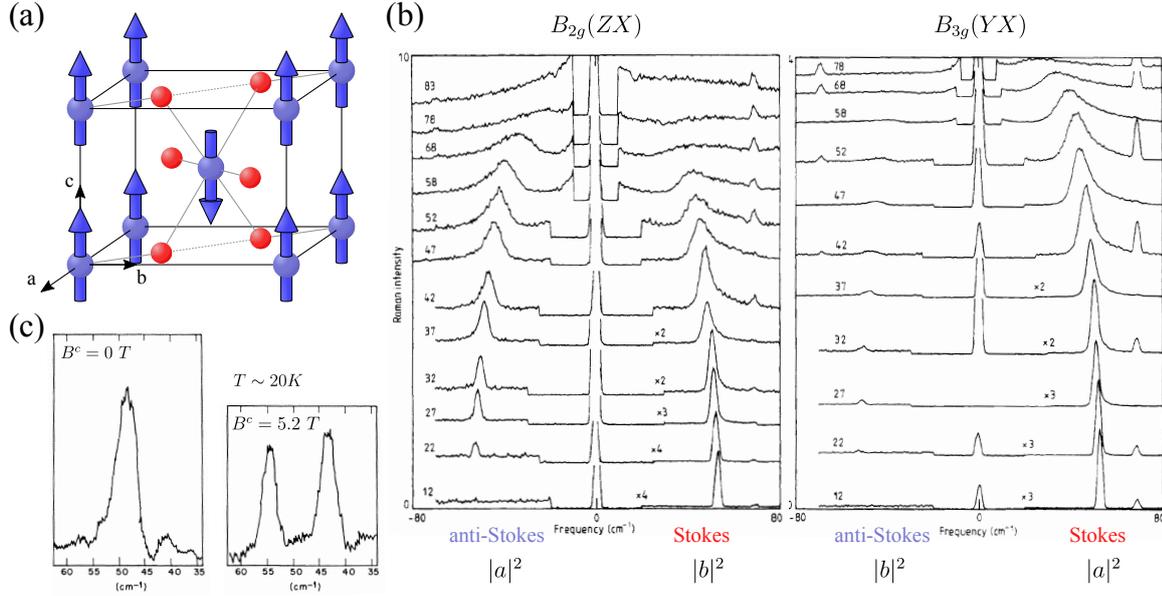


FIGURE 2.10 – **Magnons dans FeF₂**. (a) Structure antiferromagnétique de FeF₂. (b) Spectres Raman de basse énergie en symétrie B_{2g} et B_{3g} pour différentes températures [141]. Les éléments de matrice sondés en processus Stokes et anti-Stokes sont indiqués. (c) Spectres Raman de basse énergie des magnons avec un champ magnétique externe appliqué dans la direction c [142].

2.1.3.4 Tenseur Raman et couplage magnéto-optique

Le mécanisme principal responsable de la diffusion inélastique de la lumière par les magnons passe par le champ électrique de la lumière étant donné que le couplage dipolaire entre les spins et le champ magnétique de la lumière est négligeable [142]. En 1967, T. Moriya a déterminé le tenseur Raman en développant la susceptibilité électrique en opérateurs de spin [143]. Un magnon étant une combinaison linéaire d'excitations de spins individuels, le problème de sa diffusion peut être ramené à un site magnétique noté j . Le tenseur Raman s'écrit :

$$(\overset{\leftrightarrow}{\chi}_j^{(1)})_{\alpha\beta} = \sum_{\mu} K_{\alpha\beta\mu} S_j^{\mu} + \sum_{\mu\nu} G_{\alpha\beta\mu\nu} S_j^{\mu} S_j^{\nu} + \dots \quad (2.44)$$

avec $(\alpha, \beta, \mu, \nu) = (x, y, z)$, $\overset{\leftrightarrow}{K}$ le tenseur complexe de couplage magnéto-optique linéaire et $\overset{\leftrightarrow}{G}$ le tenseur complexe de couplage magnéto-optique quadratique. Le tenseur $\overset{\leftrightarrow}{K}$ est antisymétrique et proportionnel à la biréfringence magnétique circulaire (effet Faraday). Quant au tenseur $\overset{\leftrightarrow}{G}$, il est symétrique et proportionnel à la biréfringence magnétique linéaire (effet Cotton-Mouton). À la différence des phonons, le tenseur Raman associé à la diffusion des magnons peut comporter une composante antisymétrique [139].

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	1st Rank	2 nd Rank	Time Inv.
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2	<i>a</i>
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy	<i>a</i>
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz	<i>c</i>
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz	<i>c</i>
Γ_{Fe}	2	2	0	0	2	2	0	0			
Γ_{Mag}	4	-4	0	0	4	-4	0	0			

Time inv. : - Cas *a*, les niveaux d'énergies ne sont pas modifiés,
 - Cas *b*, deux niveaux d'énergie appartenant à la même représentation se dégèrent,
 - Cas *c*, deux niveaux d'énergie appartenant à deux représentations différentes se dégèrent.

TABLE 2.3 – **Table des caractères du sous-groupe unitaire D_{2h} .** Uniquement les représentations paires sont données (Γ_g). Les représentations des positions et des magnons sont indiquées et les représentations irréductibles associées aux composantes d'un vecteur axial sont en rouge. Pour l'influence du renversement du temps sur les représentations se reporter à l'annexe A.

Nous revenons à l'antiferromagnétique FeF_2 . Sur la base d'arguments de symétrie, l'expression du tenseur Raman en fonction des opérateurs de spins peut être obtenue afin d'analyser l'intensité Raman des magnons⁸. Mais ici nous nous intéressons uniquement aux règles de sélection. Dans le groupe D_{2h} , le tenseur Raman pour les deux magnons a pour expression :

$$\overset{\leftrightarrow}{\chi}^{(1)} = \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & a \\ 0 & 0 & 0 \\ b & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{B_{2g}} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & c & 0 \end{pmatrix}}_{B_{3g}} \quad (2.45)$$

Ces tenseurs sont également modifiés par l'élément de symétrie \mathcal{M} non pris en compte jusque-là⁹. Dans notre cas, le tenseur Raman pour les deux magnons devient :

$$\overset{\leftrightarrow}{\chi}^{(1)} = \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & a \\ 0 & 0 & 0 \\ b & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -a^* \\ 0 & -b^* & 0 \end{pmatrix}}_{DB_{2g-3g}} \quad (2.46)$$

En 1966, P. A. Fleury *et al.* ont pour la première fois observé des magnons par spectroscopie Raman dans la rutile FeF_2 [146]. Les spectres Raman selon les symétries B_{2g} et B_{3g} sont reproduits en Figure 2.10.b. Les magnons sont identifiés comme dégénérés en énergie autour de 50 cm^{-1} pour une température de 20 K . Les règles de sélection expérimentales correspondent bien à celles prédites par la théorie des groupes [141, 146].

8. Cette expression est développée pour FeF_2 dans le livre de M. G. Cottam et D. J. Lockwood [139] et une table des tenseurs pour les groupes magnétiques est donnée dans le livre de R. R. Birss [144].

9. Une table de ces tenseurs pour les 122 groupes magnétiques de Heesch-Shubnikov est donnée dans la publication de A. P. Cracknell [145].

De plus, nous pouvons voir en Figure 2.10.c. que l'application d'un champ magnétique parallèle à l'aimantation brise la dégénérescence en énergie des magnons associée à la symétrie temporelle [142]. Nous pouvons voir également en Figure 2.10.b qu'il existe des "anomalies" entre les intensités Stokes et anti-Stokes. Cela s'explique par le fait que les deux ne sondent pas le même élément de matrice du tenseur Raman. Sur un même spectre, l'intensité Stokes est déterminée par l'élément de matrice $|a|^2$ alors que l'anti-Stokes par l'élément de matrice $|b|^2$. Ces deux éléments sont inéquivalents dans le cas où le tenseur Raman comporte à la fois une composante symétrique et une antisymétrique. Le rapport entre l'intensité Stokes et anti-Stokes permet alors de déterminer le rapport entre le couplage magnéto-optique linéaire et quadratique [147, 148].

2.1.3.5 Couplage spin-orbite et diffusion des magnons

La diffusion Raman d'un magnon est possible en présence de couplage spin-orbite, noté H_{so} , étant donné que le couplage électron-photon (H_{ep}) n'agit pas sur le spin de l'électron. C'est en 1965 que Y. R. Shen et N. Bloembergen ont proposé la première théorie microscopique de la diffusion de magnons [149]. Elle a été complétée par P. A. Fleury et R. Loudon en 1968 [142]. Le développement présenté ici correspond au travail de ces derniers.

Puisqu'un magnon est une combinaison linéaire d'excitations de spins individuels, la description de sa diffusion par la lumière peut être ramenée à un seul site magnétique que nous notons j . Nous considérons un ion de spin $S = 1$ et de moment orbital $L = 0$ bloqué par le champ cristallin. L'état fondamental se divise en $2S + 1$ composantes espacées chacune d'une énergie $\hbar\omega$ par les interactions d'échange. Les états excités consistent en des niveaux de spin S et de moment orbital $L = 1$. Ils sont notés $|L, L^z, S^z\rangle$ avec $L = s, p$. Un processus Stokes correspond au retournement du spin de l'état fondamental par un photon. La règle d'or de Fermi permet de déterminer le taux de transition associé :

$$T_{S \rightarrow S-1} = \sum_{a,b} \frac{\langle s, 0, S-1 | H_{ep} | b \rangle \langle b | H_{so} | a \rangle \langle a | H_{ep} | s, 0, S \rangle}{(\hbar\omega_a - \hbar\omega_i)(\hbar\omega_b - \hbar\omega_i)} \quad (2.47)$$

où les états de photon ne sont pas notés pour plus de visibilité. La somme est faite sur les états excités $|p, L^z, S^z\rangle$. Ces états sont connectés par le couplage spin-orbite qui s'écrit :

$$H_{so} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \lambda (L^+ S^- + L^- S^+ + S^z L^z) \quad (2.48)$$

avec λ la constante de couplage spin-orbite. Uniquement les deux premiers termes couplent les états $|p, L^z, S^z\rangle$ entre eux. En effet, le couplage spin-orbite couple ces états en multiplets $J \in \{|L-S|, \dots, L+S\}$. Alors, la diffusion d'un spin est composée de deux transitions dipolaires et d'une transition virtuelle au sein d'un état $|J, J_z\rangle$. Formellement, le développement de $T_{S \rightarrow S-1}$ à partir des états excités $|p, L^z, S^z\rangle$ permet de dériver l'élément de

matrice connectant l'état $|s, 0, S\rangle$ à l'état $|s, 0, S - 1\rangle$. Alors, il peut être réécrit comme linéaire en opérateur de spin S_j^- . Une sommation sur l'ensemble des sites donne l'hamiltonien effectif de couplage :

$$H_{Stokes} = M \sum_j (\mathbf{e}_i^z \mathbf{e}_d^+ - \mathbf{e}_i^+ \mathbf{e}_d^z) S_j^- \quad (2.49)$$

avec \mathbf{e}^z une polarisation linéaire parallèle à l'axe d'aimantation et \mathbf{e}^+ une polarisation circulaire droite. L'élément de matrice M connecte l'état $S^z = S$ à l'état $S^z = S - 1$, il est indépendant du site et linéaire en couplage spin-orbite λ . À partir de la transformation d'Holstein-Primakov, l'hamiltonien effectif peut être réécrit en fonction des opérateurs de magnon. En considérant un cristal ferromagnétique¹⁰ :

$$H_{Stokes} = M \sqrt{2SN} (\mathbf{e}_i^z \mathbf{e}_d^+ - \mathbf{e}_i^+ \mathbf{e}_d^z) \sum_{q \in ZB} \alpha_q^\dagger \delta(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_d - \mathbf{q}) \quad (2.50)$$

Le processus Stokes de diffusion est désormais du premier ordre. Nous obtenons alors l'élément de matrice connectant un état sans magnon $|n_e = 0\rangle$ à un état à un magnon $|n_e = 1\rangle$. Le taux de transition s'écrit simplement :

$$T_{IF} = \langle 1 | H_{Stokes} | 0 \rangle \propto (\mathbf{e}_i^z \mathbf{e}_d^+ - \mathbf{e}_i^+ \mathbf{e}_d^z) \sqrt{n(\omega) + 1} \quad (2.51)$$

avec $n(\omega)$ la distribution de Bose-Einstein. Nous remarquons que pour une polarisation de la lumière incidente linéaire, la lumière diffusée est polarisée circulairement et inversement. Le moment orbital de l'état fondamental est considéré comme bloqué par le champ cristallin donc nul. Dans le processus de diffusion, le moment orbital final est nécessairement égal à l'initial. Le spin du magnon ne peut alors provenir que de la lumière. Nous constatons également que la diffusion est antisymétrique. En effet, le tenseur Raman s'écrit dans une base de polarisations linéaires comme :

$$\overset{\leftrightarrow}{\chi}^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & a \\ 0 & 0 & ia \\ -a & -ia & 0 \end{pmatrix} \quad (2.52)$$

avec a un coefficient [142]. Ces deux remarques ne sont pas nécessairement valables pour des cas plus complexes. Quand le moment orbital de l'état fondamental est non nul, le spin du magnon peut provenir d'un transfert entre le moment orbital initial et final [149]. De plus, une non colinéarité dans l'ordre magnétique induit des termes croisés entre les composantes de spin et de moment orbital dans le couplage spin-orbite. Un spin peut alors être modifié sans changer le moment orbital [150].

10. Pour un cristal antiferromagnétique, le raisonnement est identique et les résultats similaires. Ils peuvent être trouvés dans la publication de A. Fleury et R. Loudon [142].

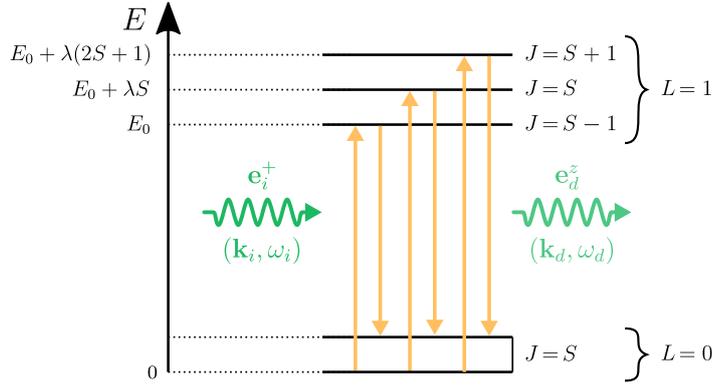


FIGURE 2.11 – **Diffusion Raman d'un magnon.** Niveaux d'énergie électroniques montrant les paires de transition pour la diffusion Raman d'un magnon dans le cas d'un processus Stokes [142].

2.1.4 Couplage spin-phonon et magnon-phonon

2.1.4.1 Couplage spin-phonon et renormalisation

Le couplage spin-phonon provient de la modulation des interactions de super-échange par les déplacements atomiques et se manifeste par une modification du comportement des phonons à la transition magnétique. En 1988, D. J. Lockwood et M. G. Cottam ont déterminé l'évolution en température des fréquences des phonons de FeF_2 par spectroscopie Raman. Ces résultats sont reproduits en Figure 2.12.a. La fréquence des quatre phonons présente un comportement particulier en-dessous de la température de Néel [151]. L'augmentation en fréquence du phonon B_{1g} dans la phase antiferromagnétique peut s'expliquer par la contraction anormale du cristal due à la magnéto-striction [152]. Mais cette contraction ne permet pas d'expliquer le comportement des trois autres phonons qui voient leur fréquence réduite dans la phase antiferromagnétique [151, 153].

Nous rappelons que les phonons actifs Raman correspondent à des déplacements des anions F^- . Un développement limité en déplacement des anions de la constante de super-échange permet de déterminer l'influence du couplage sur les phonons. Notamment, la fréquence d'un phonon est renormalisée par l'ordre magnétique comme :

$$\omega_{ph} = \omega_{ph}^0 + \lambda \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle \quad (2.53)$$

avec ω_{ph}^0 la fréquence du phonon non renormalisée et λ la constante de couplage correspondant à la dérivé de la constante de super-échange par rapport au déplacement des anions F^- . Celle-ci peut être positive ou négative et sa valeur dépend du phonon considéré. La moyenne statistique des spins des deux sous-réseaux $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle$ peut être calculée en champ moyen permettant ainsi de quantifier l'intensité du couplage (voir Fig. 2.12.b) [151, 153].

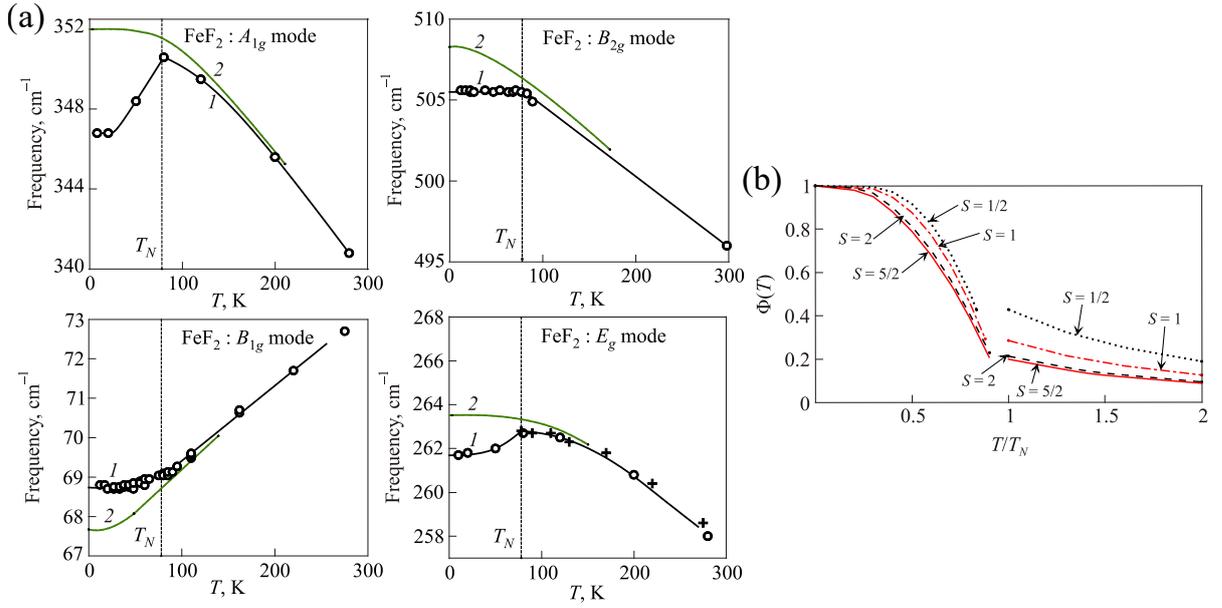


FIGURE 2.12 – **Couplage spin-phonon dans FeF₂.** (a) Évolution de la fréquence en fonction de la température des quatre modes de phonon. Les lignes vertes sont des guides du comportement attendu des fréquences en l'absence de couplage spin-phonon. (b) Calcul numérique du paramètre d'ordre à courte portée, noté $\Phi(T)$, en fonction de la température pour des valeurs de spin différentes. Il est connecté à la fréquence du phonon par la relation $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle = -S^2 \Phi(T)$ [153].

2.1.4.2 Couplage spin-phonon et zone de Brillouin

Nous remarquons que dans le cas de FeF₂ la maille magnétique est identique à la maille cristallographique et donc les deux zones de Brillouin sont confondues. Ce n'est pas toujours le cas, notamment pour le semi-conducteur VI₂. En effet, ce matériaux adopte une structure hexagonale dont la maille ainsi que la zone de Brillouin sont représentées en Figure 2.13.a. En-dessous de 15 K, les spins des cations V²⁺ forment un ordre antiferromagnétique de vecteur d'onde $\mathbf{Q} = (\pi/a, 2\pi/\sqrt{3}a, \pi/c)$ [154]. La zone de Brillouin magnétique est alors plus petite que celle du réseau et nous pouvons voir en Figure 2.13.a que des bords de zone cristallographique, comme les points M et A, sont équivalents au centre de zone magnétique [155].

G. Güntherodt *et al.* ont observé par spectroscopie Raman que trois modes sont activés dans la phase antiferromagnétique (voir Fig. 2.13.b). Ces modes ne pouvant pas être des magnons ou provenir d'une transition structurale, ils les ont attribué à des phonons de bord de zone activés par un couplage spin-phonon. En effet, en considérant les phonons modulant les interactions de super-échange, ils ont dérivé un couplage électron-phonon de la forme :

$$H_{ep} = \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{g}} Q_s(\mathbf{q}) \varepsilon_{-\mathbf{g}, s}(\mathbf{q}) \delta(\mathbf{q} - \mathbf{g}) \quad (2.54)$$

avec $Q_s(\mathbf{q})$ la coordonnée normale du mode de phonon s , $\varepsilon_{-\mathbf{g},s}(\mathbf{q})$ le couplage spin-phonon et \mathbf{g} un vecteur d'onde du réseau réciproque. Les phonons diffusés par un processus Raman sont désormais sensibles à la périodicité de l'ordre magnétique. Certains phonons acoustiques sont alors diffusés sur les bords de la zone de Brillouin cristallographique, points équivalents aux centres de la zone de Brillouin magnétique. La conservation du moment est assurée par une diffusion élastique de l'ordre magnétique pouvant être représentée comme un repliement de zone [155].

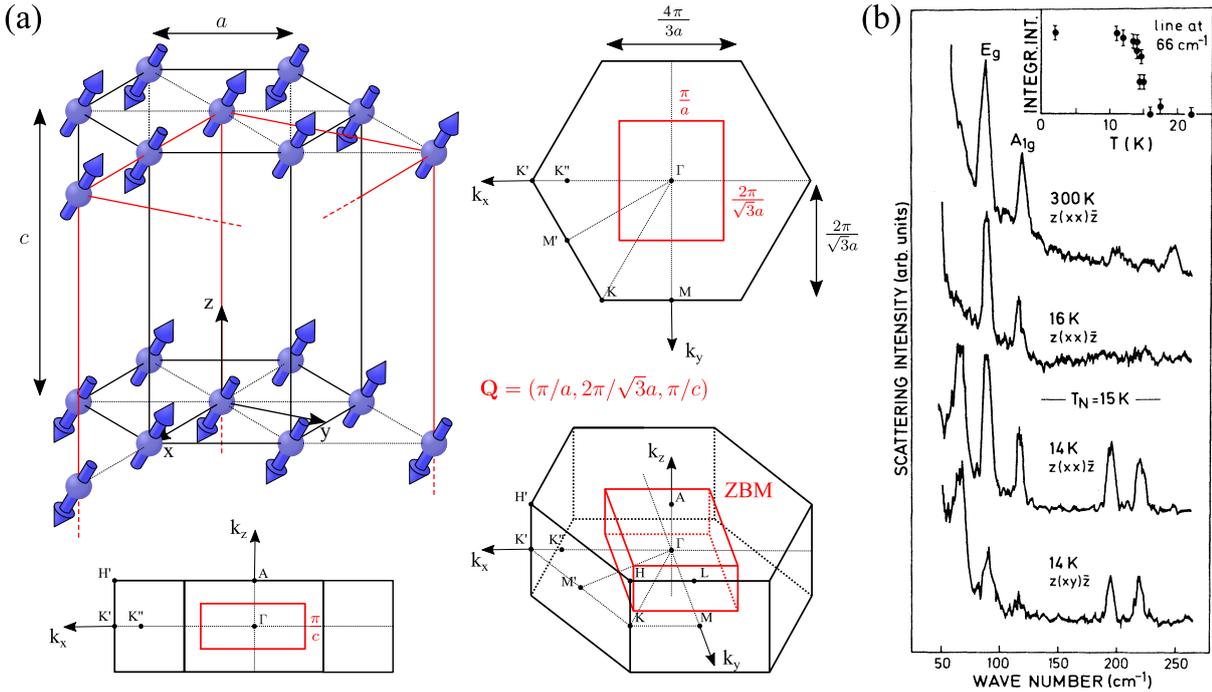


FIGURE 2.13 – **Phonons de bord de zone dans VI_2 .** (a) Maille cristalline et ordre magnétique de VI_2 , uniquement les cations V^{2+} sont représentés. Les spins sont contenus dans le plan (yz) . L'ordre magnétique a pour périodicité $(2a, \sqrt{3}a, 2a)$. Les zones de Brillouin cristalline (en noir) et magnétique (en rouge) sont représentées selon différents points de vue. (b) Spectres Raman dans la phase paramagnétique ($T > 15 \text{ K}$) et antiferromagnétique ($T < 15 \text{ K}$) de VI_2 [155].

2.1.4.3 Ondes magnéto-élastiques

En première approximation, les phonons sont considérés comme indépendants des magnons et réciproquement. Au-delà de cette approximation, des termes supplémentaires impliquant à la fois les degrés de liberté de réseau et de spin sont possibles. Dans ce cas, les excitations collectives ne sont plus des phonons purs ou des magnons purs mais une hybridation entre les deux. Le couplage entre un magnon et un phonon est fort au croisement en énergie de leur relation de dispersion où un gap s'ouvre (voir Fig. 2.14.a). Proche du point de croisement, les excitations sont fortement hybridés mais à mesure que l'on en s'éloigne, elles retrouvent leur caractère original [121].

La rutile antiferromagnétique FeF_2 est une excellente illustration des notions exposées ci-dessus. Les zones de Brillouin cristallographique et magnétique sont confondues et représentées en Figure 2.14.b. Sur la base de l'anisotropie magnéto-cristalline, S. W. Lovesey a dérivé un hamiltonien de couplage possible entre les magnons et les phonons acoustiques :

$$H_{mp} = \sum_{\mathbf{q} \in ZB} V(\mathbf{q})(a_{\mathbf{q}}b_{\mathbf{q}}^{\dagger} + a_{\mathbf{q}}^{\dagger}b_{\mathbf{q}}) \quad (2.55)$$

avec $V(\mathbf{q})$ un paramètre d'interaction représentant l'intensité du couplage, $a_{\mathbf{q}}^{\dagger}$ l'opérateur création d'un magnon et $b_{\mathbf{q}}^{\dagger}$ l'opérateur création d'un phonon acoustique. Un phonon acoustique de centre de zone consiste en une translation du cristal et donc ne peut pas être couplé au magnétisme [156]. Le couplage ne peut pas avoir lieu en centre de zone mais, *a priori*, il peut avoir lieu dans n'importe quel autre point de la zone de Brillouin. Heureusement des considérations de symétrie permettent de réduire les possibilités. En effet, les éléments de matrice associés à l'hamiltonien H_{mp} doivent se transformer comme un scalaire. Autrement dit :

$$\Gamma_{\langle H_{mp} \rangle} = \Gamma_{Mag} \otimes \Gamma_{Aco} \supset A_{1g} \quad (2.56)$$

avec Γ_{Mag} la représentation des magnons et Γ_{Aco} celles des phonons acoustiques. La représentation des phonons est décomposée dans le sous-groupe unitaire du groupe du vecteur d'onde magnétique. Ce dernier dépend du point de la zone de Brillouin considéré. Si la condition (2.56) n'est pas respectée, le couplage est interdit par la symétrie comme c'est le cas en bord de zone M (voir Fig. 2.14.c). Par cette méthode, A. P. Cracknell a déterminé que le couplage est autorisé uniquement dans les directions Δ , Σ et Λ de la zone de Brillouin [157].

Les relations de dispersion des phonons acoustiques et des magnons ont été déterminées par diffusion inélastique de neutrons. Ces mesures réalisées par B. D. Rainford *et al.* sont reproduites en Figure 2.14.d. Dans les directions Δ et Λ , pour lesquelles le couplage est autorisé, nous pouvons voir qu'il y a une ouverture de gap entre la branche du phonon acoustique transverse et de celle des magnons. Autour de ce point, les deux branches correspondent à ce que l'on appelle des ondes magnéto-élastiques [159].

2.1.4.4 Électromagnons

Dans certains matériaux, un couplage magnéto-électrique dynamique peut être à l'origine d'excitations hybrides qui ont un caractère à la fois électrique et magnétique appelées électromagnons. Ces excitations peuvent correspondre à l'hybridation d'un magnon avec un ou plusieurs phonons polaires. Elles ont été postulées théoriquement par Bar'yakhtar

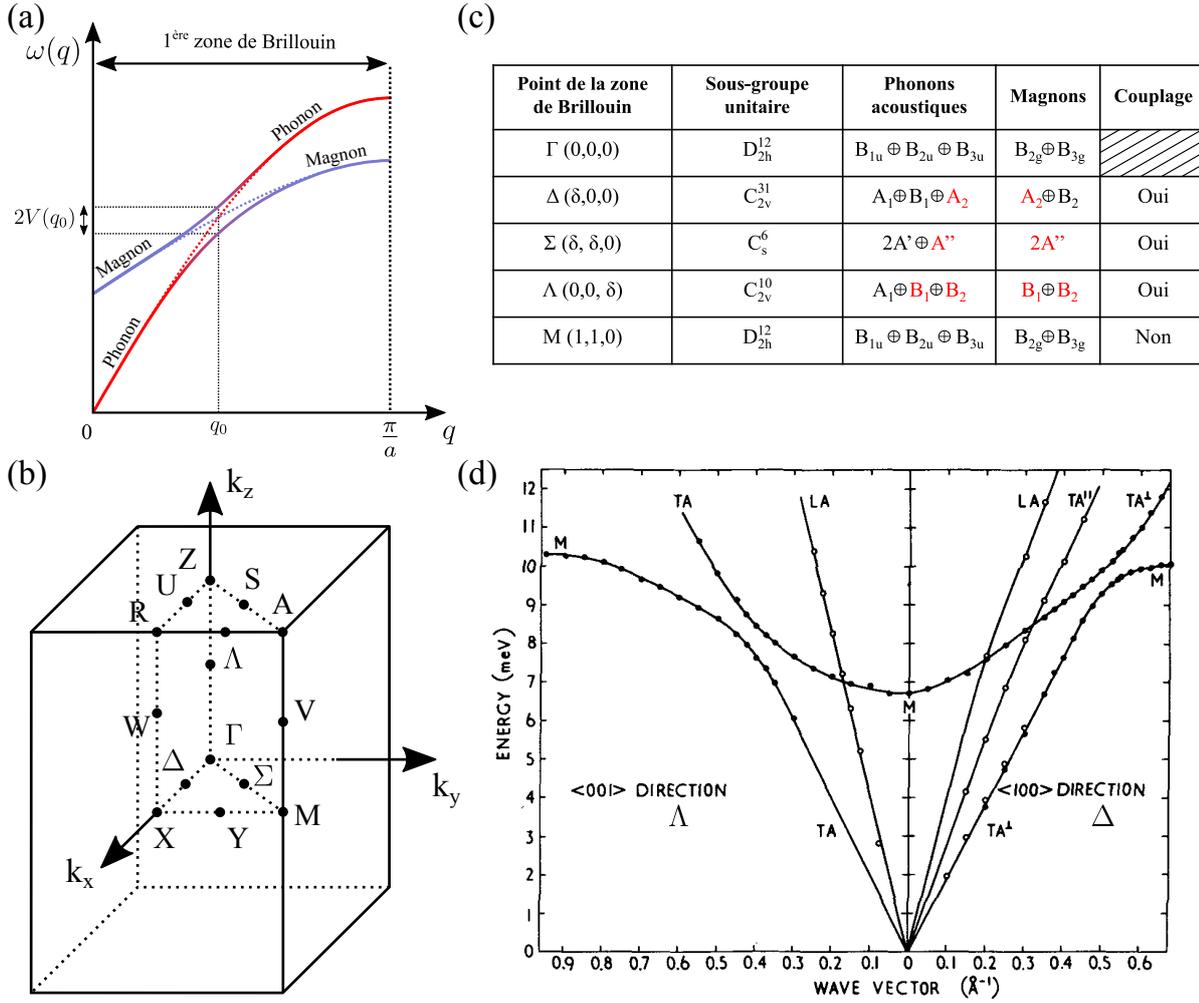


FIGURE 2.14 – **Onde magnéto-élastique.** (a) Schéma de la première zone de Brillouin et représentation d'un couplage entre une branche de phonon acoustique et une de magnon. (b) Zone de Brillouin de FeF_2 . (c) Règles de sélection pour quelques points et directions de la zone de Brillouin. Le sous-groupe unitaire considéré est celui du groupe du vecteur d'onde magnétique. Réalisé à partir de la publication de J. O. Dimmock *et al.* [158] et de A. P. Cracknell [157]. (d) Relation de dispersion mesurée par diffusion inélastique de neutrons des phonons acoustiques (TA et LA) et des magnons. Les symboles vides ont été obtenus à température ambiante et les symboles pleins à 4.2 K [159].

et Chupis en 1970 [160] et observées pour la première par A. Pimenov *et al.* en 2006 dans les pérovskites TbMnO_3 et GdMnO_3 [32]. Depuis, ces excitations ont été observées dans divers matériaux comme les doubles pérovskites YMn_2O_5 et TbMn_2O_5 [161], la quadruple pérovskite $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ [162] ou encore l'oxyde cuivrique CuO [163]. Si le mécanisme précis de la formation d'un électromagnon est spécifique au matériaux considéré, il est possible d'en distinguer deux types : ceux provenant de la magnéto-striction et ceux de l'interaction de Dzialoshinskii-Moriya inverse. Nous verrons que les électromagnons dans BiFeO_3 et TbMnO_3 illustrent ces deux types de mécanisme.

2.2 Aspects expérimentaux

Dans une expérience de spectroscopie Raman, le but est de collecter et d'étudier la lumière diffusée inélastiquement par l'échantillon. Le domaine d'énergie nous intéressant est proche de la diffusion Rayleigh, il est nécessaire d'avoir un montage expérimental suffisamment performant afin de l'éliminer au maximum. Le schéma du montage optique utilisé est représenté en Figure 2.15.a. À la spectroscopie Raman s'ajoute la possibilité d'appliquer une variété de champs externes (température, pression, champ électrique, champ magnétique).

2.2.1 Montage optique

2.2.1.1 Laser

Les sources lasers utilisées en spectroscopie optique sont multiples. Dans notre laboratoire, nous avons un laser à gaz Krypton-Argon (Spectra Physics) ajustable en longueur d'onde. Il peut émettre des raies discrètes allant du bleu ($\lambda = 458 \text{ nm}$) au rouge ($\lambda = 673 \text{ nm}$). Un ensemble de lasers solides émettant dans le bleu ($\lambda = 488 \text{ nm}$), dans le vert ($\lambda = 532 \text{ nm}$), dans le jaune ($\lambda = 561 \text{ nm}$) et dans le rouge ($\lambda = 660 \text{ nm}$) sont aussi disponibles. Le laser gazeux possède une cavité plus grande que celle des lasers solides. La divergence du faisceau en sortie est donc de meilleure qualité. Mais les lasers solides présentent l'avantage d'avoir une puissance d'émission stable dans le temps. Les deux types de laser possèdent des raies parasites provenant de leur milieu amplificateur. Ces raies sont éliminées avec un filtre de Bragg accordé à la longueur d'onde d'émission du laser. Il est utilisé en réflexion en sortie de laser (voir Fig. 2.15.a). Le contrôle de la puissance laser est assuré par un filtre de densité variable (*Variable Metallic Neutral Density Filters*) ou neutre (*Absorptive Neutral Density Filters*).

2.2.1.2 Préparation du faisceau

Travailler avec un faisceau gaussien de bonne qualité permet de s'affranchir d'une partie de la diffraction due aux optiques et de limiter les diffusions parasites. La lumière traverse un filtre spatial composé d'une lentille convergente L_0 et d'un *pinhole* dont le diamètre peut être choisi entre $10 \mu\text{m}$ et $50 \mu\text{m}$. Ce dernier est placé au foyer de la lentille. Une lentille L_1 collimate le faisceau et un diaphragme placé en sortie de lentille en règle le diamètre. Une lentille convergente asphérique L_2 de focale f_2 permet ensuite de focaliser le faisceau sur l'échantillon (voir Fig. 2.15.a).

Le réglage du diamètre du faisceau et le choix des optiques sont indispensables afin d'obtenir un spot laser de petite taille sur l'échantillon. En effet, la valeur théorique du

diamètre du spot est donnée par :

$$\varphi_{spot} = \frac{4\lambda f_2}{\pi d} \quad (2.57)$$

avec d le diamètre du faisceau avant focalisation. Théoriquement, plus le faisceau est large plus le spot est petit. Mais compte tenu des aberrations sphériques des optiques, il existe un élargissement critique au-delà duquel le diamètre du spot sur l'échantillon ré-augmente. L'utilisation d'une lentille de focalisation asphérique et/ou de grand diamètre limite ces aberrations.

2.2.1.3 Géométrie

La lumière diffusée par l'échantillon est collectée puis focalisée sur la fente d'entrée du spectromètre par deux lentilles achromatiques L_3 et L_4 . Un polariseur P et un analyseur A sont placés respectivement en amont de la lentille L_2 et à l'entrée du spectromètre afin de sélectionner la symétrie du tenseur Raman (voir Fig. 2.15.a). Il existe deux configurations différentes pour une expérience de spectroscopie Raman.

Dans une configuration de rétrodiffusion, la lumière diffusée est collectée dans la même direction que la lumière incidente. Les lentilles L_2 et L_3 de la Figure 2.15.a sont alors confondues. La diffusion Rayleigh, Raman et la réflexion sont collectées. L'utilisation d'un filtre passe-bande est indispensable pour atténuer la réflexion. Les fréquences de coupure de ces filtres ne permettent pas d'observer d'excitations en-dessous de 50 cm^{-1} . Cette configuration n'est pas adaptée à l'étude de la dynamique de matériaux magnétiques.

Dans une configuration de quasi-rétrodiffusion, la lumière diffusée est collectée dans une direction différente de celle de la lumière incidente. Uniquement la diffusion Rayleigh et Raman sont collectées permettant d'observer des excitations de basse énergie. En raison du fort indice de réfraction de nos échantillons, les vecteurs d'onde de la lumière incidente et diffusée sont rabattus selon la normale à la surface de l'échantillon. Nous pouvons considérer que les règles de sélection Raman ne sont pas modifiées par rapport à une configuration de rétrodiffusion. En Figure 2.15.a est représenté un montage dit à 90° correspondant à la valeur de l'angle entre la focalisation et la collection. Nous verrons que des mesures en pression hydrostatique apportent des contraintes supplémentaires à ce montage.

2.2.1.4 Spectromètre et caméra CCD

Une fois collectée, la lumière diffusée est analysée par un spectromètre triple monochromateur Jobin-Yvon T-64000 couplé à une caméra CCD (*Charged-Coupled Device*) multi-canaux refroidie à l'azote liquide (voir Fig. 2.15.a et .b). Le spectromètre a pour

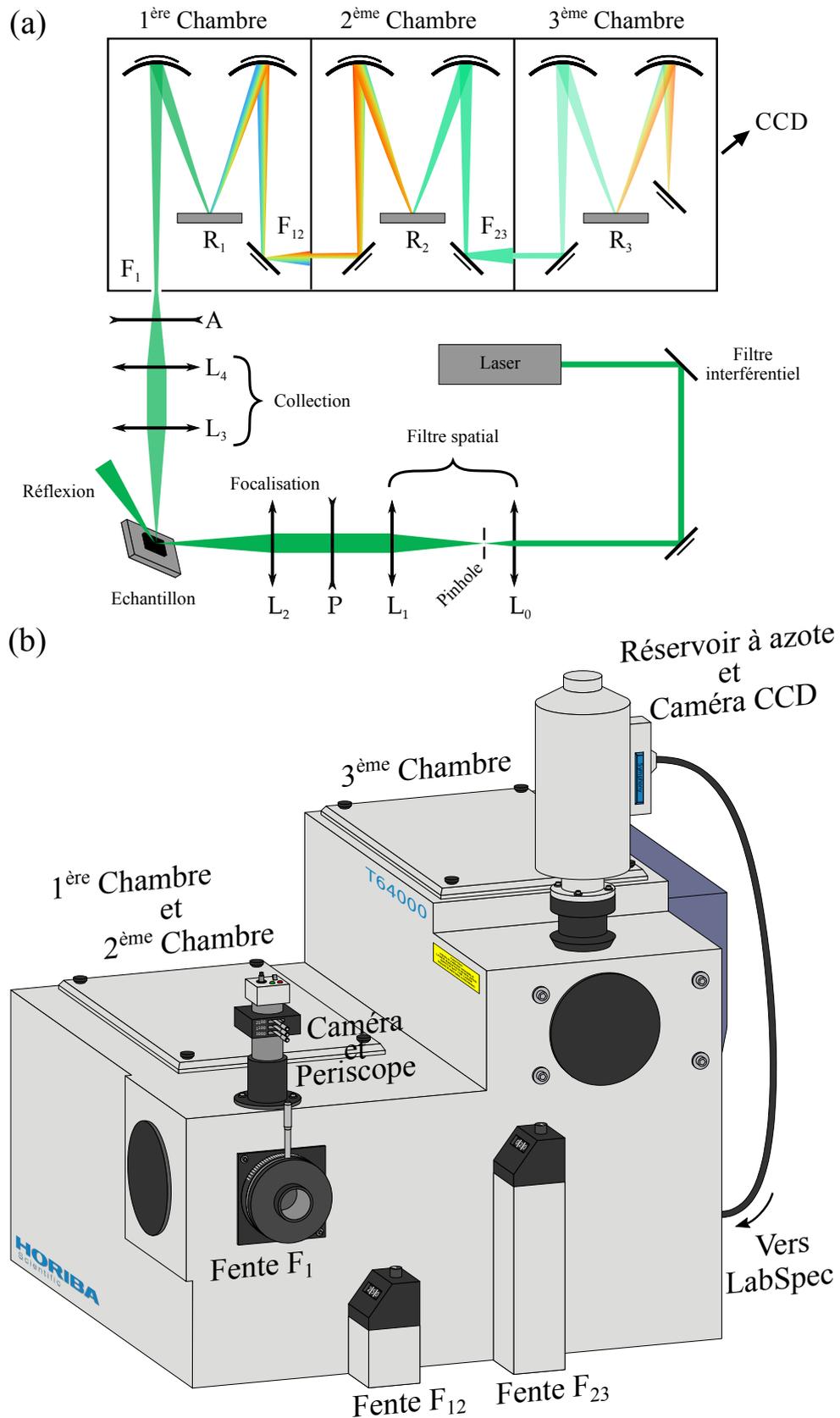


FIGURE 2.15 – **Chemin optique et spectromètre.** (a) Schéma du montage optique d'une expérience de spectroscopie Raman en quasi-retrodiffusion ainsi que du principe du spectromètre en configuration triple soustractive. (b) Spectromètre Jobin-Yvon T-64000 et caméra CCD légendés.

rôle de séparer spatialement les différentes composantes spectrales de la lumière diffusée afin de la filtrer et de l'analyser. Dans le cadre de ce travail, il est utilisé en configuration triple soustractif permettant de rejeter efficacement la diffusion élastique qui est naturellement 10^6 à 10^9 fois plus intense que la diffusion Raman. Un périscope monté d'une caméra est situé à l'entrée du spectromètre afin de placer au centre de la fente F_1 le spot diffusé. Ce réglage empêche la diffusion élastique provenant de l'environnement et des défauts de la surface de l'échantillon d'entrer dans le spectromètre. Le spectromètre est composé de deux parties : le prémonochromateur qui correspond aux deux premières chambres, et le spectromètre à proprement dit qui constitue la dernière chambre. Le rôle du prémonochromateur est d'éliminer la diffusion élastique et de définir la largeur de la plage spectrale. Dans la première chambre, le réseau holographique R_1 sépare spatialement les composantes de la lumière diffusée et la plage spectrale est sélectionnée par la fente F_{12} . Le réglage de cette fente est telle qu'elle bloque la diffusion élastique. Dans la seconde chambre, la lumière est recomposée avec un second réseau holographique R_2 et traverse une fente F_{23} pour rentrer dans la dernière chambre. Dans celle-ci, la lumière est dispersée avec un réseau holographique R_3 puis dirigée vers la caméra CCD. Les données collectées par la caméra CCD sont ensuite transmises au logiciel LabSpec permettant leur sauvegarde.

2.2.1.5 Traitement et analyse des données

À cause des propriétés intrinsèques des outils de mesure, il est nécessaire d'apporter certaines modifications aux spectres bruts obtenus. Il faut :

- corriger les *spikes*. Un certain nombre de pics très intenses apparaissent sur les spectres. Ils sont généralement attribués à des rayons cosmiques traversant la caméra CCD. Plus longue est la mesure, plus grand est le nombre de pixels saturés de la caméra CCD. Pour pallier ce problème, la même mesure est répétée plusieurs fois sur une durée plus courte. Les *spikes* sont alors retirés à l'aide d'un programme Python développé par P. Massat [164]. Ce programme moyenne les spectres tout en éliminant les *spikes*,
- prendre en compte la réponse du spectromètre. La réponse des réseaux ainsi que de la caméra CCD dépendent de la longueur d'onde de la lumière. Les spectres doivent être normalisés par cette réponse. Mais les plages de mesure réalisées dans ce travail sont faibles (entre 0 et 500 cm^{-1}), cette correction peut être négligée,
- corriger la distribution de Bose-Einstein en divisant le signal par $n(\omega) + 1$.

Les spectres Raman peuvent contenir différents types d'excitation (phonon, magnon ...). Les excitations doivent être ajustées par une fonction de Voigt¹¹ à cause de la résolution finie du spectromètre. Quand cette résolution est faible ($\sim 1\text{ cm}^{-1}$) devant la largeur

11. La convolution d'une fonction gaussienne avec une lorentzienne.

des excitations ($\sim 10 \text{ cm}^{-1}$), ces dernières peuvent être ajustées par une simple fonction lorentzienne :

$$y(\omega) = \frac{2A}{\pi} \frac{\delta}{4(\omega - \omega_c) + \delta^2} \quad (2.58)$$

avec A l'aire (l'activité), δ la largeur (le temps de vie) et ω le centre (l'énergie).

2.2.2 Champs externes

2.2.2.1 Cryogénie

Nous utilisons un cryostat A.R.S (Advanced Research Systems) de modèle CS202I-DMX-20 à circulation fermée d' ^4He (voir Fig. 2.16.a). Un compresseur échange de l' ^4He avec la tête froide dans laquelle se déroule un cycle de réfrigération de type Gifford-McMahon. Tout le corps de la tête froide est ainsi refroidi jusqu'à une température minimale théorique d'environ 6 K . Mais le cycle de refroidissement dans la tête du cryostat induit de fortes vibrations. Elle est donc placée sur des amortisseurs reposant sur le corps du cryostat afin de la découpler du porte-échantillon limitant ainsi les vibrations au niveau de ce dernier. La thermalisation de l'échantillon est réalisée par une faible surpression d' ^4He gazeux ($\sim 60 \text{ mbar}$). Ce gaz d'échange se refroidit au contact de la tête froide et transmet le froid à l'échantillon permettant d'atteindre des températures aussi basses que 8 K . Le contrôle de la température se fait grâce à deux sondes correspondant à des diodes siliciums. L'une est associée à une résistance chauffante et placée au niveau de l'échangeur, l'autre est placée sur le porte-échantillon. L'enceinte du cryostat est pompée à une pression de l'ordre de 10^{-6} mbar avant toute mise à froid.

Nous utilisons également un cryostat CryoMech de modèle PT407-RM utilisant la technique des tubes à gaz pulsé ou *pulse tube* (voir Fig. 2.16.b). Il fonctionne à circulation fermée d' ^4He subissant des cycles thermodynamiques de réfrigération de Gifford-McMahon dans la tête froide. Ces cycles induisant de fortes vibrations, la tête froide est séparée de la tête du cryostat afin de découpler mécaniquement ces deux parties. Le porte-échantillon est également découplé mécaniquement de la tête du cryostat. Il est fixé rigidement à la jupe du cryostat et sa thermalisation est assurée par des tresses de cuivre. Le contrôle de la température se fait avec un contrôleur Lakeshore 335 connecté à deux diodes siliciums LakeShore DT67. La première est placée au niveau du deuxième étage et est associée à trois résistances chauffantes. La seconde est placée sur le porte-échantillon. La température de base au niveau du doigt froid est de 3 K . L'enceinte du cryostat est pompée à une pression de l'ordre de 10^{-6} mbar avant toute mise à froid. Ce cryostat a été adapté par Absolut system afin de pouvoir réaliser des mesures sous haute pression hydrostatique.



FIGURE 2.16 – **Cryogénie.** (a) Photographie du cryostat A.R.S extraite de la thèse de P. Massat [164]. (b) Photographie du cryostat CryoMech extraite de la thèse de J. Buhot [165].

2.2.2.2 Pression hydrostatique

Notre équipe possède une installation de spectroscopie Raman sous haute pression¹². L'élément principal est la cellule à enclumes de diamant (*Diamond Anvil Cell* ou DAC) qui a été inventée en 1958 par C. Weir. Elle repose sur un principe physique simple : appliquer une force importante sur une surface réduite permet d'atteindre des pressions élevées. Dans ce type de cellule, deux diamants sont pressés l'un en face de l'autre générant ainsi d'importantes pressions. Les deux diamants ont leur pointe taillée présentant ainsi une surface plane appelée la colette (voir Fig. 2.17.a). La force de pression est proportionnelle à l'aire sur laquelle la pression s'applique. Plus la pression atteinte voulue est

12. Ce montage a été développé et mis en place durant la thèse de J. Buhot [165] dans laquelle il peut être trouvé une description plus complète que dans celle donnée dans cette partie.

grande, plus la colette du diamant doit être petite. Ainsi, pour une colette de $800 \mu\text{m}$ il est possible d'atteindre une pression d'environ 10 GPa .

La cellule utilisée dans ce travail de thèse est une MDAC (Membrane DAC) conçue à l'IMPMC¹³. Elle est composée de trois parties faites en acier Marval 18¹⁴ : un corps, un piston et un capot (voir Fig. 2.17.b). Le corps comprend un siège en carbure de tungstène (le plateau) sur lequel est collé un premier diamant. Un second diamant est collé sur un autre siège en carbure de tungstène (la rotule) fixé au piston. Les deux sièges sont percés ce qui permet d'avoir un accès optique à travers les diamants. La focalisation et la collection de la lumière se font du côté du corps où le diamant est taillé en forme Boehler. Cette taille permet d'augmenter l'angle solide de collection par rapport à une taille standard (voir Fig. 2.17.a) et rend possible des mesures de spectroscopie Raman en géométrie de quasi-retrodiffusion. Pour une meilleure stabilité de la cellule, la colette des deux diamants est biseautée. Un joint métallique est intercalé entre les diamants. Ce joint est préalablement percé afin de former la chambre de pression où est placé l'échantillon (voir Fig. 2.17.b). À l'intérieur du capot est soudé une membrane connectée à un capillaire lui-même relié à une bouteille haute pression d'⁴He pouvant aller jusqu'à 140 bar , au-delà les sièges peuvent céder. Le piston s'insère dans le corps autour duquel est vissé le capot. Le gonflement de la membrane pousse le piston dans le corps et compresse le joint placé entre les deux diamants. La pression exercée sur l'échantillon est transmise par un milieu transmetteur préalablement injecté dans la chambre de pression et est déterminée par un rubis servant de jauge (voir Fig. 2.17.b). Ce milieu transmetteur peut être un liquide ou un gaz qui, dans notre cas, doit avoir un faible signal Raman. La taille de la cellule permet de l'insérer dans le cryostat CryoMech décrit précédemment. Soulignons qu'en plus d'offrir un accès optique, l'avantage majeur de cette cellule est la possibilité de modifier la pression dans la chambre à basse température.

Une mauvaise préparation et/ou utilisation d'une cellule à enclume de diamant peut empêcher la réalisation de l'expérience (diamants cassés, rétreint du joint trop important, mauvaise hydrostaticité ...). La première étape de la préparation est l'alignement des diamants. Les deux sièges possèdent chacun trois vis réglables. Pour le plateau, elles déplacent horizontalement un des diamants par rapport à l'autre. Pour la rotule, elles modifient l'angle entre les deux colettes. Les diamants sont mis en contact et observés en transmission avec une binoculaire. L'alignement horizontal est réglé en faisant coïncider les bords des deux colettes à l'aide des vis du plateau. L'angle entre les colettes est réglé avec les vis de la rotule en faisant disparaître les franges d'interférences provoquées par

13. Institut de Minéralogie, Physique des Matériaux et de Cosmochimie (Sorbonne Université UPMC), collaboration avec P. Munsch et G. Le Marchand.

14. Alliage composé de 57.1 % de nickel, 25.4 % de cobalt, 15.4 % de molybdène, 1.5% de titane et 0.9 % de carbone.

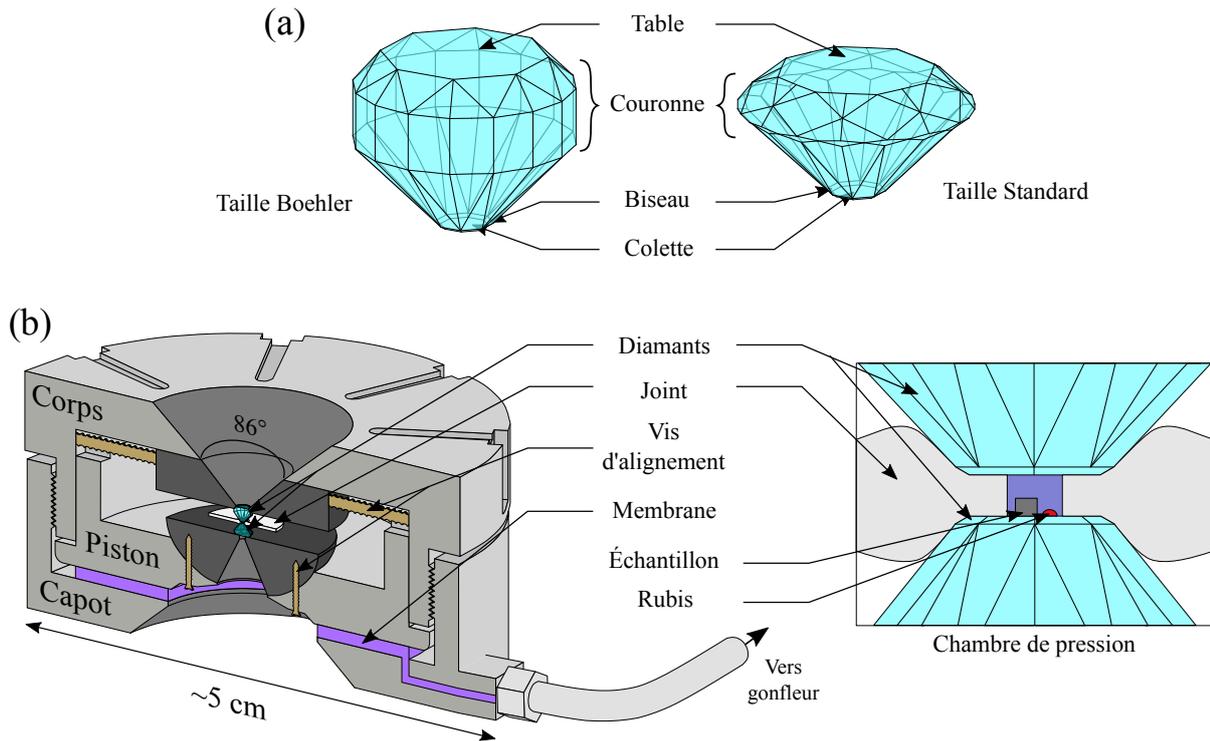


FIGURE 2.17 – Cellule à enclume de diamants. (a) Représentation des deux tailles de diamant utilisés. (b) Schéma d’une cellule à enclumes de diamant.

le coin d’air présent si l’angle est non nul. La seconde étape concerne la préparation du joint métallique. Les joints utilisés sont en inox et ont une épaisseur initiale de $400 \mu\text{m}$. Un joint est placé dans la cellule et est indenté jusqu’à une épaisseur d’environ $70 \mu\text{m}$. Un trou est ensuite percé au centre de l’indentation à l’aide de micro-forets de diamètres croissants. Il doit faire au maximum la moitié de la taille des colettes des diamants. Le joint percé est fixé dans le corps à l’aide de pâte à fixe et ce dans la même orientation qu’au moment de l’indentation. L’échantillon étudié doit faire une taille inférieure à la moitié de la chambre de pression et une épaisseur inférieure à sa hauteur ($\sim 30 \mu\text{m}$). Un échantillon millimétrique est polit afin d’atteindre l’épaisseur voulue et découpé à l’aide d’un scalpel. Il est ensuite placé sur le diamant du piston à l’aide d’une pointe micrométrique en tungstène. Des rubis micrométriques sont également déposés servant de jauge de pression *in situ*. La cellule est montée en insérant le piston dans le corps avant de visser le capot, tout en observant l’opération à la binoculaire afin de s’assurer du bon centrage du joint.

Les choix possibles de milieu transmetteur sont multiples. Dans notre cas, ^4He a été choisi pour son faible signal Raman et son excellente hydrostaticité à basse température. Le chargement du milieu transmetteur est réalisé l’IMPMC où la cellule est ouverte sous milieu gazeux de haute pression (environ 120MPa) et fermée mécaniquement. La cellule est fixée au porte-cellule du cryostat CryoMech. Son capillaire est purgé puis connecté à

une chargeuse à gaz BETSA ODS 200 permettant de réguler la pression de gaz dans la membrane et donc la pression dans la chambre. Cette dernière est déterminée grâce à la fluorescence du rubis. Les ions Cr^{3+} présents dans ces rubis produisent deux pics de fluorescence autour de 700 nm . La position en énergie de ces pics dépend de la pression et de la température dans la chambre. Cette relation est bien établie, un programme disponible en ligne nous permet de convertir directement l'énergie d'un des pics en pression¹⁵. Durant la mise à froid, la chute de pression dans la membrane est compensée en y réinjectant du gaz. Si la pression dans la membrane baisse trop, il est possible de perdre l'étanchéité du joint et donc le milieu transmetteur. Une fois stabilisée à basse température, la pression dans la chambre peut être augmentée en injectant progressivement de l' ^4He dans la membrane.

L'angle de la fenêtre optique de la cellule côté corps est de 86° (voir Fig. 2.17.b). Le montage optique de quasi-retrodiffusion à 90° n'est pas adapté. De plus, les échantillons étant de petite taille, il est nécessaire de focaliser le faisceau avec une lentille asphérique de focale $f_2 = 100 \text{ mm}$ et de 50 mm de diamètre afin de limiter la diffusion élastique sur les bords de l'échantillon. Pour des raisons d'encombrement, la collection ne peut être réalisée avec une lentille. Elle est faite avec un objectif de microscope longue distance de travail Mitutoyo X20 remplaçant la lentille L_3 . Une lentille L_4 achromatique de focale $f_4 = 60 \text{ mm}$ et de 30 mm de diamètre est utilisée pour focaliser la lumière sur la fente d'entrée du spectromètre. L'angle entre la lentille de focalisation et l'objectif de collection est alors de 35° . L'objectif possède une ouverture numérique réduite ($\text{ON}=0.28$) soit un angle de collection de 32° . Une partie de la lumière diffusée n'est donc pas collectée diminuant l'intensité du signal Raman. Mais la faible profondeur de focalisation de l'objectif permet de bien cibler le point de focalisation et de limiter la collection la lumière parasite diffusée par le diamant. Ce montage expérimental permet d'accéder à des signaux Raman jusqu'à 10 cm^{-1} et ce à basse température et à haute pression.

2.2.2.3 Champ électrique

Il est possible d'appliquer un champ électrique statique à un échantillon en y déposant une couche d'oxyde de titanate d'indium (ITO) à sa surface. Il est ensuite fixé avec de la laque d'argent sur une plaque de silicium elle-même fixée au doigt froid du cryostat. Les fils de courant sont connectés à la surface de l'échantillon et à sa base sur le silicium. Le contrôle du champ électrique se fait avec un Picoammeter permettant d'appliquer une tension de 0 V à $\pm 500 \text{ V}$ correspondant à un champ électrique de 0 kV/cm à 250 kV/cm . L'ITO étant conducteur, le champ électrique appliqué est homogène sur toute la surface de l'échantillon¹⁶.

15. Innokenty Kantor, <http://kantor.50webs.com/ruby.htm>

16. Pour plus de détails, voir la thèse de P. Rovillain [166].

Cette méthode a fait ses preuves pour BiFeO_3 mais elle ne fonctionne pas pour TbMnO_3 car l'électrode d'ITO n'adhère pas à la surface¹⁷. Pour palier ce problème, nous avons expérimenté un autre montage. Tout d'abord un échantillon de petite taille ($> 1 \text{ mm}$) est suspendu entre deux plaques de silicium. Des contacts sont réalisés de part et d'autre de l'échantillon à la laque d'argent. L'échantillon est orienté de telle sorte à avoir un champ électrique selon la direction cristallographique a (voir Fig. 2.18.a et .b). Le dispositif est ensuite placé dans le cryostat et contacté à des fils électriques. Il est ensuite refroidi à 10 K et la tension appliquée est réglée avec le Picoammeter. Malheureusement, cette expérience n'a pas fonctionné. À partir d'un certain champ électrique, il y a un claquage électrique du dispositif n'ayant pas été résolu dans ce travail.

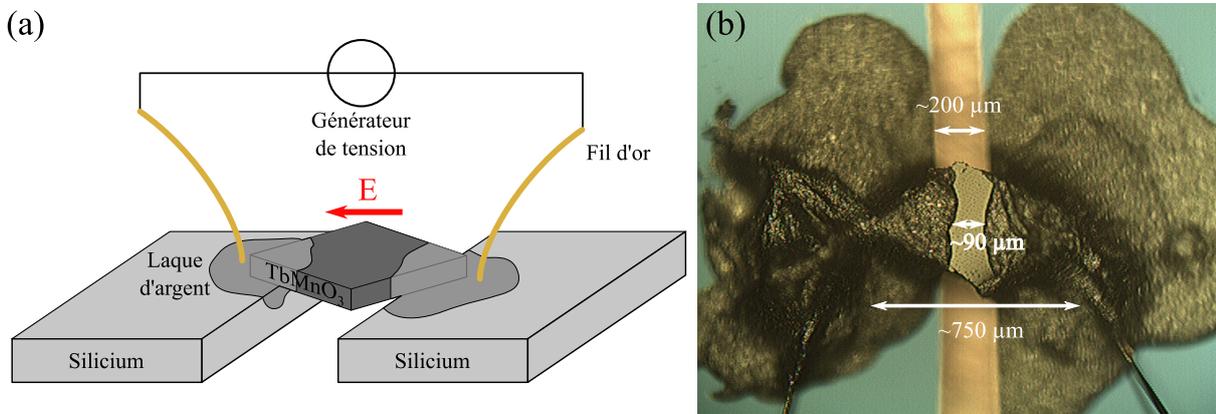


FIGURE 2.18 – **Champ électrique maison.** (a) Schéma du montage permettant d'appliquer un champ électrique statique. (b) Photographie du montage réalisé.

2.2.2.4 Champ magnétique

Une bobine Spectromag Oxford est également disponible (voir Fig. 2.19.a). Elle permet d'appliquer un champ magnétique statique pouvant atteindre 10 T . La bobine est splittée afin de permettre un accès optique perpendiculaire et parallèle à l'axe du champ magnétique (voir Fig. 2.19.b). Un réservoir d'hélium liquide d'une contenance de 20 L refroidit la bobine à 4 K . Afin de limiter l'évaporation de l'hélium, une garde d'azote liquide de 24 L entoure le réservoir. Le contrôle des niveaux d'azote et d'hélium est réalisé par le biais d'un contrôleur ILM211 et le champ magnétique est contrôlé avec un IPS120-10 Magnet Power Supply. Un cryostat est au centre de la bobine permettant de descendre jusqu'à 1.5 K . Le refroidissement de l'échantillon se fait par pompage d'hélium à travers un capillaire. Son débit est fixé par une vanne pointeau. La température est régulée par un ITC500 et par des résistances chauffantes au niveau de l'échangeur et du doigt froid. L'échantillon est fixé sur une canne qui est insérée par le haut du cryostat. Elle permet un ajustement de l'échantillon d'environ 15 mm verticalement et la possibilité de le tour-

17. Pour plus de détails, voir la thèse de C. Toulouse [167].

ner de 90°. Le refroidissement de l'échantillon se fait par pompage d'hélium à travers un capillaire. La température est réglée par un ITC500 et par des résistances chauffantes au niveau de l'échangeur et du doigt froid.

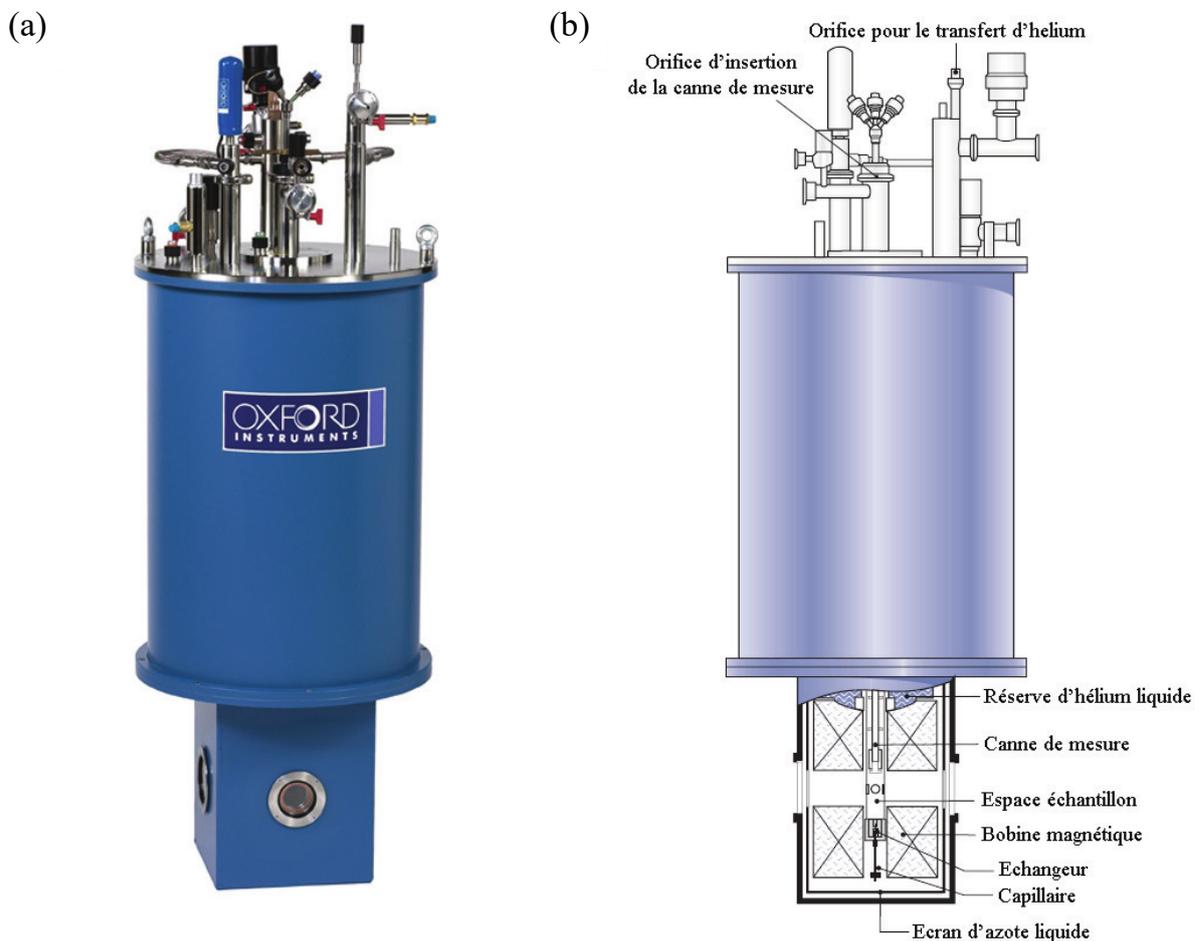


FIGURE 2.19 – **Champ magnétique.** (a) Photographie et (b) schéma de la bobine Spectromag Oxford.

Chapitre 3

Nanoparticules de BiFeO_3

BiFeO_3 est un multiferroïque de type I où la ferroélectricité et l'ordre magnétique apparaissent à deux températures distinctes. Synthétisé pour la première en 1960 [26], il est un des seuls matériaux à être multiferroïque à température ambiante offrant ainsi la possibilité d'une variété d'application technologique. Il peut être intégré dans des dispositifs de spintronique essentiels pour la manipulation et le stockage de données [168, 169]. Du point de vue fondamental, BiFeO_3 présente également un grand intérêt pour sa polarisation électrique qui est parmi les plus élevées des pérovskites et pour sa structure magnétique complexe. Elle est idéale pour l'étude des mécanismes fondamentaux autorisant la présence de plusieurs ordres ferroïques. Dans ce chapitre, nous présenterons des mesures de spectroscopie Raman réalisées pour différentes tailles de nanoparticules de BiFeO_3 . Nous verrons qu'une expansion de la surface déjà présente dans le matériau massif affecte les propriétés cristallographiques et magnétiques à une taille particulière de nanoparticule.

Dans une première partie, nous nous intéresserons à l'ordre cristallin et magnétique de BiFeO_3 . La structure cristalline est caractérisée par une distorsion rhomboédrique et ferroélectrique de la pérovskite cubique. Nous verrons comment la structure magnétique formée par les spins de Fe^{3+} est connectée à la structure cristalline. Bien qu'il soit un multiferroïque de type I, BiFeO_3 présente un couplage magnéto-électrique spontané dont l'origine sera précisée. La deuxième partie sera consacrée à la dynamique des différents ordres. Nous verrons qu'établir la présence ou non d'un mode mou dans BiFeO_3 est complexifié par son caractère métastable à haute température. Nous examinerons également la relation entre sa structure magnétique complexe et les excitations magnétiques. Enfin, un état de l'art des nanoparticules de BiFeO_3 sera présenté en troisième partie. Les effets de taille et la particularité de la surface y seront développés. Nous terminerons par la présentation de mesures de spectroscopie Raman en fonction de la taille des nanoparticules ainsi que de calculs étudiant l'impact de la taille sur l'ordre magnétique.

3.1 Les différents ordres

À température ambiante, la structure de BiFeO_3 dérive d'une structure pérovskite cubique. Elle se décompose en une distorsion rhomboédrique et une ferroélectrique. La première brise localement le centre d'inversion alors que la seconde le brise globalement. Chacune de ces distorsions joue un rôle différent dans les interactions magnétiques et donc dans l'ordre magnétique. À travers un couplage magnéto-électrique spontané, ce dernier vient à son tour influencer le réseau.

3.1.1 Ordre cristallin et ordre ferroélectrique

3.1.1.1 Distorsion rhomboédrique

Le cation Bi^{3+} est trop petit pour réaliser un empilement cubique parfait avec les ions Fe^{3+} et O^{2-} . Quand le facteur de tolérance de Goldshmidt est proche de 1 la structure cubique est stable (voir Fig. 3.1.a). Dans le cas de BiFeO_3 , ce facteur vaut $t = 0.88$ indiquant une instabilité de la structure cubique. Alors, les octaèdres d'oxygènes pivotent en antiphase d'une maille à l'autre autour de l'axe cubique $[111]$ (voir Fig. 3.1.b). Cette rotation se note $a^- a^- a^-$ selon Glazer et induit une structure rhomboédrique. Cette distorsion réduit la symétrie cubique $Pm\bar{3}m$ à une symétrie $R\bar{3}c$ [170].

En plus de la maille rhomboédrique, la structure de BiFeO_3 peut être décrite par une maille pseudo-cubique de multiplicité double ou une maille hexagonale de multiplicité sextuple. La correspondance entre ces trois descriptions est représentée en Figure 3.1.b. Dans ce travail nous utilisons principalement la maille pseudo-cubique de BiFeO_3 .

3.1.1.2 Distorsion ferroélectrique

BiFeO_3 est ferroélectrique à température ambiante avec une polarisation orientée selon la direction $[111]$ (voir Fig. 3.1.c). Sa valeur peut varier entre $6 \mu\text{C.cm}^{-2}$ et $100 \mu\text{C.cm}^{-2}$ selon la qualité des cristaux [29, 171]. BiFeO_3 possède une forte résistivité ce qui permet d'obtenir de larges cycles d'hystérésis de polarisation. Un tel cycle à température ambiante est reproduit en Figure 3.2.a. Au niveau microscopique, la polarisation provient d'un déplacement uniforme de 54 pm des cations Bi^{3+} et de 13 pm des cations Fe^{3+} le long de la direction $[111]$ brisant la symétrie d'inversion du réseau. Ces déplacements induisent également une elongation de la maille cubique dans cette même direction ainsi qu'une déformation des octaèdres d'oxygènes [172]. Cette distorsion réduit la symétrie cubique $Pm\bar{3}m$ à une symétrie $R3m$ [170].

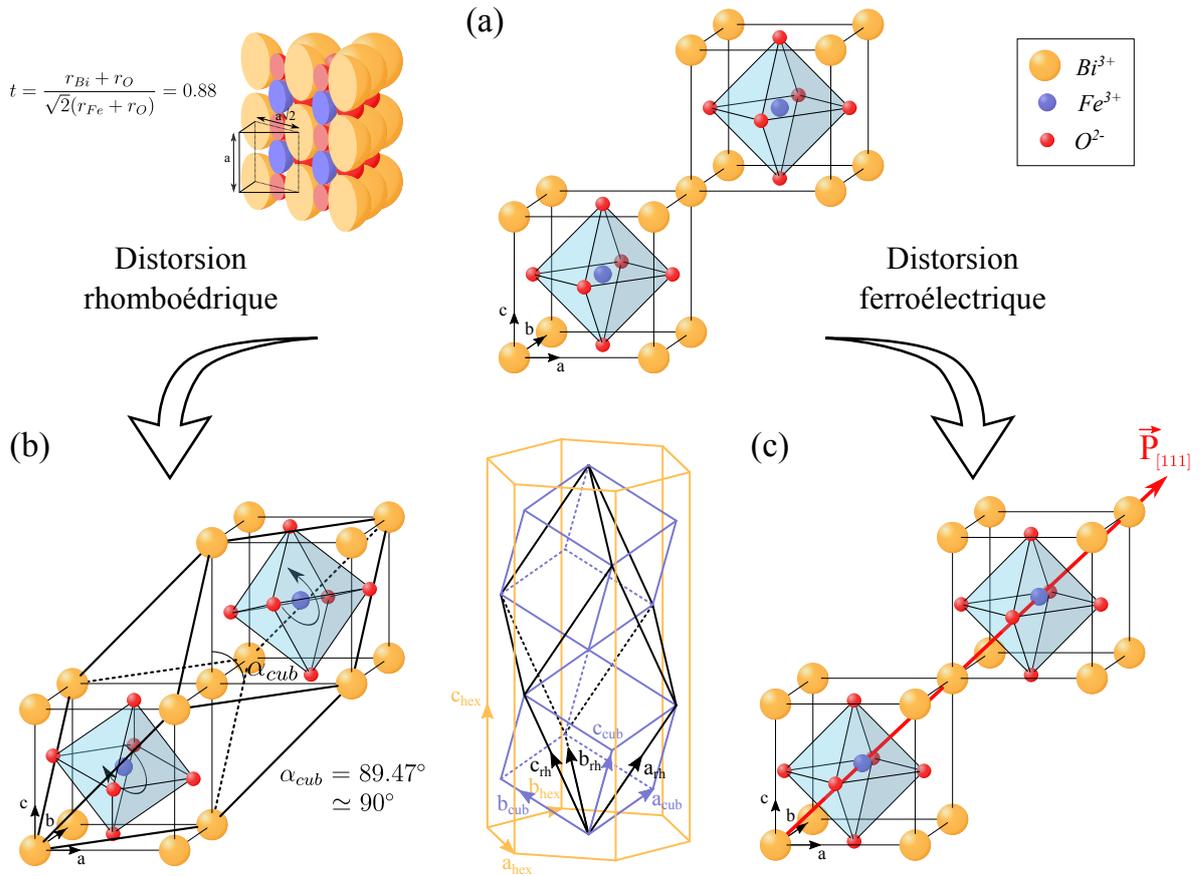


FIGURE 3.1 – Ordre cristallin et ordre ferroélectrique. (a) Structure pérovskite cubique. En haut à gauche est représentée la structure pérovskite cubique en sphères compactes pour laquelle l'expression du facteur de tolérance de Goldshmidt est donnée. (b) Structure après rotation des octaédres d'oxygènes en antiphase entre les deux mailles cubiques. À droite, correspondance entre la maille rhomboédrique (en noir), hexagonale (en orange) et pseudo-cubique (en bleu). (c) Structure après distorsion ferroélectrique. Les cations Bi^{3+} et Fe^{3+} se déplacent uniformément le long de la diagonale $[111]$.

3.1.1.3 Nature de la transition ferroélectrique

En-dessous de 1100 K , la structure de BiFeO_3 est déterminée par les deux distorsions décrites précédemment. Elle est alors rhomboédrique de groupe d'espace $R3c$ (C_{3v}^6), de paramètre de maille $a_{rh} = 5.63 \text{ \AA}$ et d'angle $\alpha_{rh} = 59.35^\circ$ [29, 173]. Nous adoptons une description pseudo-cubique consistant en une maille cubique légèrement déformée pour laquelle le paramètre de maille vaut $a_{cub} = 3.96 \text{ \AA}$ et l'angle $\alpha_{cub} = 89.47^\circ$. Cette phase ferroélectrique est notée α .

Au-dessus de 1100 K , BiFeO_3 transite vers une phase notée β . Elle a longtemps été considérée de symétrie cubique mais plusieurs travaux ont montré qu'elle est de plus basse symétrie. Cependant, il n'existe pas encore de consensus quant à sa symétrie exacte [174].

Un ensemble de travaux expérimentaux ont proposé différentes possibilités :

- R. Haumont *et al.* ont suggéré une phase monoclinique de symétrie $P2_1/m$ [175]. Elle consiste en une rotation des octaèdres $a^-b^-c^+$ et un déplacement antiferro-électrique des cations Fe^{3+} ,
- R. Palai *et al.* ont mis en évidence une phase orthorhombique sans pouvoir en donner la symétrie exacte [176]. Par la suite, D. C. Arnold *et al.* ont proposé une phase orthorhombique de symétrie $Pbnm$ [177, 178]. Elle correspond à une rotation des octaèdres $a^-a^-c^+$,
- S. M. Selbach *et al.* ont déterminé une phase rhomboédrique de symétrie $R\bar{3}c$ [179]. Elle correspond à une rotation des octaèdres $a^-a^-a^-$,

Cette incertitude sur la symétrie de la phase β peut s'expliquer par le fait que les paramètres de maille et les angles sont proches de valeurs particulières. Mais l'ensemble de ces travaux expérimentaux s'accordent sur le fait que la transition $\beta - \alpha$ est la transition paraélectrique-ferroélectrique et qu'elle est du premier ordre [174].

Au-dessus de 1200 K , $BiFeO_3$ transite vers une phase notée γ . Sur la base de mesures de spectroscopie Raman et infrarouge, elle est déterminée comme cubique $Pm\bar{3}m$. Cette phase se caractérise par trois phonons actifs en spectroscopie infrarouge et aucun en spectroscopie Raman. La transition $\beta - \gamma$ est déterminée comme du second ordre [175, 176]. Or, une transition monoclinique-cubique ne peut pas être du second ordre écartant la possibilité pour la phase β d'être monoclinique. Cependant $BiFeO_3$ est métastable à haute température où il se décompose en une phase $Bi_2Fe_4O_9$ et une phase Fe_2O_3 avant d'atteindre son point de fusion autour de 1240 K . Ces phases parasites peuvent induire un élargissement des phonons les rendant indétectables et faussant la conclusion d'une phase cubique au-dessus de 1200 K [174].

Des calculs de DFT reproduisent la phase ferroélectrique avec une valeur correcte de la polarisation électrique. Ils établissent également que cette dernière trouve principalement son origine dans la charge dynamique des cations Bi^{3+} , elle même provenant de la formation de paires isolées que nous pouvons visualiser en Figure 3.2.b. La nature anisotrope de la distribution électronique stabilise un déplacement des cations Bi^{3+} dans la direction [111]. Cela entraîne un déplacement coopératif des cations Fe^{3+} en raison des interactions répulsives et donne finalement lieu à une polarisation ferroélectrique [170, 180]. Des calculs réalisés par P. Hermet *et al.* ont déterminé que deux phonons ont un champ de vecteurs de déplacement qui se recouvre avec les deux distorsions de la phase α . Ces calculs soutiennent un caractère displacif de la transition $\beta - \alpha$ [181]. Ce point est développé dans la partie consacrée à la dynamique de réseau.

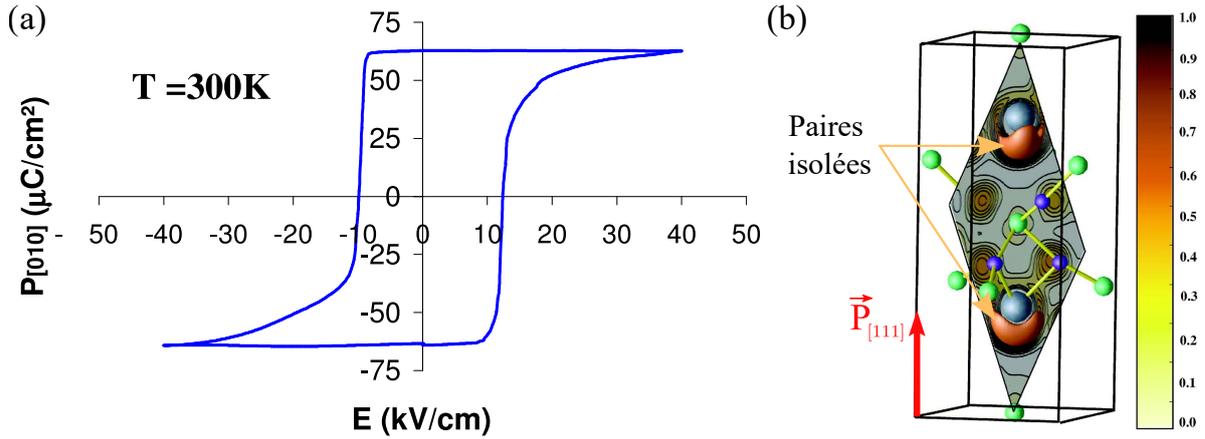


FIGURE 3.2 – **Ferroélectricité dans BiFeO_3** (a) Cycle d’hystérésis de polarisation électrique à température ambiante d’un monocristal où la polarisation rémanente vaut $60 \mu\text{C.cm}^{-2}$. Le champ électrique est appliqué à 54° de la polarisation, celle-ci vaut alors $100 \mu\text{C.cm}^{-2}$ [29, 182]. (b) Densité électronique de valence calculée par DFT. Les paires isolées autour des cations Bi^{3+} sont alignées dans la direction de la polarisation électrique [180].

3.1.2 Ordre magnétique

3.1.2.1 Structure

En-dessous de 643 K , les spins $S = 3/2$ de Fe^{3+} forment un ordre antiferromagnétique de type G modulé par une cycloïde incommensurable de périodicité $\lambda_M = 62 \text{ nm}$ (voir Fig. 3.3.a). Cette dernière se propage dans une des trois directions équivalentes $[1\bar{1}0]$, $[10\bar{1}]$ et $[01\bar{1}]$ (voir Fig. 3.3.b). Pour une direction de propagation $[1\bar{1}0]$, le vecteur d’onde de l’ordre magnétique se note $\mathbf{Q} = 2\pi/a_{\text{cub}} (0.5 + \delta, 0.5, 0.5 - \delta)$ avec $\delta = a_{\text{cub}}/\sqrt{2}\lambda_M \simeq 0.0045$ [27]. R. D. Johnson *et al.* ont montré que dans un même domaine ferroélectrique, le sens de rotation des spins est unique pour les trois domaines magnétiques [183].

En 2011, M. Ramazanoglu *et al.* ont montré que la cycloïde sort légèrement de son plan de propagation. Cette inclinaison est décrite par une onde de densité de spin d’amplitude $0.09 \mu_B$ et de même périodicité que la cycloïde [184]. Au niveau d’une cellule élémentaire, elle se caractérise par une non colinéarité de l’ordre antiferromagnétique et donc par un faible moment ferromagnétique local (voir Fig. 3.3.c). Or, uniquement la symétrie $R\bar{3}c$ et $R3c$ autorise un tel moment. Ce dernier semble être associé à la rotation des octaèdres plutôt qu’à la distorsion ferroélectrique [185]. Un ensemble de travaux expérimentaux indique également que la cycloïde n’est pas harmonique, *i. e.* l’angle de rotation entre deux spins successifs n’est pas constant d’une maille à l’autre [186, 187, 188]. Une description théorique des interactions magnétiques de BiFeO_3 est utile pour détailler l’origine de l’ordre magnétique et de sa relation avec le réseau.

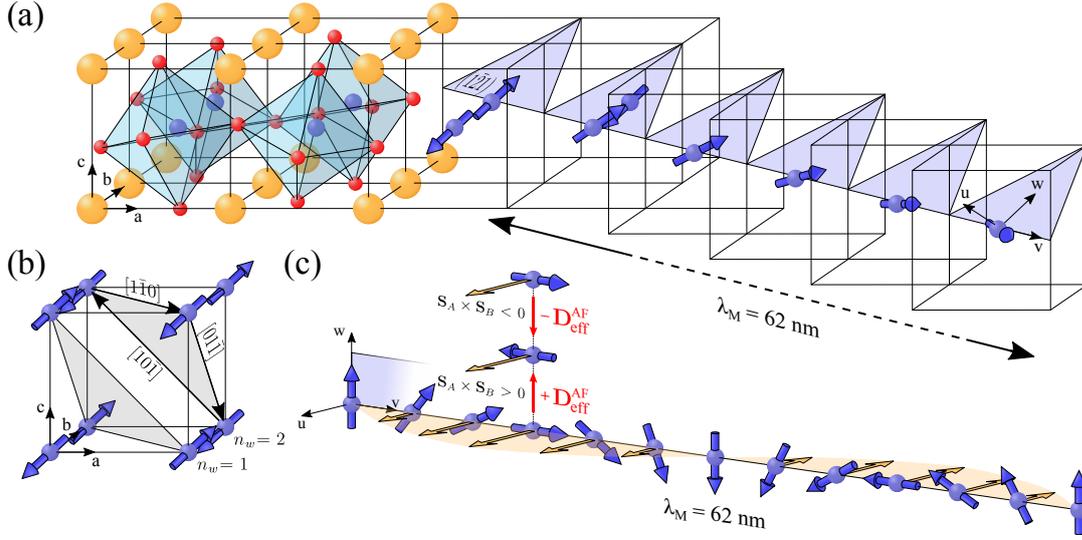


FIGURE 3.3 – **Ordre magnétique.** (a) Maille pseudo-cubique de BiFeO₃ et cycloïde magnétique se propageant dans la direction [110]. Nous notons l'axe de la polarisation électrique \mathbf{w} , l'axe de propagation de la cycloïde \mathbf{v} et l'axe définissant le plan de la cycloïde \mathbf{u} . Ces axes forment un trièdre direct $(\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w})$. (b) Ordre antiferromagnétique de type G homogène, directions équivalentes de propagation de la cycloïde et représentation des plans hexagonaux. (c) Onde de densité de spin se caractérisant par un moment ferromagnétique local modulé par la cycloïde (en orange). Les vecteurs de Dzialoshinskii-Moriya effectifs provenant de la rotation des octaèdres (\mathbf{D}_{eff}^{AF}) sont également représentés en rouge.

3.1.2.2 Description théorique

La description théorique de l'ordre magnétique de BiFeO₃ a fait l'objet de nombreux travaux. Si une partie d'entre eux adopte une approche phénoménologique [189, 190], ici nous considérons une description microscopique [191, 192, 193]. L'hamiltonien couramment utilisé s'écrit $H = H_{Ech} + H_{DM}^{FE} + H_{DM}^{AF} + H_A$ ¹ où :

$$H_{Ech} = J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J' \sum_{\langle i,j \rangle'} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (3.1)$$

$$H_{DM}^{FE} = \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{D}_{ij}^{FE} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (3.2)$$

$$H_{DM}^{AF} = \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{D}_{ij}^{AF} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (3.3)$$

$$H_A = -K \sum_i (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{w})^2 \quad (3.4)$$

avec \mathbf{w} la direction de la polarisation électrique. Le terme H_{Ech} correspond aux interactions d'échange entre les spins de Fe³⁺. Il comprend une interaction de super-échange aux premiers voisins J et une aux seconds voisins J' . H_{DM}^{FE} et H_{DM}^{AF} représentent les interactions de Dzialoshinskii-Moriya provenant respectivement de la distorsion ferroélectrique

1. Une correspondance entre l'hamiltonien et l'énergie libre de Ginzburg-Landau est donnée en référence [194].

et rhomboédrique dont les vecteurs de Dzialoshinskii-Moriya sont représentés en Figure 3.4. La distorsion ferroélectrique est un déplacement uniforme des cations, les vecteurs de Dzialoshinskii-Moriya \mathbf{D}_{ij}^{FE} sont alors invariants par translation. L'hamiltonien se réécrit :

$$H_{DM}^{FE} = D^{FE} \sum_{\langle i,j \rangle} (\mathbf{w} \times \mathbf{e}_{ij}) \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (3.5)$$

avec \mathbf{e}_{ij} le vecteur unitaire connectant les premiers voisins. La distorsion rhomboédrique est caractérisée par une rotation des octaèdres se propageant en anti-phase. Le sens des vecteurs de Dzialoshinskii-Moriya \mathbf{D}_{ij}^{AF} alterne dans les trois directions cubiques. L'hamiltonien peut être mis sous une forme effective :

$$H_{DM}^{AF} = D_{eff}^{AF} \sum_{\langle i,j \rangle_w} (-1)^{n_{iw}} \mathbf{w} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (3.6)$$

avec $\langle i,j \rangle_w$ la somme faite sur les spins aux premiers voisins selon la direction w et n_{iw} un indice numérotant les plans hexagonaux représentés en Figure 3.3.b [193, 195]. Le terme H_A décrit une anisotropie magnéto-cristalline uniaxiale à l'origine d'une direction de facile aimantation selon w . L'origine de cette anisotropie n'est pas triviale. En effet, la distorsion rhomboédrique entraîne un plan de facile aimantation orthogonal à l'axe de rotation des octaèdres. La distorsion ferroélectrique induit un axe de facile aimantation dans la direction de la polarisation. Des calculs de DFT ont déterminé que cette dernière remporte la compétition [196].

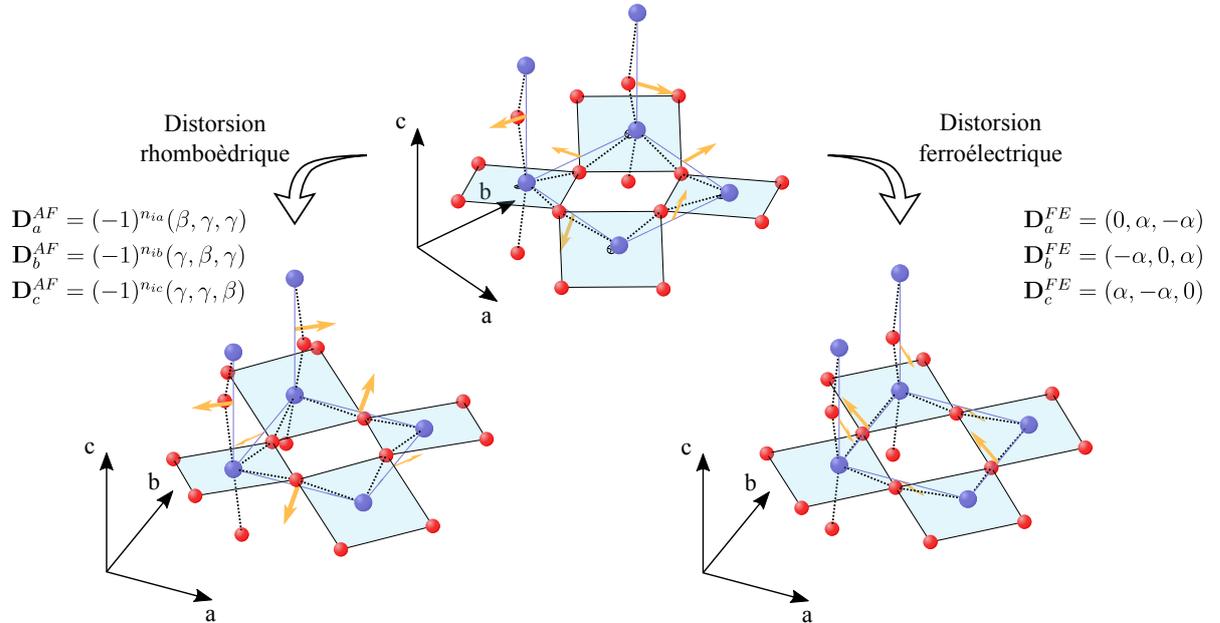


FIGURE 3.4 – **Vecteurs de Dzialoshinskii-Moriya.** Représentation des vecteurs de Dzialoshinskii-Moriya décomposés selon les deux distorsions. Leurs expressions sont données pour les trois directions pseudo-cubiques avec α , β et γ des coefficients et $n_{i\nu=a,b,c}$ l'indice du site i dans une direction ν . Réalisé à partir de la publication [193].

3.1.2.3 Cycloïde harmonique

L'interaction d'échange entre premiers voisins permet de décrire un ordre antiferromagnétique de type G dont l'orientation des spins est fixée dans la direction \mathbf{w} par l'anisotropie magnéto-cristalline H_A . L'interaction H_{DM}^{FE} stabilise une hélicité parallèle à $[\bar{1}21]$, $[11\bar{2}]$ ou $[2\bar{1}\bar{1}]$ pour des directions de propagation respectives $[1\bar{1}0]$, $[10\bar{1}]$ et $[01\bar{1}]$. Les trois plans d'hélicité contiennent l'axe de facile aimantation stabilisant ainsi une cycloïde. Nous remarquons que l'hamiltonien total est invariant par rotation dans le plan hexagonal. Il ne peut pas décrire correctement le confinement de la direction de la cycloïde dans un domaine. R. S. Fishman montra que des termes d'anisotropie d'ordre supérieur permettent de palier ce problème et de décrire le changement de population des domaines lors de l'application d'un champ magnétique [197].

3.1.2.4 Onde de densité de spin

L'interaction H_{DM}^{AF} décrivant une oscillation du vecteur de Dzialoshinskii-Moriya peut expliquer la présence d'une onde de densité de spin (voir Fig. 3.3.c). En effet, elle est à l'origine d'un faible moment magnétique local :

$$\mathbf{m}_i \propto \mathbf{w} \times \mathbf{S}_i \quad (3.7)$$

La valeur du moment est proportionnelle à la projection des spins sur la direction de propagation de la cycloïde. Il est alors moyenné par la cycloïde annulant tout moment ferromagnétique macroscopique [184]. Remarquons que ce mécanisme ne peut pas être à l'origine d'un moment ferromagnétique macroscopique dans un ordre antiferromagnétique de type G homogène.

3.1.2.5 Cycloïde anharmonique

L'anisotropie magnéto-cristalline H_A déforme la cycloïde magnétique en modulant l'angle de rotation des spins (voir Fig. 3.5.a). L'évolution de ce dernier n'est plus linéaire mais est décrite par une fonction elliptique de Jacobi définie par un paramètre noté m . Ce paramètre décrit le degrés d'anharmonicité de la cycloïde qui pour $m = 0$ est nul et pour $m = 1$ est maximal [27, 198, 194]. Deux profils de spins pour des valeurs $m = 0.5$ et $m = 0.95$ sont représentés en Figure 3.5.b à titre d'exemple [188].

En 2000, A. V. Zalesskii *et al.* ont estimé une valeur de $m = 0.83$ à 77 K par des mesures de résonance magnétique nucléaire [186]. Des mesures de diffraction de neutrons sur poudre n'ont trouvé aucun signe d'anharmonicité [187]. Cependant la même technique expérimentale réalisée sur des mono-cristaux a permis de détecter une harmonique supplémentaire à 5 K comme nous pouvons le voir en Figure 3.5.c. La présence d'une

troisième harmonique s'explique par le fait que la transformée de Fourier d'une fonction elliptique de Jacobi ne contient que des harmoniques impaires. Ainsi, M. Ramazanoglu *et al.* ont estimé une valeur de $m = 0.5$ à 5 K . Par contre, à une température de 300 K aucune harmonique supplémentaire n'a été détectée [188].

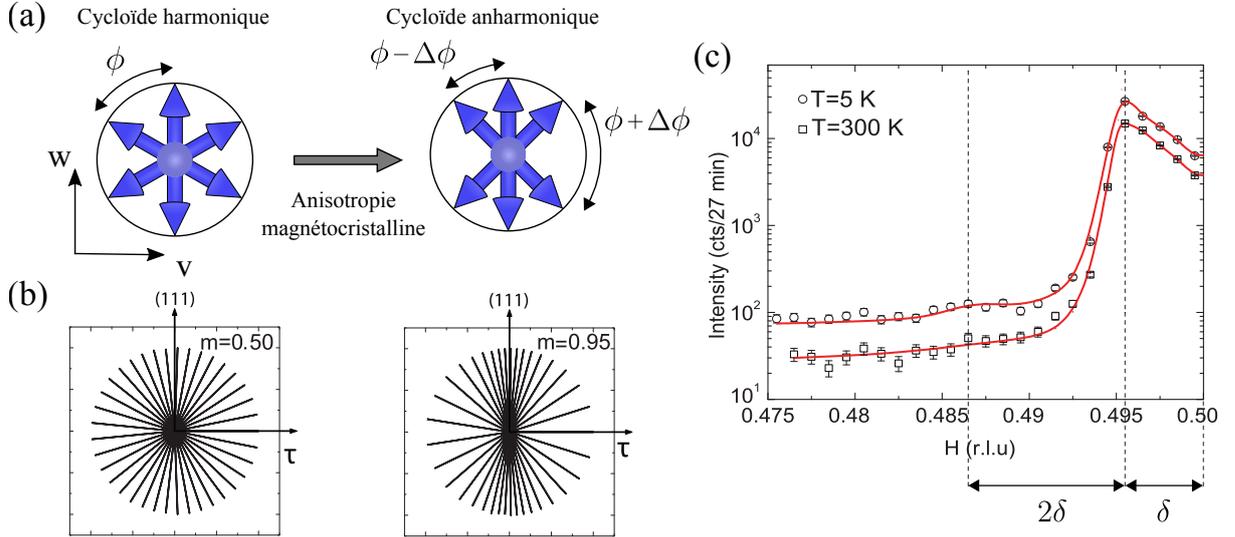


FIGURE 3.5 – **Cycloïde magnétique anharmonique.** (a) Vue du plan de la cycloïde, les spins sont ramenés au même site. À gauche : cycloïde harmonique. À droite : cycloïde anharmonique en présence d'un axe de facile aimantation selon w . (b) Profils des spins dans le plan de la cycloïde pour $m = 0.5$ et $m = 0.95$, un tiers des spins est montré. (c) Spectre de diffraction de neutrons sur mono-cristaux pour des températures de 5 K et de 300 K . Les lignes en pointillées indiquent la position de la première et de la troisième harmonique. Les lignes en rouge sont les fits pour $m = 0.5$ à 5 K et $m = 0$ à 300 K [188].

3.1.3 Couplage magnéto-électrique

3.1.3.1 Influence d'un champ électrique

L'application d'un champ électrique permet de faire basculer la polarisation le long de l'un des trois axes de la maille pseudo-cubique. Pour une polarisation initialement selon l'axe $[111]$, la polarisation peut pivoter de 180° , 109° ou 71° entraînant une réorientation des distorsions [172, 199]. Or, les déplacements des ions sont plus faibles pour des retournements à 71° et 109° que pour un retournement à 180° qui est alors moins favorable énergétiquement. L'application d'un champ électrique s'accompagne nécessairement de la formation de domaines ferroélastiques [172]. Une succession de cycles en champ électrique induit alors des tensions mécaniques dans le matériaux conduisant à sa dégradation [182].

Des mesures de neutrons sur monocristaux ont montré que l'application d'un champ électrique faisant basculer la polarisation entraîne également le basculement du plan de la cycloïde [199]. Par exemple, si la polarisation tourne de la direction $[111]$ à la direc-

tion $[1\bar{1}\bar{1}]$, la cycloïde tourne d'un plan initial $(\bar{1}\bar{2}1)$ au plan $(11\bar{2})$. De plus, S. Lee *et al.* ont observé une modification de population dans les domaines magnétiques lors de l'application d'un champ électrique [200, 201]. R. de Sousa *et al.* ont proposé un couplage magnéto-électrique linéaire en champ électrique appliqué. Selon eux, ce dernier augmente l'hybridation entre les orbitales $3d$ de Fe^{3+} et les $6p$ de Bi^{3+} induisant une anisotropie magnéto-cristalline supplémentaire dans la direction du champ appliqué [202].

3.1.3.2 Influence d'un champ magnétique

L'application d'un champ magnétique supérieur à 20 T dans la direction w fait disparaître la cycloïde. BiFeO_3 est alors dans un état antiferromagnétique de type G homogène et possède un faible moment ferromagnétique macroscopique. De plus, si le couplage magnéto-électrique est quadratique en présence de la cycloïde, il est linéaire lorsque qu'elle est supprimée par le champ magnétique [203].

Un saut dans la polarisation et l'aimantation est observé à la transition entre l'état cycloïdal et l'état antiferromagnétique homogène [204, 205]. Il est attendu qu'une interaction de Dzialoshinskii-Moriya inverse entraîne une augmentation de la polarisation électrique dans la phase cycloïdale. Mais ces expériences ne permettent pas de savoir si elle augmente ou diminue à la transition [194].

3.1.3.3 Couplage magnéto-électrique spontané

Un ensemble de mesures de diffraction de neutrons ont déterminé une contraction anormale de la maille dans la direction de la polarisation à la température de Néel. Cette anomalie provient d'une réduction des déplacements ferroélectriques des cations Bi^{3+} et Fe^{3+} par l'ordre magnétique. Il y a alors une perte de polarisation électrique due à l'établissement de l'ordre magnétique. L'angle de rotation des octaèdres est également réduit [177, 206, 207]. L'ensemble de ces résultats expérimentaux sont reproduits en Figure 3.6.

Au premier abord, l'interaction de Dzialoshinskii-Moriya inverse peut être pensée comme à l'origine de la réduction de polarisation. Or, l'hélicité de la cycloïde est associée au sens de la polarisation électrique. Donc une telle interaction devrait augmenter la polarisation électrique plutôt que la réduire [183]. J. H. Lee *et al.* ont calculé l'évolution de la polarisation électrique pour trois types de couplages (voir Fig. 3.6). Une fois comparé aux mesures de diffraction de neutrons, ils ont conclu que le couplage est d'origine magnéto-strictive. Les spins sont couplés par une interaction antiferromagnétique au plus proche voisin. Afin d'augmenter le recouvrement entre les orbitales des deux sites à l'origine de cette interaction, l'angle de rotation et le déplacement ferroélectrique diminue. Le couplage magnéto-électrique spontané est négatif [193, 208].

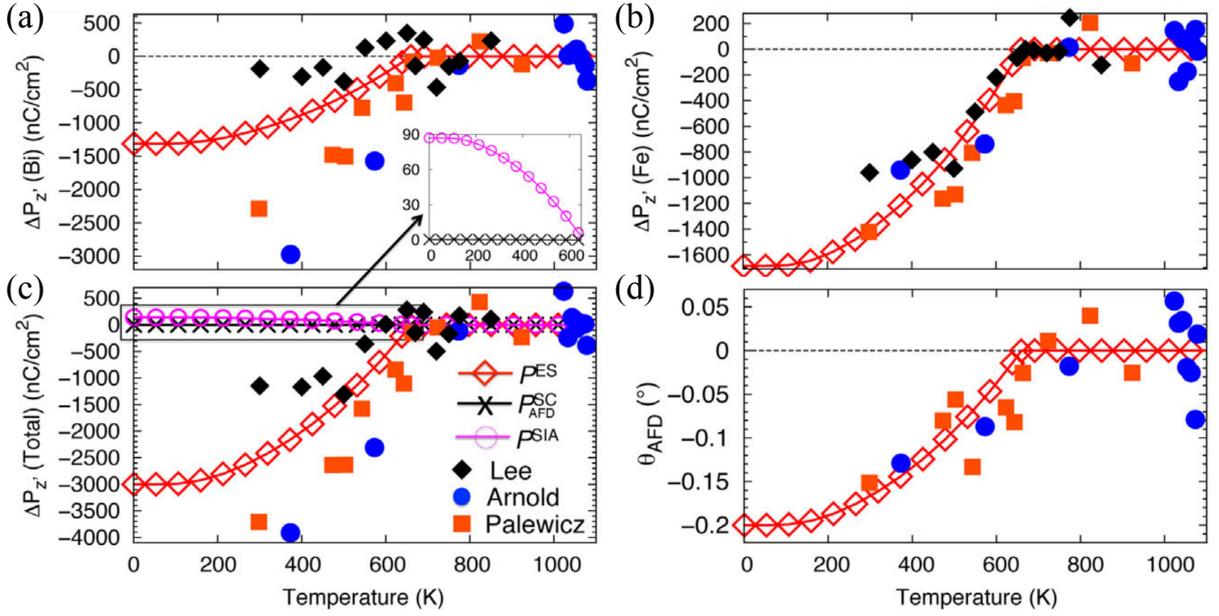


FIGURE 3.6 – **Couplage magnéto-électrique spontané.** Évolution en température des paramètres associés à la distorsion ferroélectrique et rhomboédrique mesurée par D. C. Arnold *et al.* [177], A. Palewicz *et al.* [206], S. Lee *et al.* [207] et calculé par J. H. Lee *et al.* [208]. (a) Polarisation associée aux déplacements des cations Bi^{3+} , (b) des cations Fe^{3+} et (c) au déplacement cationique total. (d) Évolution en température de l'angle de rotation des octaèdres d'oxygènes. P^{ES} est la polarisation induite par la magnétostriction, P_{AFD}^{SC} par l'interaction de Dzialoshinskii-Moriya inverse et P^{SIA} par l'anisotropie magnéto-cristalline.

3.2 Propriétés dynamiques

Les différentes études de la dynamique du réseau de BiFeO_3 se sont concentrées sur la présence ou non d'un mode mou ferroélectrique. Nous verrons que la réponse à cette question est compliquée par le caractère métastable de BiFeO_3 à haute température. Nous montrerons également que les différentes modulations de l'ordre antiferromagnétique activent un ensemble de magnons pouvant être observés en spectroscopie optique. Certains d'entre eux sont aussi pensés comme des électromagnons.

3.2.1 Excitations du réseau : les phonons

3.2.1.1 Dénombrement et symétrie

Dans la phase rhomboédrique de groupe d'espace $R3c$ (C_{3v}^6), la théorie des groupes prédit treize phonons actifs Raman et infrarouge :

$$\Gamma_{Raman/IR} = 4A_1 \oplus 9E \quad (3.8)$$

Leur tenseur Raman s'écrit :

$$\overleftrightarrow{\chi}^{(1)} = \underbrace{\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}}_{A_1} + \underbrace{\begin{pmatrix} c & 0 & d \\ 0 & -c & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{E^{(1)}} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & -c & 0 \\ -c & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}}_{E^{(2)}} \quad (3.9)$$

Les modes A_1 sont actifs quand la polarisation de la lumière diffusée est parallèle à celle de la lumière incidente. Les modes $E^{(1)}$ sont actifs quand les polarisations sont parallèles ou orthogonales mais les modes $E^{(2)}$ ne le sont que pour des polarisations orthogonales. Les cations Bi^{3+} participent aux phonons de basse énergie en-dessous de 167 cm^{-1} . Au-dessus de 262 cm^{-1} , les phonons sont associés aux anions O^{2-} . Quant à ceux au-dessus de 350 cm^{-1} , ils mettent en jeu les liaisons Fe-O [181]. Un spectre Raman est tracé en Figure 3.7.a où les phonons sont attribués à leur symétrie et dont les fréquences sont reportées en Figure 3.7.b.

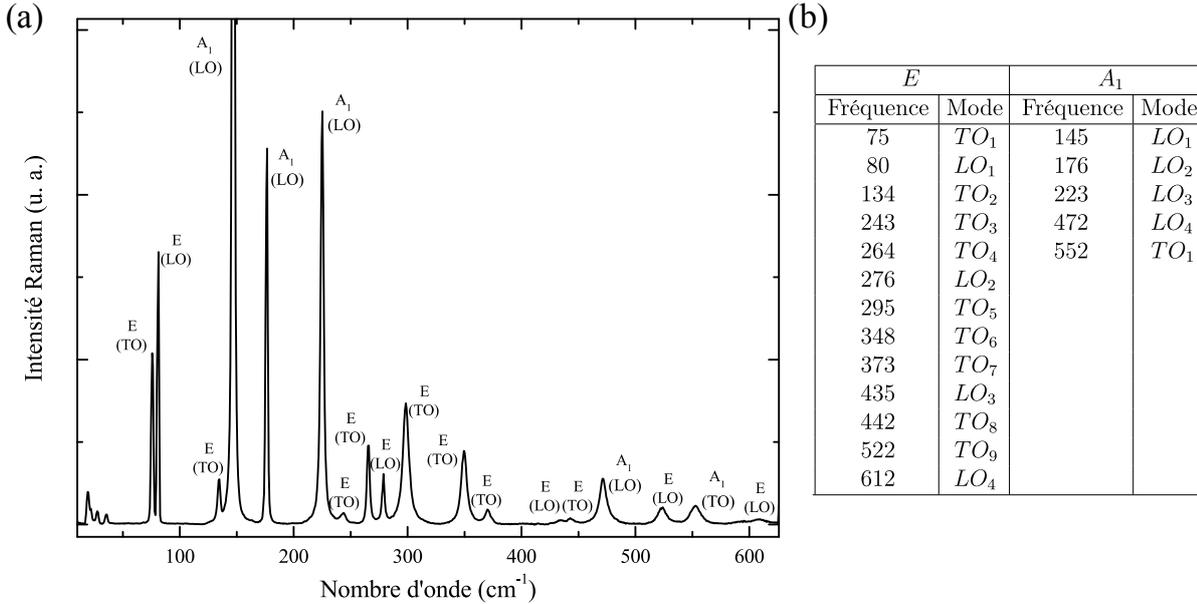


FIGURE 3.7 – Spectroscopie Raman et phonons. (a) Spectre Raman non polarisé de BiFeO_3 à 10 K . (b) Tableau récapitulant les fréquences des phonons [166].

3.2.1.2 Phonon et ferroélectricité

Nous avons vu que des calculs de DFT soutiennent un caractère displacif pour la transition paraélectrique-ferroélectrique [181]. Dans la phase paraélectrique, il est attendu un phonon triplement dégénéré dont la fréquence s'annule à la température de transition et qui se divise en deux dans la phase ferroélectrique.

Selon les mesures de spectroscopie Raman de R. Haumont *et al.*, la transition paraélectrique-ferroélectrique n'est pas accompagnée par un mode mou. Cette absence de mode mou indiquerait que le groupe d'espace $R3c$ ne soit pas un sous-groupe de la phase paraélectrique [209]. Mais des mesures de spectroscopie infrarouge et THz réalisées par S. Kamba *et al.* sont en contradiction avec cette analyse. En effet, ils ont montré que les deux phonons de plus basse fréquence, E et A_1 , présentent un ramollissement partiel de leur fréquence avec l'augmentation de la température. Le ramollissement incomplet est interprété comme étant caractéristique de la nature de premier ordre de la transition. Ces phonons sont interprétés comme le doublet de la transition [210]. Des mesures de spectroscopie infrarouge en fonction de la température réalisées par R. Lobo *et al.* ont montré que seul le mode $E(TO_1)$ contribue à la constante diélectrique confirmant qu'il est le mode mou de la transition ferroélectrique [211]. De plus, N. E. Massa *et al.* ont utilisé la même technique afin de déterminer sa fréquence en fonction de la température qui est reproduite en Figure 3.8.a. En-dessous de la température de Néel, elle suit une loi de mode mou dont l'exposant vaut environ 0.25. La valeur de cet exposant critique indique que la transition paraélectrique-ferroélectrique est proche d'un point tricritique. Au-dessus de la température de Néel, la fréquence du phonon se stabilise ce qui est interprété comme une frustration du mode mou par le comportement métastable de BiFeO_3 à haute température [212]. P. Rovillain *et al.* ont montré que le mode $A_1(LO_1)$ présente le même comportement que le mode $E(TO_1)$ à la différence que sa fréquence continue de diminuer au-dessus de la température de Néel comme nous pouvons le voir en Figure 3.8.b. Ces deux phonons sont également interprétés comme le doublet de la transition et leur changement de comportement à la transition magnétique est considéré comme provenant d'un couplage avec l'ordre magnétique [166, 213].

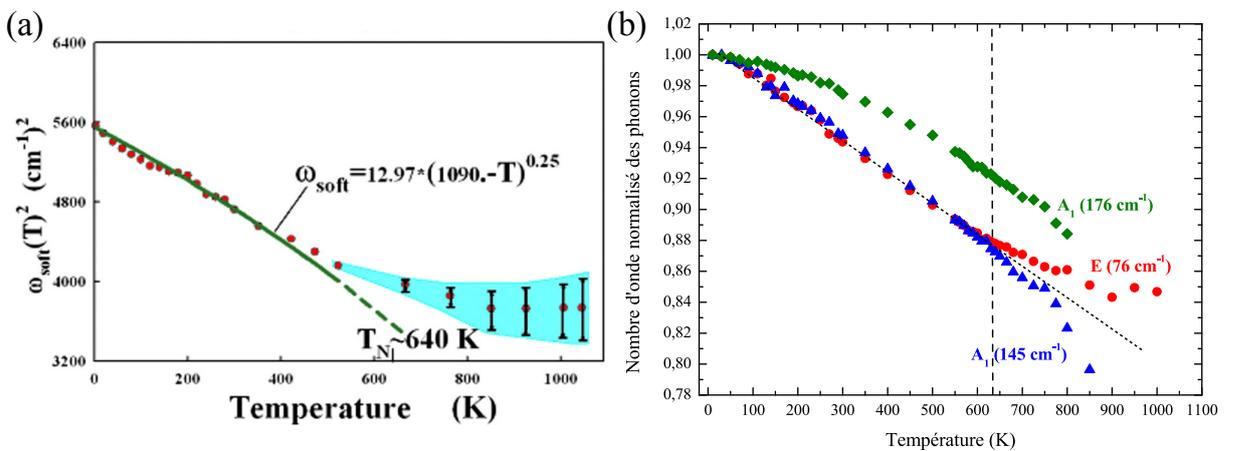


FIGURE 3.8 – **Phonons et ferroélectricité.** (a) Fréquence en fonction de la température du mode $E(TO_1)$ mesurée par spectroscopie infrarouge [212]. (b) Fréquence en fonction de la température des modes $E(TO_1)$, $A(LO_1)$ et $A(LO_2)$ mesurée par spectroscopie Raman [166].

3.2.2 Excitations magnétiques : les magnons et les électromagnons

3.2.2.1 Diffusion inélastique de neutrons

Par diffusion inélastique de neutrons, J. Jeong *et al.* ont déterminé la relation de dispersion des magnons dans les trois directions de la zone de Brillouin. Elle est tracée en Figure 3.9.a selon les directions de la maille hexagonale. À haute énergie, les effets des interactions de Dzialoshinskii-Moriya et de l'anisotropie magnéto-cristalline peuvent être négligés. Alors, la relation de dispersion peut être décrite par celle d'un antiferromagnétique homogène de type G. Elle est alors uniquement déterminée par les deux interactions d'échange dont les valeurs sont estimées comme $J = 4.38 \text{ meV}$ et $J' = 0.15 \text{ meV}$ [214].

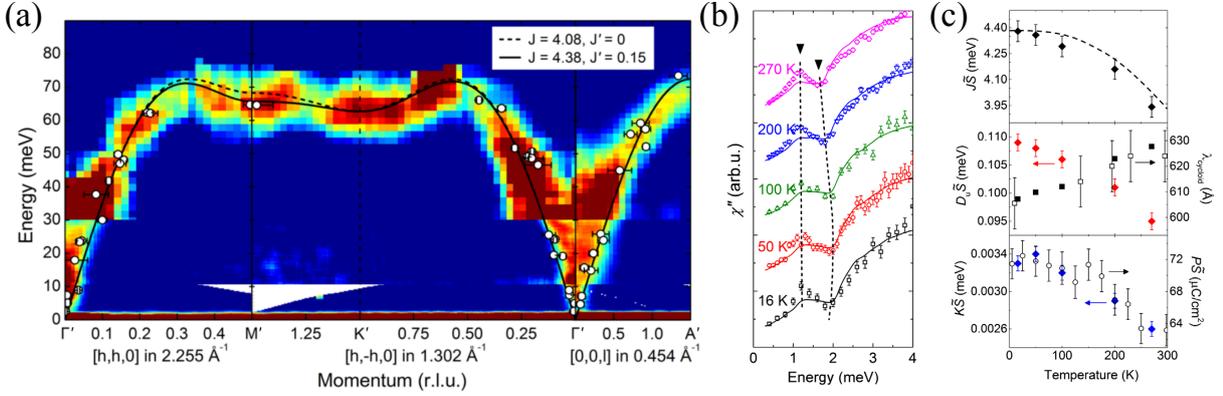


FIGURE 3.9 – **Diffusion inélastique de neutrons.** (a) Relation de dispersion magnétique à haute énergie dans les trois directions de la zone de Brillouin hexagonale [194, 214]. (b) Coupe de la relation de dispersion proche du centre de zone magnétique de l'antiferromagnétique homogène de type G situé en $\mathbf{q} = 2\pi/a_{cub}(0.5, 0.5, 0.5)$. (c) Évolution en température des paramètres de l'hamiltonien, de la longueur d'onde de la cycloïde et de la polarisation électrique [195].

Les interactions de Dzialoshinskii-Moriya et l'anisotropie magnéto-cristalline jouent un rôle important dans la partie de basse énergie de la relation de dispersion. Elles sont notablement responsables de l'ouverture de gap en centre de zone magnétique (voir Fig. 3.9.b) [191, 214]. À l'aide de simulations basées sur l'hamiltonien décrit précédemment, J. Jeong *et al.* ont déterminé l'évolution en température des paramètres décrivant la structure magnétique de BiFeO_3 (voir Fig. 3.9.c). Nous pouvons voir que la diminution de l'interaction de Dzialoshinskii-Moriya H_{DM}^{FE} est bien corrélée à l'augmentation de la période de la cycloïde. Quant à l'anisotropie magnéto-cristalline H_A , elle suit un comportement similaire que celui de la polarisation électrique. Sur la base de ces paramètres, le degré d'anharmonicité de la cycloïde est estimé comme $m = 0.65 - 0.71$. Cette valeur est proche de celle obtenue par diffusion élastique de neutrons [195]. La diffusion inélastique de neutrons est limitée en résolution aussi bien en énergie qu'en moment restreignant l'étude de la partie de basse énergie de la relation de dispersion [191]. Les spectroscopies optiques ont une

meilleure résolution que la diffusion de neutrons permettant ainsi de sonder finement les excitations de basse énergie.

3.2.2.2 Spectroscopie Raman

En 2008, les excitations magnétiques dans BiFeO₃ ont été observé en spectroscopie Raman par M. K. Singh *et al.* [215] et M. Cazayous *et al.* [216]. Ces derniers ont utilisé des échantillons mono-domaines ferroélectriques et magnétiques dont la cycloïde se propage selon la direction [10 $\bar{1}$] [29, 182]. Le spectre Raman reproduit en Figure 3.10.a comprend deux séries de pics présentes pour des configurations de polarisations de la lumière différentes. La première est notée Ψ_n , elle est active lorsque les polarisations de la lumière incidente et diffusée sont parallèles au vecteur d'onde de la cycloïde. La seconde est notée Φ_n , elle est observée lorsque l'une des polarisations de la lumière, diffusée ou incidente, est perpendiculaire au vecteur d'onde de la cycloïde. Les énergies des pics sont reportées en fonction de leur indice n en Figure 3.10.b [216]. Il est possible de séparer les deux séries de pics selon deux symétries différentes uniquement lorsque l'une des polarisations de la lumière est parallèle au vecteur d'onde de la cycloïde. Autrement, certains modes sont absents des spectres et les modes Φ_n et Ψ_n peuvent être actifs dans une même symétrie [166, 213].

Également en 2008, R. de Sousa *et al.* ont déterminé la relation de dispersion pour une cycloïde harmonique provenant d'une interaction de Dzialoshinskii-Moriya induite par la polarisation électrique. La relation de dispersion des magnons comprend deux branches (voir Fig. 3.10.c). La première correspond à une oscillation de la phase de la cycloïde dont les modes sont nommés cyclon et notés Φ_n . La seconde est associée à une oscillation des spins en dehors du plan de la cycloïde dont les modes sont nommés extra-cyclon et notés Ψ_n . À basse énergie la relation de dispersion des deux branches s'écrit pour une cycloïde harmonique :

$$\omega_{\Phi_n} = \omega_{\Phi_1} |n| \quad (3.10)$$

$$\omega_{\Psi_n} = \omega_{\Phi_1} \sqrt{1 + n^2} \quad (3.11)$$

avec n l'indice déterminant le vecteur d'onde de la zone de Brillouin $q = n\delta$ et $\omega_{\Phi_1} = 5.3 \text{ cm}^{-1}$ pour une température de 10 K. L'interaction de Dzialoshinskii-Moriya considérée couple un phonon polaire de moment nul au magnon Ψ_1 faisant de lui un électromagnon. Une harmonique supplémentaire 3δ de la cycloïde couple également Φ_2 et Ψ_3 à ce phonon faisant d'eux des électromagnons [217].

Les spectres Raman peuvent être interprétés sur la base du modèle de R. de Sousa *et al.*. En effet, les énergies des modes Φ_n peuvent être décrites par l'équation (3.10) et celle des modes Ψ_n par l'équation (3.11) avec une valeur $\omega_{\Phi_1} = 7.5 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$, proche de la valeur théorique. Les spectroscopies optiques ne sont sensibles qu'aux excitations de centre de zone de Brillouin pour un processus de diffusion du premier ordre. Tout d'abord pour un ordre magnétique modulé par une cycloïde, le centre de zone est au vecteur d'onde de la cycloïde. L'activation de l'ensemble des modes en centre de zone peut s'expliquer par un repliement la relation de dispersion dans la zone de Brillouin de la cycloïde comme représenté en Figure 3.10.d [166, 216]. Nous nous attendons alors à une intensité des modes qui diminue avec l'indice n . Or, ce n'est pas ce qui est observé, les modes d'indice $n = 2$ et $n = 3$ sont particulièrement plus intenses que les autres. L'anomalie en intensité des modes Φ_2 et Ψ_3 peut s'expliquer par le caractère polaire supposé par la théorie.

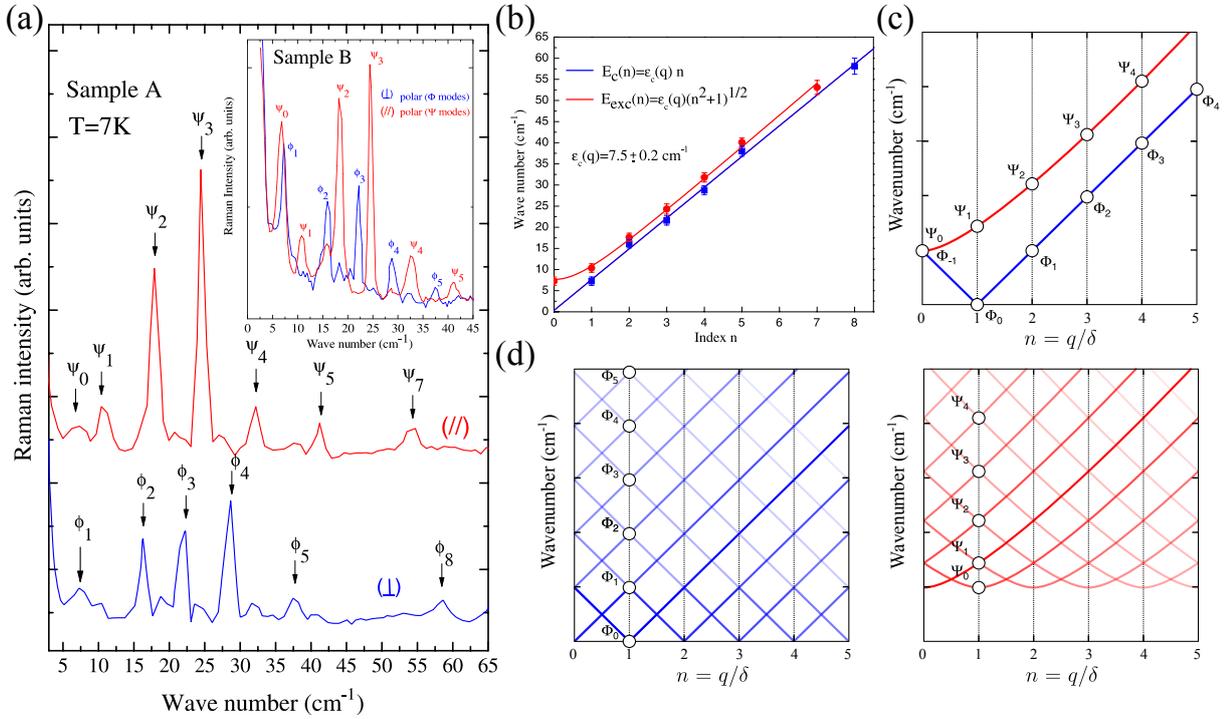


FIGURE 3.10 – **Spectroscopie Raman et excitations magnétiques.** (a) Spectres Raman des excitations magnétiques dans BiFeO₃ à basse température. Deux séries de pics notées Φ_n et Ψ_n sont observées en fonction du choix de polarisation de la lumière. (b) Fréquences des pics Φ_n (en bleu) et Ψ_n (en rouge) en fonction de l'indice n . Les énergies calculées pour une cycloïde harmonique sont également tracées [216]. (c) Relation de dispersion des modes cyclons (en bleu) et extra-cyclons (en rouge) représentée en zone de Brillouin étendue pour une cycloïde harmonique [217]. (d) Repliement de la relation de dispersion dans la zone de Brillouin de la cycloïde des modes cyclons (à gauche) et extra-cyclons (à droite).

3.2.2.3 Spectroscopie infrarouge et THz

Les premières mesures de spectroscopie THz ont observé quatre pics entre 15 cm^{-1} et 30 cm^{-1} (voir Fig. 3.11.a). L'évolution de leur énergie en fonction de la température, déterminée par D. Talbayev *et al.* [218], est reportée en Figure 3.11.b. Les modes $\Psi_0/\Phi_1^{(1)}$ et Φ_2 ne sont plus détectés au-dessus de 150 K et les modes $\Psi_1^{(1)}$ et $\Psi_1^{(2)}$ se dégèrent en énergie au-dessus de 400 K [218, 219]. Des mesures de transmission THz plus récentes ont montré que les trois modes de plus basse énergie persistent jusqu'à la transition magnétique. Leur fréquence chute à la transition magnétique. De plus, il est observé que les énergies de $\Psi_1^{(1)}$ et $\Psi_1^{(2)}$ ne font que se croiser autour de 420 K . Le mode Φ_2 disparaît autour de 500 K [220].

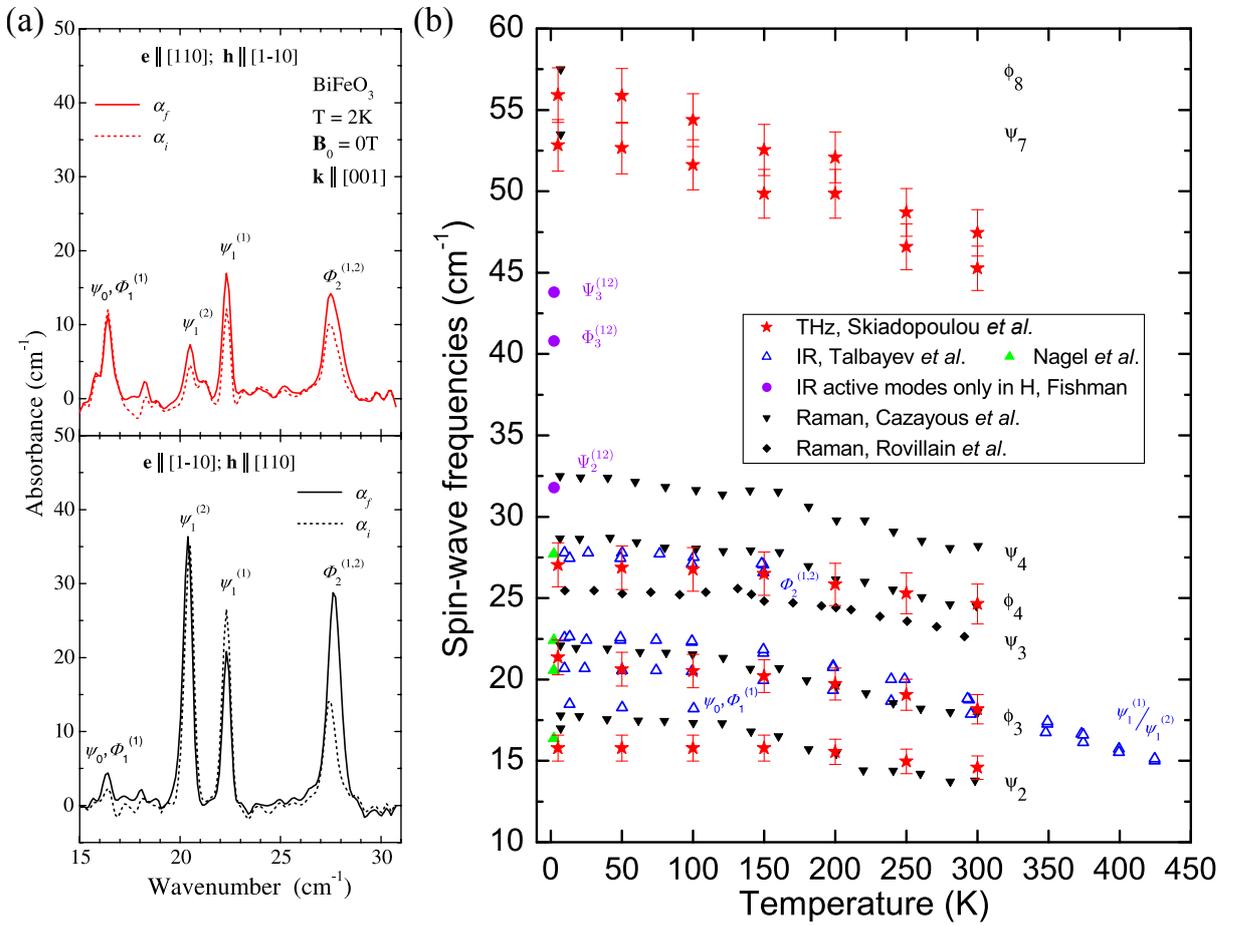


FIGURE 3.11 – **Spectroscopies optiques et excitations magnétiques.** (a) Spectres d'absorption THz pour deux orientations différentes de la polarisation de la lumière. Les lignes pointillées ont été mesurées avant l'application d'un champ magnétique supérieur à 21 T et les lignes solides après [221]. (b) Fréquence en fonction de la température des excitations mesurées par S. Skiadopoulou *et al.* [222], D. Talbayev *et al.* [218], U. Nagel *et al.* [221], M. Cazayous *et al.* [216], P. Rovillain *et al.* [213] et calculées par R. Fishman *et al.* uniquement actives en présence d'un champ magnétique [221]. Reproduit à partir de la publication [222].

À partir de l'hamiltonien décrivant l'ordre magnétique, R. S. Fishman *et al.* ont déterminé quatre excitations magnétiques ayant une activité infrarouge finie [192, 223]. Pour un hamiltonien :

- $H = H_{Ech} + H_{DM}^{FE}$, les spins forment une cycloïde harmonique. Il y a un repliement de la relation de dispersion dans la zone de Brillouin de la cycloïde mais le poids spectral des branches associées est déterminé comme nul. Alors, uniquement Ψ_1 est actif et possède un caractère polaire induit par l'interaction de Dzialoshinskii-Moriya. Il correspond à un électromagnon (voir Fig. 3.12.a),
- $H = H_{Ech} + H_{DM}^{FE} + H_A$, l'anisotropie magnéto-cristalline induit une harmonique supplémentaire 3δ dans la cycloïde elle-même à l'origine d'un potentiel de périodicité paire en δ . Ce dernier donne un poids spectral fini aux branches du repliement en 2δ . Au croisement de deux branches, les modes sont dégénérés et notés $\Phi_n^{(1,2)}$ et $\Psi_n^{(1,2)}$. L'anisotropie magnéto-cristalline est alors à l'origine de l'activation des modes $\Phi_2^{(1,2)}$ et $\Psi_3^{(1,2)}$. De plus, elle lève la dégénérescence des différents modes et plus particulièrement celle de $\Psi_1^{(1,2)}$ et $\Phi_1^{(1,2)}$. Le mode $\Psi_1^{(1)}$ est identifié comme un électromagnon (voir Fig. 3.12.b),
- $H = H_{Ech} + H_{DM}^{FE} + H_A + H_{DM}^{AF}$, les spins sortent légèrement du plan de propagation de la cycloïde. L'interaction de Dzialoshinskii-Moriya supplémentaire couple Ψ_0 et $\Phi_1^{(1)}$ à $\Psi_1^{(1,2)}$ et Φ_0 respectivement les activant en centre de zone (voir Fig. 3.12.c).

En ajustant les paramètres de leur modèle, R. Fishman *et al.* ont attribué les quatres pics observés en spectroscopie THz et infrarouge (voir Fig. 3.11.a).

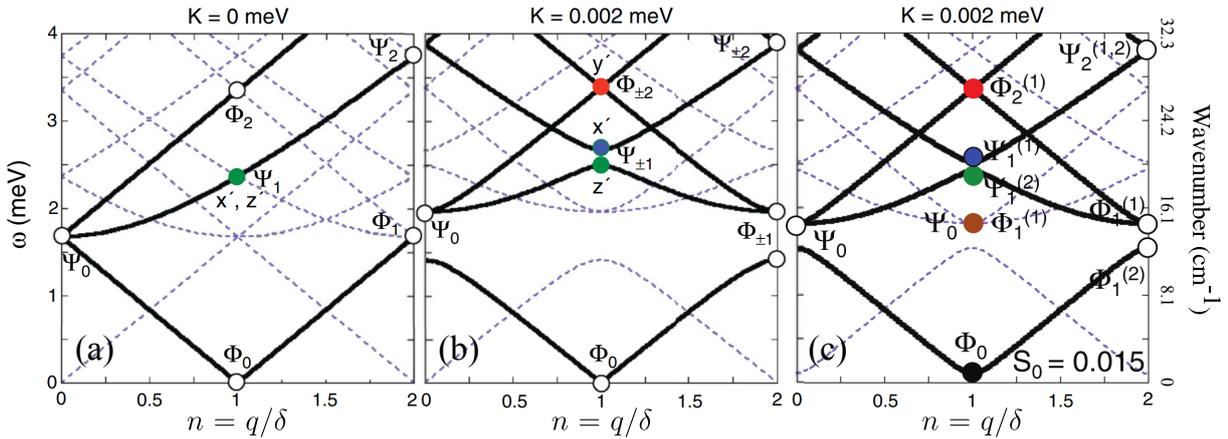


FIGURE 3.12 – **Modèle microscopique.** Relation de dispersion en zone de Brillouin réduite d'une cycloïde calculée pour un hamiltonien : (a) $H = H_{Ech} + H_{DM}^{FE}$, (b) $H = H_{Ech} + H_{DM}^{FE} + H_A$ et (c) $H = H_{Ech} + H_{DM}^{FE} + H_A + H_{DM}^{AF}$. Les lignes en traits pleins correspondent aux branches ayant une intensité finie et les lignes pointillées à celles dont l'intensité est nulle [192, 223].

Notons que selon ce modèle, H_{DM}^{AF} participe à l'anharmonicité de la cycloïde. Il existe un point en température où la cycloïde devient harmonique à cause de la compétition entre cette interaction et l'anisotropie magnéto-cristalline. Expérimentalement, ce point

correspond à la dégénérescence en énergie des modes $\Psi_1^{(1)}$ et $\Psi_1^{(2)}$ autour de 420 K [220]. U. Nagel *et al.* ont montré que l'application d'un champ magnétique de 7 T active des modes supplémentaires à plus haute énergie. Ils ont également déterminé qu'une modification dans la population des domaines change l'intensité des modes (voir Fig. 3.11.a) [221].

3.2.2.4 Attribution finale des modes

Nous constatons que les différentes spectroscopies optiques sont en désaccord sur l'attribution et donc l'origine des excitations de basse énergie. Le premier est expérimental : la spectroscopie Raman observe treize excitations contre quatre en spectroscopie infrarouge/THz. Ce désaccord peut s'expliquer par les différences dans le processus d'interaction lumière-matière et des règles de sélection des deux types de spectroscopie. Des mesures THz réalisées par S. Skiadopoulou *et al.* sur des céramiques de BiFeO₃ ont montré la présence de deux excitations supplémentaires au-dessus de 50 cm^{-1} , énergie proche des excitations Ψ_7 et Φ_8 observées en spectroscopie Raman. Nous remarquons que ces mesures ne résolvent pas la levée de dégénérescence en énergie des modes $\Psi_1^{(1,2)}$ (voir Fig. 3.11.b) [222].

Mais le désaccord le plus important est probablement sur l'attribution des modes. Dans une tentative de conciliation des différents résultats, R. Fishman *et al.* ont proposé la correspondance suivante² :

$$\begin{array}{cccccc}
 \textit{Raman} & \Psi_2 & \Psi_3 & \Psi_4 & \Psi_5 & \Phi_4 \\
 \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\
 \textit{Infrarouge/THz} & \Psi_0^{(1)}, \Phi_1^{(1)} & \Psi_1^{(1,2)} & \Psi_2^{(1,2)} & \Psi_3^{(1,2)} & \Phi_2^{(1,2)}
 \end{array} \tag{3.12}$$

Les modes qui sont inactifs en spectroscopie infrarouge sont considérés comme actifs en spectroscopie Raman. L'attribution proposée ci-dessus implique que la spectroscopie Raman ne résout pas la levée de dégénérescence de $\Psi_1^{(1,2)}$. Sauf que la résolution en spectroscopie Raman est du même ordre de grandeur que celle en spectroscopie infrarouge. Il est possible que l'un des modes $\Psi_1^{(1,2)}$ ne soit pas actif en spectroscopie Raman. Selon la théorie de R. Fishman *et al.*, il n'y a que deux excitations possibles d'énergie inférieure à celle de $\Psi_0^{(1)}, \Phi_1^{(1)}$ comme nous pouvons le voir en Figure 3.12.c. Cependant, quatre excitations sont observées en spectroscopie Raman en-dessous de cette énergie. La correspondance proposée par R. Fishman *et al.* ne résout pas complètement les incohérences dans l'attribution des modes entre les deux spectroscopies optiques [223].

2. À laquelle nous rajoutons une correspondance pour Ψ_2 et Φ_4 .

3.3 Nanoparticules et effets de taille

Contrôler la dimensionalité d'un matériau permet d'en modifier les propriétés. Les films minces de BiFeO_3 , matériau bi-dimensionnel, ont déjà été beaucoup étudiés. Mais c'est principalement la contrainte imposée par le substrat qui en détermine les propriétés plutôt que la dimensionalité. En ce sens, les nanoparticules sont différentes étant donné qu'elles ne sont pas contraintes par un substrat. Les effets proviennent en général de contraintes à la surface et de couplage entre les nanoparticules. Ils ont un rôle plus important pour des petites nanoparticules où le ratio volume-surface est important.

3.3.1 État de l'art

3.3.1.1 Évolution des ordres

S. M. Selbach *et al.* ont étudié l'évolution des ordres dans les nanoparticules de BiFeO_3 en fonction de leur taille. Ils ont observé une diminution de la distorsion de la maille pour des tailles inférieures à 31 nm ce qui est caractérisé par un paramètre pseudo-tétragonal s'approchant de l'unité et une augmentation du volume de la maille (voir Fig. 3.13.a). Ils ont estimé une chute de polarisation électrique de 25 % entre le matériau massif et des nanoparticules de 13 nm . Une extrapolation suggère que la taille critique en-dessous de laquelle la ferroélectricité disparaît est de 9 nm [224]. Cette taille critique est du même ordre de grandeur que celle de nanoparticules de PbTiO_3 (9.1 nm) [225] et plus faible que celle de BaTiO_3 (105 – 130 nm) [226, 227]. Des mesures de calorimétrie ont déterminé l'évolution de la température de Néel avec la taille qui est observée comme proportionnelle à l'inverse du volume de la maille (voir Fig. 3.13.b). Ce comportement peut s'expliquer par le fait que la température de l'ordre magnétique est déterminée par le nombre d'interaction de super-échange dans une région d'une taille plus grande que le volume de corrélation magnétique. En-dessous de ce volume critique, l'ordre magnétique disparaît complètement. Mais la température de Néel est également linéaire en déplacement ferroélectrique n'excluant pas un couplage entre la ferroélectricité et le magnétisme [224].

Par spectroscopie infrarouge, P. Cheng *et al.* ont étudié l'évolution des phonons en fonction de la taille des nanoparticules. Le phonon $E(TO_1)$ voit son intensité diminuer pour des petites tailles (voir Fig. 3.13.c et .d) et le phonon $A(TO_1)$ chute en fréquence en s'élargissant (voir Fig. 3.13.e et .f). Ces comportements sont interprétés comme une transition de phase ferroélectrique-paraélectrique autour d'une taille critique de 10 nm en accord avec les mesures de S. M. Selbach *et al.*. Une analyse de théorie des groupes suggère une phase paraélectrique de symétrie $Pm\bar{3}m$ [228].

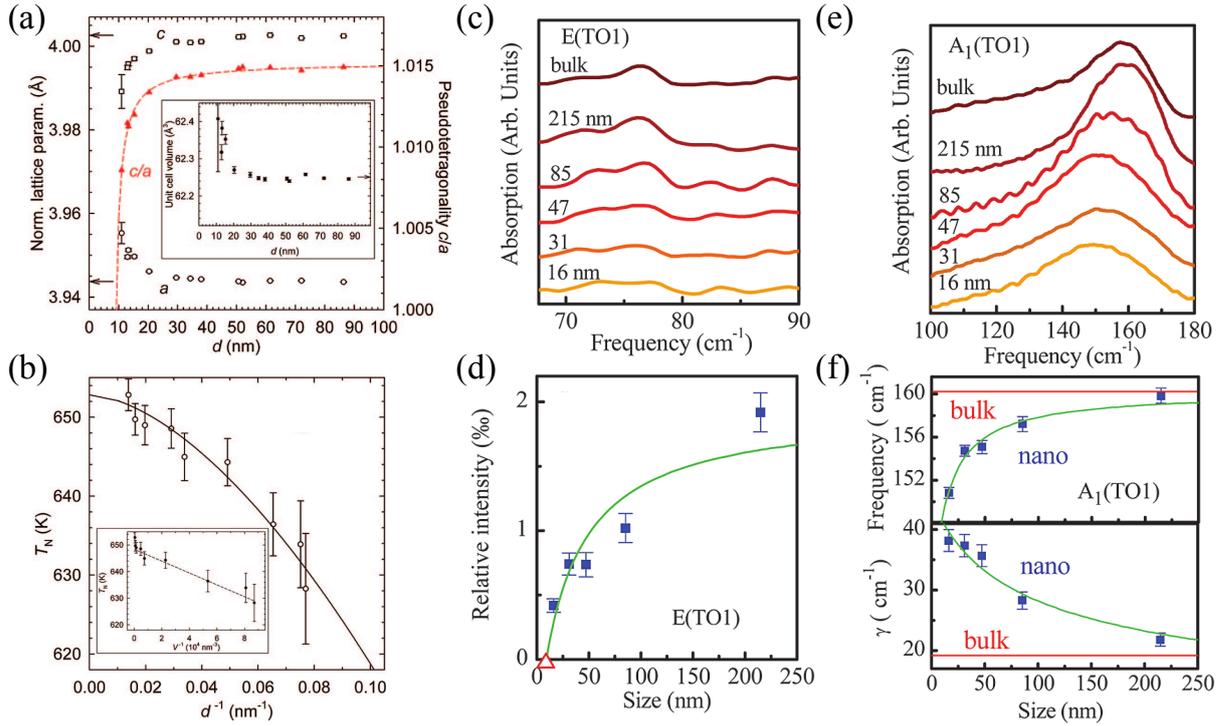


FIGURE 3.13 – **Évolution des ordres dans les nanoparticules.** (a) Paramètres de maille hexagonaux et pseudo-tetragonalité en fonction de la taille. Dans l'insert est tracé le volume de la maille en fonction de la taille. (b) Température de Néel en fonction de l'inverse de la taille. Dans l'insert est tracé la température de Néel en fonction de l'inverse du volume de la maille [224]. (c) Spectres infrarouges du phonon $E(\text{TO}_1)$ et (d) évolution de sa fréquence avec la taille des nanoparticules. (e) Spectres infrarouges du phonon $A_1(\text{TO}_1)$ et (f) évolution de sa fréquence et de sa largeur avec la taille [228].

3.3.1.2 Surface et magnétisme

En général, les nanoparticules antiferromagnétiques sont considérées comme la superposition d'un cœur antiferromagnétique et d'une surface ferromagnétique. Cette dernière provient d'une compensation incomplète des deux sous-réseaux à la surface. L'aimantation d'une nanoparticule mono-domaine est alors proportionnelle à l'inverse de sa taille. T. J. Park *et al.* ont observé que l'aimantation des nanoparticules de BiFeO_3 est proportionnelle à l'inverse de la taille excepté pour 14 nm qui ne peut plus être considérée comme une simple superposition d'un cœur et d'une surface (voir Fig. 3.14.a). Des mesures de spectroscopie Raman ont montré qu'à une taille de 95 nm l'intensité du phonon $A_1(\text{LO}_1)$ chute (voir Fig. 3.14.b). Ce comportement est interprété comme une augmentation du couplage entre le réseau et le magnétisme due à une distorsion du réseau [229]. V. Annapu Reddy *et al.* ont observé une évolution similaire de l'aimantation [230].

F. Huang *et al.* ont observé un comportement singulier pour une taille particulière. En effet, nous pouvons voir en Figure 3.15.a et .b que l'aimantation et la distorsion du réseau augmente anormalement à une taille de 62 nm. La distorsion proviendrait

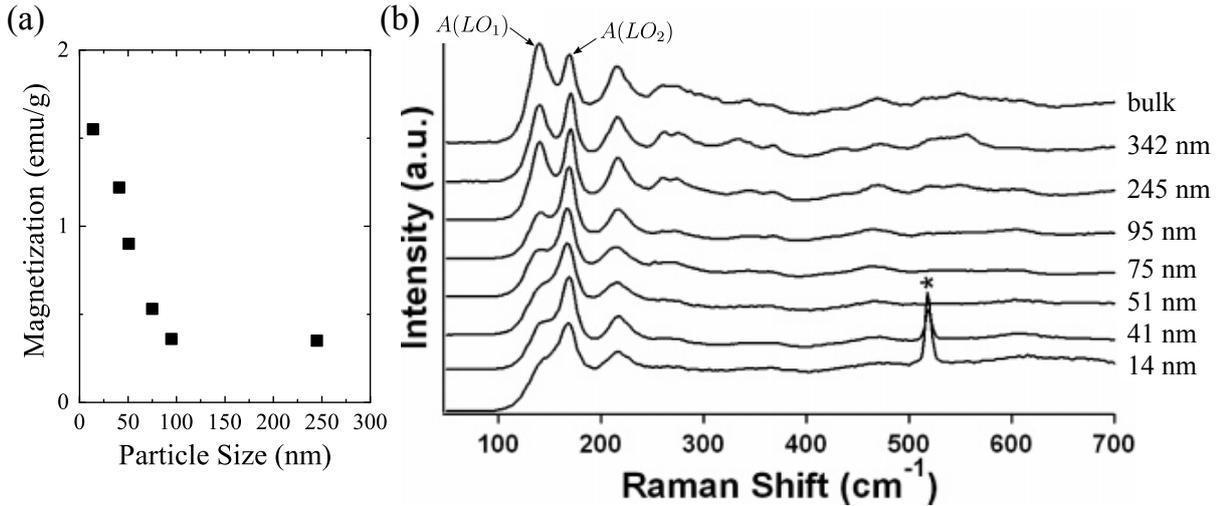


FIGURE 3.14 – Magnétisme et nanoparticules. (a) Aimantation en fonction de la taille des nanoparticules. (b) Spectres Raman pour différentes tailles de nanoparticules à température ambiante, la flèche indique le phonon $A_1(LO_1)$ [229].

d'une augmentation de la rotation des octaèdres d'oxygènes augmentant l'interaction de Dzialoshinskii-Moriya. À cette échelle de taille, cela se manifeste par une augmentation de l'aimantation. Des calculs de DFT estiment qu'une rotation de 2° s'additionnant à celle de 12.8° du matériaux massif est suffisante pour décrire le saut dans l'aimantation à la taille de 62 nm (voir Fig. 3.15.c). Ils ont également réalisé des mesures de spectroscopie Raman (voir Fig. 3.15.d). Le rapport entre l'intensité du phonon $A(LO_1)$ et celle du phonon $A(LO_2)$ chute entre 83 nm et 62 nm, taille pour laquelle il est minimal [231].

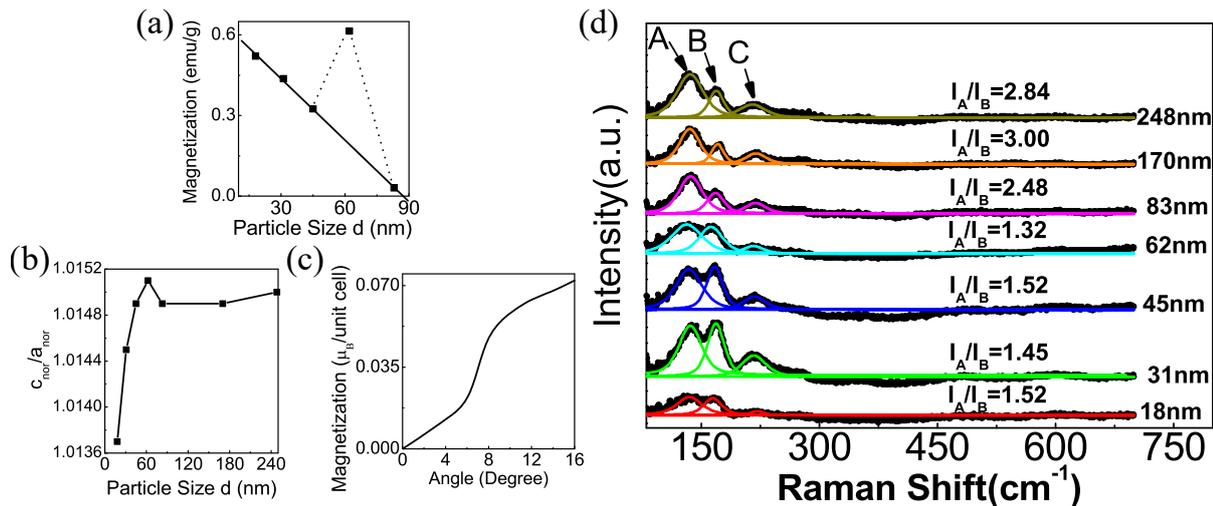


FIGURE 3.15 – Une taille particulière ? (a) Aimantation et (b) pseudo-tétragonalité en fonction de la taille des nanoparticules. (c) Aimantation en fonction de l'angle de rotation des octaèdres d'oxygènes calculée par DFT. (d) Spectres Raman pour différentes tailles de nanoparticules à température ambiante [231].

3.3.1.3 Expansion de la surface dans les mono-cristaux

À basse température, il existe plusieurs anomalies dans les propriétés de mono-cristaux de BiFeO_3 . Les premières ont été observées en spectroscopie Raman sur les fréquences et les intensités des phonons et des excitations magnétiques (voir Fig. 3.16.a et .b). Dans un premier temps, elles ont été attribuées à une réorientation des spins analoguement à ce qui est observé dans certaines orthoferrites [215, 216]. Ces anomalies sont également présentes dans des mesures de susceptibilité magnétique et sont associées à une transition de verre de spin [232]. Mais des mesures de diffraction de neutrons ne montrent aucune modification de l'ordre magnétique sur ces gammes de température, uniquement un changement continu de la période de la cycloïde est observé [233].

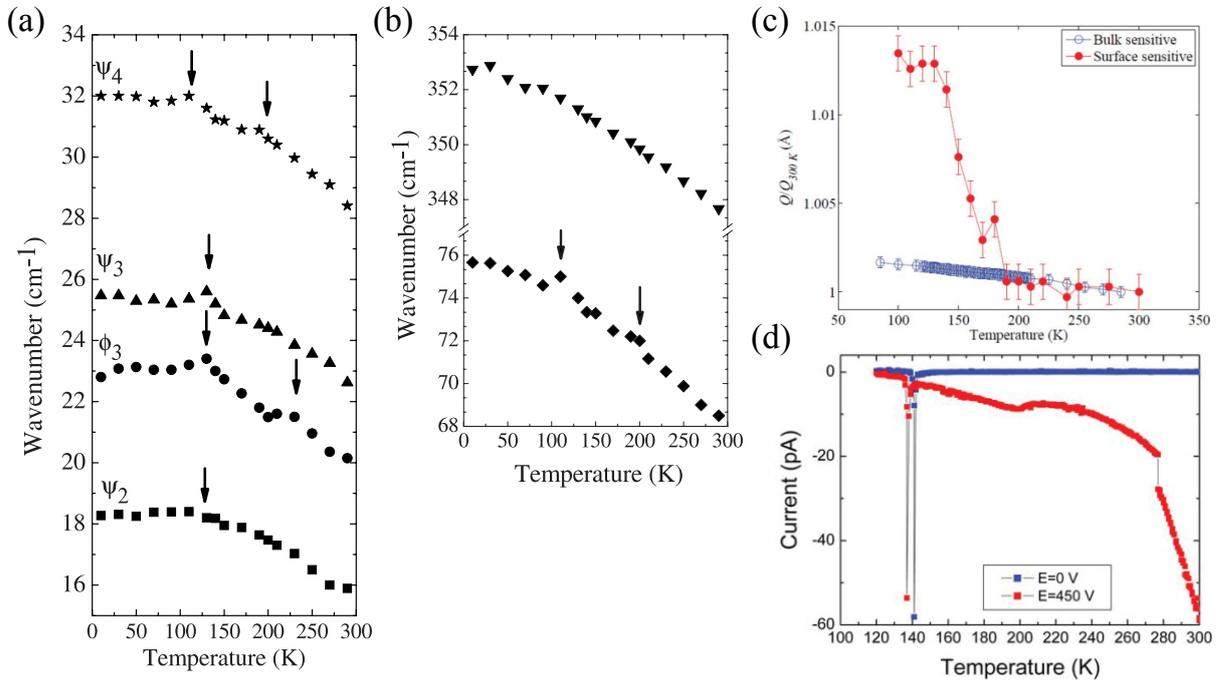


FIGURE 3.16 – **Anomalie et expansion de la surface.** Fréquence en fonction de la température (a) des excitations magnétiques, (b) du phonon $E(TO_1)$ et $E(TO_6)$ déterminée par spectroscopie Raman. Les flèches indiquent les anomalies [216]. (c) Vecteur du réseau réciproque de la surface (en rouge) et de la partie massive (en bleu) d'un mono-cristal de BiFeO_3 en fonction de la température. (d) Courant pyroélectrique pour un refroidissement à champ électrique nul (en bleu) et non nul (en rouge). L'anomalie à 280 K est un artéfact expérimental [234].

Une étude réalisée par R. Jarrier *et al.* a montré qu'entre 140 K et 200 K la surface de mono-cristaux de BiFeO_3 subit une expansion d'environ 1% sur une profondeur d'une dizaine de nanomètres (voir Fig. 3.16.c). Cette expansion s'accompagne de pics de décharge de courant : un seul pour un refroidissement à champ électrique nul et deux à champ électrique non nul (voir Fig. 3.16.d). La décharge autour de 140 K se déplace en température entre les deux situations de refroidissement. Elle est alors attribuée à un courant de charge activé thermiquement et donc ne provenant pas de la ferroélectricité.

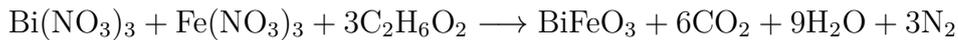
Ce courant proviendrait de l'émission de charges à la surface initialement piégées dans le gap isolant. Au moment de l'expansion, le niveau de Fermi croise l'énergie des états de défaut de surface relâchant ainsi la charge de ces derniers. Cette explication est appuyée par des calculs de DFT considérant des lacunes de Bi^{3+} à la surface. L'expansion serait alors due à des contraintes générées par ces lacunes de Bi^{3+} dans les premiers nanomètres de la surface de BiFeO_3 [234].

3.3.2 Propriétés dynamiques et spectroscopie Raman

3.3.2.1 Motivation et méthode expérimentale

La présence d'une expansion de surface dans BiFeO_3 est une des motivations d'une étude de spectroscopie Raman en fonction de la taille de nanoparticules. En effet, nous avons vu que cette expansion est observable à travers des anomalies dans le comportement des excitations. Cela nous donne la possibilité d'avoir accès à des informations sur la surface. De plus, les excitations magnétiques étant caractéristiques de l'ordre, elles permettent d'étudier l'impact de la taille des nanoparticules sur la cycloïde magnétique.

Les nanoparticules sont synthétisées par le procédé solution-gélification, ou sol-gel, par A. Scida, S. Wong et X. Lu. La synthèse est réalisée en mélangeant du nitrate de bismuth avec du nitrate de fer en ratio 1.1/0.9. De l'éthylène glycol est ajouté et le mélange est chauffé à 80°C entre 15 et 20 heures jusqu'à qu'il forme un solide. La réaction de synthèse s'écrit :



Les poudres obtenues sont recuites jusqu'à 400°C avec une rampe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Un second recuit est ensuite réalisé dont la durée et la température sont ajustées afin d'obtenir les différentes tailles de nanoparticules. La dispersion en taille est déterminée par microscopie à transmission électronique (voir Fig. 3.17.a) et la pureté est contrôlée par diffraction de rayons X (voir Fig. 3.17.b). Nous avons cinq tailles différentes de nanoparticules disponibles :

- $250 \text{ nm} \pm 100 \text{ nm}$,
- $158 \text{ nm} \pm 17 \text{ nm}$,
- $83 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$,
- $61 \text{ nm} \pm 9 \text{ nm}$,
- $31 \text{ nm} \pm 7 \text{ nm}$.

Les nanoparticules sont pressées afin de former des pastilles d'une épaisseur comprise entre deux et trois millimètres. Elles sont placées dans un porte-pastille en cuivre et cerclées avec de la laque d'argent afin d'éviter toute dispersion des nanoparticules dans le cryostat

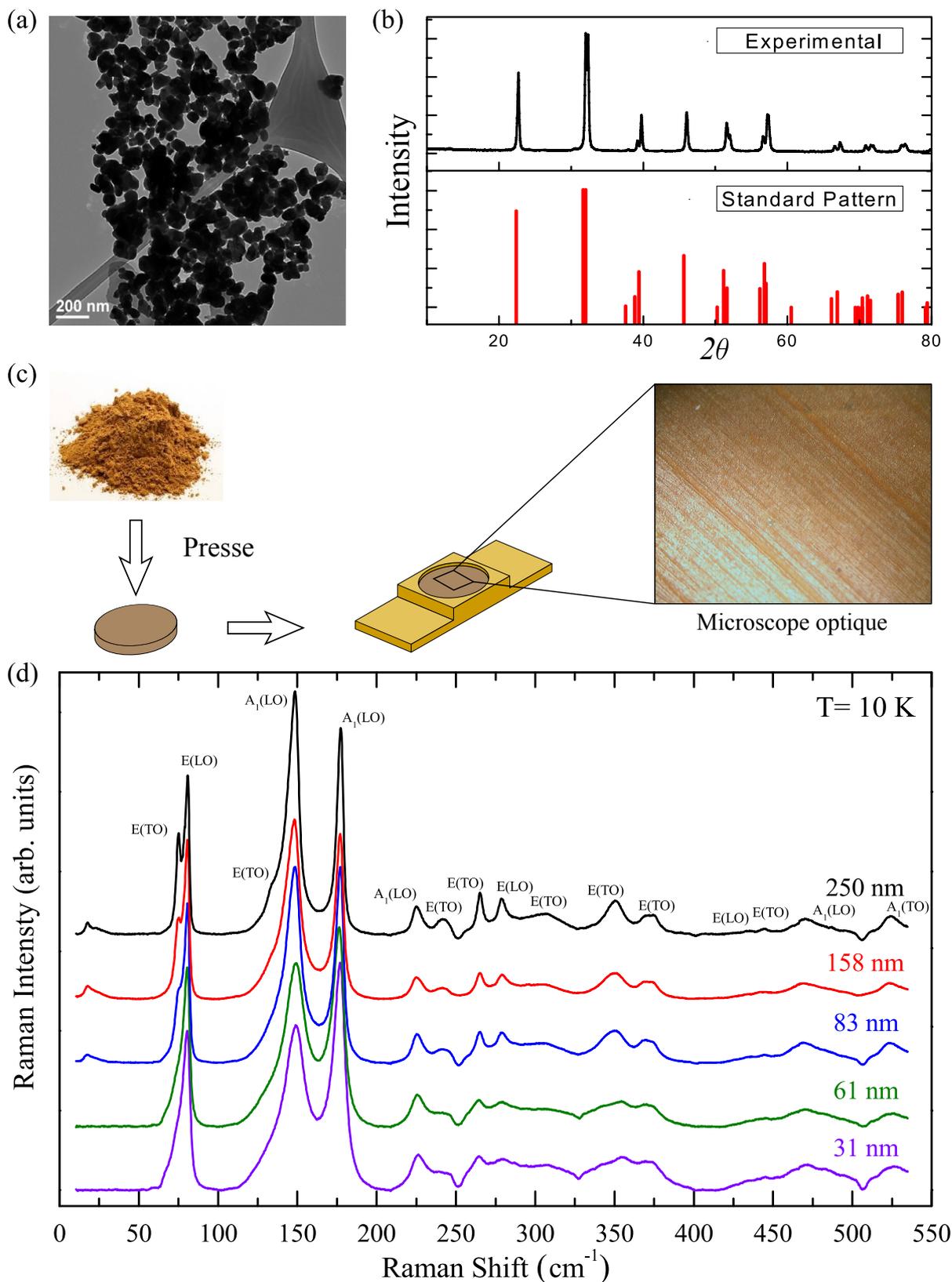


FIGURE 3.17 – **Spectroscopie Raman et nanoparticules.** (a) Image au microscope à transmission électronique et (b) spectre de diffraction de rayons X de nanoparticules d'une taille de $61 \text{ nm} \pm 9 \text{ nm}$. (c) Étapes de préparation des échantillons. Schéma du porte-pastille et image de la surface au microscope optique. (d) Spectres Raman à 10 K pour les cinq tailles de nanoparticules.

et d'assurer une bonne thermalisation (voir Fig. 3.17.c).

Le montage optique utilisé est décrit au chapitre 2. Le laser utilisé est le laser à gaz Krypton-Argon réglé sur une longueur d'onde de 647.1 nm à une puissance de 4 mW avant focalisation sur l'échantillon. À cette longueur d'onde, nous sommes loin de la résonance mais cela nous permet d'avoir une résolution maximale nécessaire pour résoudre en énergie les excitations magnétiques. Le spectromètre T-64000 est utilisé en configuration triple soustractive avec les réseaux de 1800 traits. La surface est très rugueuse complexifiant l'accès aux basses énergies (voir Fig. 3.17.c). Les spectres Raman ont tout de même pu être réalisés à une énergie aussi basse que 10 cm⁻¹. Il n'y a pas de règles de sélection étant donné que les nanoparticules sont toutes orientées dans des directions aléatoires. Les spectres Raman obtenus à 10 K pour les cinq tailles de nanoparticules sont présentés en Figure 3.17.d.

3.3.2.2 Phonons et expansion de la surface

Dans nos mesures en Figure 3.17.d, nous pouvons voir qualitativement que les phonons s'élargissent à mesure que la taille des nanoparticules diminue. Ce comportement ne peut pas provenir de la dispersion en taille étant donné que celle-ci devient plus étroite pour les petites tailles. Le signal Raman chute fortement entre 83 nm et 61 nm ce qui peut provenir d'un changement de gap électronique [235]. Nous remarquons également que les phonons présentent une forme asymétrique, ils sont alors ajustés par une forme Fano. L'ensemble de ces éléments complique l'analyse de l'intensité et de la largeur des phonons en fonction de la température, nous nous concentrerons sur le comportement des fréquences.

En Figure 3.18.a sont tracés les spectres Raman des deux phonons E de basse énergie. Nous estimons à environ 40% la diminution de l'intensité du phonon $E(TO_1)$, une fois normalisée sur celle du phonon $E(LO_1)$, entre les deux tailles de 250 nm et 31 nm (voir Fig. 3.18.b). Ce comportement est similaire à celui observé en spectroscopie infrarouge et provient de la dépolarisation des nanoparticules à mesure que leur taille diminue [228]. L'élargissement des phonons est particulièrement important pour des tailles inférieures à 83 nm comme nous pouvons le voir pour le mode $E(LO_1)$ en Figure 3.18.b. Afin d'avoir accès à la fréquence du phonon $E(TO_1)$ en fonction de la température, le mode $E(LO_1)$ est supprimé par une forme Fano (voir Fig. 3.18.a). Les fréquences des phonons $E(TO_1)$ et $E(LO_1)$ sont tracées en fonction de la température en Figure 3.18.c pour un monocristal et les cinq tailles de nanoparticules. La diminution de l'intensité et l'élargissement du phonon $E(TO_1)$ à des tailles de 61 nm et 31 nm ne permettent pas de déterminer l'évolution de sa fréquence avec une précision suffisante. La fréquence des phonons pour une taille de 250 nm est similaire à celle de mono-cristaux. Entre 140 K et 200 K, une

chute de la fréquence apparaît pour la taille de 158 nm et s'accroît pour celle de 83 nm . Cette anomalie est moins marquée pour une taille de 61 nm . Pour 31 nm , la fréquence suit un comportement similaire à celui de nanoparticules de 250 nm . En conclusion, une anomalie est présente dans la fréquence entre 140 K et 200 K pour des tailles de 158 nm , 83 nm et 61 nm . Elle est particulièrement marquée pour la taille de 83 nm (voir Fig. 3.18.c).

En Figure 3.19.a sont tracés les spectres Raman des phonons $A_1(\text{LO}_1)$ et $A_1(\text{LO}_2)$. Nous pouvons voir en Figure 3.19.b une chute du rapport d'intensité similairement à T. J. Park *et al.* et F. Huang *et al.* [229, 231]. Les fréquences des phonons $A_1(\text{LO}_1)$ et $A_1(\text{LO}_2)$ sont tracées en fonction de la température en Figure 3.19.c pour un mono-cristal et les cinq tailles de nanoparticules. Nous remarquons que l'anomalie observée sur le comportement en fréquence des deux modes E est présente uniquement pour le phonon $A_1(\text{LO}_2)$. L'évolution de la fréquence du phonon $A_1(\text{LO}_1)$ voit sa pente modifiée mais ne présente aucune anomalie entre 140 K et 200 K . De même que pour les modes E , une anomalie est présente dans la fréquence entre 140 K et 200 K pour des tailles de nanoparticules de 158 nm , 83 nm et 61 nm . Elle est particulièrement marquée pour la taille de 83 nm (voir Fig. 3.19.c).

Nous avons vu précédemment qu'un mono-cristal de BiFeO_3 présente une expansion de sa surface entre 140 K et 200 K [234]. Cette gamme de température est proche de celle où nous observons des anomalies dans la fréquence des phonons. Nous nous attendons à ce que la surface joue un rôle plus important à mesure que le ratio surface-volume augmente, c'est à dire que la taille des nanoparticules diminue. Or, les anomalies sont le plus marquées pour une taille particulière : celle de 83 nm . En général, les propriétés des nanoparticules évoluent de manière monotone avec la taille en l'absence de transition de phase. Existe-t-il alors une relation entre la taille de 83 nm et la modulation cycloïdale de l'ordre antiferromagnétique ?

3.3.2.3 Excitations magnétiques

En Figure 3.20.a sont tracées les basses fréquences des spectres Raman. Pour une taille de 250 nm , nous observons une superposition de pics s'étendant de 12 cm^{-1} à 32 cm^{-1} qui peut être ajustée par trois fonctions lorentziennes. Nous rappelons que c'est sur cette gamme d'énergie que les excitations magnétiques les plus intenses sont présentes dans les mono-cristaux de BiFeO_3 . Les pics s'élargissent à une taille de 158 nm et chutent en intensité à 83 nm pour disparaître à 61 nm . La fréquence en fonction de la température du pic de plus haute intensité est reportée en Figure 3.20.b et est comparée à celle du mode Ψ_2 déterminée dans le matériaux massif. Pour une taille de 250 nm , il suit un comportement similaire de celui d'une excitation magnétique. C'est également le cas pour

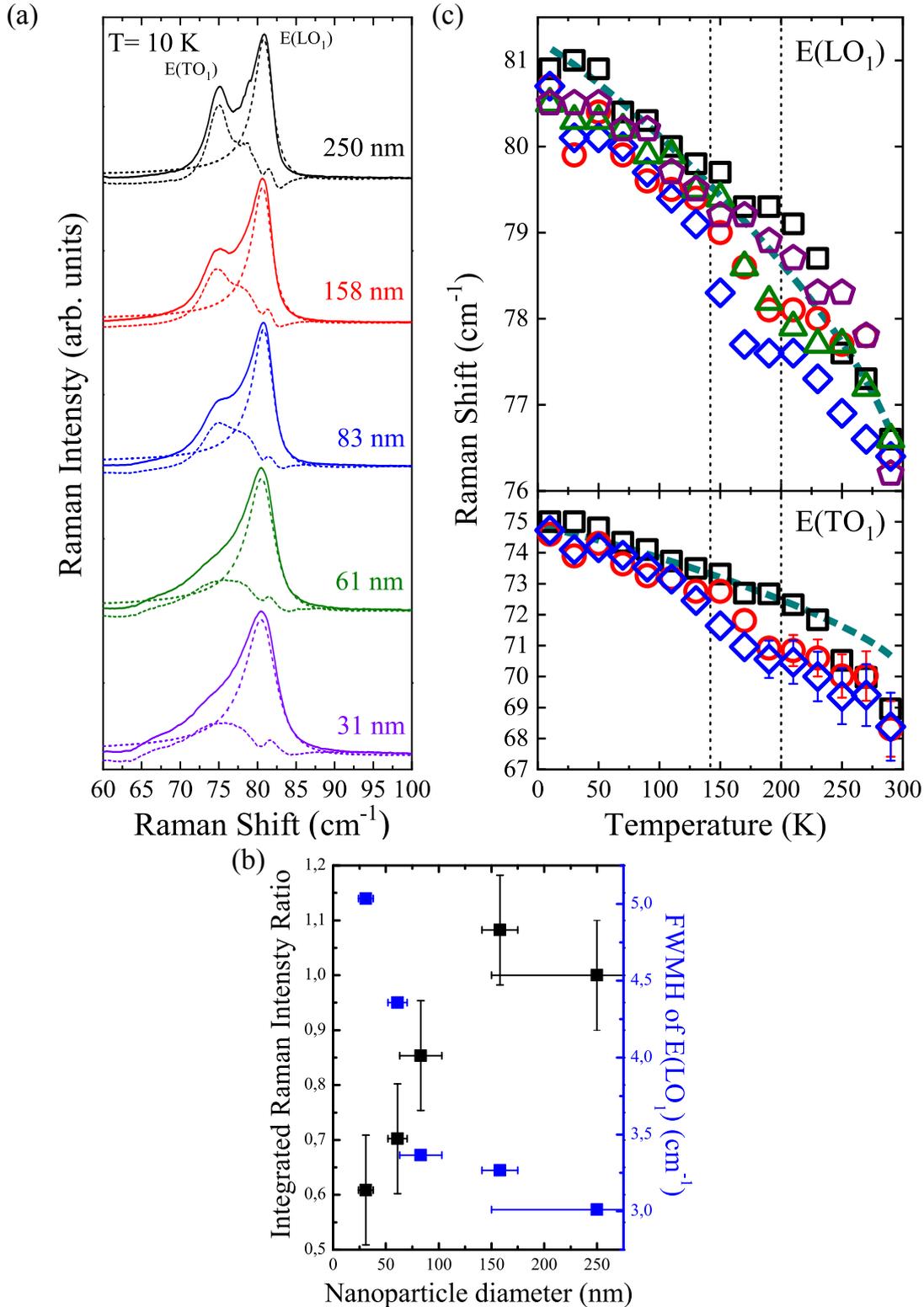


FIGURE 3.18 – **Phonons E.** (a) Spectres Raman du doublet de phonon E de basse énergie pour les cinq tailles de nanoparticules. Les lignes pointillées correspondent à l’ajustement des formes Fano. (b) Rapport entre l’intensité du mode $E(\text{TO})$ et $E(\text{LO})$ et largeur du mode $E(\text{LO})$ en fonction de la taille. (c) Fréquence en fonction de la température pour 250 nm (carrés noirs), 158 nm (ronds rouges), 83 nm (losanges bleus), 61 nm (triangles verts) et 31 nm (pentagones violets). Les tirets bleus cyans correspondent au comportement dans le bulk. Les lignes pointillées indiquent la gamme de température sur laquelle est attendue l’expansion de la surface.

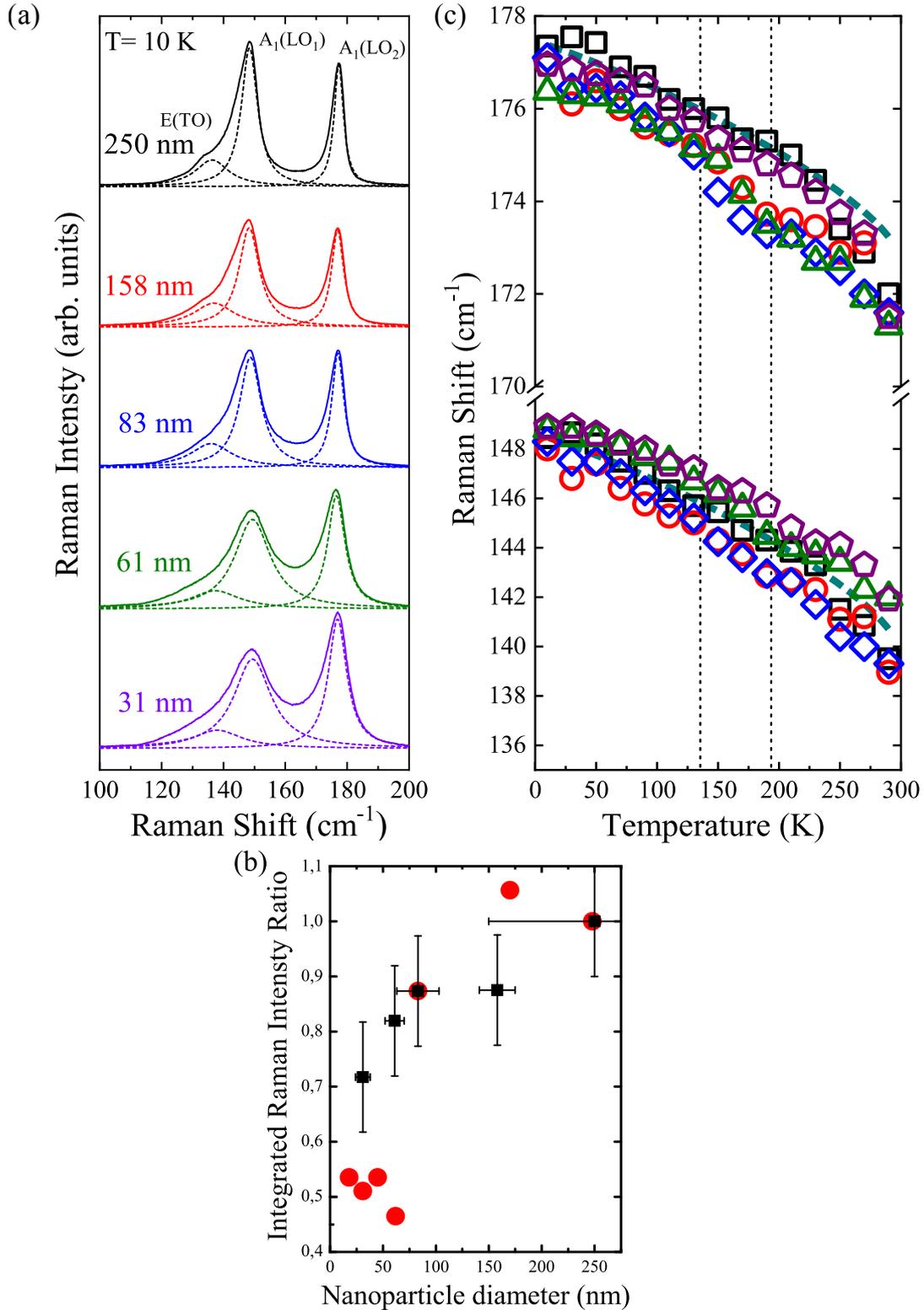


FIGURE 3.19 – **Phonons A_1 .** (a) Spectres Raman des phonons $A_1(LO_1)$ et $A_1(LO_2)$ pour les cinq tailles de nanoparticules. Les lignes pointillées correspondent à l'ajustement des lorentziennes. (b) Rapport entre l'intensité du mode $A_1(LO_1)$ et $A_1(LO_2)$ en fonction de la taille pour nos mesures (carrés noirs) et celles de F. Huang *et al.* (ronds rouges) [231]. (c) Fréquence en fonction de la température pour 250 nm (carrés noirs), 158 nm (ronds rouges), 83 nm (losanges bleus), 61 nm (triangles verts) et 31 nm (pentagones violets). Les tirets bleus correspondent au comportement dans le bulk. Les lignes pointillées indiquent la gamme de température sur laquelle est attendue l'expansion de la surface.

des tailles de 158 nm et 83 nm à la différence qu'il y a une chute de fréquence entre 140 K et 200 K, gamme de température de l'expansion de la surface.

3.3.2.4 Approche théorique de l'effet de la taille

Des calculs réalisés par M. Allen et R. de Sousa et basés sur un hamiltonien microscopique ont étudié l'effet de taille des nanoparticules sur une cycloïde magnétique. Une anisotropie magnétique se développe à la surface de la nanoparticule dont l'hamiltonien s'écrit :

$$H_S = -K_S \sum_{i \in \text{surface}} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{n})^2 \quad (3.13)$$

avec \mathbf{n} la normale à la surface et K_S le coefficient de l'anisotropie de surface. Pour un modèle unidimensionnel, l'influence de l'anisotropie de surface se décompose en :

- un effet de proximité quand la polarisation électrique est parallèle à la surface et donc que le vecteur d'onde de la cycloïde est perpendiculaire à la surface. Cette dernière se compose alors de chaînes magnétiques cycloïdales où tout les spins sont impactés par l'anisotropie de surface. La longueur d'onde de la cycloïde est ainsi réduite. Pour une anisotropie de surface produisant un axe de facile aimantation trop important, la cycloïde est détruite,
- un effet de bord quand la polarisation électrique n'est pas parallèle à la surface. La cycloïde se propage dans le cœur de la nanoparticule et l'anisotropie de surface n'impacte que les bords de celle-ci.

Lorsque l'effet de bord est pris en compte, le vecteur d'onde de la cycloïde est inversement proportionnel à la taille de la nanoparticule notée L (voir Fig. 3.20.c). Il est également discontinu à des tailles $L_n = (2n + 1)\lambda/4$ avec $n \in \mathbb{N}$. Les spins aux bords de la cycloïde s'alignent tout les deux perpendiculairement (axe facile) ou parallèlement (axe difficile) à la surface tout en conservant l'angle de rotation des spins constant. La modification de ce dernier se traduit par un changement de vecteur d'onde de la cycloïde. Mais modifier l'angle de rotation des spins a un coût en énergie d'interaction d'échange et de Dzialoshinskii-Moriya. Lorsque ce coût est supérieur au gain d'énergie d'anisotropie de surface, le vecteur d'onde de la cycloïde chute brusquement d'où les discontinuités où le vecteur d'onde devient bi-stable. Cette adaptation de la périodicité de la cycloïde fait qu'elle est toujours un entier ou un demi-entier de la taille de la nanoparticule (voir Fig. 3.20.c). La dépendance du vecteur d'onde de la cycloïde se répercute sur l'énergie des magnons. En effet, nous avons vu que les énergies des excitations magnétiques dans BiFeO₃ sont connectées à des multiples du vecteur d'onde de la cycloïde [236].

Pour des tailles de nanoparticules supérieures à la périodicité de la cycloïde, le moment ferromagnétique s'annule. Mais pour des tailles inférieures, il ne s'annule plus. L'effet de proximité augmente la périodicité de la cycloïde au niveau de la surface et donc le

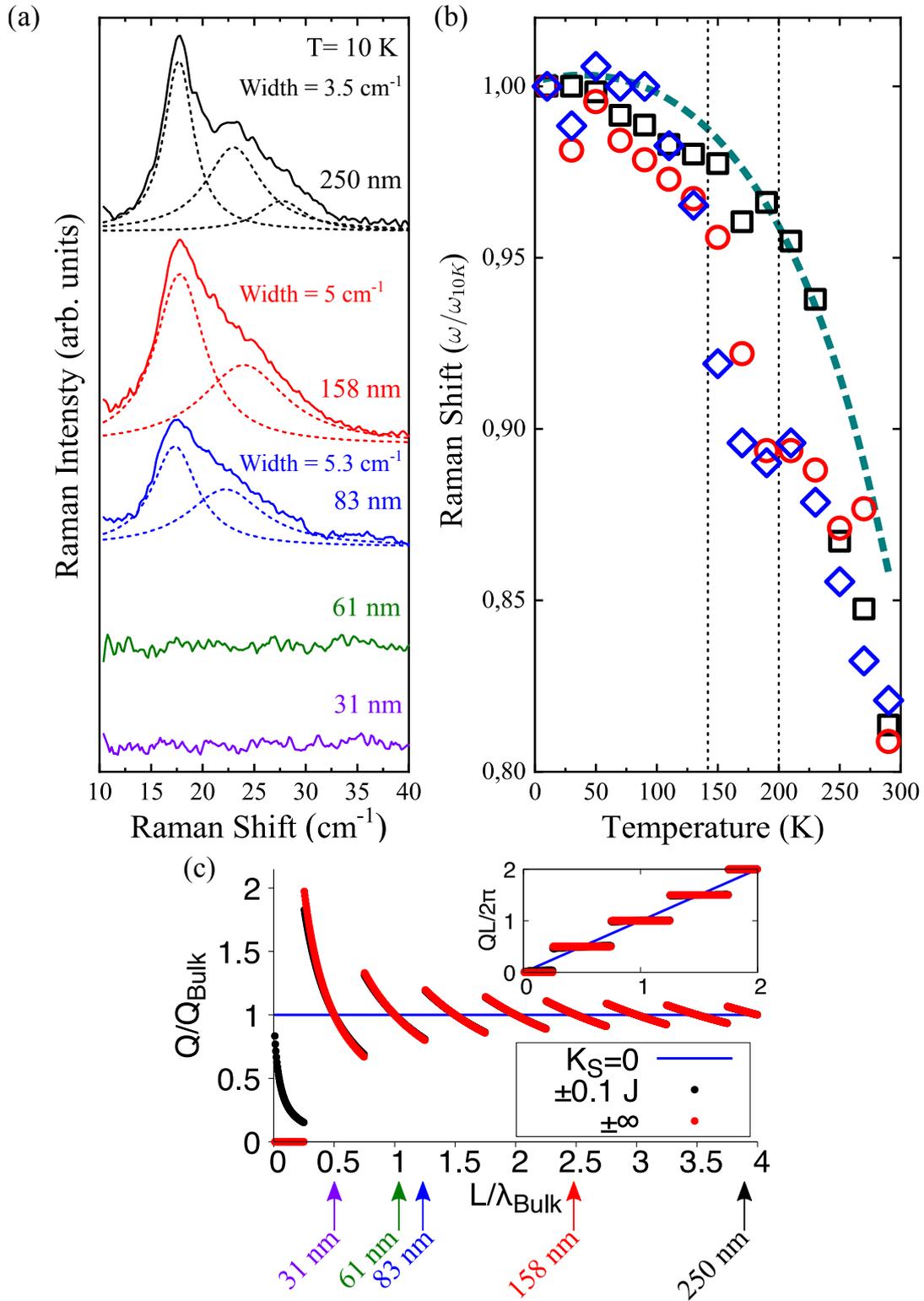


FIGURE 3.20 – **Excitations magnétiques.** (a) Spectres Raman des excitations magnétiques pour les cinq tailles de nanoparticules. (b) Fréquence en fonction de la température du pic le plus intense normalisée par sa valeur à 10 K pour 250 nm (carrés noirs), 158 nm (ronds rouges) et 83 nm (losanges bleus). Les tirets bleus cyans correspondent au comportement dans le bulk. (c) Vecteur d'onde de la cycloïde normalisé par celui du matériau massif en fonction de la taille des nanoparticules divisée par la périodicité de la cycloïde du matériau massif calculé pour un modèle unidimensionnel. L'insert indique le nombre de périodicité réalisé par la cycloïde en fonction de la taille [236].

moment ferromagnétique perpendiculaire à la polarisation électrique augmente à mesure que la taille diminue. Selon ces travaux théoriques, l'aimantation observée proviendrait principalement de ce mécanisme et non d'une mauvaise compensation des sous-réseaux antiferromagnétiques. De plus, la combinaison de l'effet de proximité et de bord entraîne également une bi-stabilité de l'aimantation de la nanoparticule à certaines tailles.

3.3.2.5 Discussion et perspective

Dans le cadre de la théorie de M. Allen et R. de Sousa, la dépendance en taille de l'énergie des magnons déterminée par les calculs peut être à l'origine de l'élargissement que nous observons. La variation du vecteur d'onde avec la taille augmentant drastiquement pour les petites tailles, la disparition des excitations magnétiques dans les spectres Raman pourrait être due à une augmentation de l'élargissement de celles-ci. Nous avons vu que les anomalies associées à l'expansion de la surface dans la fréquence des phonons et d'une excitation magnétique sont particulièrement marquées pour une taille de 83 nm. Remarquons que selon la théorie, cette taille se situe à un point de bi-stabilité du vecteur d'onde de la cycloïde (voir Fig. 3.20.c) et donc également de l'aimantation. *A priori*, cette bi-stabilité combinée à une variation de la surface est une possibilité quant à l'origine du comportement observé pour les excitations magnétiques. Mais une taille comme 158 nm, dont l'excitation magnétique suit un comportement similaire à celui de la taille de 83 nm, ne correspond pas à un tel point de bi-stabilité. Nous remarquons que ce modèle privilégie une approche magnétique du problème. Elle ne prend pas en compte le réseau et le couplage magnéto-électrique alors que les phonons présentent également une anomalie particulièrement marquée à une taille de 83 nm. De plus, ce modèle considère chaque nanoparticule comme isolée des autres. Or, notre étude expérimentale s'est faite sur des nanoparticules qui sont en contact. Il peut exister des interactions de joint de grain ou encore un couplage magnétique dipolaire entre les surfaces ferromagnétiques des nanoparticules.

Nous rappelons que selon les travaux de F. Huang, il y a un comportement anormal dans l'aimantation et le réseau de nanoparticules d'une taille de 62 nm [231]. Il est possible que le comportement particulier observé en spectroscopie Raman soit la signature de ce comportement. Afin d'obtenir des informations supplémentaires sur le lien entre la surface et le réseau, nous avons essayé de déterminer l'évolution en température des paramètres de maille de la surface des nanoparticules par microscopie à transmission électronique avec C. Ricolleau de l'équipe Microscopie Électronique Avancée et Nano-Structure (MEANS). Un porte échantillon cryogénique permettant de descendre jusqu'à la température de l'azote (77 K) est utilisé. À température ambiante, la résolution est suffisante pour étudier la structure de la surface (voir Fig. 3.21). Mais lors de la descente en température, la résolution se dégrade. Le problème est technique, le dispositif utilisé pour le refroidissement

entraîne d'importantes vibrations dues à la circulation d'azote. Cela nous empêche d'avoir une résolution atomique. Ce travail expérimental est nécessaire pour avoir une idée claire du lien entre la surface et le réseau à la taille de 83 nm .

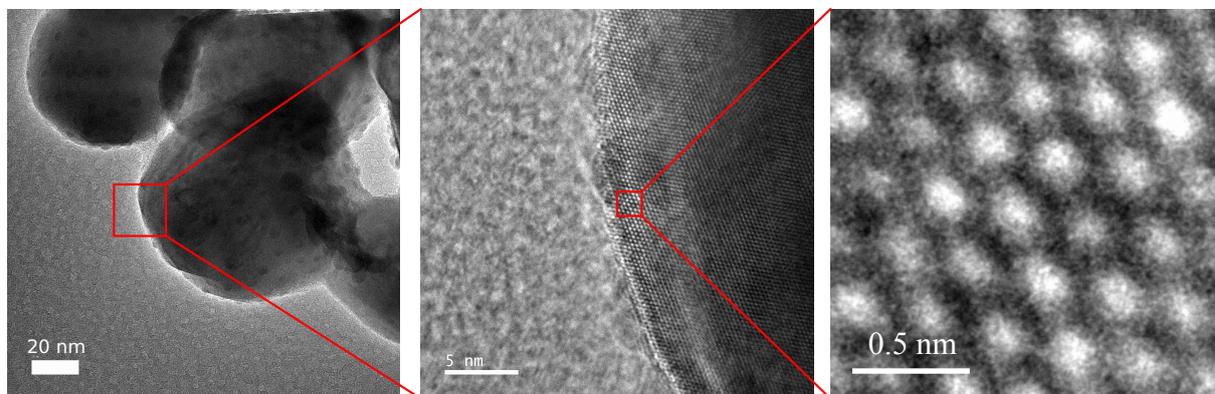


FIGURE 3.21 – **Microscopie à transmission électronique.** Images de la surface des nanoparticules à température ambiante. La résolution atomique est perdue à basse température.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons détaillé les ordres présents dans BiFeO_3 et les différentes relations existantes entre eux. L'ordre cristallin se décompose en une rotation des octaèdres d'oxygènes et un déplacement uniforme des cations à l'origine d'une polarisation électrique. Le déplacement des cations brise le centre d'inversion du réseau et est à l'origine d'une interaction de Dzialoshinskii-Moriya homogène inclinant les spins qui forment alors une cycloïde de grande périodicité. La rotation des octaèdres d'oxygènes active une autre interaction de Dzialoshinskii-Moriya dont le vecteur alterne entre les deux sous-réseaux antiferromagnétiques. Le moment ferromagnétique macroscopique résultant est nul en présence de la cycloïde. Nous avons vu que la dynamique de BiFeO_3 est complexe. Ce matériau présente un mode mou ferroélectrique qui n'a pas le comportement attendu à cause d'un caractère métastable à haute température. BiFeO_3 se caractérise par un grand nombre d'excitations magnétiques, signature de son ordre magnétique complexe. Mais les spectroscopies optiques ainsi que les modèles théoriques sont en désaccord sur leur attribution exacte.

Comme pour d'autres nanoparticules ferroélectriques, la diminution de la taille favorise une structure de haute symétrie pour BiFeO_3 . Pour des nanoparticules antiferromagnétiques, il est attendu qu'une aimantation augmente de manière monotone avec la taille. Mais BiFeO_3 n'est pas un antiferromagnétique simple de part sa cycloïde et son moment ferromagnétique local. Nos résultats montrent des anomalies dans les fréquences des pho-

nons et des excitations magnétiques particulièrement marquées à une taille de 83 *nm*. Elles peuvent être reliées à une expansion de la surface déjà observée dans le matériau massif. Nous mettons en évidence un lien entre la surface, le réseau et le magnétisme à la taille de 83 *nm* sans pouvoir en préciser la nature. Nous avons présenté les résultats d'un modèle théorique simple étudiant l'impact d'une anisotropie de surface sur la cycloïde. Mais ce modèle doit être étendu afin de prendre en compte le réseau ainsi que son couplage avec l'ordre magnétique. Nous avons également vu que des mesures de microscopie à transmission électronique en fonction de la température pour suivre l'évolution de la surface pour chaque taille de nanoparticule permettraient d'éclaircir le lien entre la surface, le réseau et le magnétisme.

Chapitre 4

$TbMnO_3$ sous pression hydrostatique

$TbMnO_3$ est un multiferroïque de type II où l'ordre magnétique induit la ferroélectricité. Synthétisé pour la première fois en 1970 [30], il est un des multiferroïques le plus étudié de par son couplage magnéto-électrique spontané à l'origine d'une polarisation électrique. Mais il est aussi connu pour la découverte en 2006 par A. Pimenov *et al.* d'excitations magnétiques ayant un caractère polaire, les électromagnons [32]. $TbMnO_3$ est un matériau pour lequel la coopération de plusieurs ordres sont à l'origine de ses propriétés originales. En 2014, T. Aoyama *et al.* ont montré que dans une phase antiferromagnétique de type E induite par une pression hydrostatique, la polarisation électrique augmente d'un ordre de grandeur [237]. Mais qu'en est-il du couplage magnéto-électrique dynamique à l'origine des électromagnons ? C'est autour de cette problématique que nous présenterons des mesures de spectroscopie Raman sous pression hydrostatique qui seront confrontées à des calculs d'hamiltonien effectif.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons à l'ordre cristallin, électronique et magnétique de $TbMnO_3$. Sa structure cristalline est caractérisée par une distorsion orthorhombique de la structure pérovskite cubique et un effet Jahn-Teller coopératif lui-même à l'origine d'un ordre orbital des cations Mn^{3+} . Nous verrons ensuite comment la structure magnétique formée par les spins de Mn^{3+} est fonction de la structure cristalline et électronique. Enfin, nous examinerons comment la cycloïde magnétique et l'interaction de Dzialoshinskii-Moriya inverse entraînent l'apparition d'une polarisation électrique dans ce matériau. La deuxième partie sera consacrée à la dynamique des différents ordres. Nous dresserons un panorama des résultats des différentes spectroscopies qui accèdent aux phonons, aux magnons et aux électromagnons. Les modèles théoriques, apportant une explication sur l'origine des électromagnons seront aussi détaillés. Enfin un état de l'art de $TbMnO_3$ sous pression hydrostatique sera présenté. Nous verrons un ensemble de mesures de spectroscopie Raman sous pression hydrostatique appuyé par des calculs d'hamiltonien effectif.

4.1 Les différents ordres

TbMnO₃ appartient à la famille des pérovskites manganites regroupant les composés RMnO₃ où R est une terre rare. Deux distorsions modifient la structure cristalline et électronique de la structure pérovskite cubique. La structure électronique est à l'origine d'une frustration des constantes d'échange magnétique, elle-même déterminée par la structure cristalline. Celle-ci entraîne un ordre magnétique cycloïdal qui, à travers le couplage magnéto-électrique, induit une polarisation électrique.

4.1.1 Ordre cristallin et ordre orbital

4.1.1.1 Distorsion orthorhombique

Le cation Tb³⁺ est trop petit pour réaliser un empilement cubique parfait avec les ions Mn³⁺ et O²⁻. Quand le facteur de tolérance de Goldschmidt est proche de 1, la structure cubique est stable (voir Fig. 4.1.a). Dans le cas de TbMnO₃, ce facteur est égal à $t = 0.868$, indiquant que la structure cubique est instable. Afin de minimiser l'espace vide autour de Tb³⁺, les octaèdres d'oxygènes pivotent autour des axes de symétrie de la structure cubique. Cette rotation se propage en anti-phase dans les directions a et b et en phase dans la direction c . Ces rotations se notent $a^- a^- c^+$ selon Glazer. Le réseau cubique formé par Tb³⁺ se déforme également (voir Fig. 4.1.b). Au final, nous obtenons une structure orthorhombique de groupe d'espace $Pbnm$ ¹ (D_{2h}^7) et de paramètres de maille $a = 5.29 \text{ \AA}$, $b = 5.83 \text{ \AA}$ et $c = 7.40 \text{ \AA}$ [238].

4.1.1.2 Effet Jahn-Teller coopératif et ordre orbital

Le cation Mn³⁺ possède un état électronique de spin haut ($S = 2$) dégénéré entraînant un effet Jahn-Teller coopératif (voir Fig. 4.1.c). Les octaèdres d'oxygènes se déforment afin de lever partiellement la dégénérescence des orbitales T_{2g} et complètement celle des orbitales E_g . Cela va successivement stabiliser les orbitales $d_{x^2-r^2}$ et $d_{y^2-r^2}$ dans le plan (ab). Selon l'axe c , la direction de ces orbitales ne varie pas. Comme pour LaMnO₃ que nous avons détaillé au chapitre 1, nous obtenons un ordre orbital de type C ou $d_{x^2-r^2}/d_{y^2-r^2}$ (voir Fig. 4.1.c). Cette distorsion Jahn-Teller se manifeste par une différence de longueur entre les liaisons Mn-O pouvant être déterminé par diffraction de rayons X ou de neutrons [238, 239]. Pour TbMnO₃, la distorsion Jahn-Teller s'établit en-dessous d'une température de 1200 K [240]. L'ordre orbital est identifié en spectroscopie d'absorption de rayons X, il correspond à une anisotropie dans les absorptions de transitions entre les niveaux E_g et T_{2g} [241].

1. En maille conventionnelle : $Pnma$.

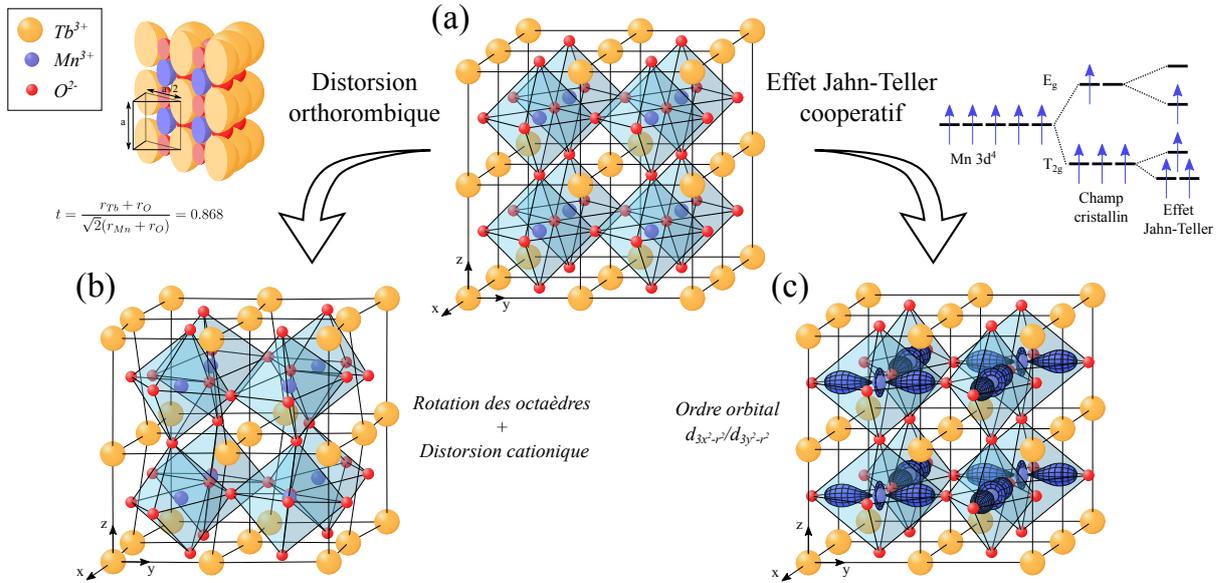


FIGURE 4.1 – **Ordre cristallin et ordre orbital.** (a) Structure pérovskite cubique. (b) Structure après distorsion orthorhombique. En haut à gauche est représenté la structure pérovskite cubique en sphères compactes pour laquelle l'expression du facteur de tolérance de Goldshmidt est donnée. (c) Structure après distorsion Jahn-Teller. Les orbitales électroniques E_g occupées au niveau fondamental sont représentées en bleu. En haut à droite est représenté un diagramme des niveaux d'énergie des orbitales de Mn^{3+} .

4.1.1.3 Relation entre les distorsions

Les deux distorsions étant déterminées par les énergies élastiques des différentes liaisons dans le cristal, elles sont dépendantes l'une de l'autre. Pour les manganites $RMnO_3$ où R est une terre rare de rayon atomique supérieur à Tb (R = La ou Pr), la distorsion orthorhombique est moins importante. Alors, T. Kimura *et al.* ont montré que la température à laquelle l'ordre orbital apparaît diminue. Dans le cas de $TbMnO_3$, les deux distorsions coopèrent se stabilisant mutuellement [240].

4.1.2 Ordre magnétique

4.1.2.1 Structure

Les spins $S = 2$ de Mn^{3+} s'ordonnent successivement en deux structures. Entre $T_{N_1} = 42 K$ et $T_{N_2} = 28 K$, ils adoptent une structure antiferromagnétique de type A modulée par une sinusoïde incommensurable de vecteur de propagation $(0, Q_S = 2\pi/\lambda_S, 1)$ où λ_S est la périodicité spatiale de la sinusoïde (voir Fig. 4.2.a). En-dessous de $T_{N_2} = 28 K$, ils s'ordonnent en une structure antiferromagnétique de type A modulée par une cycloïde incommensurable avec un vecteur d'onde $\mathbf{Q} = (0, Q_M = 2\pi/\lambda_M, 1)$ où λ_M est la périodicité spatiale de la cycloïde (voir Fig. 4.2.b) [242, 243, 244, 245].

4.1.2.2 Description théorique

Une grande partie des propriétés magnétiques de TbMnO_3 peuvent se comprendre avec le modèle de M. Mochizuki *et al.*. Ce modèle est dit quasi-classique, les spins sont considérés comme des vecteurs classiques décrit par un hamiltonien effectif $H = H_{Ech} + H_{DM} + H_A^E + H_A^D$ où :

$$H_{Ech} = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (4.1)$$

$$H_{DM} = \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (4.2)$$

$$H_A^E = E \sum_i (-1)^{i_x+i_y} \left((S_i^\xi)^2 - (S_i^\eta)^2 \right) \quad (4.3)$$

$$H_A^D = D \sum_i (S_i^\zeta)^2 \quad (4.4)$$

où nous définissons un repère local (ξ, η, ζ) associé aux sites magnétiques (voir Fig. 4.3.a). Le terme H_{Ech} correspond aux interactions d'échange entre les spins des sites de Mn^{3+} . H_{DM} représente les interactions de Dzialoshinskii-Moriya provenant de la rotation des octaèdres d'oxygènes qui brise la symétrie d'inversion locale des liaisons Mn-O-Mn. Le terme H_A^E décrit une anisotropie magnéto-cristalline dans le plan (ab) . L'alternance de la direction des orbitales d dans le plan (ab) implique une oscillation des axes de facile et de difficile aimantation dans les directions a et b . L'orbitale connectant les plans (ab) entre eux est déstabilisée par la distorsion Jahn-Teller, entraînant une direction de difficile aimantation dans la direction c . Le terme H_A^D représente cette anisotropie magnéto-cristalline [246, 247].

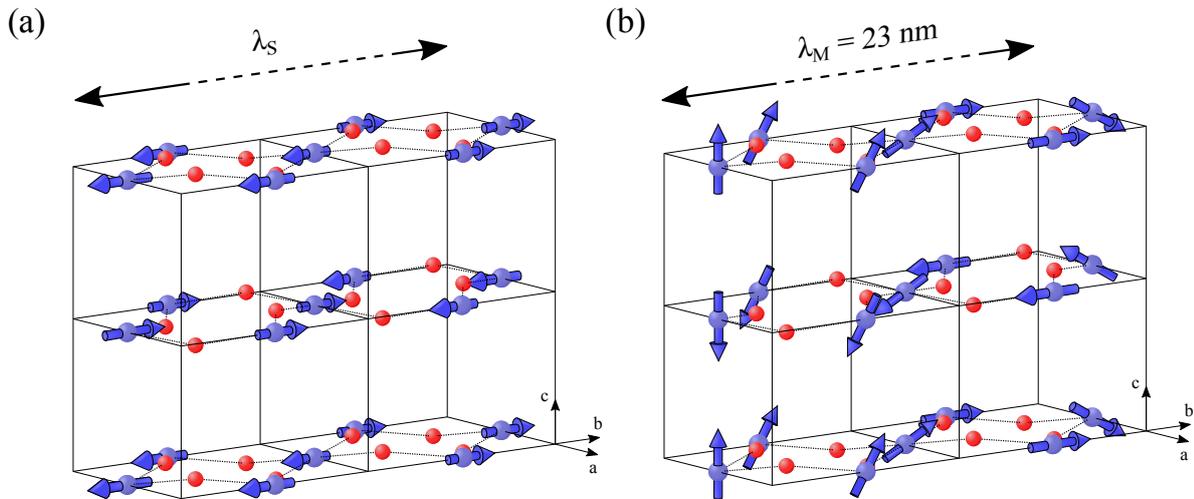


FIGURE 4.2 – **Ordres magnétiques.** (a) Ordre antiferromagnétique sinusoidal de vecteur de propagation $(0, Q_S = 2\pi/\lambda_S, 1)$. (b) Ordre antiferromagnétique cycloïdal de vecteur de propagation $(0, Q_M = 2\pi/\lambda_M, 1)$.

4.1.2.3 Cycloïde harmonique

Le terme d'interaction d'échange H_{Ech} est à l'origine de la cycloïde. Nous avons vu que les interactions d'échange magnétique sont déterminées par le recouvrement entre les différentes orbitales électroniques du réseau. Dans le cas de $TbMnO_3$, trois interactions jouent un rôle prépondérant [246, 247] :

- J_{ab} une interaction ferromagnétique dans les directions cubiques x et y . Elle a un chemin d'échange Mn(1)-O-Mn(2) où les orbitales E_g occupées ont des directions différentes (voir Fig. 4.3.b). Le chemin des orbitales E_g correspond à un double échange donc à une interaction ferromagnétique. Celui des T_{2g} correspond à un super-échange donc à une interaction antiferromagnétique. La première étant plus intense que la seconde, l'interaction totale est ferromagnétique (voir Fig. 4.3.c),
- J_b une interaction antiferromagnétique dans la direction b . Elle a un chemin d'échange Mn(1)-O-O-Mn(3) (voir Fig. 4.3.b) où les orbitales 2p des atomes d'oxygène s'hybrident en liaison σ . Ici, les deux sites Mn^{3+} ont le même état orbital. Les chemins des deux types d'orbitales correspondent à un super-échange donc à une interaction antiferromagnétique (voir Fig. 4.3.c). De manière analogue, une interaction ferromagnétique notée J_a est considérée dans la direction a . Étant faible devant les autres interactions, elle joue un rôle moins important,
- J_c une interaction antiferromagnétique dans la direction c (voir Fig. 4.3.a).

L'ordre magnétique dépend en grande partie du rapport entre les constantes d'échange J_{ab} et J_b . Celui-ci est principalement déterminé par la distorsion orthorhombique. Lorsque la rotation des octaèdres d'oxygènes augmente, l'angle de la liaison Mn-O-Mn augmente. Par conséquent, l'interaction ferromagnétique J_{ab} diminue. La distance entre les deux atomes d'oxygène formant le chemin d'échange Mn(1)-O-O-Mn(3) diminue également. Cela augmente l'hybridation entre les orbitales p des deux oxygènes et donc l'interaction antiferromagnétique J_b . Une hybridation p-p évolue plus rapidement qu'une hybridation d-p donc le rapport J_b/J_{ab} augmente quand la distorsion orthorhombique augmente. En pratique, il a été montré que la constante d'échange J_{ab} ne varie que très peu en température, c'est principalement l'augmentation de la constante J_b qui détermine l'ordre magnétique. En-dessous de $T_{N_2} = 28 K$, la frustration des interactions d'échange magnétique entraîne l'apparition d'une cycloïde magnétique incommensurable. La cycloïde est dite harmonique lorsque l'angle de rotation des spins est constant et déterminé par $\cos(\phi) = J_{ab}/2J_b$. L'axe d'aimantation difficile dans la direction c représenté par H_A^D déstabilise une cycloïde contenue dans le plan (bc) . Dans le cas de $TbMnO_3$, la distorsion orthorhombique est suffisamment importante pour que l'interaction de Dzialoshinskii-Moriya stabilise le plan de propagation (bc) de la cycloïde. En effet, la composante selon l'axe a du vecteur de Dzialoshinskii-Moriya stabilise une hélicité des spins $\mathbf{h}_{ij} = \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$ selon ce même axe [240, 246, 247, 248].

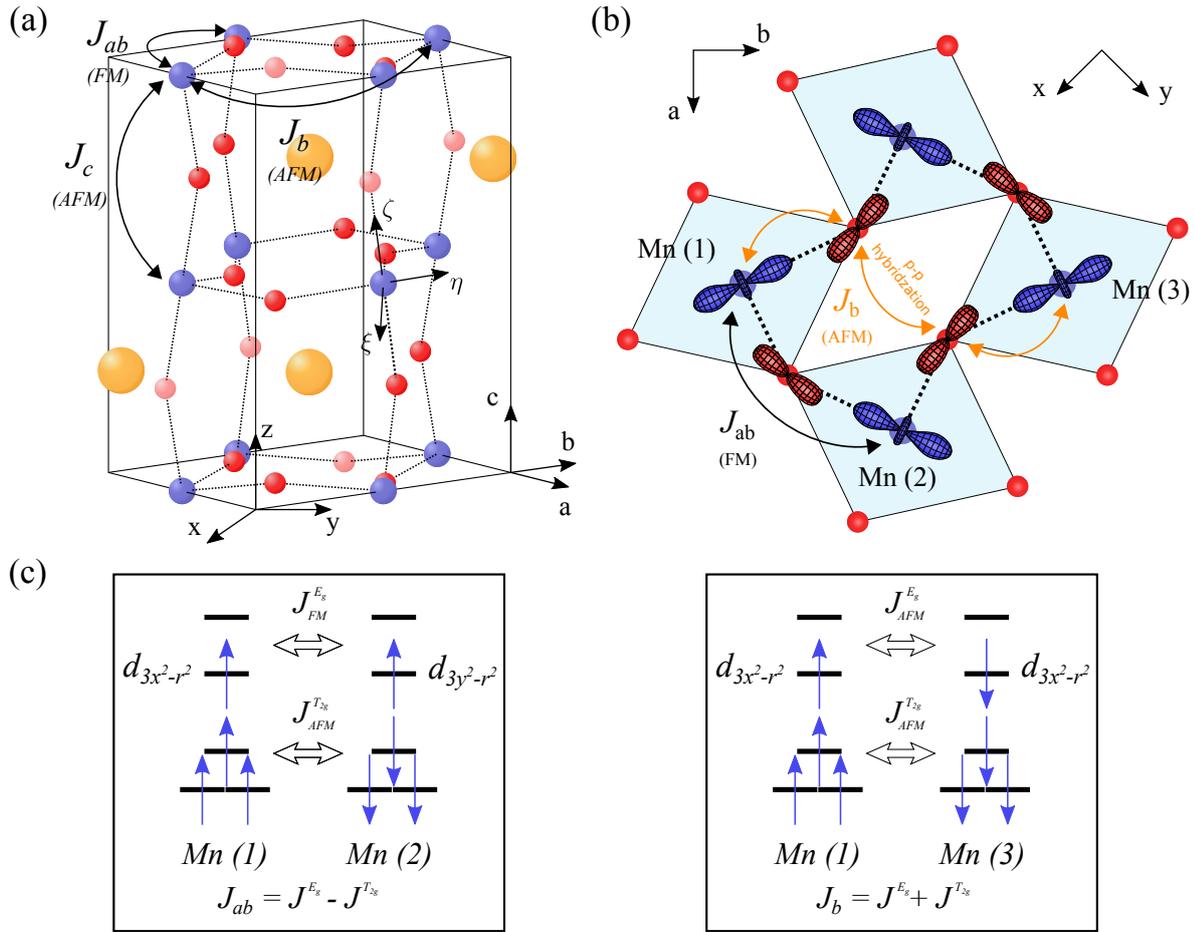


FIGURE 4.3 – **Interactions d'échange.** (a) Maille élémentaire orthorhombique de TbMnO_3 , les trois interactions d'échange magnétique sont représentées. (b) Interactions d'échange magnétique dans le plan (ab) . (c) À droite : interaction d'échange dans la direction x et y . À gauche : interaction d'échange dans la direction b . Elles sont composées chacune de deux interactions entre orbitales E_g et orbitales T_{2g} [246, 247].

4.1.2.4 Cycloïde elliptique ou anharmonique ?

Le caractère elliptique ou harmonique de la cycloïde est sujet à débat. M. Kenzelmann *et al.* ont été les premiers à soulever cette question. Afin de modéliser leurs mesures de diffusion élastique de neutrons, ils ont considéré que les moments magnétiques des cations Mn^{3+} suivant les deux directions b et c sont inégaux [243]. Avec la même technique expérimentale, Y. Yamasaki *et al.* ont déterminé le rapport entre les deux composantes d'aimantation noté $\eta = \sqrt{S_c}/\sqrt{S_b}$. Il est tracé en fonction de la température en Figure 4.4.a. À la différence d'une cycloïde sphérique ($\eta = 1$), la valeur de ce coefficient s'extrapole à $\eta = 0.8$ à température nulle. Ces deux travaux attribuent cette inéquivalence à une modulation elliptique de la cycloïde correspondant à une rotation supplémentaire des spins autour de l'axe b . À température nulle, la cycloïde reste elliptique à cause des fluctuations quantiques que sont les magnons [249].

Cependant, une autre explication a été avancée par M. Mochizuki *et al.*. Selon leur modèle quasi-classique, les anisotropies magnéto-cristallines modulent l'angle de rotation des spins. Prenons l'exemple d'une direction de facile aimantation dans la direction b . Les spins de la cycloïde vont s'aligner dans cette direction afin de maximiser le gain en énergie de l'anisotropie (voir Fig. 4.4.b). L'angle entre chaque spin de la cycloïde n'est plus constant mais modulé par l'anisotropie. La cycloïde possède des harmoniques supplémentaires, elle est dite anharmonique. Ainsi, M. Mochizuki *et al.* ont reproduit les résultats expérimentaux obtenus par Y. Yamasaki *et al.* (voir Fig. 4.4.a). Les spins étant considérés comme des vecteurs classiques dans leur modèle, les fluctuations quantiques ne sont pas pris en compte. Même à température nulle, l'état magnétique fondamental est anharmonique. Par la suite, nous verrons que l'anharmonicité de la cycloïde est à la base d'une explication possible de l'activation d'un des électromagnons de $TbMnO_3$ [246, 247].

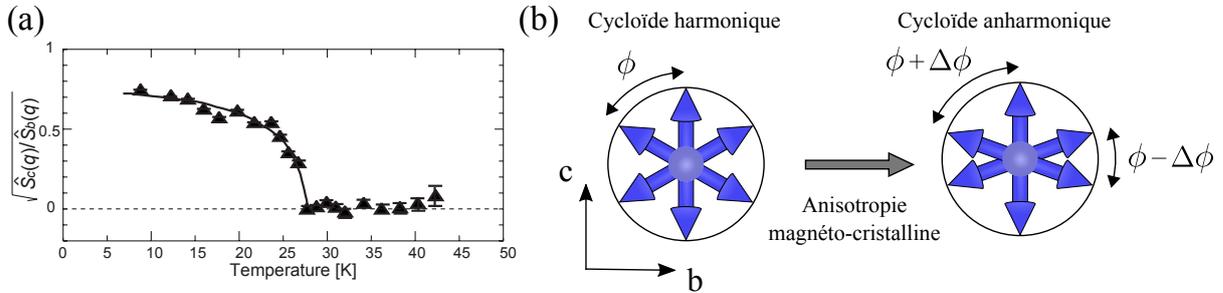


FIGURE 4.4 – **Cycloïde anharmonique.** (a) Rapport des fonctions de corrélation des composantes de spins b et c de la cycloïde en fonction de la température mesuré par diffraction de neutrons [249]. La ligne en trait plein correspond aux résultats du modèle de M. Mochizuki *et al.* [246]. (b) Vue du plan (bc), les spins sont ramenés au même site. À gauche : cas d'une cycloïde harmonique ou sphérique. À droite : cas d'une cycloïde anharmonique en présence d'un axe de facile aimantation dans la direction b .

4.1.3 Couplages entre l'ordre cristallin et l'ordre magnétique

4.1.3.1 Une polarisation électrique accrochée à la cycloïde

Des mesures diélectriques en fonction de la température réalisées par T. Kimura *et al.* ont montré que la cycloïde magnétique s'accompagne de l'apparition d'une polarisation électrique dans la direction c . Cette dernière a une valeur de $P_c = 0.08 \mu C.cm^{-2}$ soit trois ordres de grandeur de moins que celle de $BiFeO_3$ [31]. Bien qu'elle soit faible, l'émergence d'une polarisation concomitant à un ordre magnétique suscita beaucoup d'intérêt.

Des mesures diélectriques et de diffraction de neutrons ont déterminé l'influence d'un champ magnétique externe sur l'ordre magnétique et sur la ferroélectricité [31, 250, 251].

Deux cas sont à distinguer :

- quand le champ magnétique est dans la direction c . La cycloïde magnétique est déstabilisée au profit d'un ordre antiferromagnétique homogène. Cette transition entraîne la disparition de la ferroélectricité,
- quand le champ magnétique est dans la direction a ou b . Le plan dans lequel la cycloïde se propage bascule du plan (bc) vers le plan (ab) entraînant la polarisation électrique. Cette dernière bascule de la direction c vers la direction a . De plus, la cycloïde se propage dans le plan (ab) avec un vecteur d'onde $(0, 0.25, 1)$ devenant ainsi commensurable avec le réseau cristallin.

En outre, Y. Yamasaki *et al.* ont montré par des mesures de diffraction de neutrons polarisés que le sens de la polarisation électrique dépend du signe de l'hélicité [249]. La ferroélectricité est intimement liée au plan de la cycloïde ainsi qu'à l'orientation relative des spins.

4.1.3.2 Couplage magnéto-électrique spontané

Au chapitre 1, nous avons déterminé phénoménologiquement une relation entre un ordre magnétique inhomogène et le couplage magnéto-électrique spontané. Pour une cycloïde, le couplage magnéto-électrique spontané donne lieu à une polarisation électrique déterminée par :

$$\langle \mathbf{P}_S \rangle = \gamma \chi^e M_S^2 (\mathbf{h} \times \mathbf{Q}_M) \quad (4.5)$$

avec γ la constante de couplage magnéto-électrique, χ_e la susceptibilité électrique, M_S l'aimantation, \mathbf{h} l'hélicité totale et \mathbf{Q}_M le vecteur de propagation de la cycloïde [128]. Pour TbMnO_3 , l'hélicité est colinéaire à l'axe a et le vecteur de propagation à l'axe b . Nous obtenons une polarisation dans la direction c dont le sens dépend du signe de l'hélicité. L'équation (4.5) est une origine possible de la ferroélectricité dans ce matériaux.

La relation phénoménologique (4.5) peut correspondre à deux interactions microscopiques que nous rappelons ici :

- l'interaction dérivée par H. Katsura *et al.*. La ferroélectricité provient de courants de spins ne se compensant pas entre deux sites magnétiques non colinéaires. La ferroélectricité est alors due à une brisure de symétrie d'inversion de la distribution de charge électronique [129],
- l'interaction de Dzialoshinskii-Moriya inverse. La ferroélectricité provient d'un déplacement uniforme des anions O^{2-} connectant deux sites magnétiques non colinéaires. La ferroélectricité trouve son origine dans une brisure de la symétrie d'inversion du réseau [130, 247].

Ces deux mécanismes sont potentiellement responsables de la ferroélectricité dans TbMnO_3 . En 2011, en faisant interférer les rayons X diffusés par le réseau cristallin avec ceux diffusés

par le réseau magnétique, H. C. Walker *et al.* ont déterminé les déplacements ioniques à l'échelle femtométrique dans la phase ferroélectrique de $TbMnO_3$ [252]. Ils ont établi que la polarisation électrique provenait d'un déplacement des anions O^{2-} de quelques dizaines de femtomètres dans la direction c (voir Fig. 4.5). L'interaction de Dzialoshinskii-Moriya inverse est à l'origine de la ferroélectricité dans $TbMnO_3$.

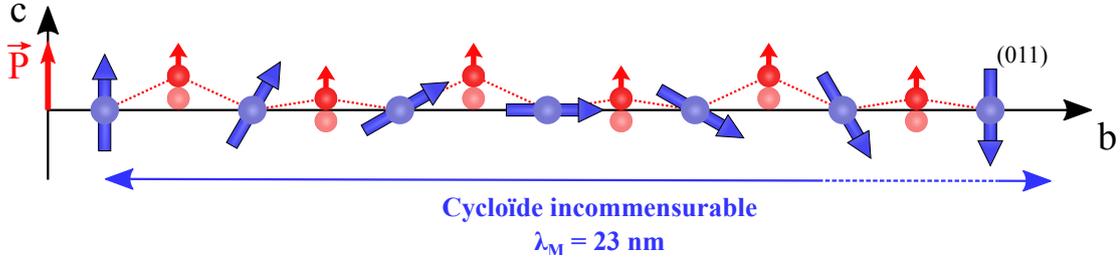


FIGURE 4.5 – **Couplage magnéto-électrique spontané.** Illustration du déplacement des anions O^{2-} sous l'effet de l'interaction de Dzialoshinskii-Moriya inverse.

4.1.3.3 Magnéto-striction et modulation structurale

L'ordre magnétique cycloïdal s'accompagne d'une modulation structurale du réseau formé par les anions O^{2-} . Cette modulation se propage avec un vecteur d'onde $2Q_M$ dans la direction b [240, 251]. I. A. Sergienko *et al.* ont montré que cette modulation provient de la magnéto-striction : le réseau d' O^{2-} se déforme afin de minimiser le coût en énergie d'interaction d'échange entre les sites magnétiques [130]. Nous verrons par la suite que cette modulation structurale est un élément central d'une explication possible de l'activation d'un des électromagnons de $TbMnO_3$.

4.2 Propriétés dynamiques

Dans les matériaux multiferroïques, il peut exister un couplage magnéto-électrique dynamique. Dans $TbMnO_3$, il conduit à une hybridation entre des modes de vibration du réseau, les phonons, avec des excitations magnétiques, les magnons. Ces excitations postulées théoriquement par V. Bar'yakhtar et I. Chupis en 1970 [160], sont appelées électromagnons. Dans cette partie, nous résumons les différentes excitations dans la phase cycloïdale de $TbMnO_3$ observées par diffusion inélastique de neutrons ou encore par spectroscopie optique.

4.2.1 Excitations du réseau : les phonons

4.2.1.1 Dénombrement et symétrie

Le déplacement des oxygènes à l'origine de la ferroélectricité est suffisamment faible (de l'ordre du femtomètre) pour pouvoir travailler dans le groupe d'espace non polaire

$Pbnm (D_{2h}^7)$ quand il est question de la dynamique du réseau de $TbMnO_3$. La théorie des groupes prédit alors vingt-quatre modes de phonons actifs Raman :

$$\Gamma_{Raman} = 7A_g \oplus 7B_{1g} \oplus 5B_{2g} \oplus 5B_{3g} \quad (4.6)$$

Leur tenseur Raman s'écrit :

$$\chi^{\leftrightarrow(1)} = \underbrace{\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}}_{A_g} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{B_{1g}} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{B_{2g}} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix}}_{B_{3g}} \quad (4.7)$$

Les modes A_g sont actifs quand la polarisation de la lumière diffusée est parallèle à celle de la lumière incidente (XX, YY ou ZZ). Les modes B_{1g} , B_{2g} et B_{3g} sont actifs quand la polarisation de la lumière diffusée est perpendiculaire à celle de la lumière incidente (XY, XZ ou YZ respectivement). Un spectre de chaque symétrie est tracé en Figure 4.6.a et la fréquence de ces modes est reportée en Figure 4.6.b.

4.2.1.2 Assignation des phonons

Les cations Mn^{3+} se situent aux centres d'inversion du cristal et donc ne participent pas aux modes de phonons actifs en Raman. Sur les vingt-quatre phonons, huit correspondent à des déplacements des cations Tb^{3+} et seize à des déplacements des anions O^{2-} [253, 254]. Certains de ces modes de déplacement des anions O^{2-} sont représentés en Figure 4.6.c. Ils se divisent en :

- quatre modes antisymétriques d'élongation (*antistretching*), par exemple le mode $A_g(1)$,
- six modes de rotation des octaèdres (*tilt*), par exemple le mode $A_g(2)$,
- quatre modes de fléchissement (*bending*), par exemple le mode $A_g(3)$,
- deux modes symétriques d'élongation (*stretching*), par exemple le mode $B_{1g}(1)$.

Pour une pérovskite cubique, aucun phonon n'est actif en spectroscopie Raman. Pour une pérovskite orthorhombique, les modes Raman sont reliés à la distorsion orthorhombique ou à la distorsion Jahn-Teller. À partir des propriétés des phonons, il est possible d'obtenir des informations sur la structure cristalline. Les modes $A_g(2)$ et $A_g(4)$ sont associés respectivement à la rotation des octaèdres MnO_6 autour des axes cubiques [101] et [010]. M. N. Iliev *et al.* ont déterminé que la fréquence de ces phonons est reliée à l'angle de rotation des octaèdres MnO_6 par un facteur de proportionnalité de $23.5 \text{ cm}^{-1}/\text{degrés}$ [253]. Le mode $B_{1g}(1)$ correspond à un mode symétrique d'élongation où les atomes d'oxygène vibrent dans le plan (xz) et dont la fréquence est caractérisée par la distance Mn-O dans ce plan notée d_{Mn-O} . Cette fréquence est associée à la distorsion Jahn-Teller et est proportionnelle à $d_{Mn-O}^{3/2}$ [253].

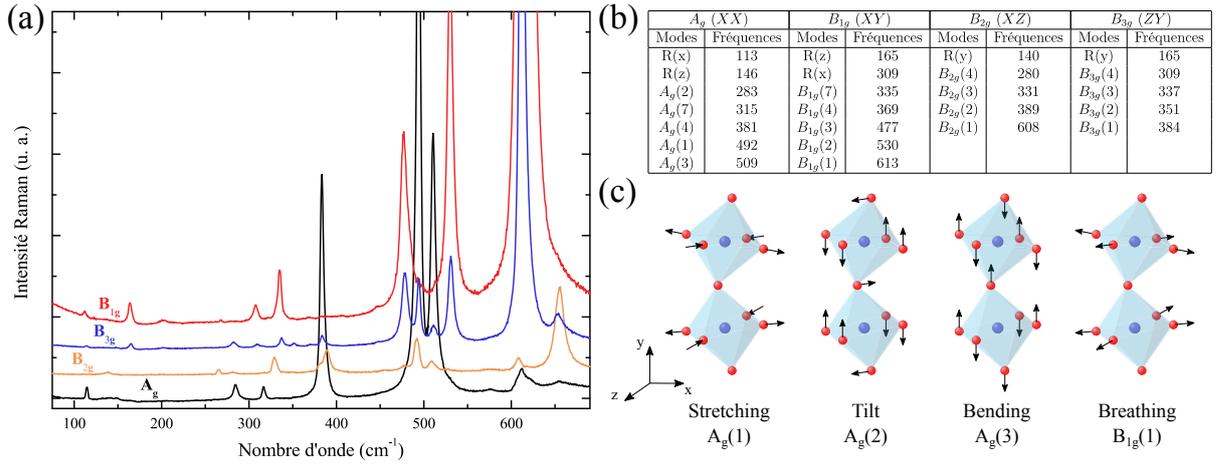


FIGURE 4.6 – **Spectroscopie Raman et phonons** (a) Spectres Raman pour les quatre symétries. (b) Tableau récapitulant les fréquences des phonons. (c) Représentation de certains modes de déplacement des anions O^{2-} [166].

4.2.1.3 Mélange de phonons

Nous avons vu en première partie que la distorsion orthorhombique et la distorsion Jahn-Teller sont dépendantes l'une de l'autre. Au niveau de la dynamique, cela se manifeste par le mélange entre des phonons de même symétrie et d'énergie proche. M. N. Iliev *et al.* ont étudié la fréquence et l'intensité des phonons pour différentes terres rares sur le site R donc pour différents degrés de distorsion orthorhombique [253]. Par exemple, la fréquence du phonon $B_{1g}(1)$ varie peu en fonction de la terre rare, il n'est pas couplé avec la distorsion orthorhombique. En revanche, ils ont observé un anti-croisement des fréquences ainsi qu'un transfert d'intensité entre les modes $A_g(1)$ et $A_g(3)$ autour de $R = Sm, Tb$. Dans le cas de $TbMnO_3$, le mélange de ces deux modes est important. L'énergie de couplage est estimée autour de 20 cm^{-1} [253].

4.2.2 Magnons dans la phase cycloïdale

4.2.2.1 Diffusion inélastique de neutrons

Par diffusion inélastique de neutrons, D. Senff *et al.* ont caractérisé la relation de dispersion des magnons dans les trois directions de la zone de Brillouin [242, 255]. Elle est tracée en Figure 4.7.a pour la direction $\mathbf{Q} = (0, q_k, 1)$, direction selon laquelle se propage la cycloïde. Pour $0 < q_k < 0,28$, deux types d'excitations magnétiques sont observés proche du centre de zone magnétique positionné en $\mathbf{Q} = (0, Q_M = 0.28, 1)$. Un spectre est présenté en Figure 4.7.b pour $T = 17 \text{ K}$. Nous distinguons :

- un mode cyclon correspondant à une oscillation des spins dans le plan de la cycloïde à une fréquence $\omega_{\parallel} = 1 \text{ cm}^{-1}$.
- deux modes extra-cyclon correspondant à une oscillation des spins en dehors du

plan de la cycloïde à une fréquence $\omega_{\perp 1} = 8.6 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega_{\perp 2} = 20.2 \text{ cm}^{-1}$.

Deux de ces branches se dégèrent en énergie à partir de $q_k = 0,28$. Pour $0,28 < q_k < 1$, deux branches sont observées sans pouvoir distinguer le mode cyclon des modes extra-cyclons. Nous remarquons que les magnons dans TbMnO_3 sont plus larges (une dizaine de cm^{-1}) en comparaison à d'autres composés magnétiques.

Après le basculement du plan de la cycloïde vers le plan (ab) avec un champ magnétique appliqué dans la direction b , les trois excitations magnétiques sont toujours présentes. Le mode cyclon augmente en énergie ($\omega_{\parallel} = 16 \text{ cm}^{-1}$) alors que celles des deux modes extra-cyclons varient peu ($\omega_{\perp 1} = 5.9 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{\perp 2} = 19.9 \text{ cm}^{-1}$) [256]. Lorsque le champ magnétique est appliqué dans la direction a , les résultats sont qualitativement identiques mais les énergies sont différentes [257]. Cette différence provient du fait qu'un champ magnétique dans la direction b réduit plus l'arrangement antiferromagnétique des spins qu'un champ magnétique dans la direction a . Seul le cas où le champ magnétique est orienté dans la direction b sera considéré lorsque le basculement du plan de la cycloïde sera mentionné.

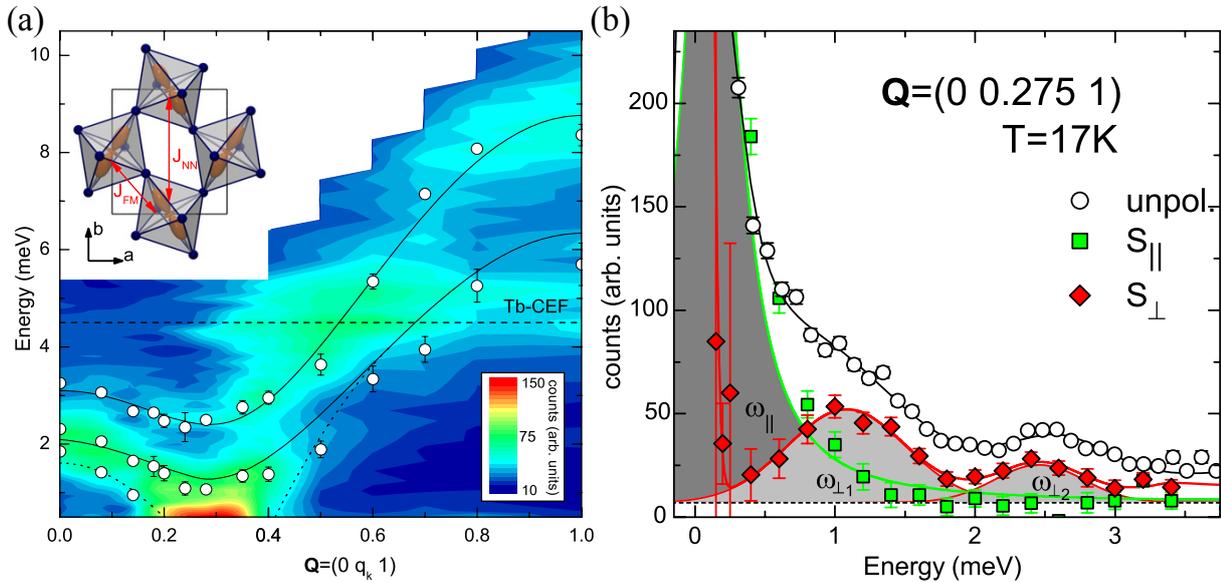


FIGURE 4.7 – **Diffusion inélastique de neutrons.** (a) Relation de dispersion magnétique dans la direction $\mathbf{Q} = (0, q_k, 1)$. Les lignes pleines correspondent à la relation de dispersion théorique d'un antiferromagnétique homogène de type A. La ligne hachurée indique l'énergie d'une excitation de champ cristallin de Tb^{3+} . (b) Coupe de la relation de dispersion proche du centre de zone magnétique en $\mathbf{Q} = (0, 0.275, 1)$. Les ronds correspondent aux mesures non polarisées en spins, les carrés à celles polarisées dans le plan de la cycloïde et les losanges perpendiculairement au plan [242].

4.2.2.2 Analyse de la relation de dispersion

Pour $q_k \gg 0$, la relation de dispersion est principalement déterminée par les interactions à courte portée telles que les interactions d'échange. Les interactions à longue portée comme les anisotropies magnéto-cristallines ont moins d'importance dans cette région de la zone de Brillouin. Dans ce cas, la théorie linéaire des ondes de spin est suffisante pour décrire la relation de dispersion, elle correspond alors en une branche cyclon et une branche extra-cyclon. Pour $q_k \ll 1$, la théorie linéaire des ondes de spin n'est plus suffisante car des interactions comme les anisotropies magnéto-cristallines jouent un rôle majeur dans la relation de dispersion. Cependant, d'autres méthodes (Landau-Liftshift [258, 259], modèle σ non linéaire [260]) peuvent s'appliquer. En prenant en compte les interactions d'échange exposées précédemment, une anisotropie magnéto-cristalline dans la direction b ainsi que l'interaction de Dzialoshinskii-Moriya inverse, ces modèles s'accordent sur trois modes représentés en Figure 4.8 :

- (i) un mode cyclon. Il correspond à l'oscillation de la phase de la cycloïde, il est nommé alors phason. Ce mode faisant pivoter le plan de la cycloïde autour de l'axe a , il équivaut à une translation de la cycloïde dans la direction b . Ce mode est donc de gap nul en centre de zone magnétique sauf en présence d'anisotropies magnéto-cristallines dans le plan (bc) ,
- (ii) un mode extra-cyclon correspondant à l'oscillation des spins en phase avec la composante b de l'aimantation. Il fait pivoter le plan de la cycloïde autour de l'axe c . L'anisotropie magnéto-cristalline dans la direction b entraîne l'ouverture d'un gap en centre de zone magnétique pour ce mode,
- (iii) un mode extra-cyclon correspondant à l'oscillation des spins en phase avec la composante c de l'aimantation statique. Il fait pivoter le plan de la cycloïde autour de l'axe b . L'anisotropie magnéto-cristalline dans la direction b n'entraîne pas l'ouverture d'un gap en centre de zone magnétique contrairement à l'interaction de Dzialoshinskii-Moriya inverse.

Pour $q_k \ll 1$, la dégénérescence en énergie des modes extra-cyclons est levée par l'anisotropie magnéto-cristalline dans la direction b . Pour $q_k \gg 0$, les interactions à courte portée dominant et les deux branches se dégènèrent.

Ces modèles peuvent être mis en perspective avec une partie des éléments du modèle de M. Mochizuki *et al.* présenté en première partie [246, 247]. L'anisotropie dans la direction a impacte de la même manière les deux branches extra-cyclons, n'exaltant pas la levée de dégénérescence entre elles. Mais pour une anisotropie dans la direction c , nous pouvons nous attendre à un coût en énergie supplémentaire pour le mode faisant pivoter le plan de la cycloïde autour de l'axe b . De plus, la cycloïde n'est pas sphérique, un mélange entre les deux branches extra-cyclons est alors attendu.

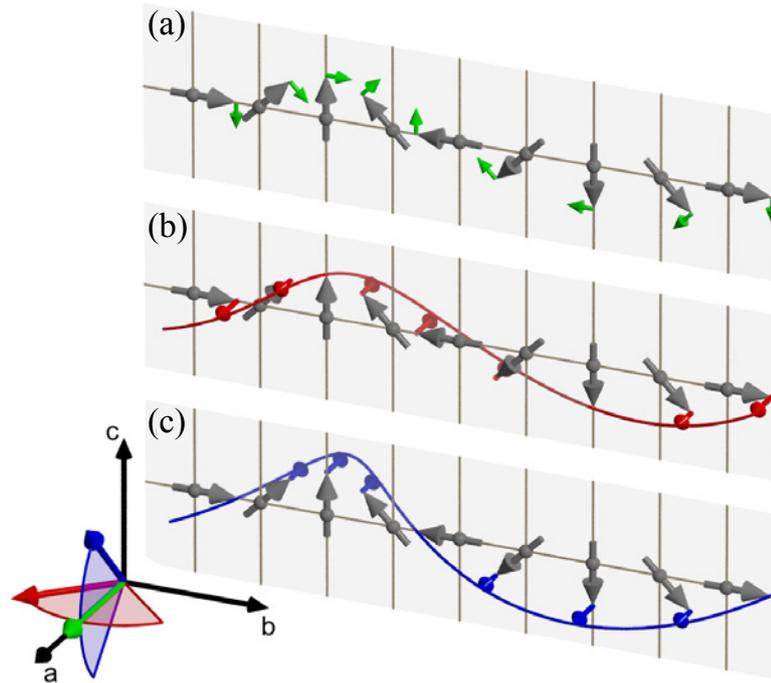


FIGURE 4.8 – **Modes de magnon de centre de zone magnétique.** (a) Mode cyclon faisant pivoter le plan de la cycloïde autour de l'axe a . (b) Mode extra-cyclon faisant pivoter le plan de la cycloïde autour de l'axe c . (c) Mode extra-cyclon faisant pivoter le plan de la cycloïde autour de l'axe b . L'oscillation de l'hélicité pour chaque mode est représentée en bas à gauche [242].

4.2.2.3 Spectroscopie THz

À la différence de la diffusion inélastique de neutrons, les spectroscopies optiques ne sont sensibles qu'aux excitations de centre de zone de Brillouin pour un processus de diffusion du premier ordre. En effet, le moment du photon, q_{photon} , est négligeable devant celui du réseau. Dans le cas d'un ordre magnétique modulé par une cycloïde, le centre de zone est situé au vecteur d'onde de la cycloïde. La comparaison des énergies des excitations magnétiques en spectroscopie optique doit se faire avec les énergies mesurées en centre de zone magnétique $\mathbf{Q} = (0, 0.28, 1)$ des mesures de diffusion inélastique de neutrons [259, 261, 262]. En spectroscopie THz, le champ magnétique de la lumière (noté \mathbf{H}^ω) active par interaction dipolaire les magnons tandis que les excitations à caractère dipolaire électrique sont activées par le champ électrique de la lumière (noté \mathbf{E}^ω). De plus, les excitations purement magnétiques ne contribuent pas à la constante diélectrique dans les mesures statiques permettant de les différencier des excitations électriques [263].

A. Pimenov *et al.* ont réalisé des mesures de spectroscopie THz dont les spectres sont présentés en Figure 4.9. Ils ont observé trois excitations magnétiques dans la phase cycloïdale [259, 261, 262]. Pour $T = 3.5 \text{ K}$, il y en a :

- une centrée à $\omega_{\mathbf{a}}^{THz} = 18 \text{ cm}^{-1}$ activée pour $\mathbf{H}^\omega // \mathbf{a}$. Ce mode THz est associé au phason (i),
- une centrée à $\omega_{\mathbf{b}}^{THz} = 15 \text{ cm}^{-1}$ activée pour $\mathbf{H}^\omega // \mathbf{b}$. Le mode extra-cyclon (ii) entraîne une oscillation de l'aimantation dans la direction b . Ce mode THz est associé à la rotation du plan de la cycloïde autour de l'axe c . En énergie, il correspond au mode $\omega_{\perp 1}$,
- une centrée à $\omega_{\mathbf{c}}^{THz} = 24.5 \text{ cm}^{-1}$ activée pour $\mathbf{H}^\omega // \mathbf{c}$. Elle est également activée pour $\mathbf{H}^\omega // \mathbf{b}$ mais avec une intensité inférieure. Le mode extra-cyclon (iii) entraîne une oscillation de l'aimantation dans la direction c , ce mode THz correspond ainsi à la rotation du plan de la cycloïde autour de l'axe b . En énergie, il correspond au mode $\omega_{\perp 2}$.

Lors du basculement de la cycloïde vers le plan (ab) , la règle de sélection de l'excitation à ω_c^{THz} bascule vers $\mathbf{H}^\omega // \mathbf{a}$ [259, 262]. Elle correspond alors à la rotation du plan de la cycloïde autour de l'axe a en cohérence avec l'assignation de ce mode faite précédemment. Les autres modes sont absents suite au basculement. Il est possible qu'ils soient trop faibles pour être détectés. Ces résultats sont cohérents avec des mesures de spectroscopie infrarouge réalisées par R. V. Aguilar *et al.* [263]. Nous remarquons que la diffusion inélastique de neutrons et la spectroscopie THz sont en désaccord sur l'attribution du phason mais qu'elles s'accordent sur les deux magnons extra-cyclons.

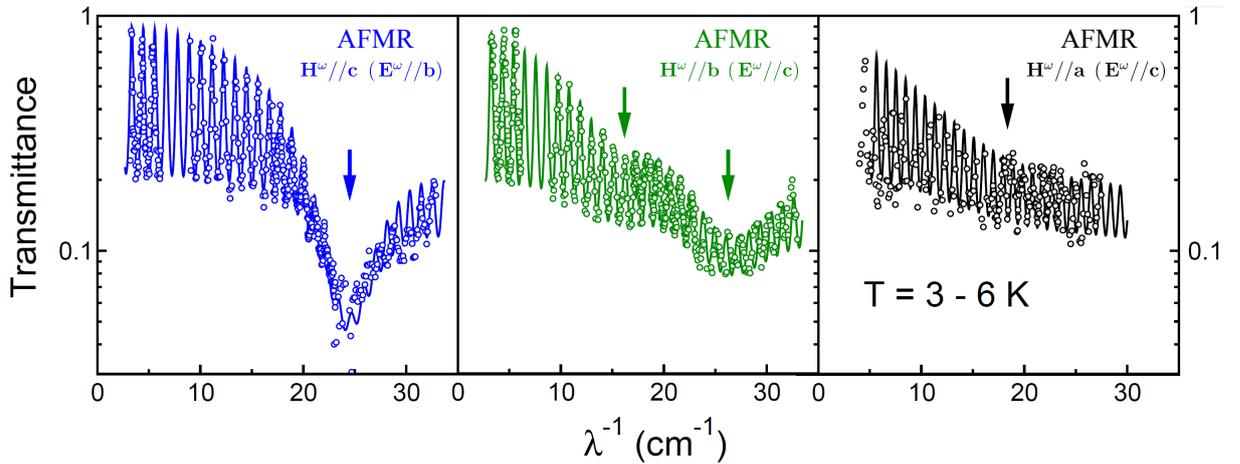


FIGURE 4.9 – Spectres THz des excitations magnétiques. Spectres THz pour différentes directions du champ magnétique de la lumière incidente [259].

4.2.3 Électromagnons dans la phase cycloïdale

4.2.3.1 La découverte

En 2006, A. Pimenov *et al.* ont été les premiers à déterminer la présence d'électromagnons par spectroscopie THz dans $TbMnO_3$ [32]. Dans la phase cycloïdale, une excitation

autour de 30 cm^{-1} est présente uniquement pour une polarisation de la lumière $\mathbf{E}^\omega // \mathbf{a}$ (voir Fig. 4.10). Elle ne dépend pas de la direction du champ magnétique mais du champ électrique de la lumière, elle est donc activée par un processus électrique. Rappelons que l'application d'un champ magnétique uniforme dans la direction c fait transiter l'ordre magnétique d'une cycloïde vers un antiferromagnétique homogène. Cette transition s'accompagne de la disparition de l'excitation mettant en évidence une relation entre elle et la cycloïde magnétique. Cette excitation a un caractère magnétique et polaire, c'est un électromagnon. A. Pimenov *et al.* ont également observé un deuxième électromagnon centré à 18 cm^{-1} avec la même règle de sélection [259, 261].

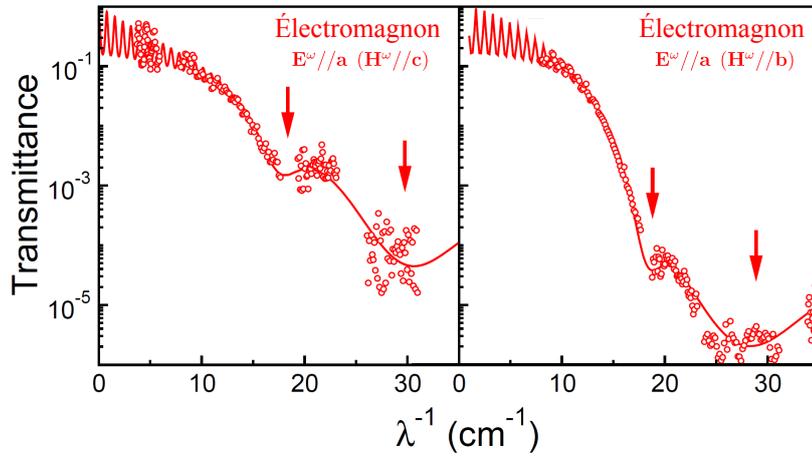


FIGURE 4.10 – **Spectres THz des électromagnons.** Spectres THz pour différentes directions du champ magnétique mais pour la même direction du champ électrique de la lumière incidente [259].

En 2007, une première explication théorique a été proposée par H. Katsura *et al.* basée sur la dynamique de l'interaction de Dzialoshinskii-Moriya inverse (théorie KBN) [258]. Cette théorie prédit un électromagnon, appelé électromagnon KBN, provenant du couplage d'un magnon en $\mathbf{Q} = (0, Q_M, 1)$ et d'un phonon optique transverse associé à un déplacement des anions O^{2-} . Le magnon doit faire osciller l'hélicité de la cycloïde autour de l'axe b pour se coupler linéairement à l'oscillation de la polarisation électrique. Il correspond au mode extra-cyclon (iii). La règle de sélection de l'électromagnon est déterminée comme perpendiculaire au plan de la cycloïde donc pour $\mathbf{E}^\omega // \mathbf{a}$. Cette théorie estime l'énergie de l'électromagnon à 10 cm^{-1} avec une intensité en accord avec les mesures de spectroscopie THz [258]. Les mesures de diffusion inélastique de neutrons appuient ce scénario étant donné que le magnon $\omega_{\perp 2}$ situé en $Q = (0, Q_M, 1)$ et l'électromagnon observé en spectroscopie THz ont une énergie proche. Le magnon (ii) ne peut se coupler que quadratiquement avec le phonon. Cependant, l'anharmonicité de la cycloïde peut causer un mélange des deux branches $\omega_{\perp 1}$ et $\omega_{\perp 2}$ activant l'électromagnon à 18 cm^{-1} [242, 255].

4.2.3.2 Vers un couplage magnéto-strictif dynamique

La théorie KBN a été remise en question par des mesures de spectroscopie THz et infrarouge sous champ magnétique [261, 263]. Celle-ci prédit le basculement de la règle de sélection de l'électromagnon de l'axe a vers l'axe c lorsque le plan de la cycloïde bascule du plan (bc) vers le plan (ab) . Or, comme nous pouvons voir en Figure 4.11.b, l'électromagnon reste activé pour $\mathbf{E}^\omega // \mathbf{a}$ pour une cycloïde contenue dans le plan (ab) . De plus, un second électromagnon centré à 60 cm^{-1} ayant la même règle de sélection et un comportement similaire est observé en spectroscopie infrarouge (voir Fig. 4.11) [263].

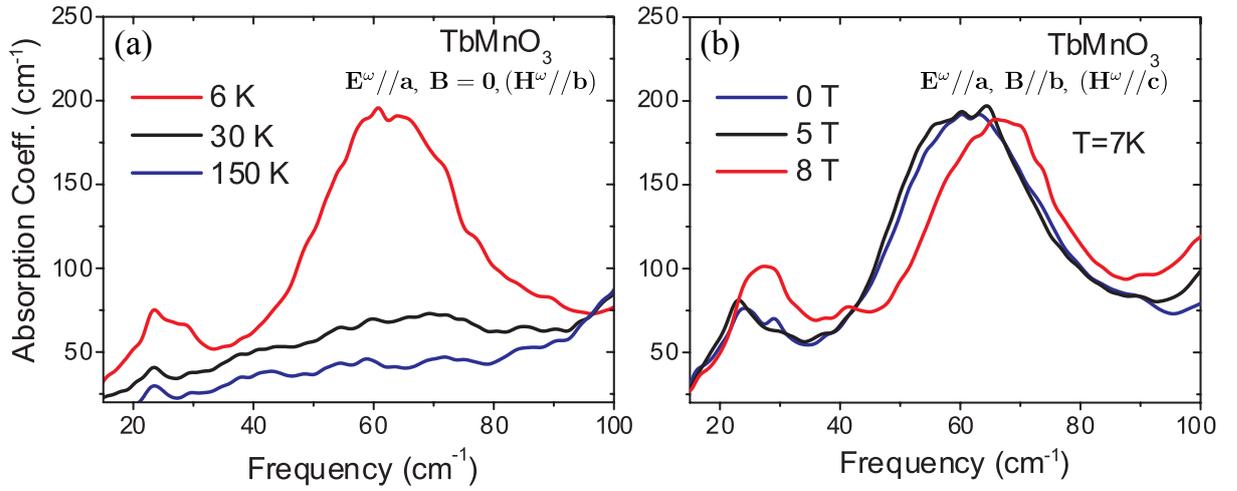


FIGURE 4.11 – **Spectre infrarouge des électromagnons.** (a) Spectres infrarouges pour différentes températures et (b) pour différentes valeurs de champ magnétique uniforme \mathbf{B} appliqué dans la direction b . La cycloïde bascule pour un champ magnétique proche de 5 T [263].

Le mécanisme à l'origine des électromagnons à 26 cm^{-1} et 60 cm^{-1} ne semble pas provenir de la cycloïde magnétique mais du réseau, invariant par l'application d'un champ magnétique. La rotation des octaèdres dans le plan (ab) brise les symétries d'inversion locales au niveau des liaisons Mn-O-Mn et est à l'origine de moments dipolaires électriques locaux. Ces derniers autorisent un couplage magnéto-strictif entre un champ électrique oscillant \mathbf{E}^ω et les spins de Mn^{3+} . Ce couplage s'écrit $H_M = -\mathbf{E}^\omega \cdot \mathbf{P}$ où :

$$P_\gamma = \Pi_\gamma \sum_i [(-1)^{i_x+i_y+m} S_i \cdot S_{i+x} + (-1)^{i_x+i_y+n} S_i \cdot S_{i+y}] \quad (4.8)$$

avec $\gamma = a, b, c$ les directions cristallographiques, Π_γ les dipôles électriques locaux situés au niveau des liaisons Mn-O-Mn, et $(m, n) = (0, 0)$ pour $\gamma = a$, $(m, n) = (1, 0)$ pour $\gamma = b$, $(m, n) = (i_z + 1, i_z + 1)$ pour $\gamma = c$ [263, 264, 265].

Pour $\mathbf{E}^\omega // \mathbf{a}$, les anions O^{2-} oscillent en phase dans la direction a modifiant le recouvrement entre les orbitales p et d le long des liaisons Mn-O. Les constantes d'échange

J_{ab} sont alors modulées dans la direction b avec une périodicité égale à la moitié de la périodicité cristalline (voir Fig. 4.12.a). Cette modulation agit sur les spins comme un champ magnétique effectif local entraînant une oscillation des spins dans le plan (bc) se propageant en anti-phase dans la direction b . L'oscillation des spins correspond au phason de bord de zone de Brillouin, elle est représentée en Figure 4.12.b. Ce mécanisme est inactif pour une phase magnétique colinéaire [263].

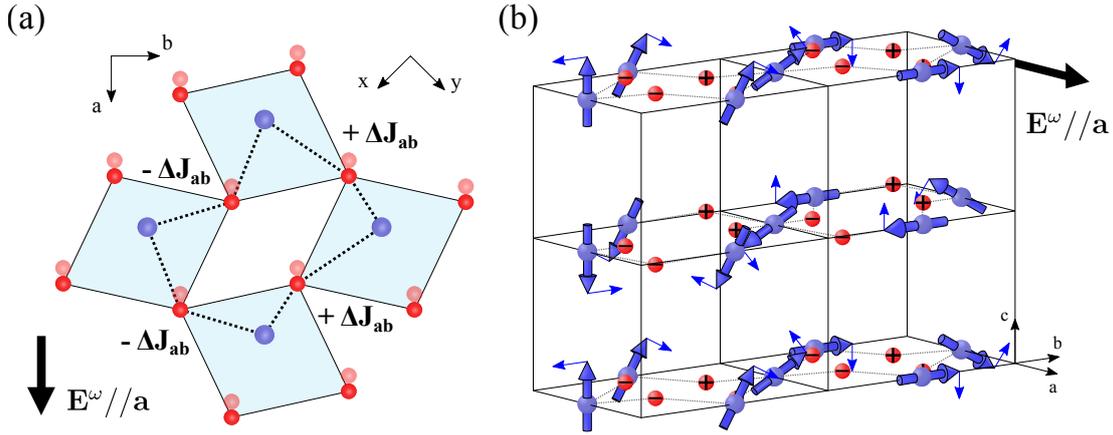


FIGURE 4.12 – **Couplage magnéto-strictif dynamique.** (a) Schéma du déplacement des atomes d'oxygène dans le plan (ab) pour un champ électrique dans la direction a . (b) Schéma 3D de l'excitation du phason de bord de zone pour un champ électrique dans la direction a . Les signes plus et moins sur les sites d'oxygène indiquent le signe de la modulation de la constante J_{ab} [263].

Les mesures de diffusion inélastique de neutrons ont déterminé un mode magnétique en bord de zone dans la direction b situé autour de 60 cm^{-1} [242, 255]. L'énergie de ce mode correspond à celle de l'électromagnon observé en spectroscopie infrarouge [263]. Il est appelé électromagnon de bord de zone. Pour $\mathbf{E}^\omega // \mathbf{b}$, la modulation des constantes d'échange se propage dans la direction a . Mais dans cette direction les spins sont colinéaires, le couplage magnéto-strictif dynamique est alors inactif et aucun électromagnon n'est activé. Ce couplage tire son origine du réseau résolvant la problématique de la règle de sélection de l'électromagnon. L'interaction magnéto-strictive rend effectivement compte de l'électromagnon à 60 cm^{-1} mais elle ne donne aucune explication sur l'origine de l'électromagnon de plus basse énergie [263]. L'activation de cet électromagnon est encore débattue, deux modèles ont été proposés [264, 265].

4.2.3.3 Anharmonicité de la cycloïde

M. Mochizuki *et al.* ont étudié la dynamique de l'hamiltonien magnétique décrit en première partie². La dynamique des spins est déterminée par l'équation de Landau-Lifshitz-

2. À cet hamiltonien s'ajoute une interaction biquadratique provenant du couplage spin-phonon au niveau des liaisons Mn-O-Mn dans le plan (ab) . Elle s'écrit $H_{Biq} = -B_{Biq} \sum_{\langle i,j \rangle} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2$.

Gilbert :

$$\frac{\delta S_i}{\delta t} = -S_i \times H_i^{eff} + \frac{\alpha_G}{S} S_i \times \frac{\delta S_i}{\delta t} \quad (4.9)$$

avec H_i^{eff} un champ magnétique effectif local dérivé à partir de $\delta H/\delta S_i$ et α_G le coefficient d'amortissement de Gilbert. Cette méthode permet d'avoir accès à la relation de dispersion des excitations magnétiques et, en incluant le couplage magnéto-strictif, elle permet également de déterminer les électromagnons actifs en spectroscopie infrarouge [264].

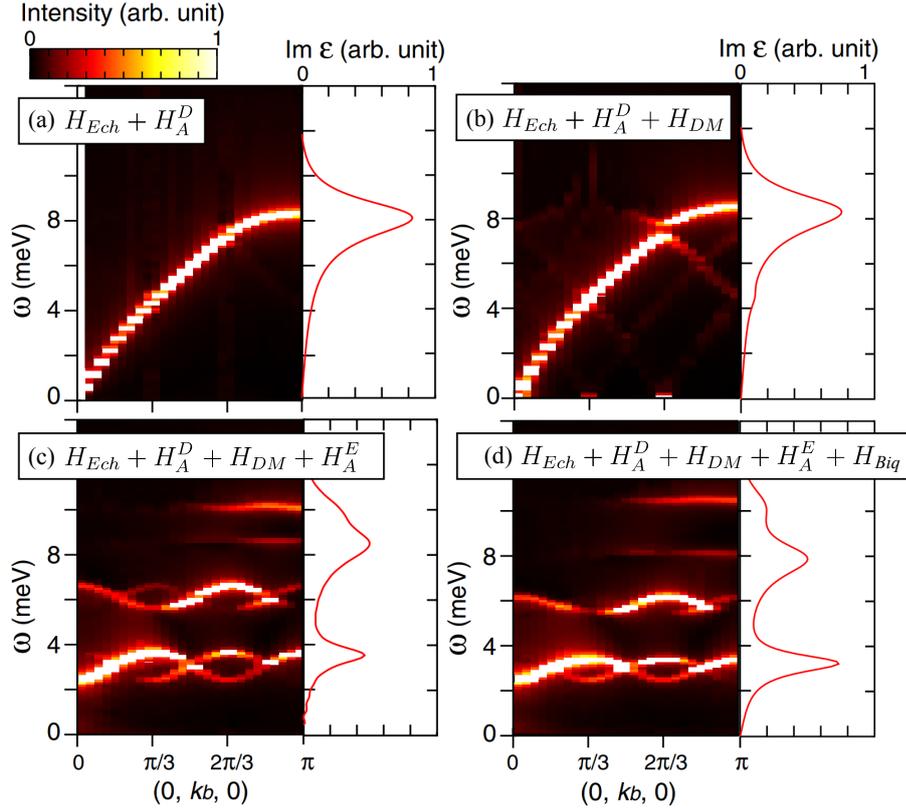


FIGURE 4.13 – **Calculs de dynamique.** Relation de dispersion du phason (panneau de gauche) et partie imaginaire de la constante diélectrique calculée correspondant au spectre infrarouge des électromagnons (panneau de droite). **(a)** L'hamiltonien d'échange et d'anisotropie dans la direction c donnent une cycloïde sphérique. **(b)** L'ajout de l'interaction de Dzialoshinskii-Moriya induit un changement négligeable. **(c)** L'ajout de l'anisotropie dans le plan (ab) induit une harmonique supplémentaire dans la cycloïde entraînant l'apparition d'un nouvel électromagnon à basse énergie. **(d)** L'ajout d'une interaction biquadratique renforce l'électromagnon de basse énergie [264].

En ne considérant que les termes d'échange, de Dzialoshinskii-Moriya et d'anisotropie magnéto-cristalline dans la direction c , un seul électromagnon correspondant au phason de bord de zone est présent autour de 60 cm^{-1} (voir Fig. 4.13.a et .b). Mais en incluant le terme d'anisotropie magnéto-cristalline dans le plan (ab) , la relation de dispersion du phason est fortement modifiée et un nouvel électromagnon est activé autour de 25 cm^{-1} (voir Fig. 4.13.c). Précédemment, nous avons vu que les anisotropies magnéto-cristallines

peuvent être à l'origine d'harmoniques supplémentaires dans la cycloïde. Dans le cas de la dynamique, cette anharmonicité brise la symétrie de translation des spins et couple les branches magnétiques entre elles activant de nouveaux modes. Selon M. Mochizuki *et al.*, l'électromagnon autour de 25 cm^{-1} provient d'une harmonique supplémentaire de vecteur d'onde $2Q_M$. Combinée à l'interaction magnéto-strictive, elle active un mode magnétique en $q = \pi/b - 2Q_M$. Cet électromagnon correspond à une réplique de l'électromagnon de bord de zone, il est appelé électromagnon jumeau. Son poids spectral est directement relié au degré de déviation de la cycloïde harmonique déterminé par η . Plus cette déviation est importante plus l'électromagnon jumeau est intense³ [264].

4.2.3.4 Anisotropie du couplage magnéto-strictif

M. Stenberg *et al.* ont étudié le cas où le couplage magnéto-strictif est anisotrope à cause du couplage spin-orbite. Cette anisotropie entraîne l'apparition d'un dipôle électrique oscillant attaché à la modulation structurale de vecteur d'onde $2Q_M$ mentionnée en première partie. Ce dipôle électrique se couple au phason en $q = \pi/b - 2Q_M$ activant ainsi un second électromagnon autour de 25 cm^{-1} . L'intensité de l'électromagnon est alors reliée à l'amplitude du dipôle électrique. À partir des mesures de spectroscopie THz, ils ont déterminé que cette amplitude serait de $P = 4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, soit 50 fois plus élevée que la polarisation électrique statique [265]. La présence de ce dipôle oscillant n'a jamais été mis en évidence expérimentalement.

4.2.3.5 Sauvetage de l'électromagnon KBN

Les deux électromagnons observés pour $\mathbf{E}^\omega // \mathbf{a}$ ne proviennent pas de l'interaction de Dzialoshinskii-Moriya inverse mais rien n'exclut la présence de l'électromagnon KBN. Des mesures de spectroscopie THz sous champ magnétique, réalisées par A. Shuavaev *et al.*, ont permis d'attester de la présence de l'électromagnon KBN dans TbMnO_3 . Quand la cycloïde se propage dans le plan (bc) , l'électromagnon KBN est masqué par l'électromagnon jumeau ayant même règle de sélection et étant attendu à une énergie proche. Quand la cycloïde se propage dans le plan (ab) , le magnon est actif pour $(\mathbf{E}^\omega // \mathbf{b}, \mathbf{H}^\omega // \mathbf{a})$ alors que pour $(\mathbf{E}^\omega // \mathbf{c}, \mathbf{H}^\omega // \mathbf{a})$ le magnon et l'électromagnon KBN sont actifs. En Figure 4.14 sont tracés les spectres de spectroscopie THz pour ces deux configurations en fonction d'un champ magnétique appliqué dans la direction b . Nous pouvons remarquer que le poids spectral autour de 20 cm^{-1} est plus important pour la seconde configuration. De plus, un modèle ne prenant en compte qu'une activité magnétique pure ne permet pas de décrire ce poids spectral. Seule la prise en compte de l'électromagnon KBN en donne une description correcte [262].

3. En Figure 4.13.d, nous pouvons voir que l'interaction biquadratique augmente également l'intensité de l'électromagnon jumeau étant donné qu'elle participe au caractère anharmonique de la cycloïde.

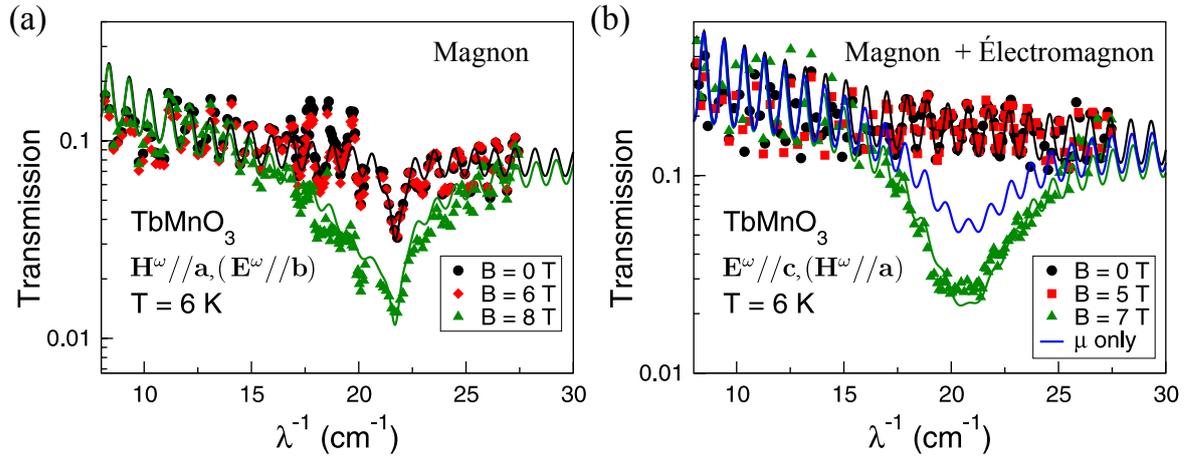


FIGURE 4.14 – Spectres THz et électromagnon KBN. Spectres THz dont la règle de sélection correspond à celle (a) du magnon, (b) du magnon et de l'électromagnon KBN. Les traits pleins en bleu correspondent au spectre simulé dans le cas où uniquement les contributions magnétiques sont considérées. La cycloïde bascule pour un champ magnétique proche d'une valeur de $5 T$ [262].

4.2.4 Spectroscopie Raman et excitations magnétiques

4.2.4.1 Spectres à basse énergie

Des mesures de spectroscopie Raman dans la phase cycloïdale révèle la présence de modes larges à basse énergie pour une symétrie A_g où les polarisations de la lumière incidente et diffusée sont parallèles (voir Fig. 4.15). Pour $\mathbf{E}^\omega // \mathbf{a}$ ou $\mathbf{E}^\omega // \mathbf{b}$, deux modes e_1 et e_2 sont respectivement présents autour de 25 cm^{-1} et de 60 cm^{-1} . Pour $\mathbf{E}^\omega // \mathbf{c}$, un seul mode m_1 est présent autour de 25 cm^{-1} . Comme aucun mode de phonon n'est attendu en-dessous de 100 cm^{-1} , il est probable que ces modes soient d'origine magnétique. Mais à la différence de la spectroscopie THz ou infrarouge, il est difficile de faire la distinction entre un magnon activé par couplage spin-orbite et un électromagnon qui a un caractère polaire. Un ensemble de mesures réalisées par P. Rovillain *et al.* permet de distinguer les différents modes [166, 266, 267].

4.2.4.2 Électromagnons

Les modes observés pour $\mathbf{E}^\omega // \mathbf{a}$ et $\mathbf{E}^\omega // \mathbf{b}$ correspondent aux mêmes excitations. La fréquence du mode e_1 diminue à la transition ferroélectrique et la fréquence du mode e_2 augmente entre $10 K$ et $20 K$ pour ensuite diminuer jusqu'à la transition paraélectrique-ferroélectrique. Les deux modes disparaissent dans la phase paraélectrique [166, 266]. L'application d'un champ magnétique dans la direction a ou b impacte faiblement ces deux modes. Ils disparaissent dans la phase antiferromagnétique homogène induite par un champ magnétique dans la direction c [166, 267].

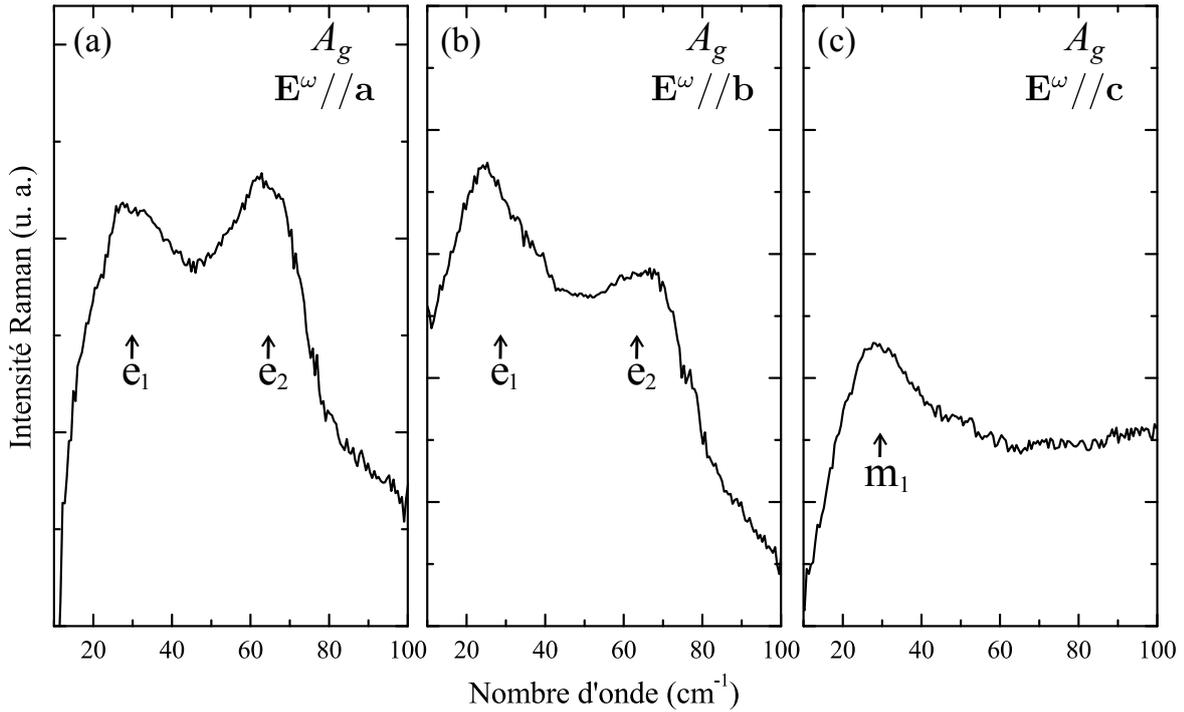


FIGURE 4.15 – **Spectres Raman à basse énergie dans la phase cycloïdale.** Spectres en symétrie A_g pour (a) $E^\omega // a$, (b) $E^\omega // b$, (c) $E^\omega // c$ [166].

Les deux modes magnétiques e_1 et e_2 ne sont présents que dans la phase cycloïdale et leur règle de sélection ne dépend pas du plan dans lequel la cycloïde se propage. Leur énergie correspondant à celle des deux électromagnons observés en spectroscopie infrarouge, le mode e_1 est attribué à l'électromagnon jumeau et le mode e_2 à l'électromagnon de bord de zone. Il est intéressant de souligner la différence de règle de sélection entre la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie Raman. En effet, la spectroscopie infrarouge est un processus d'absorption, la polarisation de la lumière doit être dans la même direction que le dipôle électrique du phonon responsable de la modulation des constantes d'échange magnétique. La spectroscopie Raman est un processus de diffusion, la polarisation doit être dans le plan (ab) afin d'exciter le phonon responsable de la modulation des constantes d'échange.

4.2.4.3 Magnon ou électromagnon ?

Le mode e_1 et le mode m_1 ne sont présents que dans la phase cycloïdale et ce à la même énergie. Mais sous champ magnétique leur comportement est différent. En effet, l'application d'un champ magnétique dans la direction b réduit fortement l'intensité de m_1 . Ainsi, ce mode est associé au plan dans lequel la cycloïde se propage ou à la direction de la polarisation électrique. Il peut alors correspondre au magnon extra-cyclon de centre de zone observé autour de $20\text{-}25\text{ cm}^{-1}$ ou à l'électromagnon KBN [166, 267].

4.2.4.4 Bande à 128 cm^{-1} et couplage spin-phonon

Nous pouvons voir en Figure 4.16.a qu'une bande à 128 cm^{-1} est présente dans les phases magnétiques en symétrie A_g pour $\mathbf{E}^\omega // \mathbf{c}$. Elle disparaît dans la phase paramagnétique. Sa fréquence diminue entre 10 K et 35 K et augmente jusqu'à 45 K (voir Fig. 4.16.b). La fréquence du phonon R(x) de symétrie A_g à 113 cm^{-1} a un comportement particulier à la transition ferroélectrique, sa fréquence chute à 28 K et augmente dans la phase paraélectrique (voir Fig. 4.16.c). Ce comportement est corrélé à celui de la bande. En spectroscopie THz, Y. Takahashi *et al.* [268], M. Schmidt *et al.* [269] et J. S. Lee *et al.* [270] ont aussi observé une bande dans la même gamme d'énergie bien que celle-ci persiste dans la phase paramagnétique jusqu'à 80 K environ. Ils ont également observé un phonon de symétrie B_{1u} à 114 cm^{-1} présentant un comportement particulier à la transition paraélectrique-ferroélectrique. Le phonon B_{1u} et le phonon R(x) correspondent tout les deux à une vibration de liaisons Tb-O. Chacun des travaux cités ci-dessus apportent une interprétation différente quant à l'origine de la bande.

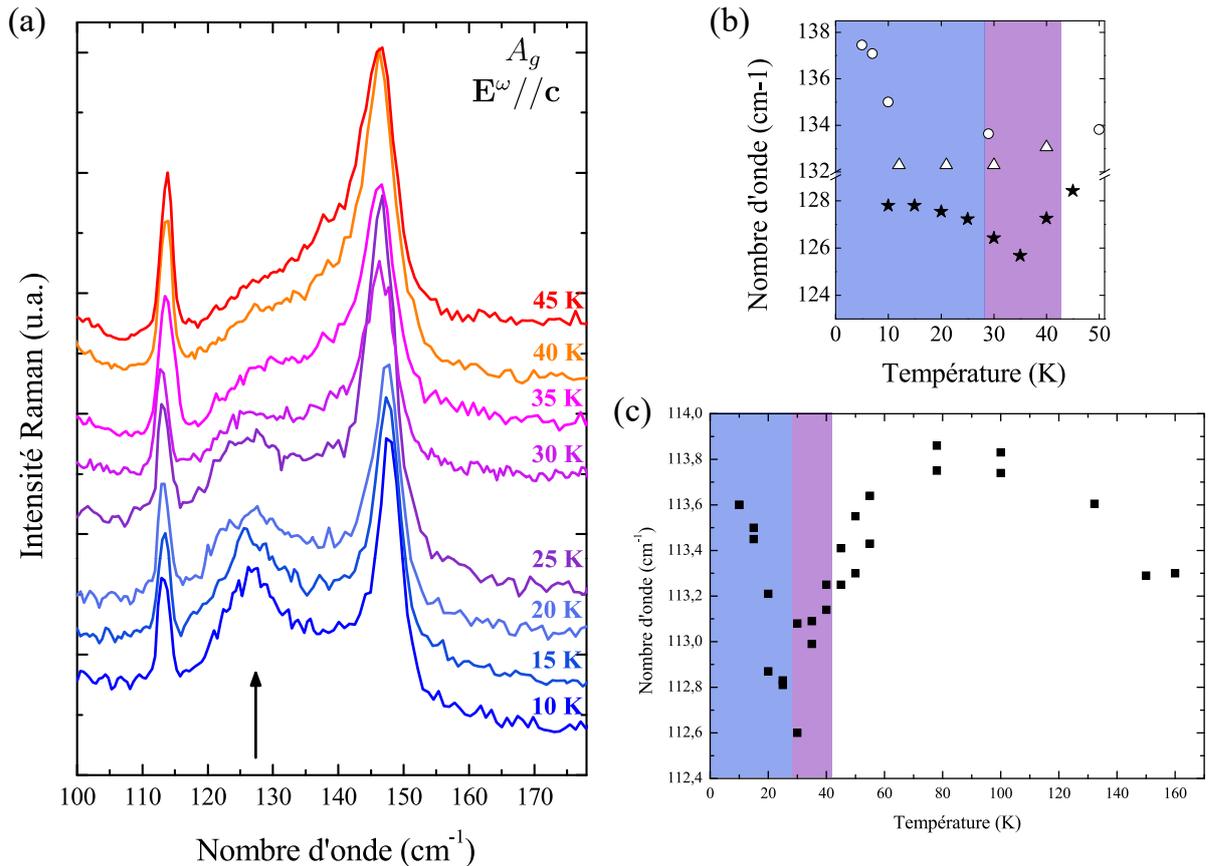


FIGURE 4.16 – Spectres Raman de la bande. (a) Spectres Raman en symétrie A_g pour $\mathbf{E}^\omega // \mathbf{c}$ pour différentes températures. (b) Fréquence de la bande à 128 cm^{-1} en fonction de la température mesurée par P. Rovillain *et al.* (étoiles), M. Schmidt *et al.* (ronds), Y. Takahashi *et al.* (triangles). (c) Fréquence du phonon R(x) de symétrie A_g en fonction de la température [166].

Selon Y. Takahashi *et al.*, la bande est un processus à double magnon correspondant à deux fois l'énergie d'un magnon de bord de zone. De plus, ils ont observé que le phonon B_{1u} transfère 30 % de son poids spectral vers l'électromagnon de bord de zone dans la phase ferroélectrique [268]. M. Schmidt *et al.* ont remarqué que la différence d'énergie entre la bande et le phonon B_{1u} est constante en température. Cette différence étant égale à l'énergie du magnon extra-cyclon autour de 20-25 cm^{-1} dans la phase cycloïdale, ils ont interprété la bande comme une diffusion magnon-phonon [269]. J. S. Lee *et al.* ont étudié cette bande pour différentes pérovskites manganites. Ils ont noté que cette bande est uniquement présente dans des composés à base de Tb^{3+} . Ils ont proposé un couplage entre une excitation de champ cristallin f-f de Tb^{3+} et le phonon B_{1u} comme origine de la bande [270].

4.3 Effet d'une pression hydrostatique

L'effet trivial d'une pression hydrostatique est de réduire le volume du cristal. Dans le cas de $TbMnO_3$, ce volume passe de 230 \AA^3 à 220 \AA^3 entre 0 GPa et 8 GPa à température ambiante [271]. Mais la pression a aussi une influence sur le degré de distorsion du cristal [272]. L'évolution de la structure cristalline s'accompagne naturellement d'une évolution de l'ordre magnétique [273].

4.3.1 Évolution des ordres

4.3.1.1 Distorsion orthorhombique et distorsion Jahn-Teller

Des mesures de diffraction de rayons X n'ont relevé aucune transition structurale en-dessous de 47 GPa à température ambiante [271]. Ces mesures permettent aussi de suivre l'évolution de la distorsion orthorhombique et Jahn-Teller en fonction de la pression hydrostatique. Les différentes grandeurs caractérisant ces distorsions sont représentées en Figure 4.17.a. La distorsion orthorhombique est déterminée par l'angle formé par la liaison Mn-O-Mn dans le plan (ab). Son évolution avec la pression est tracée en Figure 4.17.d. Cet angle augmente de 15° entre 0 et 8 GPa se rapprochant alors des 180° de la structure cubique. De plus, les distances Tb-O diminuent linéairement avec la pression (voir 4.17.c). Ces résultats montrent une diminution de la distorsion orthorhombique quand la pression hydrostatique augmente. La distorsion Jahn-Teller est déterminée par une différence entre les longueurs des liaisons Mn-O dans le plan (ab). Nous pouvons voir sur la Figure 4.17.b que la longueur de Mn-O2(l) se rapproche de celle de Mn-O2(s), mettant en évidence une diminution de la distorsion. Ce comportement est cohérent avec l'affaiblissement de l'ordre orbital qui observé en spectroscopie d'absorption de rayons X [272].

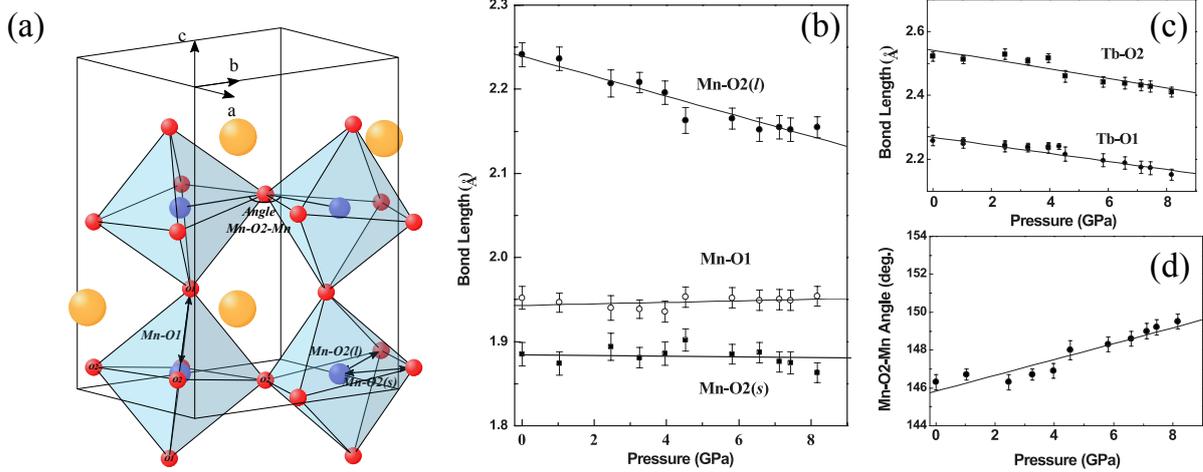


FIGURE 4.17 – **Diffraction de rayons X sous pression hydrostatique à température ambiante.** (a) Maille orthorhombique où sont indiqués les paramètres définissant les distorsions de $TbMnO_3$. (b) Évolution des distances Mn-O avec la pression hydrostatique. (c) Évolution des distances Tb-O avec la pression hydrostatique. (d) Évolution de l'angle Mn-O-Mn dans le plan (ab) avec la pression hydrostatique [272].

Le comportement de la structure à basse température et en fonction de la pression hydrostatique n'a pas été étudié en détail. O. L. Makarova *et al.* ont réalisé des mesures de diffusion élastique de neutrons jusqu'à 3.6 GPa à une température de 1.5 K . Sur cette gamme de pression, ils ont constaté que la structure cristalline avait le même comportement qu'à température ambiante [273].

4.3.1.2 Ordre magnétique

Des mesures de diffraction de neutrons réalisées par O. L. Makarova *et al.* ont montré qu'un ordre colinéaire antiferromagnétique de type E des spins de Mn^{3+} s'établit à 3.6 GPa pour $T = 1.5 K$ [273]. Il est représenté en Figure 4.18.a. À cette pression, l'ordre de type E coexiste avec la cycloïde. Au premier abord, l'établissement d'une phase de type E à haute pression est en contradiction avec la diminution de la distorsion orthorhombique. En effet, les pérovskites manganites présentant une distorsion orthorhombique plus faible ($LaMnO_3$ ou $PrMnO_3$) développent un ordre antiferromagnétique de type A. Avec des calculs de DFT, T. Aoyama *et al.* ont mis en évidence que c'est la contraction du cristal qui gouverne l'ordre magnétique et non la distorsion orthorhombique [237]. La constante d'échange J_{ab} est déterminée par une hybridation p-d alors que la constante d'échange J_b est déterminée par une hybridation p-p. Cette dernière augmente plus rapidement que la première lorsque les distances inter-atomiques diminuent. Au final, le rapport J_b/J_{ab} augmente avec la pression hydrostatique. Une fois une certaine valeur atteinte, un ordre antiferromagnétique de type E est stabilisé.

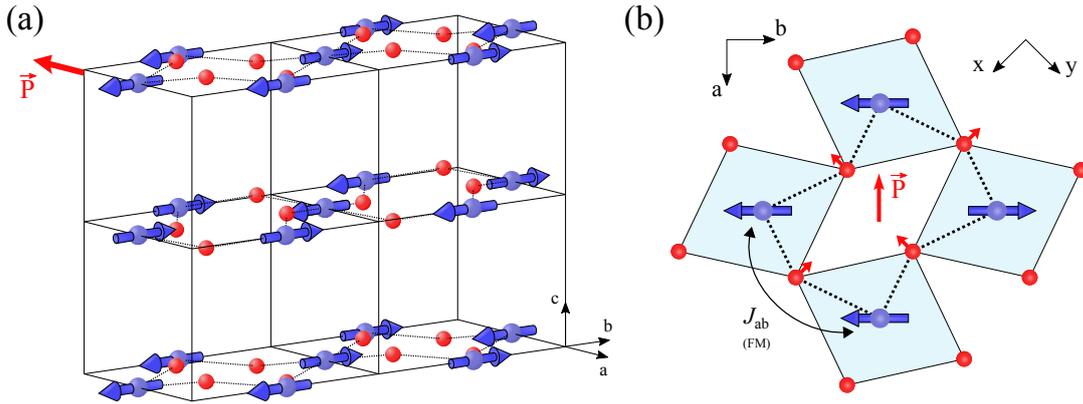


FIGURE 4.18 – **Phase de haute pression.** (a) Ordre antiferromagnétique de type E. (b) Ordre magnétique dans le plan (ab) et couplage magnéto-strictif. Les flèches rouges indiquent le déplacement des anions O^{2-} à l'origine de la polarisation électrique dans la direction a .

4.3.1.3 Couplage magnéto-électrique spontané

La disparition de la cycloïde magnétique s'accompagne de la disparition de la polarisation électrique dans la direction c . L'apparition de l'ordre de type E s'accompagne de l'apparition d'une polarisation dans la direction a qui augmente avec la pression. Sa valeur est de $P_a = 1 \mu C.cm^{-2}$ autour de $7 GPa$, soit un ordre de grandeur supérieur à celle présente dans la phase cycloïdale [237]. Une polarisation électrique induite par un ordre antiferromagnétique de type E a déjà été observée dans les manganites $RMnO_3$ avec $R = Ho$ et Y à pression ambiante [274].

En 2006, I. V. Sergienko *et al.* ont proposé un mécanisme sur la base de la magnétostriction pour expliquer l'origine d'une telle polarisation électrique [275]. Tout d'abord, remarquons qu'un ordre antiferromagnétique de type E associé à la rotation des octaèdres brise la symétrie d'inversion du cristal autorisant l'apparition d'une polarisation électrique. À l'échelle microscopique, le terme (4.8) est à l'origine de la ferroélectricité dans la phase magnétique de type E. Les spins des orbitales électroniques E_g sont connectés par une interaction ferromagnétique. Les paires ferromagnétiques maximisent l'interaction en réduisant l'angle de la liaison Mn-O-Mn. Les paires antiferromagnétiques minimisent l'interaction en augmentant l'angle de la liaison Mn-O-Mn. Le déplacement total des anions O^{2-} brise la symétrie d'inversion dans la direction a comme représenté en Figure 4.18.b. Ce même mécanisme appliqué aux spins des orbitales électroniques T_{2g} entraîne une polarisation dans un sens opposé étant donné que l'interaction magnétique entre eux est antiferromagnétique. Le recouvrement entre les orbitales T_{2g} et les orbitales p augmente moins rapidement que celui des orbitales E_g avec la pression. Ce sont alors ces dernières qui sont responsables de l'augmentation de la ferroélectricité avec la pression hydrostatique. De plus, la polarisation électrique émerge d'un mécanisme basé sur les

constantes d'échange, elle est plus importante que la ferroélectricité induite par couplage spin-orbite dans la phase cycloïdale. [237, 275]. Les mesures diélectriques et de chaleurs spécifiques réalisées par T. Aoyama *et al.* ont permis de déterminer le diagramme de phase pression-température de $TbMnO_3$ jusqu'à 8 GPa. Il est reproduit en Figure 4.19 [237].

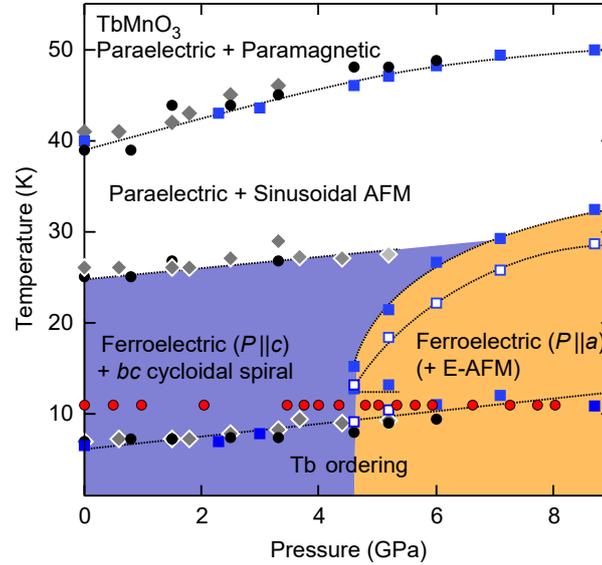


FIGURE 4.19 – **Diagramme de phase pression-température.** La délimitation des phases a été déterminée par T. Aoyama *et al.* avec des mesures de chaleur spécifique (ronds noirs) et diélectriques dans la direction c (diamants) et a (carrés). Les symboles pleins correspondent à des mesures réalisées en chauffant et les symboles vides en refroidissant [237]. Les ronds rouges indiquent les points de mesures réalisées en spectroscopie Raman.

4.3.2 Propriétés dynamiques et spectroscopie Raman

4.3.2.1 Motivation et méthode expérimentale

La transition de phase magnétique en pression nous donne l'opportunité d'étudier l'impact du couplage magnéto-électrique spontané sur la dynamique de $TbMnO_3$. Nous nous sommes concentrés sur les excitations de basse énergie. En symétrie A_g , la dynamique est différente selon si $\mathbf{E}^\omega // \mathbf{a}$ ou si $\mathbf{E}^\omega // \mathbf{c}$. Nous avons alors choisi un échantillon dont la face est orientée dans le plan cristallographique (ac) afin d'avoir accès à ces deux configurations.

Les échantillons de $TbMnO_3$ sont synthétisés par la méthode de fusion de zone par H. Sakata de l'université de Tokyo au Japon. Le matériau est préparé à partir d'un barreau polycristallin dont l'extrémité est fondue avec un laser puis mise en contact avec un germe qui détermine l'orientation cristalline de la croissance. Le barreau est ensuite étiré verticalement et, par refroidissement et déplacement du laser, un monocristal croît. L'orientation des axes cristallins du monocristal est déterminée par diffraction de rayons X. Afin d'obtenir une surface plane et sans rugosité l'échantillon est poli à la pâte diamantée

de $0.1 \mu\text{m}$. Le polissage de la surface est important pour le signal Raman, TbMnO_3 présente un fond à basse énergie pouvant gêner l'étude des électromagnons (voir Fig. 4.20.a). Seule une succession de polissages permet de minimiser l'intensité de ce fond. Les mesures sous pression hydrostatique sont réalisées grâce à une cellule à enclume de diamants dont le montage, la préparation et l'utilisation sont détaillés en chapitre 2. L'échantillon est aminci par polissage jusqu'à qu'il ait une épaisseur inférieure à $30 \mu\text{m}$. Il est ensuite découpé en plusieurs morceaux, l'échantillon retenu à une taille d'environ $150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$ (voir Fig. 4.20.b). Il est déposé sur la colette du diamant inférieur de la cellule avec trois rubis micrométriques qui serviront à mesurer la pression *in situ*. Les diamants utilisés ont une colette de $800 \mu\text{m}$ et la chambre de pression fait $400 \mu\text{m}$ de diamètre. Le milieu transmetteur utilisé est l' ^4He . Une image réalisée au microscope optique de la cellule à température ambiante est montrée en Figure 4.20.b, la pression dans la chambre est alors de 0.3 GPa . La cellule est placée dans le cryostat CryoMech et refroidie jusqu'à 11 K tout en maintenant constante la pression dans la membrane de la cellule. À 11 K , la pression à l'intérieur de la chambre est de 0.44 GPa .

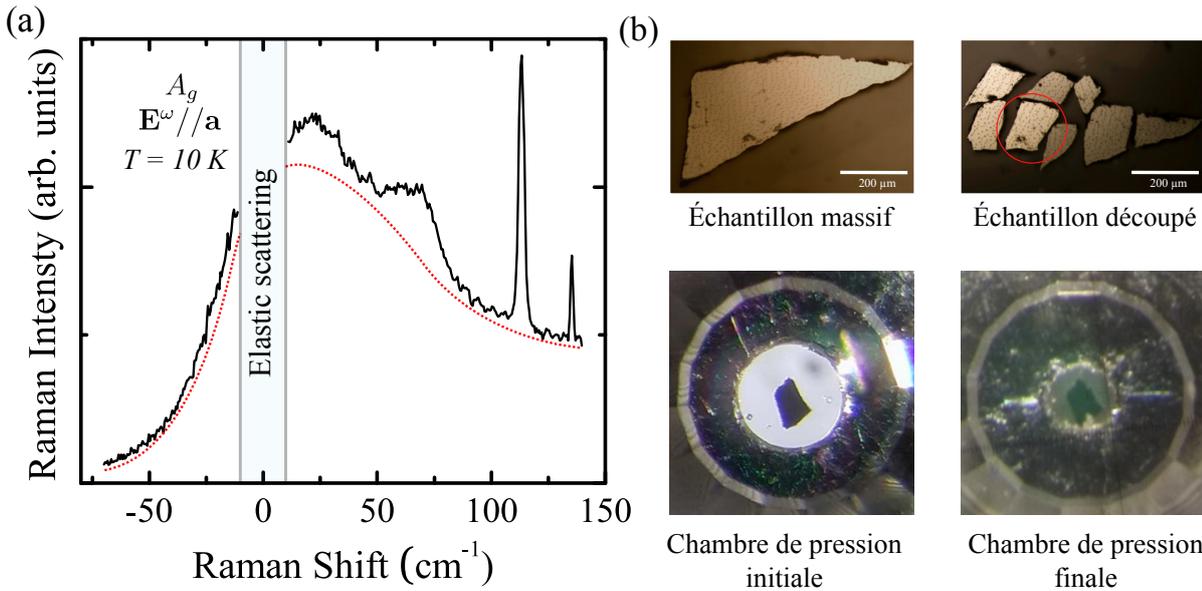


FIGURE 4.20 – Préparation de l'expérience. (a) Spectre Raman de basse énergie des électromagnons en symétrie A_g pour $\mathbf{E}^\omega//\mathbf{a}$, les pontillés indiquent le fond parasite de basse énergie. Ce fond est réduit par polissage de la surface mais ne peut pas être complètement éliminé. (b) Photo de microscope optique de la découpe de l'échantillon et de l'intérieur de la cellule avant et après l'expérience.

Le montage optique utilisé est décrit au chapitre 2. Le laser utilisé est un laser solide Oxixus Slim de longueur d'onde 561.3 nm pour laquelle les électromagnons sont résonnants. La puissance utilisée est de 1.7 mW avant focalisation sur l'échantillon. Le spectromètre T-64000 est utilisé en configuration triple soustractive avec les réseaux de 1800 traits. Les mesures de spectroscopie Raman ont été réalisées en symétrie A_g pour $\mathbf{E}^\omega//\mathbf{a}$ et $\mathbf{E}^\omega//\mathbf{c}$. Les seize points mesurés en pression à température constante sont reportés sur

le diagramme de phase en Figure 4.19.

4.3.2.2 Électromagnon dans la phase de type E

Les spectres Raman en symétrie A_g pour $\mathbf{E}^\omega//\mathbf{a}$ obtenus aux différents points de pression sont tracés en Figure 4.21.a. Nous observons que l'électromagnon e_1 disparaît entre 2.13 GPa et 3.40 GPa alors que l'électromagnon e_2 persiste jusqu'à 8.07 GPa . Le fond bien que minimal est toujours présent. Il forme une marche et évolue avec la pression. Le pic satellite de e_2 à 8.07 GPa est attribué à une fuite de polarisation de la symétrie $\mathbf{E}^\omega//\mathbf{c}$ du fait de la présence de domaines magnétiques dans le matériau à haute pression. Un pic noté p_1 apparaît à 123 cm^{-1} pour une pression de 4.75 GPa , son origine est discutée par la suite. Les deux électromagnons sont ajustés par des lorentziennes dont les fréquences, les intensités intégrées et les largeurs sont reportées en Figure 4.21.a et .b.

La fréquence de l'électromagnon e_1 se maintient autour de 35 cm^{-1} en revanche sa largeur et son intensité chutent aussitôt qu'une pression est appliquée. La fréquence de l'électromagnon e_2 diminue avec la pression et présente une anomalie à 5 GPa . À cette même pression, sa largeur présente aussi une anomalie. Quant à son intensité, elle reste constante puis augmente à partir de 4.03 GPa . Ces comportements particuliers peuvent être attribués à la transition de phase entre la cycloïde et l'antiferromagnétique de type E en cohérence avec T. Aoyama *et al.* qui ont déterminé le point de transition entre 4 GPa et 5 GPa [237]. L'électromagnon e_1 est absent dans la phase de type E à la différence de l'électromagnon e_2 qui est encore présent. Une question se pose : pourquoi l'électromagnon e_2 est encore actif dans la phase de type E alors que cette dernière est déterminée comme colinéaire ? Pour répondre à cette question, des calculs d'hamiltonien effectif ont été réalisés par le Pr. Mochizuki. Ils sont basés sur le modèle présenté en seconde partie de ce chapitre [246, 247].

Les valeurs des paramètres sont données en Figure 4.22.e. Pour la phase de haute pression, uniquement la valeur de la constante J_b est modifiée. De plus, à cause du déplacement des anions O^{2-} dans le plan (ab) , une alternance de la constante d'échange J_{ab} est adoptée dans les directions x et y , nous la notons δJ_{ab} . Les résultats de la structure et des calculs de la dynamique sont présentés en Figure 4.22. Nous obtenons :

- pour la phase de basse pression deux fonctions de corrélation inéquivalentes. L'une correspond à une corrélation de la composante b des spins et l'autre de la composante c (voir Fig. 4.22.a). De plus, nous obtenons une hélicité des spins dans la direction a (voir Fig. 4.22.b). L'ensemble de ces résultats indique une phase cycloïdale anharmonique. Les calculs de dynamique déterminent deux électromagnons attribués à e_1 et e_2 (voir Fig. 4.22.f),
- pour la phase de haute pression une fonction de corrélation de la composante b des

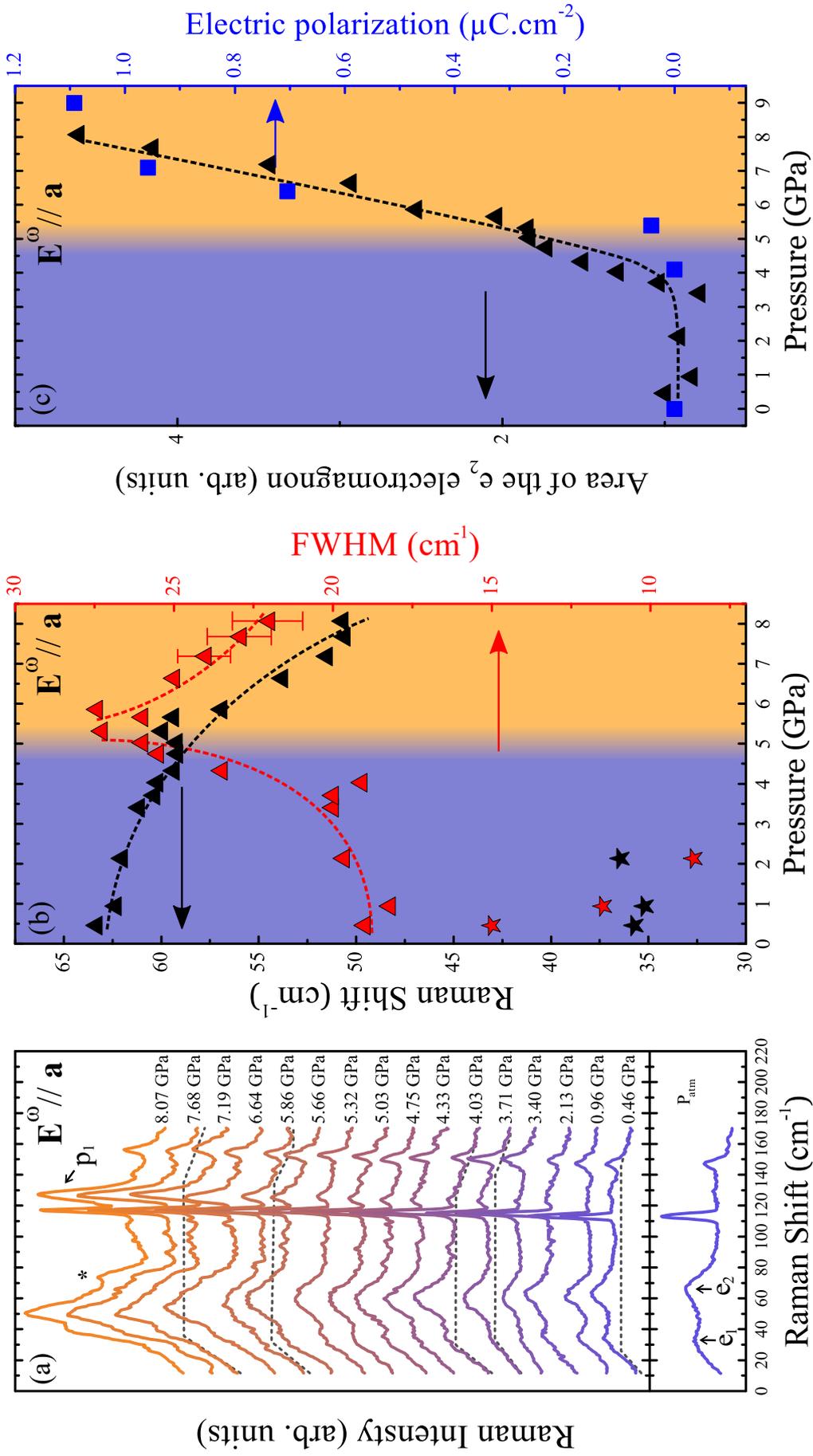


FIGURE 4.21 – Spectres Raman des électromagnons en pression. (a) Spectres Raman de basse énergie à 11 K pour différentes pressions hydrostatiques en symétrie A_g et $E^\omega // a$. L'étoile indique le pic satellite de e_2 . Les lignes pointillées grises correspondent aux fonds. (b) Fréquence (en noir) et largeur (en rouge) des électromagnons e_1 (étoiles) et e_2 (triangles). (c) Intensité intégrée de l'électromagnon e_2 (triangle) et valeur de la polarisation électrique (carré) extraite de la publication [276] en fonction de la pression. Les lignes sont des guides.

spins avec un vecteur d'onde $\mathbf{Q}_E = (0.5, 0.5, 1)$ est obtenue (voir Fig. 4.22.c) et aucune hélicité (voir Fig. 4.22.d). Cela indique une phase antiferromagnétique de type E. Mais une fonction de corrélation de la composante a des spins plus faible est également obtenue par ces calculs. Elle indique une non colinéarité des spins dans le plan (ab). Les calculs de dynamique déterminent que seul l'électromagnon e_2 est actif dans cette phase (voir Fig. 4.22.f).

Les calculs d'hamiltonien effectif sont en accord avec les résultats de spectroscopie Raman. L'électromagnon e_2 est déterminé comme actif à haute pression et ce grâce à une composante non colinéaire de l'ordre antiferromagnétique de type E. Selon les calculs, elle correspond à une cycloïde fortement amortie se superposant à l'ordre antiferromagnétique et se propageant dans le plan (ab). L'ordre ne possède plus d'harmonique supplémentaire, l'électromagnon jumeau est inactif. L'absence prématurée de l'électromagnon e_1 peut s'expliquer par un affaiblissement de l'anharmonicité à l'approche de la transition. Nous rappelons que son intensité est déterminée par le degré de déviation du caractère harmonique de la cycloïde.

Les calculs ne permettent pas d'obtenir quantitativement l'évolution des grandeurs caractérisant les électromagnons en fonction de la pression. Mais nous pouvons discuter de ces comportements sur une base qualitative. La diminution en fréquence de l'électromagnon e_2 est une conséquence de l'évolution des constantes d'échange. En effet, l'énergie du phason de bord de zone est inversement proportionnelle au rapport J_b/J_{ab} qui augmente avec la pression [270]. L'élargissement de l'électromagnon e_2 à la transition peut correspondre à une superposition de modes d'énergie différente, provoquée par la coexistence des deux ordres magnétiques à la transition comme déterminé par O. L. Makarova *et al.* [273].

Nous avons vu que le mécanisme à l'origine de la ferroélectricité dans la phase haute pression est le même que celui à l'origine de l'électromagnon e_2 . Une fois établie, la ferroélectricité dans la direction a augmente avec la pression. Ce comportement a été attribué à l'augmentation du recouvrement entre les orbitales E_g et les orbitales p et donc à la constante d'échange ferromagnétique J_{ab} [237]. Or, dans la phase cycloïdale l'intensité de l'électromagnon reste constante malgré une augmentation de la pression et n'augmente qu'à la transition (voir Fig. 4.21.c). Si la polarisation électrique est déterminée par la constante J_{ab} , l'intensité de l'électromagnon en est indépendant.

Nous nous attendons à ce que l'activité de l'électromagnon e_2 dans la phase de haute pression soit plus faible que celle dans la phase de basse pression. Nous pouvons le voir qualitativement sur les intensités intégrées des modes en Figure 4.22.f ou bien cela a été calculé par Y. Takahashi *et al.* [277]. Or, nous observons le contraire. Notons que ces calculs déterminent l'activité infrarouge de l'électromagnon et non son intensité Raman.

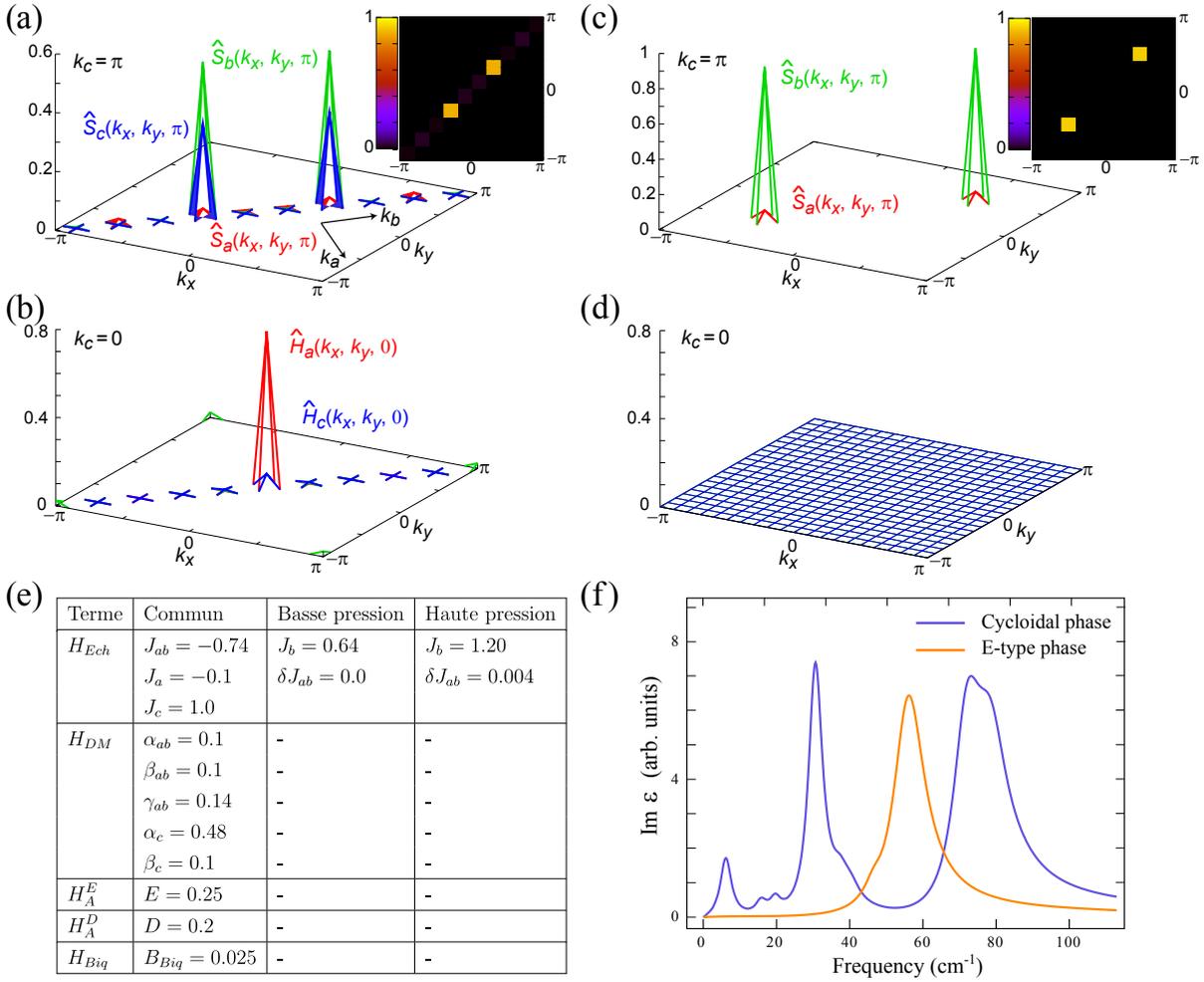


FIGURE 4.22 – **Modèle théorique sous pression.** (a) Fonctions de corrélation et (b) hélicités obtenues pour la phase de basse pression. (c) Fonctions de corrélation et (d) hélicités obtenues dans la phase de haute pression. (e) Valeurs des paramètres du modèle pour les deux phases. (f) Partie imaginaire de la constante diélectrique déterminant le spectre des électromagnons pour les deux phases.

Nous pouvons alors scinder en deux les explications possibles d'un tel comportement. Soit il provient :

- de la particularité du couplage entre l'électromagnon et notre sonde Raman,
- d'un effet intrinsèque au matériau non pris en compte par les calculs.

Nous voyons en Figure 4.21.c que l'intensité de e_2 est corrélée à l'émergence de la polarisation électrique dans la direction a . Un effet photostrictif dynamique est une possibilité à explorer. La polarisation électrique de la lumière crée une paire électron-trou qui est ensuite polarisée selon la direction de la polarisation. La paire électron-trou polarisée contribue à la magnétostriction augmentant le couplage entre la lumière et l'électromagnon e_2 d'où une augmentation de l'intensité de ce dernier. Mais remarquons également que la distorsion à l'origine de la ferroélectricité crée une modulation statique des liaisons Mn-O-Mn et donc des moments dipolaires électriques locaux à la base du couplage

magnéto-strictif dynamique.

4.3.2.3 Phonon, magnon ou électromagnon ?

Les spectres Raman pour $E^\omega // c$ obtenus aux différents points de pression sont tracés en Figure 4.23.a. Nous remarquons que le mode m_1 et la bande persistent dans la phase de type E. Un nouveau mode noté m_2 apparaît à 4.75 *GPa* autour de 60 cm^{-1} . Les modes m_1 et m_2 sont ajustés par des lorentziennes dont les fréquences, les intensités intégrées et les largeurs sont reportées en Figure 4.23.b et .c.

Le mode m_1 durcit en fréquence et s'affine avec la pression. Son intensité augmente autour de la transition. Rappelons que selon les mesures sous champ magnétique, ce mode peut correspondre soit à un magnon extra-cyclon de centre de zone ou à l'électromagnon KBN. Selon les calculs d'hamiltonien effectif, il n'y a pas d'électromagnon actif en plus de e_2 dans la phase antiferromagnétique de type E que ce soit pour une interaction magnéto-strictive ou une interaction de Dzialoshinskii-Moriya inverse. Dans la phase antiferromagnétique de type E, nous sommes assurés d'observer le magnon. Les excitations magnétiques sont attendues comme moins larges dans les phases magnétiques homogènes d'où la chute de sa largeur. Nous remarquons que la fréquence ne présente pas de discontinuité à la transition, uniquement un effet de seuil. Si une déshybridation de l'électromagnon KBN à la transition doit s'accompagner d'une discontinuité de la fréquence, celle-ci est attendue comme faible. Nos mesures ne nous permettent pas de conclure sur la nature du mode m_1 dans la phase de basse pression.

Déterminer l'origine du mode m_2 et p_1 est complexe. Le mode m_2 peut correspondre à un magnon de bord de zone dans une direction autre que b . Dans la phase cycloïdale, la relation de dispersion nous montre un magnon de bord de zone dans la direction a d'énergie proche de 60 cm^{-1} . Son augmentation proviendrait alors de l'augmentation d'une des constantes d'échange avec la pression. La question de son activation se pose alors. Les calculs d'hamiltonien effectif se basent sur un couplage des excitations magnétiques avec des phonons optiques polaires. Le couplage entre un magnon et un phonon non polaire n'est pas à exclure et peut être une possibilité pour son activation. Mais nous remarquons que la nouvelle périodicité introduite par l'ordre antiferromagnétique de type E modifie la taille de la zone de Brillouin magnétique à la transition. Nous avons vu au chapitre 2 que dans cette situation un couplage spin-phonon peut activer des phonons acoustiques de bord de zone cristallographique qui modulent les interactions d'échange. Les modes p_1 et m_2 pourraient correspondre à ce type de phonon.

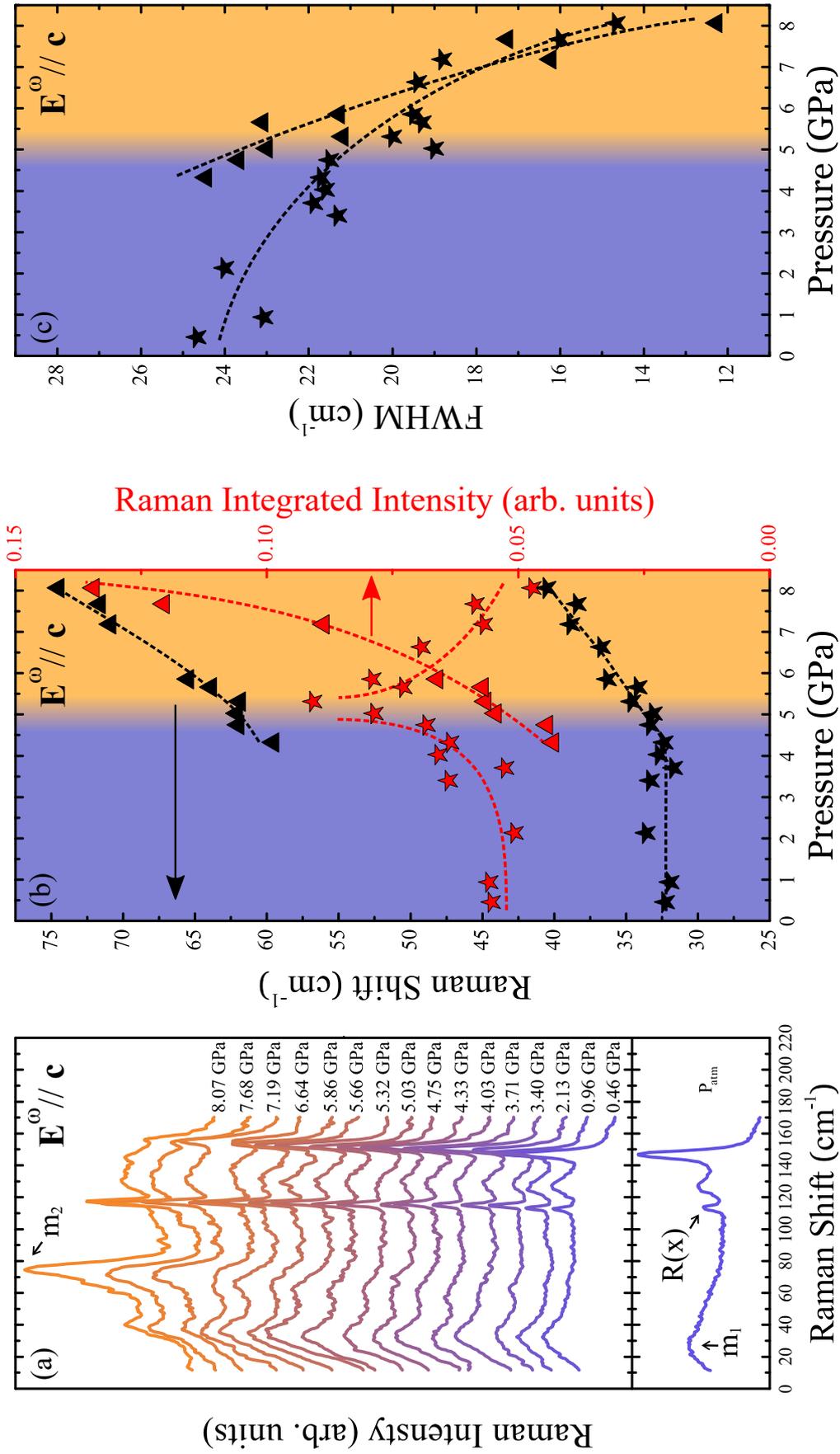


FIGURE 4.23 – Spectres Raman en symétrie A_g et $E^\omega // c$ en pression. (a) Spectres Raman de basse énergie à 11 K pour différentes pressions hydrostatiques. (b) Fréquence (en noir) et intensité intégrée (en rouge) des modes m_1 (étoiles) et m_2 (triangles). (c) Largeur des modes m_1 (étoiles) et m_2 (triangles). Les lignes sont des guides.

4.3.2.4 Bande et phonon

Nous nous intéressons désormais au comportement de la bande centrée à 128 cm^{-1} à pression ambiante dont nous rappelons que le comportement en fréquence est corrélé à celui du phonon $R(x)$ centré à 113 cm^{-1} (voir Fig. 4.23.a). Le mode p_1 apparaissant à 123 cm^{-1} pour $\mathbf{E}^\omega//\mathbf{a}$ ainsi que le phonon $R(x)$ et la bande actifs pour $\mathbf{E}^\omega//\mathbf{c}$ sont ajustés par des lorentziennes dont les fréquences sont reportées en Figure 4.24.a. La fréquence de la bande augmente avec la pression et présente un changement de pente à la transition. La fréquence des deux autres modes ne montrent aucun comportement particulier, leur fréquence augmente linéairement. La fréquence de la bande et celle du phonon $R(x)$ ne présentent aucune corrélation en pression, à la différence de ce qui a été observé à la transition entre la cycloïde et la sinusoïde magnétique en température.

Nous pouvons mettre en perspective ces résultats avec les interprétations de Y. Takahashi *et al.* [268], M. Schmidt *et al.* [269] présentées précédemment pour la bande :

- une diffusion magnon-phonon. Considérons que le mode p_1 correspond à l'activation en spectroscopie Raman du phonon B_{1u} observé en spectroscopie infrarouge. En Figure 4.24.b est tracée la fréquence de la bande ainsi que les fréquences du phonon $R(x)$ et du phonon B_{1u} chacune additionnée avec celle du magnon extra-cyclon observé pour $\mathbf{E}^\omega//\mathbf{c}$. La fréquence de la bande présente un comportement similaire mais un écart de plus d'une dizaine de cm^{-1} ,
- un processus de double magnon. La fréquence de l'électromagnon e_2 décroît à la différence de celle de la bande. La bande ne peut être un processus de double magnon de bord de zone dans la direction b . Considérons le mode m_2 comme un magnon de bord de zone. L'énergie de la bande devrait alors être proche du double de l'énergie de ce magnon. Nous pouvons voir en Figure 4.24.c que ce n'est pas le cas.

Si nous pouvons éliminer quelques possibilités, il ne nous est pas possible de conclure de manière claire et univoque sur l'origine de la bande ou encore de l'activation des modes p_1 et m_2 . Des travaux théoriques et expérimentaux supplémentaires sont nécessaires.

4.3.2.5 Perspective et champ électrique

Nous avons vu que l'origine de l'augmentation en intensité de l'électromagnon de bord de zone reste à déterminer. Une possibilité est que cette augmentation soit reliée à la présence d'une polarisation électrique spontanée dans la direction a . L'application d'un champ électrique à pression ambiante dans la direction a permettrait d'induire une réponse diélectrique dans cette même direction. Ainsi, déterminer les propriétés des électromagnons en fonction du niveau de polarisation du matériau nous permettrait d'obtenir des informations supplémentaires sur la relation entre l'intensité de l'électromagnon de

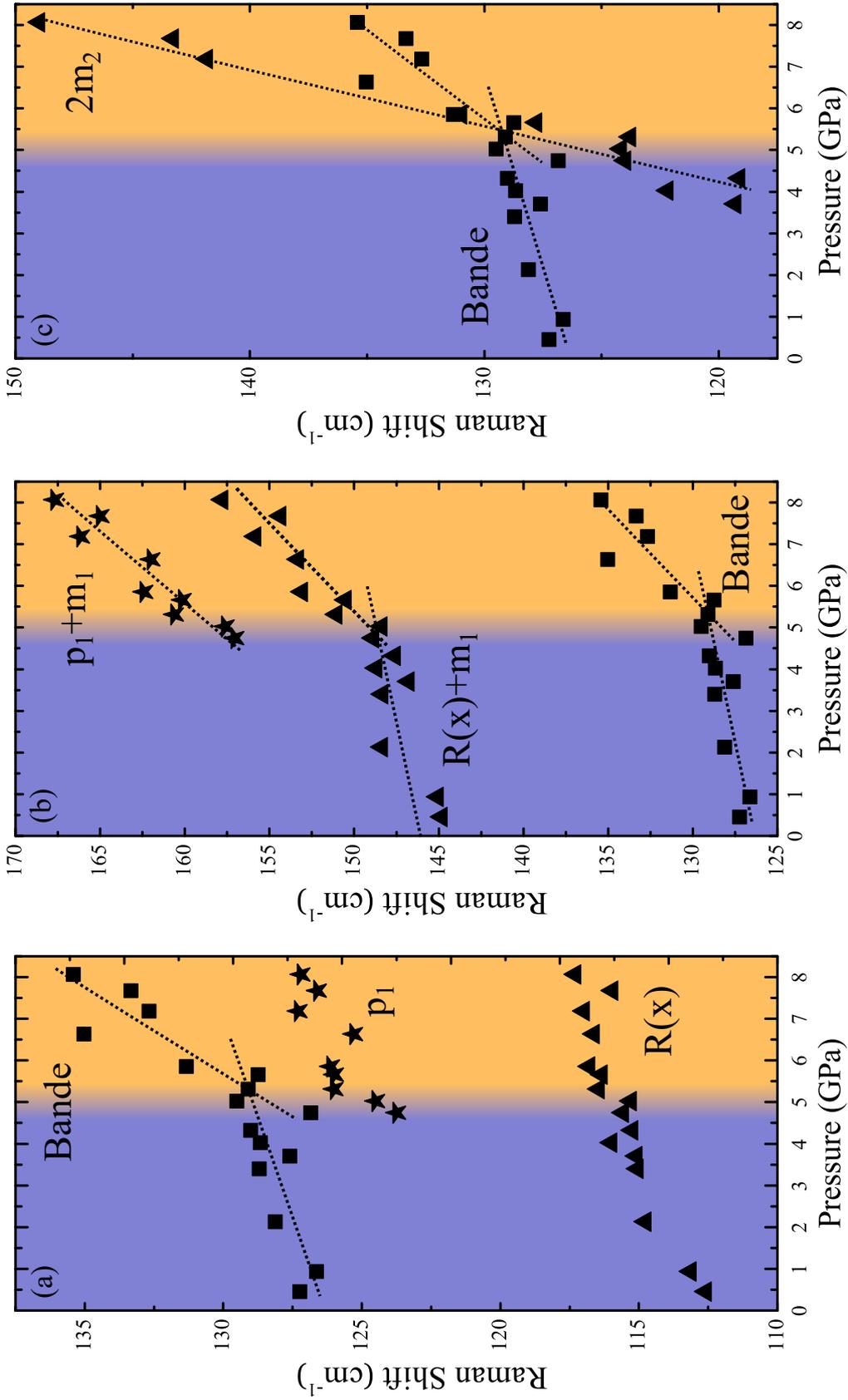


FIGURE 4.24 – **Scénario de la bande.** (a) Fréquence en fonction de la pression de la bande (carrés), du phonon $R(x)$ et du mode p_1 . (b) Fréquence en fonction de la pression de la bande (carrés), du phonon $R(x)$ additionné de celle du magnon m_1 (triangles) et du mode p_1 additionné de celle du magnon m_1 (étoiles). (c) Fréquence en fonction de la pression de la bande (carrés) et du mode m_2 multiplié par deux (triangles).

bord de zone et le couplage magnéto-strictif à l'origine de la polarisation électrique spontanée à haute pression. Malheureusement, cette étude n'a pas abouti durant cette thèse pour des raisons techniques détaillées en chapitre 2.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons abordé les différents ordres présents dans $TbMnO_3$ et leurs relations. Les éléments essentiels de l'ordre cristallin sont la distorsion Jahn-Teller et la rotation des octaèdres d'oxygènes. La première entraîne un ordre des orbitales E_g lui-même à l'origine d'une frustration des constantes d'échange magnétique entre les spins des cations Mn^{3+} . Cette frustration est déterminée par la rotation des octaèdres, elle est particulièrement importante pour une température inférieure à $28 K$ où les spins forment une cycloïde magnétique. Une interaction de Dzialoshinskii-Moriya inverse combinée à cet ordre magnétique cycloïdal entraîne une brisure de la symétrie d'inversion du réseau dans la direction c . Une polarisation électrique est alors induite dans cette même direction, $TbMnO_3$ est un multiferroïque de type II. L'originalité de ce matériau est de présenter une dynamique très variée. En plus des excitations du réseau et de l'ordre magnétique, ce matériaux possède plusieurs électromagnons. Un premier provient de la dynamique de l'interaction de Dzialoshinskii-Moriya inverse : l'électromagnon KBN. Deux autres proviennent de la dynamique d'une interaction magnéto-strictive : l'électromagnon de bord de zone et l'électromagnon jumeau.

L'application d'une pression hydrostatique fait transiter $TbMnO_3$ d'une phase cycloïdale vers une phase antiferromagnétique de type E où une polarisation électrique est induite par l'interaction magnéto-strictive. Nous avons montré, avec des mesures de spectroscopie Raman sous pression hydrostatique, que l'électromagnon jumeau disparaît à l'approche de la phase antiferromagnétique de type E alors que l'électromagnon de bord de zone y reste actif. La présence de ce dernier indique que la phase antiferromagnétique comprend une composante non colinéaire ce qui est appuyé par des calculs d'hamiltonien effectif. De plus, l'intensité de l'électromagnon augmente dans cette phase. L'origine précise de cette augmentation reste à déterminer. Elle pourrait être connectée à l'établissement de la polarisation électrique selon l'axe a . Cette étude a fait l'objet d'une publication dans la revue *Nature Quantum Information* [278].

Une étude de spectroscopie Raman en fonction d'un champ électrique appliqué dans la direction a nous permettrait d'avoir des informations supplémentaires sur la relation entre l'électromagnon de bord de zone et le couplage magnéto-strictif. De plus, la pression hydrostatique n'est pas le seul moyen d'induire un ordre antiferromagnétique de type E dans $TbMnO_3$. En 2017, K. Shimamoto *et al.* ont montré que la contrainte épitaxiale dans

des films minces induit un tel ordre magnétique ainsi qu'une polarisation électrique dans la direction a [279]. À la différence de l'application d'une pression hydrostatique, nous nous attendons à ce que la contrainte épitaxiale ne fasse pas varier, ou du moins très peu, la constante d'échange ferromagnétique J_{ab} . Une comparaison avec les mesures réalisées dans ce travail permettrait d'éclairer le rôle de l'ordre antiferromagnétique de type E et la polarisation électrique induite par ce dernier dans l'activité de l'électromagnon de bord de zone. Des mesures de spectroscopie THz à haute pression sont également une possibilité pour distinguer les effets provenant du matériau de ceux provenant de la sonde. Mais encore aujourd'hui, ce type d'expérience est complexe à mettre en œuvre.

Conclusion et perspectives

Au-delà d'une présentation des résultats obtenus, cette thèse a pour but de ramener la description des multiferroïques à un ensemble d'éléments simples sans pour autant en perdre la complexité. Au premier chapitre, nous avons vu que les principales interactions magnétiques dans les oxydes sont déterminées par le réseau et l'état électronique du cristal. À partir de là, le couplage entre l'ordre cristallin, l'ordre ferroélectrique et l'ordre magnétique apparaît naturellement. Ce travail s'est concentré sur les pérovskites, famille de matériaux qui comprend les premières oxydes ferroélectriques. Ces dernières, en posant le principe d'exclusion " d^0 vs d^n ", peuvent être prises comme point de départ de la coexistence d'un ordre ferroélectrique et magnétique dans ce type de structure. Il existe plusieurs manières de contourner ce principe, nous avons vu que BiFeO_3 et TbMnO_3 en sont deux bons exemples. Au deuxième chapitre, nous avons montré l'utilité des symétries des excitations et ce particulièrement pour les règles de sélection qu'elles proposent. Si l'utilisation des symétries des phonons est courante celle des magnons l'est moins. Pourtant, elle serait un outil utile dans certains cas pour séparer la signature des électromagnons de celle des magnons dans les spectres Raman. Malheureusement, les structures magnétiques complexes rencontrées (non colinéaires, incommensurables, anharmoniques ...) compliquent la détermination de la symétrie de ces excitations. Une autre voie pour l'identification des électromagnons et des magnons en spectroscopie Raman peut être explorée. En effet, nous avons vu que le rapport entre l'intensité Stokes et anti-Stokes en polarisations croisées est déterminé par la nature du couplage entre la lumière et les excitations magnétiques. Nous avons vu que la rutile antiferromagnétique FeF_2 en est un bon exemple. Nous nous attendons à ce qu'un électromagnon se couple différemment à la lumière qu'un magnon. Cela devrait se manifester par une différence dans le rapport d'intensité Stokes et anti-Stokes entre ces deux types excitations. BiFeO_3 est un candidat idéal pour une telle étude. Elle pourrait donner des informations utiles pour l'assignation de ses excitations magnétiques.

L'étude de la dynamique de nanoparticules de BiFeO_3 couplée à la présence d'une expansion de surface nous a permis de déterminer un comportement particulier à une taille de 83 nm. La seule grandeur comparable à cette taille est la modulation cycloïdale de l'ordre magnétique. Cela pose la question de la relation entre la surface, le réseau et

le magnétisme étant donné que les phonons sont autant impactés que les magnons par l'expansion de surface. Nous avons présenté un modèle théorique simple donnant une première description de l'impact de la taille finie des nanoparticules sur la modulation cycloïdale de l'ordre magnétique. Mais ce modèle ne prend pas en compte le réseau ou encore les interactions entre particules, il est amené à être développé. Nous nous sommes tournés vers une autre approche : des mesures de microscopie à transmission électronique en fonction de la température. Mais une limitation technique nous a empêché d'avoir la résolution nécessaire à basse température. De telles mesures permettraient d'obtenir des informations supplémentaires sur l'évolution de la surface des nanoparticules en fonction de la température et de leur taille.

L'étude de l'évolution de la dynamique de TbMnO_3 dans la phase antiferromagnétique de type E à haute pression a permis d'obtenir des informations intéressantes sur les électromagnons. Comme attendu l'électromagnon jumeau disparaît à haute pression mais de manière surprenante celui de bord de zone reste actif. Cette observation, une fois confrontée à des calculs, nous a permis de mettre en évidence une composante non colinéaire de l'ordre antiferromagnétique de type E. De plus, l'intensité de l'électromagnon de bord de zone augmente à haute pression. L'origine de ce comportement peut provenir du couplage lumière-matière à la base de la diffusion Raman ou être intrinsèque au matériau. Le changement de nature du couplage magnéto-électrique spontané dans la phase de type E offre la possibilité d'un effet photostrictif qui reste à explorer. De plus, la polarisation provient d'une distorsion du réseau modulant les dipôles électriques locaux à l'origine de l'électromagnon. C'est une autre voie à étudier. Afin d'approfondir cette étude, nous avons tenté des mesures de spectroscopie Raman tout en appliquant un champ électrique à TbMnO_3 sans succès. Il peut être plus judicieux de se tourner vers l'étude des films minces dans lesquels il existe une phase similaire à celle induite par la pression. Bien que des mesures de spectroscopie THz à haute pression soient difficiles à réaliser, elles restent possibles. Une comparaison de l'évolution de l'activité de l'électromagnon déterminée par cette technique permettrait de séparer les effets provenant de la sonde de ceux qui sont intrinsèques au matériau.

Annexe A

Théorie des groupes et symétrie

Le but de cette annexe est de montrer comment déterminer le nombre et la symétrie des phonons et des magnons dans un cristal. Nous commençons par donner des définitions générales de théorie des groupes puis nous montrons le lien entre les symétries du cristal et celles des excitations. Les phonons sont traités dans le cadre de la physique classique et les magnons dans celui de la physique quantique. Cette annexe se veut non exhaustive et les démonstrations complètes et rigoureuses peuvent être trouvées dans le livre de M. Dresselhaus *et al.* pour les groupes non magnétiques [280] et dans celui de A. P. Cracknel pour les groupes magnétiques [121].

A.1 Définitions générales

Un ensemble d'éléments G muni d'une loi de composition notée \circ forment un groupe (G, \circ) s'ils vérifient $\forall(a, b, c) \in G^3$ les propriétés suivantes :

- la loi de composition est une loi interne : $(a \circ b) \in G$,
- la loi de composition est une loi associative : $(a \circ b) \circ c = a \circ (b \circ c)$,
- il existe un élément neutre $e \in G$ tel que : $e \circ a = a \circ e = a$,
- il existe un inverse pour chaque élément : $a \circ a^{-1} = a^{-1} \circ a = e$.

Si la loi de composition est également commutative, le groupe est dit abélien. De plus, un groupe fini possède un nombre fini d'éléments. Le nombre d'éléments du groupe est appelé ordre du groupe n .

Nous rappelons également quelques définitions utiles :

- deux groupes G et G' sont dits homomorphes s'il y a une correspondance entre les éléments des deux groupes et si la loi de composition est conservée,
- deux groupes G et G' sont dits isomorphes s'il y a une correspondance biunivoque entre les éléments des deux groupes et si la loi de composition est conservée,
- un sous-groupe est un ensemble d'éléments d'un groupe formant un groupe,

- soit $(a, b) \in G^2$, l'élément b est le conjugué de a si $b = c \circ a \circ c^{-1}$ où c est un élément arbitraire de G ,
- une classe d'un groupe est l'ensemble de tous les éléments qui sont conjugués entre eux.

Lorsqu'un groupe G possède un sous-groupe H , nous définissons la classe à gauche suivant H d'un élément $g \in G$ comme l'ensemble :

$$gH = \{gh \mid h \in H\} \tag{A.1}$$

L'ensemble des classes à gauche du groupe G selon son sous-groupe H a une structure de groupe pour lequel H joue le rôle d'élément neutre. Ce groupe s'appelle groupe facteur (ou groupe quotient) et se note :

$$F = G/H = \{gH \mid g \in G\} \tag{A.2}$$

$$= \{H, g_1H, \dots, g_nH\} \tag{A.3}$$

Nous remarquons que chaque élément du groupe facteur contient lui-même k éléments où k est l'ordre du sous-groupe H . Aucun des éléments, excepté H , ne forment un groupe.

A.2 Symétrie et groupe

Une opération de symétrie d'un cristal est définie comme une transformation du système de coordonnées laissant invariant le cristal. Les symétries spatiales se décomposent en symétries ponctuelles (rotation, roto-inversion, inversion spatiale et réflexion) et en symétries de translation.

Un ensemble d'opérations de symétrie laissant un cristal invariant muni de la loi de composition usuelle des symétries forme un groupe. Le groupe d'espace contient l'ensemble des opérations de symétrie du cristal. Le nombre de translation laissant un cristal invariant étant infini, ce groupe contient un nombre infini d'éléments. Les groupes d'espace non magnétiques sont au nombre de 230. Ils se divisent en 73 groupes symorphiques contenant des opérations de symétrie ponctuelle pure et 157 groupes non symorphiques contenant des opérations de symétrie ponctuelle combinées à des translations (réflexion avec glissement, translation hélicoïdale ...). Si nous retirons les translations aux 73 groupes symorphiques, nous obtenons 32 groupes ponctuels non magnétiques ne comprenant que des symétries ponctuelles. Ils regroupent toutes les opérations de symétrie ponctuelle compatibles avec la périodicité du cristal et ils possèdent un nombre fini d'éléments. Ce dernier définit l'ordre du groupe h .

A.3 Théorie des représentations

Une grandeur physique est représentée par une entité mathématique dont la transformation par les opérations de symétrie diffère selon sa nature (scalaire, vecteur, tenseur). Par exemple, un vecteur polaire change de sens par inversion spatiale alors qu'un vecteur axial est invariant sous une telle opération. En physique, il est utile d'étudier l'action des opérations de symétrie sur les fonctions décrivant un état physique. Pour cela, nous nous servons de la théorie des représentations.

L'ensemble $GL_n(\mathbb{C})$ des matrices carrées inversibles de dimension n muni de la loi de multiplication matricielle forme un groupe $(GL_n(\mathbb{C}), \cdot)$. Nous définissons une représentation de (G, \circ) comme un homomorphisme de (G, \circ) dans $(GL_n(\mathbb{C}), \cdot)$. Cet homomorphisme est une application $\Gamma : G \rightarrow GL_n(\mathbb{C})$ reproduisant la structure du groupe initial. Donc $\forall (g_1, g_2) \in G^2$, nous avons :

$$\Gamma(g_1 \circ g_2) = \Gamma(g_1) \cdot \Gamma(g_2) \quad (\text{A.4})$$

Donc l'ensemble des matrices carrées $\Gamma(g_k)$ se comportent comme les éléments de G . Une représentation Γ sur un espace vectoriel E est qualifiée de réductible s'il existe un sous-espace vectoriel $F \subset E$ invariant par toutes les opérations $\Gamma(g_k)$ du groupe. Autrement dit, Γ est une représentation réductible s'il existe un changement de base décrit par une matrice de passage P diagonalisant en bloc toutes les matrices $\Gamma(g_k)$. Alors $\forall g_k \in G$:

$$P^{-1} \Gamma(g_k) P = \begin{pmatrix} \Gamma_1(g_k) & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \Gamma_n(g_k) \end{pmatrix} \quad (\text{A.5})$$

Une représentation ne pouvant pas être diagonalisée en bloc est qualifiée d'irréductible. Les représentations d'un groupe peuvent être successivement transformées jusqu'à qu'elles soient toutes irréductibles. Alors, le groupe G se décompose en ses représentations irréductibles notées $\Gamma^{(i)}$. Pour un groupe fini, leur nombre est fini et égal au nombre de classe du groupe.

La trace de la matrice $\Gamma(g_k)$, noté $\chi(\Gamma(g_k)) \equiv \chi(g_k)$, est appelée caractère. Une représentation est déterminée par ses caractères car la trace est invariante par changement de base. L'ensemble de ces caractères forme le vecteur de caractère. La table des caractères rassemble, pour un groupe fini donné, les caractères de toutes les représentations irréductibles du groupe notés $\chi(\Gamma^{(i)}(g_k)) \equiv \chi_i(g_k)$. Une représentation réductible Γ quelconque peut se décomposer en somme directe de représentations irréductibles. Le nombre de fois

qu'une représentation irréductible $\Gamma^{(i)}$ est contenue dans Γ est déterminé par :

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_k \chi_i^*(g_k) \chi(g_k) \quad \text{et} \quad \Gamma = \bigoplus_i a_i \Gamma^{(i)} \quad (\text{A.6})$$

avec h l'ordre du groupe.

A.4 Groupe du vecteur d'onde

La symétrie des différents points de la zone de Brillouin est donnée par le groupe du vecteur d'onde. Il se définit pour un vecteur d'onde \mathbf{q} de la zone de Brillouin et caractérise les symétries de ce vecteur par rapport au cristal. Nous définissons le groupe de translation $T^{\mathbf{q}}$ comme le sous-groupe du groupe total des translations du cristal T . Il est composé des opérations de symétrie de translation du cristal $\{E|\mathbf{t}\}$ avec $\mathbf{t} \cdot \mathbf{q} = 2\pi n$ (n un entier). Toutes ces translations sont représentées dans une représentation du groupe facteur $G_F^{\mathbf{q}}$ par la même matrice que l'élément identité $\{E|\mathbf{0}\}$. Nous pouvons ainsi établir une relation d'équivalence et ne considérer que les représentations du groupe facteur $G_F^{\mathbf{q}} = G^{\mathbf{q}}/T^{\mathbf{q}}$ où :

$$G^{\mathbf{q}} = \sum_i \{R_i^{\mathbf{q}}|\boldsymbol{\tau}_i\} T^{\mathbf{q}} = \{E|\mathbf{0}\} T^{\mathbf{q}} + \{R_2^{\mathbf{q}}|\boldsymbol{\tau}_2\} T^{\mathbf{q}} + \dots + \{R_h^{\mathbf{q}}|\boldsymbol{\tau}_h\} T^{\mathbf{q}} \quad (\text{A.7})$$

avec $\{R_i^{\mathbf{q}}|\boldsymbol{\tau}_i\}$ représentant une opération de symétrie ponctuelle R_i et de translation $\boldsymbol{\tau}_i$ de distance inférieure au paramètre de maille. De plus, il faut que l'opération ponctuelle vérifie :

$$\{R_i^{\mathbf{q}}|\mathbf{0}\} \mathbf{q} = \mathbf{q} + \mathbf{K} \quad (\text{A.8})$$

avec \mathbf{K} un vecteur du réseau réciproque. Quand le groupe d'espace du cristal est symorphique, nous avons $\boldsymbol{\tau}_i = \mathbf{0}$. En centre de zone ($\mathbf{q} = \mathbf{0}$), le groupe du vecteur d'onde contient toutes les opérations de symétrie du groupe ponctuel du cristal. Ce groupe est réduit à travers la zone de Brillouin.

A.5 Dénombrement et symétrie des phonons

Nous considérons un cristal dont les opérations de symétrie forment un groupe d'espace G . L'énergie totale, $E = T + V$ avec T l'énergie cinétique et V l'énergie potentielle, est invariante sous les opérations de symétrie du cristal. L'énergie potentielle est décrite par la matrice dynamique \overleftrightarrow{D} :

$$2E_p = \mathbf{w}^t \overleftrightarrow{D} \mathbf{w} \quad (\text{A.9})$$

avec $\mathbf{w} = (\sqrt{m_1} \mathbf{u}_1, \dots, \sqrt{m_N} \mathbf{u}_N)$ et le vecteur de déplacement atomique $\mathbf{u} = (\mathbf{u}_1, \dots, \mathbf{u}_N)$ où \mathbf{u}_i est le déplacement de l'atome i de la maille primitive par rapport à sa position d'équilibre. Elle est le terme de plus basse symétrie dans l'énergie. Toute opération de

symétrie $g \in G$ commute avec la matrice \overleftrightarrow{D} . Si nous considérons un mode propre ε de valeur propre $\omega_s^2(\mathbf{q})$ de la matrice dynamique alors $g\varepsilon$ en est également un mode propre de valeur propre $\omega_s^2(\mathbf{q})$. L'ensemble $\{g\varepsilon \mid g \in G\}$ génère un espace vectoriel E stable par G de vecteurs propres de D qui ont pour valeurs propres $\omega_s^2(\mathbf{q})$. Les vecteurs de base de E sont les vecteurs de base des représentations irréductibles de G . Un mode normal est alors associé à une représentation irréductible dont la dimension indique la dégénérescence du mode normal et dont les caractères renseignent sur ses transformations par l'action des opérations de symétrie du cristal.

Les éléments de symétrie du groupe G agissent linéairement sur les modes propres et donc sur les déplacements \mathbf{u} . Autrement dit, les déplacements \mathbf{u} forment une représentation Γ du groupe G . Cette représentation est en général réductible et les représentations irréductibles obtenues par sa réduction correspondent à celles des modes normaux. Un déplacement \mathbf{u} auquel une opération de symétrie g_k est appliquée s'écrit :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{u}' &= \Gamma(g_k)\mathbf{u} \\
 &= \begin{pmatrix} u_1^x & u_1^y & \cdots & u_{3N}^y & u_{3N}^z \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 1 & \cdots & 1 & -1 \\ 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \end{pmatrix} \mathbf{u} \\
 &= \underbrace{\begin{pmatrix} u_1 & \cdots & u_N \\ 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & \cdots & 1 \end{pmatrix}}_{\Gamma_{per}(g_k)} \otimes \underbrace{\begin{pmatrix} e^x & e^y & e^z \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{\Gamma_{vec}(g_k)} \mathbf{u} \tag{A.10}
 \end{aligned}$$

avec (u_1, \dots, u_N) les positions des sites dans la maille primitive et (e^x, e^y, e^z) les composantes d'un vecteur polaire. Les caractères de toutes les opérations $\Gamma(g_k)$ forment le vecteur de caractère de Γ . Nous remarquons que la décomposition de $\Gamma(g_k)$ en équation (A.10) nous permet de simplifier la détermination de Γ . Alors :

$$\Gamma = \Gamma_{per} \otimes \Gamma_{vec} \tag{A.11}$$

avec Γ_{per} la représentation des permutations des positions des sites dans la maille primitive et Γ_{vec} la représentation irréductible d'un vecteur polaire. Cette dernière est donnée dans les tables de caractères, déterminer Γ revient à déterminer Γ_{per} .

A.6 Théorie des groupes et mécanique quantique

Soient deux états $|\psi\rangle$ et $|\phi\rangle$ de l'espace des états du système dont on étudie la transformation sous l'action d'un opérateur U . D'après E. Wigner, les seules transformations qui permettent de conserver les propriétés physiques du système sont celles qui conservent le module du produit scalaire :

$$\left. \begin{array}{l} |\psi\rangle \rightarrow |\psi'\rangle = U |\psi\rangle \\ |\phi\rangle \rightarrow |\phi'\rangle = U |\phi\rangle \end{array} \right\} \Rightarrow |\langle\psi'|\phi'\rangle|^2 = |\langle\psi|\phi\rangle|^2 \quad (\text{A.12})$$

Un opérateur satisfaisant cette équation est un opérateur de symétrie. Le théorème de Wigner montre qu'un opérateur de symétrie peut être unitaire (rotation, réflexion, ...) ou anti-unitaire (renversement du temps).

Nous considérons le groupe de Schrödinger G_S regroupant les opérateurs de symétrie $U(g_k)$ d'un hamiltonien H . Soit $|\psi_n\rangle$ un état propre de valeur propre E_n de l'hamiltonien H , alors :

$$H |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (\text{A.13})$$

$$[H, U(g_k)] = 0 \quad (\text{A.14})$$

Nous obtenons alors :

$$U(g_k)H |\psi_n\rangle = U(g_k)E_n |\psi_n\rangle \quad (\text{A.15})$$

$$= E_n (U(g_k) |\psi_n\rangle) = H (U(g_k) |\psi_n\rangle) \quad (\text{A.16})$$

Donc si $|\psi_n\rangle$ est un état propre de valeur propre E_n alors $U(g_k) |\psi_n\rangle$ est également un état propre de valeur propre E_n . Les états propres de l'hamiltonien forment une base des représentations irréductibles associées au groupe de Schrödinger.

A.7 Groupe magnétique

De la même manière qu'il existe une symétrie d'inversion spatiale, il existe une symétrie d'inversion du temps. Contrairement aux autres opérateurs de transformation qui sont des opérateurs linéaires et unitaires, l'opérateur associé au renversement du temps est antilinéaire et unitaire (anti-unitaire). Ces opérateurs obéissent à des règles mathématiques différentes et il faut les manipuler avec beaucoup de précaution.

Au sens de Heesch-Shubnikov, il existe 122 groupes ponctuels magnétiques permettant de classer les structures magnétiques et cristallines. Ils se classent en :

- 32 groupes gris contenant l'opération θ à part entière. Ils s'écrivent à partir d'un sous-groupe unitaire G comme $G_M = G + \theta G$,
- 58 groupes noir et blanc possédant l'opération θ uniquement combinée à une opération de symétrie spatiale. Ils s'écrivent à partir d'un sous-groupe unitaire G comme $G_M = G + \mathcal{M}G$ avec \mathcal{M} une opération de symétrie comprenant θ . Ces groupes magnétiques possèdent autant d'éléments unitaires que anti-unitaires,
- 32 groupes de Fedorov n'incluant aucune opération temporelle.

L'utilisation des groupes magnétiques passe par la théorie des co-représentations, extension de la théorie des représentations aux opérations de symétrie anti-unitaire.

A.8 Théorie des co-représentations

Pour un groupe possédant des opérations anti-unitaires, il est impossible de trouver un groupe de matrices qui satisfait la condition (A.4). Cependant, il est possible de modifier la théorie des représentations afin d'obtenir un ensemble de matrices formant ce que nous appelons les co-représentations. Nous considérons un groupe magnétique :

$$G_M = G + \mathcal{M}G \quad (\text{A.17})$$

Les co-représentations irréductibles du groupe magnétique G_M peuvent être déterminées si toutes les représentations irréductibles du sous-groupe unitaire G sont connues.

Soit $\{|\psi_n\rangle\}$ une base des représentations irréductibles du sous-groupe unitaire G . Nous introduisons une nouvelle base définie par :

$$|\phi_n\rangle = \mathcal{M}|\psi_n\rangle \quad (\text{A.18})$$

Nous voulons étudier l'effet des éléments $g_k \in G$ sur cette nouvelle base. Nous avons :

$$g_k \langle \phi_n | = g_k \mathcal{M} \langle \psi_n | \quad (\text{A.19})$$

$$= \mathcal{M}(\mathcal{M}^{-1}g_k\mathcal{M}) \langle \psi_n | \quad (\text{A.20})$$

$$= \mathcal{M} \langle \psi_n | \Gamma^*(\mathcal{M}^{-1}g_k\mathcal{M}) \quad (\text{A.21})$$

$$= \langle \phi_n | \Gamma^*(\mathcal{M}^{-1}g_k\mathcal{M}) \quad (\text{A.22})$$

La base $\{|\phi_n\rangle\}$ forme alors une base de la représentation du sous-groupe unitaire G notée :

$$\bar{\Gamma}(g_k) = \Gamma^*(\mathcal{M}^{-1}g_k\mathcal{M}) \quad (\text{A.23})$$

La représentation de l'élément g_k dans la base étendue $\{|\psi_n, \phi_n\rangle\}$ s'écrit alors :

$$g_k \langle \psi_n, \phi_n | = \langle \psi_n, \phi_n | \begin{pmatrix} \Gamma(g_k) & 0 \\ 0 & \Gamma^*(\mathcal{M}^{-1}g_k\mathcal{M}) \end{pmatrix} = \langle \psi_n, \phi_n | D\Gamma(g_k) \quad (\text{A.24})$$

L'application de l'élément \mathcal{M} de part et d'autre de cette équation, nous permet également de dériver la co-représentation de l'élément $a_k \in \mathcal{M}G$. Elle s'écrit :

$$a_k \langle \psi_n, \phi_n | = \langle \psi_n, \phi_n | \begin{pmatrix} 0 & \Gamma(a_k\mathcal{M}) \\ \Gamma^*(\mathcal{M}^{-1}a_k) & 0 \end{pmatrix} = \langle \psi_n, \phi_n | D\Gamma(a_k) \quad (\text{A.25})$$

Les conditions satisfaites par l'ensemble de matrices formant les co-représentations sont données par :

$$D\Gamma(g_1 \circ g_2) = D\Gamma(g_1) \cdot D\Gamma(g_2) \quad (\text{A.26})$$

$$D\Gamma(g_1 \circ a_2) = D\Gamma(g_1) \cdot D\Gamma(a_2) \quad (\text{A.27})$$

$$D\Gamma(a_1 \circ g_2) = D\Gamma(a_1) \cdot D\Gamma^*(g_2) \quad (\text{A.28})$$

$$D\Gamma(a_1 \circ a_2) = D\Gamma(a_1) \cdot D\Gamma^*(a_2) \quad (\text{A.29})$$

avec les opérations unitaires $(g_1, g_2) \in G$ et les opérations anti-unitaires $(a_1, a_2) \in \mathcal{M}G$. La notion de réduction de représentation peut être étendue aux groupes magnétiques. Une co-représentation peut être réduite comme :

$$D\Gamma'(g_k) = P^{-1}D\Gamma(g_k)P \quad (\text{A.30})$$

$$D\Gamma'(a_k) = P^{-1}D\Gamma(a_k)P^* \quad (\text{A.31})$$

avec P la matrice unitaire de changement de base identique pour toutes les opérations de symétrie.

Les co-représentations dérivées en équation (A.24) et (A.25) peuvent être réductibles ou non. Cela dépend du fait que Γ et $\bar{\Gamma}$ soient équivalentes ou non. Dans le cas où elles sont équivalentes, nous pouvons écrire que :

$$\Gamma(g_k) = P\bar{\Gamma}(g_k)P^{-1} \quad (\text{A.32})$$

$$= P\Gamma^*(\mathcal{M}^{-1}g_k\mathcal{M})P^{-1} \quad (\text{A.33})$$

Nous distinguons alors :

- le cas (a), Γ et $\bar{\Gamma}$ sont équivalentes et $PP^* = \Gamma(\mathcal{M}^2)$. La co-représentation $D\Gamma$ est réductible en deux co-représentations irréductibles,
- le cas (b), Γ et $\bar{\Gamma}$ sont équivalentes et $PP^* = -\Gamma(\mathcal{M}^2)$. La co-représentation $D\Gamma$

est irréductible,

- le cas (c), Γ et $\bar{\Gamma}$ ne sont pas équivalentes.

Les co-représentations d'un groupe peuvent alors être déterminées à partir des représentations du sous-groupe unitaire et dépendent du cas auquel elles appartiennent. Déterminer ce dernier par une inspection des représentations peut être complexe. En 1962, J. O. Dimmock et R. G. Wheeler ont dérivé une règle de somme [158] :

$$\sum_{a_k \in \mathcal{MG}} \chi(a_k^2) = \begin{cases} h & \text{cas (a)} \\ -h & \text{cas (b)} \\ 0 & \text{cas (c)} \end{cases} \quad (\text{A.34})$$

avec h l'ordre du sous-groupe unitaire G . L'opération de renversement du temps peut introduire des dégénérescences supplémentaires qui vont dépendre du cas auquel appartient la co-représentation. Pour un spin de valeur entière :

- dans le cas (a), la co-représentation n'est pas dégénérée,
- dans le cas (b), la co-représentation est dégénérée,
- dans le cas (c), la co-représentation n'est pas dégénérée .

Les différents cas sont renseignés dans les tables de caractères des groupes de symétrie.

A.9 Dénombrement et symétrie des magnons

Nous considérons un cristal dont les opérations de symétrie forment un groupe magnétique G_M . La structure magnétique est décrite par un hamiltonien de spin H_S de groupe magnétique G_S appelé groupe de spin (ou de Schrödinger). Idéalement, la détermination de la symétrie des magnons doit être faite sur la base du groupe de spin. Mais ce dernier n'est pas toujours connu, il est alors utilisé le groupe G_M sachant qu'il peut être de plus basse symétrie que G_S . L'hamiltonien commute avec tous les éléments du groupe G_M et les états propres de l'hamiltonien (les opérateurs de magnon) forment une base des co-représentations irréductibles du groupe G_M .

Les représentations irréductibles des magnons sont d'abord déterminées à partir du sous-groupe unitaire G et la symétrie anti-unitaire est prise en compte *a posteriori* afin de déterminer les co-représentations associées. Pour un cristal antiferromagnétique à deux sous-réseaux, nous cherchons la représentation de $\mathbf{S} = (S_i^+, S_i^-, S_j^+, S_j^-)$. Une opération de symétrie $g_k \in G$ appliquée à \mathbf{S} s'écrit :

$$\mathbf{S}' = \Gamma(g_k)\mathbf{S}$$

$$\begin{aligned}
&= \begin{matrix} & S_i^+ & S_i^- & S_j^+ & S_j^- \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \mathbf{S} \end{matrix} \\
&= \underbrace{\begin{pmatrix} u_i & u_j \\ 1 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}}_{\Gamma_{per}} \otimes \underbrace{\begin{pmatrix} S^+ & S^- \\ 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}}_{\Gamma_{axl}} \mathbf{S} \tag{A.35}
\end{aligned}$$

avec (u_i, u_j) les positions des sites des sous-réseaux. Les caractères de toutes les opérations $\Gamma(g_k)$ forment le vecteur de caractère de Γ . Nous remarquons que la décomposition de $\Gamma(g_k)$ en équation (A.35) nous permet de simplifier la détermination de Γ :

$$\Gamma = \Gamma_{per} \otimes \Gamma_{axl} \tag{A.36}$$

avec Γ_{per} la représentation des permutations des positions des sites dans la maille primitive et Γ_{axl} la représentation d'un vecteur axial (S^+, S^-) . Cette dernière est donnée dans les tables de caractères, déterminer Γ revient à déterminer Γ_{per} . Remarquons que nous déterminons la symétrie des opérateurs et non des états qui correspondent à l'application des opérateurs sur un état vide. Une fois la représentation irréductible du sous-groupe unitaire trouvée, il suffit de considérer les différents cas détaillés précédemment pour trouver la co-représentation associée aux états.

Bibliographie

- [1] H. Schmid. Multi-ferroic magnetoelectrics. *Ferroelectrics*, 162(1) :317, January 1994.
- [2] M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthélémy, and A. Fert. Tunnel junctions with multiferroic barriers. *Nature Mater.*, 6 :296, March 2007.
- [3] J. T. Heron, M. Trassin, K. Ashraf, M. Gajek, Q. He, S. Y. Yang, D. E. Nikonov, Y.-H. Chu, S. Salahuddin, and R. Ramesh. Electric-field-induced magnetization reversal in a ferromagnet-multiferroic heterostructure. *Phys. Rev. Lett.*, 107(21) :217202, November 2011.
- [4] H. C. Oersted. *Experiments on the Effect of a Current of Electricity on the Magnetic Needle*. C. Baldwin, 1820.
- [5] A. M. Ampère. Sur les effets des courants électriques. *Ann. Chim. Phys*, 156 :59, 1820.
- [6] J. A. Ewing. X. Experimental researches in magnetism. *Philos. Trans. R. Soc.*, 176 :523, January 1885.
- [7] P. Curie. *Propriétés magnétiques des corps à diverses températures*. Gauthier-Villars et fils, 1895.
- [8] P. Langevin. Sur la théorie du magnétisme. *J. Phys. Theor. Appl.*, 4(1) :678, Janvier 1905.
- [9] P. Weiss. L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique. *J. Phys. Theor. Appl.*, 6(1) :661, Septembre 1907.
- [10] L. Néel. Propriétés magnétiques de l'état métallique et énergie d'interaction entre atomes magnétiques. *Ann. Phys.*, 11(5) :232, Avril 1936.
- [11] J. Curie and P. Curie. Piezo effect in quartz and some other materials. *CR Acad. Sci. Paris*, 91(383) :1880, 1880.
- [12] P. Debye. Einige resultate einer kinetischen theorie der isolatoren. *Physik Z.*, 13 :97, 1912.
- [13] J. Valasek. Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt. *Phys. Rev.*, 17(4) :475, April 1921.

- [14] G. Busch and P. Scherrer. Eine neue seignette-elektrische substanz. *Naturwissenschaften*, 23(43) :737, 1935.
- [15] J. C. Slater. Theory of the transition in KH_2PO_4 . *J. Chem. Phys.*, 9(1) :16, January 1941.
- [16] A. Von Hippel, R. G. Breckenridge, F. G. Chesley, and L. Tisza. High dielectric constant ceramics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(11) :1097, November 1946.
- [17] B. Wul and J. M. Goldman. Ferroelectric switching in BaTiO_3 ceramics. *Proc. USSR Acad. of Sci.*, 51 :21, 1946.
- [18] G. Shirane, S. Hoshino, and K. Suzuki. X-ray study of the phase transition in lead titanate. *Phys. Rev.*, 80(6) :1105, December 1950.
- [19] P. Curie. Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique. *J. Phys. Théor. Appl.*, 3(1) :393, 1894.
- [20] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. Volume 6 of Course of theoretical physics. 1959.
- [21] I. E. Dzyaloshinskii. On the magneto-electrical effects in antiferromagnets. *J. Exp. Theor. Phys.*, 10(3) :628, June 1960.
- [22] D. N. Astrov. Magnetolectric effect in chromium oxide. *J. Exp. Theor. Phys.*, 13(4) :729, April 1961.
- [23] G. T. Rado and V. J. Folen. Observation of the magnetically induced magnetolectric effect and evidence for antiferromagnetic domains. *Phys. Rev. Lett.*, 7(8) :310, October 1961.
- [24] H. Schmid. Introduction to the proceedings of the 2nd international conference on magnetoelectric interaction phenomena in crystals, MEIPIC-2. *Ferroelectrics*, 161(1) :1, June 1994.
- [25] E. Ascher, H. Rieder, H. Schmid, and H. Stössel. Some properties of ferromagnetolectric nickel-iodine boracite and $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$. *J. Appl. Phys.*, 37(3) :1404, March 1966.
- [26] V. S. Filip'ev, N. P. Smolyaninov, E. G. Fesenko, and I. N. Belyaev. Formation of BiFeO_3 and determination of unit cell. *Kristallografiya*, 5 :958, 1960.
- [27] I. Sosnowska, T. P. Neumaier, and E. Steichele. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. *J. Phys. C*, 15(23) :4835, January 1982.
- [28] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh. Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures. *Science*, 299(5613) :1719, March 2003.
- [29] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville, J. F. Marucco, and S. Fusil. Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO_3 single crystals. *Phys. Rev. B*, 76(2) :024116, July 2007.

-
- [30] R. Pauthenet and C. Veyret. Les propriétés magnétostatiques des manganites de terres rares. *J. Phys.*, 31(1) :65, Janvier 1970.
- [31] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura. Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*, 426 :55, November 2003.
- [32] A. Pimenov, A. A. Mukhin, V. Yu. Ivanov, V. D. Travkin, A. M. Balbashov, and A. Loidl. Possible evidence for electromagnons in multiferroic manganites. *Nat. Phys.*, 2 :97, January 2006.
- [33] E. Pavarini, E. Koch, F. Anders, and M. Jarrell. *Correlated Electrons : From Models to Materials*. Correlated Electrons : From Models to Materials : Lecture Notes of the Autumn School 2012, 2012.
- [34] H. A. Kramers. L'interaction entre les atomes magnétogènes dans un cristal paramagnétique. *Physica*, 1(1) :182, 1934.
- [35] P. W. Anderson. Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction. *Phys. Rev.*, 79(2) :350, July 1950.
- [36] K. Yosida. *Theory of Magnetism*. Springer Series in Solid-State Sciences, 1996.
- [37] C. Zener. Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Phys. Rev.*, 82(3) :403, May 1951.
- [38] I. Dzyaloshinsky. A thermodynamic theory of "weak" ferromagnetism of antiferromagnetics. *J. Phys. Chem. Solids*, 4(4) :241, 1958.
- [39] T. Moriya. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Phys. Rev.*, 120(1) :91, October 1960.
- [40] W. Koshibae, Y. Ohta, and S. Maekawa. Theory of Dzyaloshinski-Moriya antiferromagnetism in distorted CuO_2 and NiO_2 planes. *Phys. Rev. B*, 50(6) :3767, August 1994.
- [41] K. V. Shanavas and S. Satpathy. Electronic structure and the origin of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in MnSi. *Phys. Rev. B*, 93(19) :5101, May 2016.
- [42] T. Yildirim, A. B. Harris, A. Aharony, and O. Entin-Wohlman. Anisotropic spin hamiltonians due to spin-orbit and Coulomb exchange interactions. *Phys. Rev. B*, 52(14) :10239, October 1995.
- [43] J. C. Slater and G. F. Koster. Simplified LCAO method for the periodic potential problem. *Phys. Rev.*, 94(6) :1498, June 1954.
- [44] F. Keffer. Moriya interaction and the problem of the spin arrangements in βMnS . *Phys. Rev.*, 126(3) :896, May 1962.
- [45] S. Maekawa, T. Tohyama, S. E. Barnes, S. Ishihara, W. Koshibae, and G. Khaliullin. *Physics of Transition Metal Oxides*. Springer Series in Solid-State Sciences, 2004.

- [46] Étienne Du Tremolet de Lacheisserie. *Magnétisme. I Fondements*. EDP Sciences (Collection Grenoble sciences), 2000.
- [47] E. O. Wollan and W. C. Koehler. Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type compounds $[(1-x)\text{La}, x\text{Ca}]\text{MnO}_3$. *Phys. Rev.*, 100(2) :545, October 1955.
- [48] T. Moriya. Theory of magnetism of NiF_2 . *Phys. Rev.*, 117(3) :635, February 1960.
- [49] N. Majlis. *The Quantum Theory of Magnetism*. World Scientific, 2007.
- [50] M. Héritier. *Physique de la matière condensée : Des atomes froids aux supraconducteurs à haute température critique*. EDP sciences, 2013.
- [51] W. Cochran. Crystal stability and the theory of ferroelectricity. *Phys. Rev. Lett.*, 3(9) :412, November 1959.
- [52] P. W. Anderson. Proceedings of the all-union conference on the physics of dielectrics. *Academy of Sciences and USSR and Moscow*, 1958.
- [53] J. F. Scott. Soft-mode spectroscopy : Experimental studies of structural phase transitions. *Rev. Mod. Phys.*, 46(1) :83, January 1974.
- [54] V. M. Goldschmidt. Die gesetze der krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 14(21) :477, May 1926.
- [55] A. M. Glazer. The classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Crystallogr. Sect. B*, 28(11) :3384, November 1972.
- [56] H. T. Stokes and D. M. Hatch. Group-subgroup structural phase transitions : A comparison with existing tables. *Phys. Rev. B*, 30(9) :4962, November 1984.
- [57] K. A. Müller, W. Berlinger, and F. Waldner. Characteristic structural phase transition in perovskite-type compounds. *Phys. Rev. Lett.*, 21(12) :814, September 1968.
- [58] S. A. Hayward and E. K. H. Salje. Cubic-tetragonal phase transition in SrTiO_3 revisited : Landau theory and transition mechanism. *Phase Transitions*, 68(3) :501, April 1999.
- [59] E. K. H. Salje, M. C. Gallardo, J. Jiménez, F. J. Romero, and J. del Cerro. The cubic-tetragonal phase transition in strontium titanate : excess specific heat measurements and evidence for a near-tricritical and mean field type transition mechanism. *J. Phys. Condens. Mat.*, 10(25) :5535, February 1998.
- [60] E. Pytte and J. Feder. Theory of a structural phase transition in perovskite-type crystals. *Phys. Rev.*, 187(3) :1077, November 1969.
- [61] J. Feder and E. Pytte. Theory of a structural phase transition in perovskite-type crystals. II. Interaction with elastic strain. *Phys. Rev. B*, 1(12) :4803, June 1970.
- [62] R. A. Cowley, W. J. L. Buyers, and G. Dolling. Relationship of normal modes of vibration of strontium titanate and its antiferroelectric phase transition at 110°K . *Solid State Commun.*, 7(1) :181, January 1969.

-
- [63] G. Shirane and Y. Yamada. Lattice-dynamical study of the 110°K phase transition in SrTiO₃. *Phys. Rev.*, 177(2) :858, January 1969.
- [64] P. A. Fleury, J. F. Scott, and J. M. Worlock. Soft phonon modes and the 110°K phase transition in SrTiO₃. *Phys. Rev. Lett.*, 21(1) :16, July 1968.
- [65] H. A. Jahn and E. Teller. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states-I-Orbital degeneracy. *Proc. Royal Soc. Lond. A*, 161(905) :220, July 1937.
- [66] M. D. Kaplan and B. G. Vekhter. *Cooperative Phenomena in Jahn-Teller Crystals*. Springer, 1995.
- [67] U. Öpik and M. H. L. Pryce. Studies of the Jahn-Teller effect. I. A survey of the static problem. *Proc. Royal Soc. Lond. A*, 238(1215) :425, January 1957.
- [68] E. B. Wilson. The degeneracy and selection rules and other properties of the normal vibrations of certain polyatomic molecules. *J. Chem. Phys.*, 2(7) :432, July 1934.
- [69] J. Kanamori. Crystal distortion in magnetic compounds. *J. Appl. Phys.*, 31(5) :S14, May 1960.
- [70] K. I. Kugel and D. I. Khomskii. Crystal structure and magnetic properties of substances with orbital degeneracy. *J. Exp. Theor. Phys.*, 64(1429), October 1973.
- [71] J. Rodríguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A. H. Moudden, L. Pinsard, and A. Revcolevschi. Neutron-diffraction study of the Jahn-Teller transition in stoichiometric LaMnO₃. *Phys. Rev. B*, 57(6) :R3189, February 1998.
- [72] Y. Murakami, J. P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, K. Hirota, and Y. Endoh. Resonant X-ray scattering from orbital ordering in LaMnO₃. *Phys. Rev. Lett.*, 81(3) :582, July 1998.
- [73] M. C. Sánchez, G. Subías, J. García, and J. Blasco. Cooperative Jahn-Teller phase transition in LaMnO₃ studied by X-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 90(4) :045503, January 2003.
- [74] T. Chatterji, F. Fauth, B. Ouladdiaf, P. Mandal, and B. Ghosh. Volume collapse in LaMnO₃ caused by an orbital order-disorder transition. *Phys. Rev. B*, 68(5) :052406, August 2003.
- [75] T. Maitra, P. Thalmeier, and T. Chatterji. Volume collapse in LaMnO₃ at the Jahn-Teller transition temperature. *Phys. Rev. B*, 69(13) :132417, April 2004.
- [76] L. F. Feiner and A. M. Oleś. Electronic origin of magnetic and orbital ordering in insulating LaMnO₃. *Phys. Rev. B*, 59(5) :3295, February 1999.
- [77] J. C. Slater. The Lorentz correction in barium titanate. *Phys. Rev.*, 78(6) :748, June 1950.
- [78] A. F. Devonshire. XCVI. Theory of barium titanate. *Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag.*, 40(309) :1040, October 1949.

- [79] A. F. Devonshire. Theory of ferroelectrics. *Adv. Phys.*, 3(10) :85, April 1954.
- [80] B. A. Strukov and A. P. Levanyuk. *Ferroelectric Phenomena in Crystals*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998.
- [81] V. Dvořák. Improper ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 7(1) :1, January 1974.
- [82] B. B. Van Aken, T. T. M. Palstra, A. Filippetti, and N. A. Spaldin. The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO₃. *Nature Mater.*, 3(3) :164, March 2004.
- [83] S. Picozzi and C. Ederer. First principles studies of multiferroic materials. *J. Phys. Condens. Mat.*, 21(30) :303201, July 2009.
- [84] S.-W. Cheong and M. Mostovoy. Multiferroics : a magnetic twist for ferroelectricity. *Nature Mater.*, 6 :13, January 2007.
- [85] H. T. Evans. An X-ray diffraction study of barium titanate. *Acta Crysta.*, 14 :1019, January 1961.
- [86] H. D. Megaw. Origin of ferroelectricity in barium titanate and other perovskite-type crystals. *Acta Crystallogr.*, 5(6) :739, November 1952.
- [87] R. Clarke and L. Benguigui. The tricritical point in BaTiO₃. *J. Phys. C*, 10(11) :1963, 1977.
- [88] D. L. Decker and Y. X. Zhao. Dielectric and polarization measurements on BaTiO₃ at high pressures to the tricritical point. *Phys. Rev. B*, 39(4) :2432, February 1989.
- [89] H. F. Kay and P. Vousden. XCV. Symmetry changes in barium titanate at low temperatures and their relation to its ferroelectric properties. *Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag.*, 40(309) :1019, October 1949.
- [90] R. G. Rhodes. Structure of BaTiO₃ at low temperatures. *Acta Crystallogr.*, 2(6) :417, December 1949.
- [91] R. Comes, M. Lambert, and A. Guinier. The chain structure of BaTiO₃ and KNbO₃. *Solid State Commun.*, 6(10) :715, October 1968.
- [92] W. J. Merz. Double hysteresis loop of BaTiO₃ at the Curie point. *Phys. Rev.*, 91(3) :513, August 1953.
- [93] J. Harada, J. D. Axe, and G. Shirane. Neutron-scattering study of soft modes in cubic BaTiO₃. *Phys. Rev. B*, 4(1) :155, July 1971.
- [94] G. Shirane, J. D. Axe, J. Harada, and A. Linz. Inelastic neutron scattering from single-domain BaTiO₃. *Phys. Rev. B*, 2(9) :3651, November 1970.
- [95] D. Heiman and S. Ushioda. Dispersion of the soft E-mode polariton in BaTiO₃. *Phys. Rev. B*, 9(5) :2122, March 1974.
- [96] M. DiDomenico Jr., S. P. S. Porto, and S. H. Wemple. Evidence from Raman scattering for an overdamped soft optic mode in BaTiO₃. *Phys. Rev. Lett.*, 19(15) :855, October 1967.

-
- [97] H. Vogt, J. A. Sanjurjo, and G. Rossbroich. Soft-mode spectroscopy in cubic BaTiO₃ by hyper-Raman scattering. *Phys. Rev. B*, 26(10) :5904, November 1982.
- [98] A. M. Quittet and M. Lambert. Temperature dependence of the Raman cross section and light absorption in cubic BaTiO₃. *Solid State Commun.*, 12(10) :1053, May 1973.
- [99] B. Zalar, V. V. Laguta, and R. Blinc. NMR evidence for the coexistence of order-disorder and displacive components in barium titanate. *Phys. Rev. Lett.*, 90(3) :037601, January 2003.
- [100] E. A. Stern. Character of order-disorder and displacive components in barium titanate. *Phys. Rev. Lett.*, 93(3) :7601, July 2004.
- [101] W. Cochran. Crystal stability and the theory of ferroelectricity. *Adv. Phys.*, 9(36) :387, October 1960.
- [102] R. A. Cowley. On the theory of ferroelectricity and anharmonic effects in crystals. *Phil. Mag.*, 11(112) :673, April 1965.
- [103] R. Migoni, H. Bilz, and D. Bäuerle. Origin of Raman scattering and ferroelectricity in oxidic perovskites. *Phys. Rev. Lett.*, 37(17) :1155, October 1976.
- [104] H. Bilz, G. Benedek, and A. Bussmann-Holder. Theory of ferroelectricity : The polarizability model. *Phys. Rev. B*, 35(10) :4840, April 1987.
- [105] A. Bussmann-Holder, H. Bilz, and G. Benedek. Applications of the polarizability model to various displacive-type ferroelectric systems. *Phys. Rev. B*, 39(13) :9214, May 1989.
- [106] A. Bussmann-Holder and H. Böttner. Ferroelectricity in oxides. *Nature*, 360 :541, December 1992.
- [107] R. E. Cohen. Ferroelectricity origins. *Nature*, 362 :213, March 1993.
- [108] R. E. Cohen and H. Krakauer. Lattice dynamics and origin of ferroelectricity in BaTiO₃ : Linearized-augmented-plane-wave total-energy calculations. *Phys. Rev. B*, 42(10) :6416, October 1990.
- [109] R. E. Cohen. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. *Nature*, 358 :136, July 1992.
- [110] R. E. Cohen and H. Krakauer. Electronic structure studies of the differences in ferroelectric behavior of BaTiO₃ and PbTiO₃. *Ferroelectrics*, 136(1) :65, November 1992.
- [111] W. Zhong, R. D. King-Smith, and D. Vanderbilt. Giant LO-TO splittings in perovskite ferroelectrics. *Phys. Rev. Lett.*, 72(22) :3618, May 1994.
- [112] W. Zhong, D. Vanderbilt, and K. M. Rabe. First-principles theory of ferroelectric phase transitions for perovskites : The case of BaTiO₃. *Phys. Rev. B*, 52(9) :6301, September 1995.

- [113] R. Resta and D. Vanderbilt. *Theory of Polarization : A Modern Approach*. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [114] N. A. Spaldin. A beginner's guide to the modern theory of polarization. *J. Solid State Chem.*, 195 :2, November 2012.
- [115] I. B. Bersuker. On the origin of ferroelectricity in perovskite-type crystals. *Phys. Lett.*, 20(6) :589, April 1966.
- [116] I. B. Bersuker. A local approach to solid state problems : pseudo Jahn-Teller origin of ferroelectricity and multiferroicity. *J. Phys. Conf. Ser.*, 428, April 2013.
- [117] A. Walsh, D. J. Payne, R. G. Egdell, and G. W. Watson. Stereochemistry of post-transition metal oxides : revision of the classical lone pair model. *Chem. Soc. Rev.*, 40 :4455, June 2011.
- [118] D. I. Khomskii. Multiferroics : Different ways to combine magnetism and ferroelectricity. *J. Magn. Magn. Mater.*, 306(1) :1, November 2006.
- [119] A. Filippetti and N. A. Hill. Coexistence of magnetism and ferroelectricity in perovskites. *Phys. Rev. B*, 65(19) :195120, May 2002.
- [120] N. A. Hill. Why are there so few magnetic ferroelectrics? *J. Phys. Chem. B*, 104(29) :6694, July 2000.
- [121] A. P. Cracknell. *Magnetism in Crystalline Materials : Applications of the Theory of Groups of Cambiant Symmetry*. Pergamon Press, 1975.
- [122] H. Schmid. Some symmetry aspects of ferroics and single phase multiferroics. *J. Phys. Condens. Mat.*, 20(43) :434201, October 2008.
- [123] M. Fiebig. Revival of the magnetoelectric effect. *J. Phys. D*, 38(8) :R123, April 2005.
- [124] E. Ascher and A. G. M. Janner. Upper bounds on the magneto-electric susceptibility. *Phys. Lett. A*, 29(6) :295, June 1969.
- [125] D. I. Khomskii. Trend : Classifying multiferroics : Mechanisms and effects. *Physics*, 2 :20, March 2009.
- [126] J. Wang. *Multiferroic Materials : Properties and Techniques and and Applications*. CRC Press, 2016.
- [127] J. J. Betouras, G. Giovannetti, and J. van den Brink. Multiferroicity induced by dislocated spin-density waves. *Phys. Rev. Lett.*, 98(25) :257602, June 2007.
- [128] M. Mostovoy. Ferroelectricity in spiral magnets. *Phys. Rev. Lett.*, 96(6) :067601, February 2006.
- [129] H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky. Spin current and magnetoelectric effect in noncollinear magnets. *Phys. Rev. Lett.*, 95(5) :057205, July 2005.

-
- [130] I. A. Sergienko and E. Dagotto. Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites. *Phys. Rev. B*, 73(9) :4434, March 2006.
- [131] C. D. Hu. Relationship between ferroelectricity and Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroics and the effect of bond-bending. *Phys. Rev. B*, 77(17) :174418, May 2008.
- [132] A. Smekal. Zur quantentheorie der dispersion. *Naturwissenschaften*, 11(43) :873, October 1923.
- [133] C. V. Raman and K. S. Krishnan. A new type of secondary radiation. *Nature*, 121 :501, March 1928.
- [134] W. Hayes and R. Loudon. *Scattering of light by crystals*. Wiley New York, New York, 1978.
- [135] N. W. Ashcroft and N. Mermin. *Solid state physics*. Saunders College Publishing, 1976.
- [136] P. S. Narayanan. Raman spectrum of rutile (TiO₂). *Proc. Natl. Acad. Sci. India A*, 32(4) :279, October 1950.
- [137] R. Schleck. *Étude du rôle joué par le réseau cristallin dans le couplage magnéto-électrique des matériaux multiferroïques*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2010.
- [138] R. Loudon. Theory of the first-order Raman effect in crystals. *Proc. Royal Soc. Lond. A*, 275(1361) :218, September 1963.
- [139] M. G. Cottam and D. J. Lockwood. *Light Scattering in Magnetic Solids*. 1986.
- [140] R. A. Erickson. Neutron diffraction studies of antiferromagnetism in manganous fluoride and some isomorphous compounds. *Phys. Rev.*, 90(5) :779, June 1953.
- [141] D. J. Lockwood, M. G. Cottam, V. C. Y. So, and R. S. Katiyar. Raman scattering from one-magnon excitations in FeF₂. *J. Phys. C*, 17(33) :6009, November 1984.
- [142] P. A. Fleury and R. Loudon. Scattering of light by one- and two-magnon excitations. *Phys. Rev.*, 166(2) :514, February 1968.
- [143] T. Moriya. Theory of light scattering by magnetic crystals :. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 23(3) :490, May 1967.
- [144] R. R. Birss. *Symmetry and magnetism*. North-Holland Pub. Co., 1964.
- [145] A. P. Cracknell. Scattering matrices for the Raman effect in magnetic crystals. *J. Phys. C*, 2(3) :500, March 1969.
- [146] P. A. Fleury, S. P. S. Porto, L. E. Cheesman, and H. J. Guggenheim. Light scattering by spin waves in FeF₂. *Phys. Rev. Lett.*, 17(2) :84, July 1966.
- [147] P. A. Bates, M. G. Cottam, and S. R. P. Smith. "anomalous" behaviour of the anti-Stokes-Stokes intensity ratio for one-magnon Raman scattering in FeF₂. *Solid State Commun.*, 33(1) :129, January 1980.

- [148] J. Ariai, P. A. Bates, M. G. Cottam, and S. R. P. Smith. The effects of linear and quadratic magneto-optical coupling in the one-magnon Raman spectrum of FeF_2 . *J. Phys. C*, 15(12) :2767, April 1982.
- [149] Y. R. Shen and N. Bloembergen. Interaction between light waves and spin waves. *Phys. Rev.*, 143(2) :372, March 1966.
- [150] R. M. White, R. J. Nemanich, and C. Herring. Light scattering from magnetic excitations in orthoferrites. *Phys. Rev. B*, 25(3) :1822, February 1982.
- [151] D. J. Lockwood and M. G. Cottam. The spin-phonon interaction in FeF_2 and MnF_2 studied by Raman spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 64(10) :5876, November 1988.
- [152] T. Chatterji, G. N. Iles, B. Ouladdiaf, and T. C. Hansen. Magnetoelastic effect in MF_2 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}$ and Ni) investigated by neutron powder diffraction. *J. Phys. Condens. Mat.*, 22(31) :316001, July 2010.
- [153] M. G. Cottam and D. J. Lockwood. Spin-phonon interaction in transition-metal difluoride antiferromagnets : Theory and experiment. *Low Temp. Phys.*, 45 :78, January 2019.
- [154] S. R. Kuindersma, C. Haas, J. P. Sanchez, and R. Al. Magnetic structures and properties of VI_2 . *Solid State Commun.*, 30(6) :403, May 1979.
- [155] G. Güntherodt, W. Bauhofer, and G. Benedek. Zone-boundary-phonon Raman scattering in VI_2 due to modulation of exchange interaction. *Phys. Rev. Lett.*, 43(19) :1427, November 1979.
- [156] S. W. Lovesey. Theory of the magnon and phonon interaction in FeF_2 . *J. Phys. C*, 5(19) :2769, October 1972.
- [157] A. P. Cracknell. Selection rules for inelastic neutron scattering by magnetic crystals. I. The symmetries of magnetoelastic waves and the determination of selection rules for magnon-phonon interactions and with an application to antiferromagnetic FeF_2 . *J. Phys. C*, 6(6) :1054, March 1973.
- [158] J. O. Dimmock and R. G. Wheeler. Symmetry properties of wave functions in magnetic crystals. *Phys. Rev.*, 127(2) :391, July 1962.
- [159] B. D. Rainford, J. G. Houmann, and H. J. Guggenheim. *Neutron Inelastic Scattering and Proceedings of a Symposium on Neutron Inelastic Scattering*. International Atomic Energy Agency, International Atomic Energy Agency (IAEA), 1972.
- [160] V. Bar'yakhtar I. Chupis. *Phys. Solid State*, (11) :2628, 1970.
- [161] A. B. Sushkov, R. Valdés Aguilar, S. Park, S.-W. Cheong, and H. D. Drew. Electromagnons in multiferroic YMn_2O_5 and TbMn_2O_5 . *Phys. Rev. Lett.*, 98(2) :027202, January 2007.

-
- [162] F. Kadlec, V. Goian, C. Kadlec, M. Kempa, P. Vaněk, J. Taylor, S. Rols, J. Prok-leška, M. Orlita, and S. Kamba. Possible coupling between magnons and phonons in multiferroic $\text{CaMnO}_7\text{O}_{12}$. *Phys. Rev. B*, 90(5) :054307, August 2014.
- [163] S. P. P. Jones, S. M. Gaw, K. I. Doig, D. Prabhakaran, E. M. Hétyroy Wheeler, A. T. Boothroyd, and J. Lloyd-Hughes. High-temperature electromagnons in the magnetically induced multiferroic cupric oxide driven by intersublattice exchange. *Nat. Commun.*, 5 :3787, April 2014.
- [164] P. Massat. *Spectroscopie Raman du supraconducteur FeSe*. PhD thesis, Université Paris Diderot-Paris 7 Sorbonne Paris Cité, April 2017.
- [165] J. Buhot. *Ordres cachés et magnétisme étudiés par spectroscopie Raman en conditions extrêmes*. PhD thesis, Université Paris Diderot-Paris 7 Sorbonne Paris Cité, 2015.
- [166] P. Rovillain. *Une approche optique de l'intrication entre le magnétisme et la ferroélectricité dans les multiferroïques*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011.
- [167] C. Toulouse. *Matériaux multiferroïques : structure, ordres et couplages. Une étude par spectroscopie Raman*. PhD thesis, Université de Paris-Sud, 2016.
- [168] J. Allibe, S. Fusil, K. Bouzehouane, C. Daumont, D. Sando, E. Jacquet, C. Deranlot, M. Bibes, and A. Barthélémy. Room temperature electrical manipulation of giant magnetoresistance in spin valves exchange-biased with BiFeO_3 . *Nano Lett.*, 12(3) :1141, March 2012.
- [169] T. Choi, S. Lee, Y. J. Choi, V. Kiryukhin, and S.-W. Cheong. Switchable ferroelectric diode and photovoltaic effect in BiFeO_3 . *Science*, 324(5923) :63, April 2009.
- [170] J. B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, and K. M. Rabe. First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO_3 . *Phys. Rev. B*, 71(1) :014113, January 2005.
- [171] J. R. Teague, R. Gerson, and W. J. James. Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO_3 . *Solid State Commun.*, 8(13) :1073, July 1970.
- [172] F. Kubel and H. Schmid. Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO_3 . *Acta Crystallogr. Sect. B*, 46(6) :698, December 1990.
- [173] J. M. Moreau, C. Michel, R. Gerson, and W. J. James. Ferroelectric BiFeO_3 X-ray and neutron diffraction study. *J. Phys. Chem. Solids*, 32(6) :1315, January 1971.
- [174] G. Catalan and J. F. Scott. Physics and applications of bismuth ferrite. *Adv. Mater.*, 21(24) :2463, June 2009.

- [175] R. Haumont, I. A. Kornev, S. Lisenkov, L. Bellaiche, J. Kreisel, and B. Dkhil. Phase stability and structural temperature dependence in powdered multiferroic BiFeO₃. *Phys. Rev. B*, 78(13) :134108, October 2008.
- [176] R. Palai, R. S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S. J. Clark, J. Robertson, S. A. T. Redfern, G. Catalan, and J. F. Scott. β phase and γ - β metal-insulator transition in multiferroic BiFeO₃. *Phys. Rev. B*, 77(1) :014110, January 2008.
- [177] D. C. Arnold, K. S. Knight, F. D. Morrison, and P. Lightfoot. Ferroelectric-paraelectric transition in BiFeO₃ : crystal structure of the orthorhombic β phase. *Phys. Rev. Lett.*, 102(2) :027602, January 2009.
- [178] D. C. Arnold, K. S. Knight, G. Catalan, S. A. T. Redfern, J. F. Scott, P. Lightfoot, and F. D. Morrison. The β -to- γ transition in BiFeO₃ : a powder neutron diffraction study. *Adv. Funct. Mater.*, 20(13) :2116, July 2010.
- [179] S. M. Selbach, T. Tybell, M.-A. Einarsrud, and T. Grande. The ferroic phase transitions of BiFeO₃. *Adv. Mater.*, 20(19) :3692, October 2008.
- [180] P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, and O. Eriksson. Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in BiFeO₃. *Phys. Rev. B*, 74(22) :224412, December 2006.
- [181] P. Hermet, M. Goffinet, J. Kreisel, and Ph. Ghosez. Raman and infrared spectra of multiferroic bismuth ferrite from first principles. *Phys. Rev. B*, 75(22) :220102, June 2007.
- [182] D. Lebeugle. *Etude de la coexistence du magnétisme et de la ferroélectricité dans les composés multiferroïques BiFeO₃ et Bi_{0.45}Dy_{0.55}FeO₃*. PhD thesis, Université de Paris-Sud. Faculté des Sciences d'Orsay (Essonne), 2007.
- [183] R. D. Johnson, P. Barone, A. Bombardi, R. J. Bean, S. Picozzi, P. G. Radaelli, Y. S. Oh, S.-W. Cheong, and L. C. Chapon. X-ray imaging and multiferroic coupling of cycloidal magnetic domains in ferroelectric monodomain BiFeO₃. *Phys. Rev. Lett.*, 110(21) :217206, May 2013.
- [184] M. Ramazanoglu, M. Laver, W. Ratcliff II, S. M. Watson, W. C. Chen, A. Jackson, K. Kothapalli, Se. Lee, S.-W. Cheong, and V. Kiryukhin. Local weak ferromagnetism in single-crystalline ferroelectric BiFeO₃. *Phys. Rev. Lett.*, 107(20) :207206, November 2011.
- [185] C. Ederer and N. A. Spaldin. Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite. *Phys. Rev. B*, 71(6) :060401, February 2005.
- [186] A. V. Zalesskii, A. K. Zvezdin, A. A. Frolov, and A. A. Bush. ⁵⁷Fe NMR study of a spatially modulated magnetic structure in BiFeO₃. *J. Exp. Theor. Phys. Lett.*, 71(11) :465, June 2000.

-
- [187] I. Sosnowska and R. Przeniosło. Low-temperature evolution of the modulated magnetic structure in the ferroelectric antiferromagnet BiFeO_3 . *Phys. Rev. B*, 84(14) :144404, October 2011.
- [188] M. Ramazanoglu, W. Ratcliff II, Y. J. Choi, Se. Lee, S.-W. Cheong, and V. Kiryukhin. Temperature-dependent properties of the magnetic order in single-crystal BiFeO_3 . *Phys. Rev. B*, 83(17) :174434, May 2011.
- [189] A. M. Kadomtseva, A. K. Zvezdin, Yu. F. Popov, A. P. Pyatakov, and G. P. Vorob'ev. Space-time parity violation and magnetoelectric interactions in antiferromagnets. *J. Exp. Theor. Phys.*, 79(11) :571, June 2004.
- [190] A. M. Kadomtseva, Yu. F. Popov, A. P. Pyatakov, G. P. Vorob'ev, A. K. Zvezdin, and D. Viehland. Phase transitions in multiferroic BiFeO_3 crystals, thin-layers, and ceramics : enduring potential for a single phase, room-temperature magnetoelectric 'holy grail'. *Phase Transitions*, 79(12) :1019, December 2006.
- [191] M. Matsuda, R. S. Fishman, T. Hong, C. H. Lee, T. Ushiyama, Y. Yanagisawa, Y. Tomioka, and T. Ito. Magnetic dispersion and anisotropy in multiferroic BiFeO_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 109(6) :067205, August 2012.
- [192] R. S. Fishman, J. T. Haraldsen, N. Furukawa, and S. Miyahara. Spin state and spectroscopic modes of multiferroic BiFeO_3 . *Phys. Rev. B*, 87(13) :134416, April 2013.
- [193] J. H. Lee, I. Kézsmáki, and R. S. Fishman. First-principles approach to the dynamic magnetoelectric couplings for the non-reciprocal directional dichroism in BiFeO_3 . *New J. Phys.*, 18(4) :043025, April 2016.
- [194] J.-G. Park, M. D. Le, J. Jeong, and Sa. Lee. Structure and spin dynamics of multiferroic BiFeO_3 . *J. Phys. Condens. Mat.*, 26(43) :433202, October 2014.
- [195] J. Jeong, M. D. Le, P. Bourges, S. Petit, S. Furukawa, S.-A. Kim, S. Lee, S.-W. Cheong, and J.-G. Park. Temperature-dependent interplay of Dzyaloshinskii-Moriya interaction and single-ion anisotropy in multiferroic BiFeO_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 113(10) :107202, September 2014.
- [196] C. Weingart, N. A. Spaldin, and E. Bousquet. Noncollinear magnetism and single-ion anisotropy in multiferroic perovskites. *Phys. Rev. B*, 86(9) :094413, September 2012.
- [197] R. S. Fishman. The microscopic model of BiFeO_3 . *Physica B*, 536 :115, May 2018.
- [198] M.-M. Tehrani, N. F. Kubrakov, and A. K. Zvezdin. Spin-flop and incommensurate structures in magnetic ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 204(1) :181, December 1997.
- [199] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, A. M. Bataille, and A. Gukasov. Electric-field-induced spin flop in BiFeO_3 single crystals at room temperature. *Phys. Rev. Lett.*, 100(22) :227602, June 2008.

- [200] Se. Lee, T. Choi, W. Ratcliff II, R. Erwin, S.-W. Cheong, and V. Kiryukhin. Single ferroelectric and chiral magnetic domain of single-crystalline BiFeO₃ in an electric field. *Phys. Rev. B*, 78(10) :100101, September 2008.
- [201] Se. Lee, W. Ratcliff II, S.-W. Cheong, and V. Kiryukhin. Electric field control of the magnetic state in BiFeO₃ single crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 92(19) :192906, May 2008.
- [202] R. de Sousa, M. Allen, and M. Cazayous. Theory of spin-orbit enhanced electric-field control of magnetism in multiferroic BiFeO₃. *Phys. Rev. Lett.*, 110(26) :267202, June 2013.
- [203] Y. Popov and A. Zvezdin. Linear magnetoelectric effect and phase transitions in bismuth ferrite BiFeO₃. *J. Exp. Theor. Phys.*, 57(1) :65, January 1993.
- [204] M. Tokunaga, M. Azuma, and Y. Shimakawa. High-field study of multiferroic BiFeO₃. *J. Phys. Conf. Ser.*, 200(1) :012206, January 2010.
- [205] J. Park, S.-H. Lee, Se. Lee, F. Gozzo, H. Kimura, Y. Noda, Y. J. Choi, V. Kiryukhin, S.-W. Cheong, Y. Jo, E. S. Choi, L. Balicas, G. S. Jeon, , and J.-G. Park. Magnetoelectric feedback among magnetic order and polarization and lattice in multiferroic BiFeO₃. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 80(11) :114714, November 2011.
- [206] A. Palewicz, R. Przeniosło, I. Sosnowska, and A. W. Hewat. Atomic displacements in BiFeO₃ as a function of temperature : neutron diffraction study. *Acta Crystallogr. Sect. B*, 63(4) :537, August 2007.
- [207] Sa. Lee, M. T. Fernandez-Diaz, H. Kimura, Y. Noda, D. T. Adroja, Se. Lee, J. Park, V. Kiryukhin, S.-W. Cheong, M. Mostovoy, and J.-G. Park. Negative magnetostrictive magnetoelectric coupling of BiFeO₃. *Phys. Rev. B*, 88(6) :060103, August 2013.
- [208] J. H. Lee and R. S. Fishman. Giant spin-driven ferroelectric polarization in BiFeO₃ at room temperature. *Phys. Rev. Lett.*, 115(20) :207203, November 2015.
- [209] R. Haumont, J. Kreisel, P. Bouvier, and F. Hippert. Phonon anomalies and the ferroelectric phase transition in multiferroic BiFeO₃. *Phys. Rev. B*, 73(13) :132101, April 2006.
- [210] S. Kamba, D. Nuzhnyy, M. Savinov, J. Šebek, J. Petzelt, J. Prokleška, R. Haumont, , and J. Kreisel. Infrared and terahertz studies of polar phonons and magnetodielectric effect in multiferroic BiFeO₃ ceramics. *Phys. Rev. B*, 75(2) :024403, January 2007.
- [211] R. P. S. M. Lobo, R. L. Moreira, D. Lebeugle, and D. Colson. Infrared phonon dynamics of a multiferroic BiFeO₃ single crystal. *Phys. Rev. B*, 76(17) :172105, November 2007.
- [212] N. E. Massa, L. del Campo, D. de Souza Meneses, P. Echegut, G. F. L. Fabbris, G. de M. Azevedo, M. J. Martínez-Lope, and J. Antonio Alonso. High temperature

- emissivity and reflectivity and X-ray absorption of BiFeO₃. *J. Appl. Phys.*, 108(8) :084114, October 2010.
- [213] P. Rovillain, M. Cazayous, Y. Gallais, A. Sacuto, R. P. S. M. Lobo, D. Lebeugle, and D. Colson. Polar phonons and spin excitations coupling in multiferroic BiFeO₃ crystals. *Phys. Rev. B*, 79(18) :180411, May 2009.
- [214] J. Jeong, E. A. Goremychkin, T. Guidi, K. Nakajima, G. S. Jeon, S.-A Kim, S. Furukawa, Y. B. Kim, S. Lee, V. Kiryukhin, S.-W. Cheong, and J.-G. Park. Spin wave measurements over the full Brillouin zone of multiferroic BiFeO₃. *Phys. Rev. Lett.*, 108(7) :077202, February 2012.
- [215] M. K. Singh, Ram S. Katiyar, and J. F. Scott. New magnetic phase transitions in BiFeO₃. *J. Phys. Condens. Mat.*, 20(25) :252203, May 2008.
- [216] M. Cazayous, Y. Gallais, A. Sacuto, R. de Sousa, D. Lebeugle, and D. Colson. Possible observation of cycloidal electromagnons in BiFeO₃. *Phys. Rev. Lett.*, 101(3) :037601, July 2008.
- [217] R. de Sousa and J. E. Moore. Optical coupling to spin waves in the cycloidal multiferroic BiFeO₃. *Phys. Rev. B*, 77(1) :012406, January 2008.
- [218] D. Talbayev, S. A. Trugman, Se. Lee, H. Taek Yi, S.-W. Cheong, and A. J. Taylor. Long-wavelength magnetic and magnetoelectric excitations in the ferroelectric antiferromagnet BiFeO₃. *Phys. Rev. B*, 83(9) :094403, March 2011.
- [219] G. A. Komandin, V. I. Torgashev, A. A. Volkov, O. E. Porodinkov, I. E. Spektor, and A. A. Bush. Optical properties of BiFeO₃ ceramics in the frequency range 0.3-30.0 THz. *Phys. Solid State*, 52(4) :734, April 2010.
- [220] M. Białek, A. Magrez, A. Murk, and J.-Ph. Ansermet. Spin-wave resonances in bismuth orthoferrite at high temperatures. *Phys. Rev. B*, 97(5) :054410, February 2018.
- [221] U. Nagel, R. S. Fishman, T. Katuwal, H. Engelkamp, D. Talbayev, H. T. Yi, S.-W. Cheong, and T. Rõm. Terahertz spectroscopy of spin waves in multiferroic BiFeO₃ in high magnetic fields. *Phys. Rev. Lett.*, 110(25) :257201, June 2013.
- [222] S. Skiadopoulou, V. Goian, C. Kadlec, F. Kadlec, X. F. Bai, I. C. Infante, B. Dkhil, C. Adamo, D. G. Schlom, and S. Kamba. Spin and lattice excitations of a BiFeO₃ thin film and ceramics. *Phys. Rev. B*, 91(17) :174108, May 2015.
- [223] R. S. Fishman, N. Furukawa, J. T. Haraldsen, M. Matsuda, and S. Miyahara. Identifying the spectroscopic modes of multiferroic BiFeO₃. *Phys. Rev. B*, 86(22) :220402, December 2012.
- [224] S. M. Selbach, T. Tybell, M.-A. Einarsrud, and T. Grande. Size-dependent properties of multiferroic BiFeO₃ nanoparticles. *Chem. Mater.*, 19(26) :6478, 2007.

- [225] W. L. Zhong, B. Jiang, P. L. Zhang, J. M. Ma, H. M. Cheng, and Z. H. Yang. Phase transition in PbTiO_3 ultrafine particles of different sizes. *J. Phys. Condens. Mat.*, 5(16) :2619, April 1993.
- [226] K. Uchino, E. Sadanaga, and T. Hirose. Dependence of the crystal structure on particle size in barium titanate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 72(8) :1555, August 1989.
- [227] W. Zhong, P. Zhang, Y. Wang, and T. Ren. Size effect on the dielectric properties of BaTiO_3 . *Ferroelectrics*, 160(1) :55, October 1994.
- [228] P. Chen, X. Xu, C. Koenigsmann, A. C. Santulli, S. S. Wong, and J. L. Musfeldt. Size-dependent infrared phonon modes and ferroelectric phase transition in BiFeO_3 nanoparticles. *Nano Lett.*, 10(11) :4526, 2010.
- [229] T.-J. Park, G. C. Papaefthymiou, A. J. Viescas, A. R. Moodenbaugh, and S. S. Wong. Size-dependent magnetic properties of single-crystalline multiferroic BiFeO_3 nanoparticles. *Nano Lett.*, 7(3) :766, 2007.
- [230] V. Annapu Reddy, N. P. Pathak, and R. Nath. Particle size dependent magnetic properties and phase transitions in multiferroic BiFeO_3 nano-particles. *J. Alloys Compd.*, 543 :206, December 2012.
- [231] F. Huang, Z. Wang, X. Lu, J. Zhang, K. Min, W. Lin, R. Ti, T. Xu, J. He, C. Yue, and J. Zhu. Peculiar magnetism of BiFeO_3 nanoparticles with size approaching the period of the spiral spin structure. *Sci. Rep.*, 3 :2907, October 2013.
- [232] M. K. Singh, W. Prellier, M. P. Singh, Ram S. Katiyar, and J. F. Scott. Spin-glass transition in single-crystal BiFeO_3 . *Phys. Rev. B*, 77(14) :144403, April 2008.
- [233] J. Herrero-Albillos, G. Catalan, J. A. Rodriguez-Velamazán, M. Viret, D. Colson, and J. F. Scott. Neutron diffraction study of the BiFeO_3 spin cycloid at low temperature. *J. Phys. Condens. Mat.*, 22(25) :256001, June 2010.
- [234] R. Jarrier, X. Marti, J. Herrero-Albillos, P. Ferrer, R. Haumont, P. Gemeiner, G. Geneste, P. Berthet, T. Schüllli, P. Cevc, R. Blinc, S. S. Wong, T.-J. Park, M. Alexe, M. A. Carpenle, J. F. Scott, G. Catalan, and B. Dkhil. Surface phase transitions in BiFeO_3 below room temperature. *Phys. Rev. B*, 85(18) :184104, May 2012.
- [235] P. S. V. Mocherla, C. Karthik, R. Ubig, M. S. Ramachandra Rao, and C. Sudakar. Tunable bandgap in BiFeO_3 nanoparticles : The role of microstrain and oxygen defects. *Appl. Phys. Lett.*, 103(2) :022910, July 2013.
- [236] M. Allen, I. Aupiais, M. Cazayous, and R. de Sousa. Size-dependent bistability in multiferroic nanoparticles. *Phys. Rev. Materials*, 3 :084402, August 2019.
- [237] T. Aoyama, K. Yamauchi, A. Iyama, S. Picozzi, K. Shimizu, and T. Kimura. Giant spin-driven ferroelectric polarization in TbMnO_3 under high pressure. *Nat. Commun.*, 5 :4927, September 2014.

- [238] J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, and M. T. Fernández-Díaz. Evolution of the Jahn-Teller distortion of MnO_6 octahedra in RMnO_3 perovskites ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Y}$): A neutron diffraction study. *Inorg. Chem.*, 39(5) :917, February 2000.
- [239] J. Blasco, C. Ritter, J. García, J. M. de Teresa, J. Pérez-Cacho, and M. R. Ibarra. Structural and magnetic study of $\text{Tb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ perovskites. *Phys. Rev. B*, 62(9) :5609, September 2000.
- [240] T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. T. Takahashi, K. Ishizaka, and Y. Tokura. Distorted perovskite with e_g^1 configuration as a frustrated spin system. *Phys. Rev. B*, 68(6) :060403, August 2003.
- [241] J. M. Chen, J. M. Lee, C. K. Chen, T. L. Chou, K. T. Lu, S. C. Haw, K. S. Liang, C. T. Chen, H. T. Jeng, S. W. Huang, T. J. Yang, C. C. Shen, R. S. Liu, J. Y. Lin, and Z. Hu. Bonding anisotropy in multiferroic TbMnO_3 probed by polarization dependent x-ray absorption spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 94(4) :044105, January 2009.
- [242] D. Senff, P. Link, K. Hradil, A. Hiess, L. P. Regnault, Y. Sidis, N. Aliouane, D. N. Argyriou, and M. Braden. Magnetic excitations in multiferroic TbMnO_3 : Evidence for a hybridized soft mode. *Phys. Rev. Lett.*, 98(13) :137206, March 2007.
- [243] M. Kenzelmann, A. B. Harris, S. Jonas, C. Broholm, J. Schefer, S. B. Kim, C. L. Zhang, S.-W. Cheong, O. P. Vajk, and J. W. Lynn. Magnetic inversion symmetry breaking and ferroelectricity in TbMnO_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 95(8) :087206, August 2005.
- [244] S. Quezel, F. Tcheou, J. Rossat-Mignod, G. Quezel, and E. Roudaut. Magnetic structure of the perovskite-like compound TbMnO_3 . *Physica B+C*, 86-88 :916, March 1977.
- [245] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Shintani, T. Kimura, and Y. Tokura. Magnetic structure of TbMnO_3 by neutron diffraction. *Phys. Rev. B*, 70(1) :012401, July 2004.
- [246] M. Mochizuki and N. Furukawa. Microscopic model and phase diagrams of the multiferroic perovskite manganites. *Phys. Rev. B*, 80(13) :134416, October 2009.
- [247] M. Mochizuki, N. Furukawa, and N. Nagaosa. Spin model of magnetostrictions in multiferroic Mn perovskites. *Phys. Rev. Lett.*, 105(3) :037205, July 2010.
- [248] R. Kajimoto, H. Mochizuki, H. Yoshizawa, H. Shintani, T. Kimura, and Y. Tokura. R-dependence of spin exchange interactions in RMnO_3 ($\text{R} = \text{Rare-Earth Ions}$). *J. Phys. Soc. Jpn.*, 74(9) :2430, September 2005.
- [249] Y. Yamasaki, H. Sagayama, T. Goto, M. Matsuura, K. Hirota, T. Arima, and Y. Tokura. Electric control of spin helicity in a magnetic ferroelectric. *Phys. Rev. Lett.*, 98(14) :147204, April 2007.

- [250] N. Aliouane, D. N. Argyriou, J. Stremper, I. Zegkinoglou, S. Landsgesell, and M. v. Zimmermann. Field-induced linear magnetoelastic coupling in multiferroic TbMnO₃. *Phys. Rev. B*, 73(2) :020102, January 2006.
- [251] T. Arima, T. Goto, Y. Yamasaki, S. Miyasaka, K. Ishii, M. Tsubota, T. Inami, Y. Murakami, and Y. Tokura. Magnetic-field-induced transition in the lattice modulation of colossal magnetoelectric GdMnO₃ and TbMnO₃ compounds. *Phys. Rev. B*, 72(10) :100102, September 2005.
- [252] H. C. Walker, F. Fabrizi, L. Paolasini, F. de Bergevin, J. Herrero-Martin, A. T. Boothroyd, D. Prabhakaran, and D. F. McMorrow. Femtoscale magnetically induced lattice distortions in multiferroic TbMnO₃. *Science*, 333(6047) :1273, September 2011.
- [253] M. N. Iliev, M. V. Abrashev, J. Laverdière, S. Jandl, M. M. Gospodinov, Y.-Q. Wang, and Y.-Y. Sun. Distortion-dependent Raman spectra and mode mixing in RMnO₃ perovskites (R=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y). *Phys. Rev. B*, 73(6) :064302, February 2006.
- [254] J. Laverdière, S. Jandl, A. A. Mukhin, V. Yu. Ivanov, V. G. Ivanov, and M. N. Iliev. Spin-phonon coupling in orthorhombic RMnO₃ (R= Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y) : A Raman study. *Phys. Rev. B*, 73(21) :214301, June 2006.
- [255] D. Senff, N. Aliouane, D. N. Argyriou, A. Hiess, L. P. Regnault, P. Link, K. Hradil, Y. Sidis, and M. Braden. Magnetic excitations in a cycloidal magnet : the magnon spectrum of multiferroic TbMnO₃. *J. Phys. Condens. Mat.*, 20(43) :434212, October 2008.
- [256] S. Holbein, P. Steffens, T. Finger, A. C. Komarek, Y. Sidis, P. Link, and M. Braden. Field and temperature dependence of electromagnon scattering in TbMnO₃ studied by inelastic neutron scattering. *Phys. Rev. B*, 91(1) :014432, January 2015.
- [257] D. Senff, P. Link, N. Aliouane, D. N. Argyriou, and M. Braden. Field dependence of magnetic correlations through the polarization flop transition in multiferroic TbMnO₃ : Evidence for a magnetic memory effect. *Phys. Rev. B*, 77(17) :174419, May 2008.
- [258] H. Katsura, A. V. Balatsky, and N. Nagaosa. Dynamical magnetoelectric coupling in helical magnets. *Phys. Rev. Lett.*, 98(2) :027203, January 2007.
- [259] A. Shuvaev. *Spectroscopic study of manganites with magnetoelectric coupling*. PhD thesis, Würzburg University, 2012.
- [260] A. I. Milstein and O. P. Sushkov. Magnetic excitations in the spin-spiral state of TbMnO₃ and DyMnO₃. *Phys. Rev. B*, 91(9) :094417, March 2015.
- [261] A. Pimenov, A. Shuvaev, A. Loidl, F. Schrettle, A. A. Mukhin, V. D. Travkin, V. Yu. Ivanov, and A. M. Balbashov. Magnetic and magnetoelectric excitations in TbMnO₃. *Phys. Rev. Lett.*, 102(10) :107203, March 2009.

-
- [262] A. M. Shuvaev, V. D. Travkin, V. Yu. Ivanov, A. A. Mukhin, and A. Pimenov. Evidence for electroactive excitation of the spin cycloid in TbMnO_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 104(9) :097202, March 2010.
- [263] R. Valdés Aguilar, M. Mostovoy, A. B. Sushkov, C. L. Zhang, Y. J. Choi, S-W. Cheong, and H. D. Drew. Origin of electromagnon excitations in multiferroic RMnO_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 102(4) :047203, January 2009.
- [264] M. Mochizuki, N. Furukawa, and N. Nagaosa. Theory of electromagnons in the multiferroic Mn perovskites : The vital role of higher harmonic components of the spiral spin order. *Phys. Rev. Lett.*, 104(17) :177206, April 2010.
- [265] M. P. V. Stenberg and R. de Sousa. Model for twin electromagnons and magnetically induced oscillatory polarization in multiferroic RMnO_3 . *Phys. Rev. B*, 80(9) :094419, September 2009.
- [266] P. Rovillain, M. Cazayous, Y. Gallais, A. Sacuto, M.-A. Measson, and H. Sakata. Magnetoelectric excitations in multiferroic TbMnO_3 by Raman scattering. *Phys. Rev. B*, 81(5) :054428, February 2010.
- [267] P. Rovillain, M. Cazayous, Y. Gallais, M.-A. Measson, A. Sacuto, H. Sakata, and M. Mochizuki. Magnetic field induced dehybridization of the electromagnons in multiferroic TbMnO_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 107(2) :027202, July 2011.
- [268] Y. Takahashi, N. Kida, Y. Yamasaki, J. Fujioka, T. Arima, R. Shimano, S. Miyahara, M. Mochizuki, N. Furukawa, and Y. Tokura. Evidence for an electric-dipole active continuum band of spin excitations in multiferroic TbMnO_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 101(18) :187201, October 2008.
- [269] M. Schmidt, Ch. Kant, T. Rudolf, F. Mayr, A. A. Mukhin, A. M. Balbashov, J. Deisenhofer, and A. Loidl. Far-infrared optical excitations in multiferroic TbMnO_3 . *Eur. Phys. J. B*, 71(3) :411, June 2009.
- [270] J. S. Lee, N. Kida, S. Miyahara, Y. Takahashi, Y. Yamasaki, R. Shimano, N. Furukawa, and Y. Tokura. Systematics of electromagnons in the spiral spin-ordered states of RMnO_3 . *Phys. Rev. B*, 79(18) :180403, May 2009.
- [271] D. V. S. Muthu, A. E. Midgley, P. R. Scott, M. B. Kruger, J. R. Sahu, A. K. Sood, and C. N. R. Rao. High-pressure synchrotron X-ray diffraction study of RMnO_3 (R = Eu and Gd and Tb and Dy) upto 50 GPa. *J. Phys. Conf. Ser.*, 377(1) :012025, 2012.
- [272] J. M. Chen, T. L. Chou, J. M. Lee, S. A. Chen, T. S. Chan, T. H. Chen, K. T. Lu, W. T. Chuang, H.-S. Sheu, S. W. Chen, C. M. Lin, N. Hiraoka, H. Ishii, K. D. Tsuei, and T. J. Yang. Pressure-induced structural distortion of TbMnO_3 : A combined X-ray diffraction and X-ray absorption spectroscopy study. *Phys. Rev. B*, 79(16) :165110, April 2009.

- [273] O. L. Makarova, I. Mirebeau, S. E. Kichanov, J. Rodriguez-Carvajal, and A. Forget. Pressure-induced change in the magnetic ordering of TbMnO_3 . *Phys. Rev. B*, 84(2) :020408, July 2011.
- [274] B. Lorenz, Y.-Q. Wang, and C.-W. Chu. Ferroelectricity in perovskite HoMnO_3 and YMnO_3 . *Phys. Rev. B*, 76(10) :104405, September 2007.
- [275] I. A. Sergienko, C. Şen, and E. Dagotto. Ferroelectricity in the magnetic E-phase of orthorhombic perovskites. *Phys. Rev. Lett.*, 97(22) :227204, November 2006.
- [276] T. Aoyama, A. Iyama, K. Shimizu, and T. Kimura. Multiferroicity in orthorhombic RMnO_3 ($R = \text{Dy, Tb and Gd}$) under high pressure. *Phys. Rev. B*, 91(8) :081107, February 2015.
- [277] Y. Takahashi, S. Ishiwata, S. Miyahara, Y. Kaneko, N. Furukawa, Y. Taguchi, R. Shimano, and Y. Tokura. Electromagnons in the multiferroic state of perovskite manganites with symmetric exchange striction. *Phys. Rev. B*, 81(10) :100413, March 2010.
- [278] I. Aupiais, M. Mochizuki, H. Sakata, R. Grasset, Y. Gallais, A. Sacuto, and M. Cazayous. Colossal electromagnon excitation in the non-cycloidal phase of TbMnO_3 under pressure. *npj Quantum Mater.*, 3(60), November 2018.
- [279] K. Shimamoto, S. Mukherjee, S. Manz, J. S. White, M. Trassin, M. Kenzelmann, L. Chapon, T. Lippert, M. Fiebig, C. W. Schneider, and C. Niedermayer. Tuning the multiferroic mechanisms of TbMnO_3 by epitaxial strain. *Sci. Rep.*, 7 :44753, March 2017.
- [280] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and A. Jorio. *Group theory. Application to the physics of condensed matter*. January 2008.

Résumé

Les multiferroïques sont des matériaux dans lesquels coexistent au moins deux ordres ferroïques au sein d'une même phase. Ceux combinant un ordre magnétique avec un ferroélectrique sont particulièrement intéressants. En effet, la présence d'une aimantation et d'une polarisation électrique interagissant *via* le couplage magnéto-électrique ouvre de nouvelles possibilités dans les technologies de stockage et de manipulation de l'information. D'un point de vue fondamental, ces matériaux complexes présentent l'opportunité d'étudier les liens possibles entre les ordres magnétiques et ferroélectriques. Ce travail se concentre sur la famille des pérovskites et plus particulièrement sur les matériaux multiferroïques BiFeO_3 et TbMnO_3 .

BiFeO_3 possède une polarisation parmi les plus élevées des pérovskites et une structure magnétique originale provenant d'un ensemble complexe d'interactions. Notre étude par spectroscopie Raman sur des nanoparticules met en évidence un jeu de couplage entre le réseau, le magnétisme et la surface à une taille particulière. Cette dernière peut être rapprochée de la périodicité de la cycloïde magnétique, unique échelle de longueur comparable.

TbMnO_3 présente deux types de couplage magnéto-électrique : un spontané qui est à l'origine d'une polarisation et un dynamique dont proviennent les électromagnons. À pression ambiante, ces deux couplages sont distincts mais ils se confondent lors de l'application d'une pression hydrostatique. Notre étude de spectroscopie Raman à haute pression a mis en évidence des comportements différents entre les électromagnons. Notamment, nous avons observé une forte augmentation de l'activité d'un des électromagnons à haute pression.

Mots-Clés : multiferroïque, magnétisme, ferroélectricité, couplage magnéto-électrique, spectroscopie Raman, phonon, magnon, électromagnon

Abstract

Multiferroics are materials in which at least two ferroic orders coexist within a single phase. Those combining a magnetic and a ferroelectric order are particularly attractive materials. Indeed, the magnetization and the electrical polarization interacting through the magnetoelectric coupling open new possibilities in the technologies of storage and manipulation of the information. From a fundamental point of view, these complex materials provide a unique opportunity for the study of the possible links between the magnetic and ferroelectric orders. This work is focused on the perovskite family and more particularly on BiFeO_3 and TbMnO_3 .

BiFeO_3 has one of the highest polarization of perovskites and an original magnetic structure. Our Raman spectroscopy study on nanoparticles highlights a link between the lattice, the magnetism and the surface at a peculiar size. This size can be related to the periodicity of the magnetic cycloid which is the only comparable length scale.

TbMnO_3 presents two types of magneto-electric coupling : a spontaneous one at the origin of a polarization and a dynamic one giving rise to the electromagnons. At ambient pressure, these two couplings are different but they merge when a hydrostatic pressure is applied. Our Raman spectroscopy study at high pressure reveals different behaviors between the electromagnons. Especially, we have observed a strong increase of one of the electromagnon activity.

Keywords : multiferroic, magnetism, ferroelectricity, magneto-electric coupling, Raman spectroscopie, phonon, magnon, electromagnon

