THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité : Physique de la matière condensée

Présentée par

Renaud SCHLECK

Pour obtenir le titre de docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

Sujet :

Étude du rôle joué par le réseau cristallin dans le couplage magnéto-électrique des matériaux multiferroïques

Soutenue le 17 septembre 2010 devant le jury composé de :

Claudine LACROIX	Institut Néel, Grenoble	Rapportrice
Patrick SIMON	CEMHTI, Orléans	Rapporteur
Maximilien CAZAYOUS	MPQ, Paris 7	Examinateur
Nathalie JEDRECY	INSP, Paris 6	Examinatrice
Ricardo LOBO	LPEM, ESPCI, Paris	Directeur de thèse
Pierre TOULEMONDE	Institut Néel, Grenoble	Examinateur

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au Laboratoire de Physique et d'Étude des Matériaux, à l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la ville de Paris. Il a été rendu possible grâce à plusieurs personnes que je tiens à remercier.

J'ai eu la chance d'effectuer ce travail sous la direction de Ricardo Lobo que je tiens à remercier particulièrement pour sa grande disponibilité et la patience dont il du faire preuve pour répondre de nombreuses fois aux mêmes questions. Sa sincérité dans la critique toujours constructive, ses compétences expérimentales et informatique ainsi que sa grande culture scientifique m'ont beaucoup aidé lors de ces trois années. Son *humour inhabituel*[1] et ses blagues (parfois répétitives) ont participé à la bonne ambiance de travail dans laquelle s'est déroulée cette thèse.

Je remercie Jérôme Lesueur, directeur du LPEM, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour avoir permis au LPEM de survivre (contre vents et marées) pendant mes trois ans de thèse.

Ce travail n'existerait pas sans les personnes qui nous procurent des cristaux à mesurer. Je remercie donc Jean-Yves Gesland, Hideaki Sakata et Christine Martin pour nous avoir respectivement fourni les cristaux de MnF_2, de $TbMnO_3$ et de $MnWO_4$ d'une excellente qualité et suffisamment grand pour nous permettre d'obtenir des données infrarouges d'une bonne qualité.

Beaucoup de résultats présentés dans cette thèse sont le fruit de collaborations avec diverses personnes qui ont permis de compléter les mesures infrarouges avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques. Ainsi je tiens à remercier Marie-Bernadette Lepetit et Julien Varignon (CRISMAT Caen) qui ont effectué des calculs *ab initio* et développé un modèle théorique pour interpréter les données infrarouges de MnF_2. Christie Nelson (NSLS, Brookhaven National Laboratory) a fait l'essentiel des mesures de diffraction de rayons X présentées dans ce travail, et j'en profite pour remercier toutes les personnes qui nous ont aidé dans les mesures infrarouges effectuées à Brookhaven. En particulier Larry Carr qui est responsable de la ligne de lumière U4IR nous a beaucoup aidé dans les mesures infrarouges sous champ magnétique. Ariete Righi (UFMG, Brésil) a mesuré les spectres de diffusion Raman de $MnWO_4$ et Patrick Bassoul nous a permis de caractériser ces échantillons par diffraction de Laue. Je remercie enfin Roberto Moreira (UFMG, Brésil) qui a contribué de manière significative à l'ensemble de ce travail lors des trois étés qu'il a passé au LPEM.

Je tiens à remercier Patrick Simon et Claudine Lacroix qui ont accepté d'être les rapporteurs de ma thèse, leurs observations m'ont permis d'améliorer sensiblement certaines parties de ce manuscrit et d'en corriger quelques erreurs. Merci également à Nathalie Jedrecy, Pierre Toulemonde et Maximilien Cazayous qui ont accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Durant cette thèse j'ai également bénéficié de l'aide de Ludovic Olanier pour la fabrication des pièces mécaniques, il m'a aussi appris à manier la fraiseuse et le tour. Marie-Claude Theme et Carole Grangier ont été d'un grand secours pour me guider à travers le labyrinthe des missions, bons de commandes, AAPC, états de frais, etc. Leur aide, bien que non scientifique, a été néanmoins indispensable.

Enfin, merci à tous ceux qui étaient là *à côté de la thèse*. C'est eux qui par les différentes soirées de ma semaine parisienne (soirée XBox®-poulet-coquillettes, Wii®-pain-brie, crêpe-coinche-foot, ...) et les activités de mes week-ends au-delà du périph' (*chez les teutons* comme dirait Ricardo qui tremble à l'idée de s'y aventurer), ont rendu ces trois années de thèse aussi agréables.

1. Cette expression tirée de la page de remerciements de la thèse d'Alexandre Zimmers est la plus *politiquement correcte* que j'ai trouvée pour caractériser *l'humour* de Ricardo

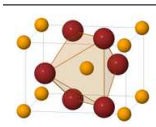


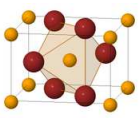
Table des matières

1 Introduction **9**

2 Ordres ferroïques **13**
2.1 Magnétisme . . . 13
2.1.1 Paramagnétisme . . . 13
2.1.2 Ferromagnétisme . . . 13
2.1.3 Interaction d'échange . . . 14
2.1.4 Superéchange . . . 15
2.1.5 Interaction de Dzyaloshinskii-Moriya . . . 16
2.2 Ferroélectricité . . . 17
2.2.1 Définitions . . . 17
2.2.2 Théorie phénoménologique . . . 18
2.2.3 Mode mou . . . 22
2.2.4 Théorie microscopique de champ moyen . . . 23
2.3 Synthèse . . . 24

3 Les multiferroïques **25**
3.1 Résultats expérimentaux . . . 25
3.1.1 Couplage magnétoélectrique statique, polarisation électrique . . . 25
3.1.2 Couplage dynamique, électromagnons . . . 29
3.2 Théories . . . 35
3.2.1 Théories du couplage statique . . . 35
3.2.2 Théories du couplage dynamique, les électromagnons . . . 37
3.2.3 Calculs *ab initio* . . . 38
3.3 Questions ouvertes . . . 38

4 La spectroscopie Infrarouge **39**
4.1 Modes de vibration d'un réseau cristallin . . . 39
4.1.1 Chaîne linéaire infinie diatomique 1D . . . 39
4.1.2 Cas du cristal réel . . . 41
4.2 Théorie des groupes et modes de vibration . . . 43
4.2.1 Théorie des groupes et représentations . . . 43
4.2.2 Application au dénombrement des modes normaux . . . 44
4.2.3 Activité infrarouge des modes de vibration . . . 45
4.3 Interaction de la lumière avec la matière . . . 45
4.3.1 Le champ électromagnétique : équations de Maxwell . . . 45
4.3.2 Fonctions optiques . . . 46
4.3.3 Oscillateur harmonique amorti . . . 49



4.3.4 Le polariton . . . 52

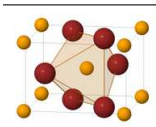
5 Méthodes expérimentales **55**
5.1 La spectroscopie à transformée de Fourier . . . 55
5.1.1 Principe de la méthode . . . 55
5.1.2 Aspects pratiques . . . 57
5.2 Les spectromètres . . . 58
5.2.1 Bruker IFS66v/s . . . 58
5.2.2 Bruker IFS113v . . . 59
5.2.3 Autres composants . . . 59
5.3 Méthodes de mesure . . . 62

6 Analyse des données **67**
6.1 Modélisation de la réflectivité . . . 67
6.1.1 Cas général . . . 67
6.1.2 Composés orthorhombiques . . . 68
6.1.3 Composés monocliniques . . . 68
6.2 Analyse de la transmission . . . 70
6.3 Relations de Kramers-Kronig . . . 71
6.3.1 Réponse linéaire et relations de Kramers-Kronig . . . 71
6.3.2 Relations de Kramers-Kronig pour les fonctions optiques . . . 73
6.4 Règles de somme . . . 74

7 MnF_2 **77**
7.1 Échantillons et structure . . . 78
7.2 Les phonons . . . 80
7.2.1 Diffraction de rayons X . . . 80
7.2.2 Mesures de réflectivité infrarouge . . . 81
7.2.3 Calculs *ab initio* . . . 88
7.3 Excitations magnétiques . . . 88
7.3.1 Magnon de centre de zone : Résonance antiferromagnétique . . . 89
7.3.2 Double-magnon de bord de zone : électromagnon ? . . . 92
7.4 Conclusion et perspectives . . . 94

8 $TbMnO_3$ **97**
8.1 Echantillons . . . 98
8.2 Réflectivité : Les phonons . . . 98
8.2.1 Spectres de réflectivité . . . 98
8.2.2 Paramètres des phonons . . . 100
8.3 Les électromagnons et leur couplage avec les phonons . . . 108
8.3.1 Mesures de transmission . . . 108
8.3.2 Couplage entre électromagnon et phonons . . . 108
8.4 Conclusions et perspectives . . . 112

9 l'Hübnérite – $MnWO_4$ **113**
9.1 Echantillons . . . 113
9.2 Diffraction de rayons X . . . 114
9.3 Mesure du spectre de phonons . . . 116
9.3.1 Réflectivité infrarouge . . . 117
9.3.2 Diffusion Raman . . . 124



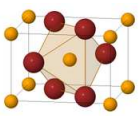
9.4 Conclusion 125

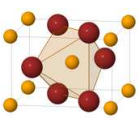
10 Conclusion et Perspectives **127**

A Détermination des modes normaux de vibration **137**
A.1 Méthode du groupe facteur 137
A.1.1 rappels et définitions 137
A.1.2 Principe de la méthode 137
A.1.3 Application à MnF_2 138
A.2 Méthode du groupe du site 140
A.2.1 Principe de la méthode 140
A.2.2 Application à MnF_2 141

B Reflectivité en incidence oblique d'un cristal birefringent **143**

C Diffraction de rayons X **147**
C.1 Principe de la diffraction de rayons X 147
C.2 Mise en œuvre expérimentale 148





Chapitre 1

Introduction

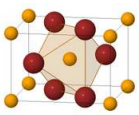
L'histoire du couplage magnéto-électrique remonte à 1865, quand James Clerk Maxwell parvient à décrire la dynamique des champs électrique et magnétique et leur couplage avec les charges électriques. Les champs électrique et magnétique qui jusque là étaient considérés comme deux objets distincts deviennent deux facettes d'une même entité : le champ électromagnétique.

Les milieux matériels contiennent des charges électriques (électrons, protons) qui portent un moment dipolaire magnétique (le spin). Dans la plupart des matériaux, le barycentre des charges positives est confondu avec celui des charges négatives conduisant à une polarisation électrique nulle. Lorsqu'on peut séparer les charges positives et négatives en appliquant un champ électrique, on dit que le matériau est *polarisable électriquement*. Généralement, lorsqu'on supprime le champ, les charges retournent à leur position initiale et la polarisation électrique s'annule. Il existe néanmoins un sous-ensemble de ces matériaux dont la polarisation subsiste même en l'absence de champ, on dit qu'ils sont *ferroélectriques* (la polarisation doit également pouvoir être inversée par application d'un champ électrique). Un phénomène similaire se produit avec les dipôles magnétiques, en l'absence de champ, ils sont orientés aléatoirement par l'agitation thermique conduisant à un dipôle magnétique globalement nul. Un champ magnétique appliqué aura tendance à les orienter préférentiellement dans sa direction, conduisant à un aimantation du milieu : ces matériaux sont *polarisables magnétiquement*. Parmi ces matériaux, certains conservent leur aimantation lorsque le champ magnétique est supprimé, ils sont *ferromagnétiques*. Ces classes de matériaux sont représentées schématiquement sur la figure 1.1

Les polarisations électriques et magnétiques des solides ont longtemps été considérées comme indépendantes. La première évocation d'un possible couplage entre magnétisme et électricité dans la matière remonte à un article de 1894 dans lequel Pierre Curie montre que du point de vue des symétries, rien n'empêche qu'un corps puisse se polariser magnétiquement lorsqu'on lui applique un champ électrique (ou *vice versa*). Les matériaux possédant cette propriété sont appelés *magnéto-électriques*. (cercle rouge de la figure 1.1)

Le sujet en est resté à ce point jusqu'à ce qu'en 1959 Dzyaloshinskii prédise l'existence d'un couplage magnéto-électrique linéaire, c'est-à-dire l'apparition d'une aimantation proportionnelle au champ électrique appliqué dans certains matériaux antiferromagnétiques (Dzyaloshinskii, 1960). Ce couplage a été observé expérimentalement peu de temps après par Astrov (1960). Cet effet a depuis été détecté dans beaucoup de matériaux différents, et une classification précise des groupes de symétrie l'autorisant a été établie.

Le couplage magnéto-électrique traduit un couplage entre la réponse magnétique et le champ électrique (et inversement entre la réponse électrique et le champ magnétique), on a alors imaginé que ce couplage pourrait exister entre l'aimantation et la polarisation d'un matériau qui présente simultanément un ordre magnétique et électrique. En 1994, H. Schmid introduit le terme *multiferroïque* pour désigner les matériaux qui possèdent simultanément plusieurs ordres ferroïques. Un matériau qui présente un ordre ferroïque possède une *polarisation* non nulle en l'absence de champ associé à cette polarisation. La polarisation doit également pouvoir être inversé par application d'un champ extérieur. A cette époque, les ordres ferroïques considérés



étaient les ordres ferromagnétique (polarisation magnétique ou aimantation), ferroélectrique (polarisation électrique) et ferroélastique (déformation).

Les multiferroïques qui suscitent le plus grand intérêt sont les multiferroïques magnétoélectriques (voir Figure 1.1) qui sont simultanément ferroélectriques et ferromagnétiques. Cependant vu leur rareté, on considère également comme multiferroïques les matériaux qui combinent ferroélectricité et antiferromagnétisme. Cette extension est aussi motivée par le fait que, dans les matériaux antiferromagnétiques, l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya peut induire une inclinaison des spins qui produit un ferromagnétisme faible. On peut également utiliser un multiferroïque antiferromagnétique et un matériau ferromagnétique ordinaire pour créer un assemblage multiferroïque ferromagnétique composite (Chu *et al.*, 2008).

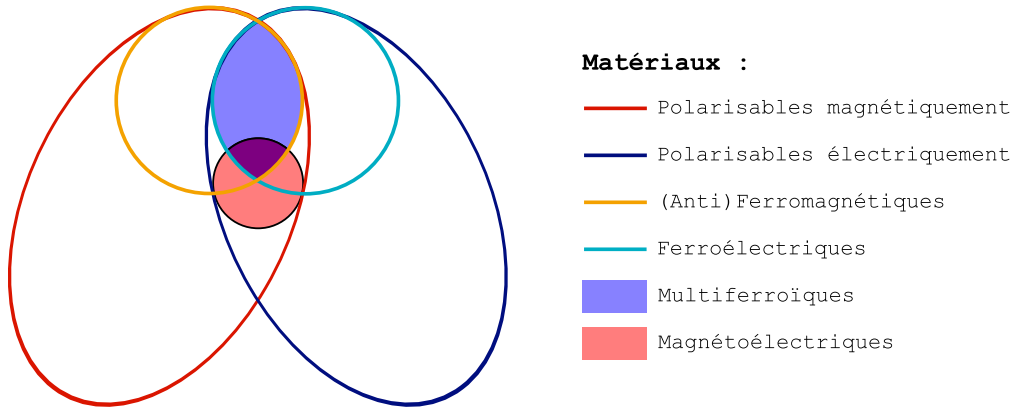
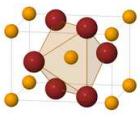


FIGURE 1.1 – Classification des matériaux multiferroïques et magnétoélectriques. Les matériaux magnétoélectriques (zone rouge) doivent être à la fois polarisables électriquement et magnétiquement (mais ça n'est pas une condition suffisante). Les multiferroïques (zone bleue) sont à l'intersection des (anti)ferromagnétiques et des ferroélectriques. A l'intersection de ces deux ensembles, les multiferroïques magnétoélectriques et sont ceux qui présentent le plus d'intérêt.(d'après Eerenstein *et al.* (2006))

Cependant, les recherches sur les matériaux multiferroïques ont peu à peu décliné à partir des années 70 certainement en raison de la rareté de matériaux ferromagnétiques et ferroélectriques, et probablement à cause de l'apparition des supraconducteurs à haute température critique qui ont concentré beaucoup d'efforts de recherche dans les années 80-90.

L'intérêt pour les multiferroïques a été ravivé au début des années 2000 par des avancées expérimentales majeures. La première est l'amélioration des techniques de fabrication des matériaux qui ont permis de faire croitre des couches minces de $BiFeO_3$. Ce composé est ferroélectrique en dessous de 1100 K et antiferromagnétique en dessous d'environ 600 K. Dans les cristaux massifs de $BiFeO_3$ le couplage magnéto-électrique est relativement faible mais il augmente considérablement dans les couches minces et permet une réorientation de l'ordre antiferromagnétique par application d'un champ électrique (Zhao *et al.*, 2006). La deuxième avancée majeure est la découverte, en 2003, d'un nouveau type de matériaux multiferroïques dans lesquels l'ordre ferroélectrique est induit par un ordre magnétique. Cet effet a été mesuré par Kimura *et al.* (2003) dans $TbMnO_3$ et par Hur *et al.* (2004) dans $TbMn_2O_5$. Dans ces deux matériaux, la polarisation ferroélectrique apparait à la même température qu'un ordre antiferromagnétique qui brise la symétrie d'inversion spatiale. L'application d'un champ magnétique réoriente la polarisation de $TbMnO_3$ et inverse celle de $TbMn_2O_5$.

Les recherches dans le domaine sont également motivées par leurs potentielles applications technologiques. Les multiferroïques pourraient permettre de créer des mémoires magnétiques modifiables par un champ électrique et non par un champ magnétique plus difficile à réaliser en raison des forts courants nécessaires. On peut également imaginer des mémoires magnétiques et électriques constituées de bits à 4 états (2 magnétiques



$\times$ 2 électriques).

Les matériaux multiferroïques peuvent être classés en deux catégories. Dans les multiferroïques de type I (par exemple $BiFeO_3$), les ordres magnétique et électrique sont essentiellement indépendants l'un de l'autre, ils s'instaurent à des température différentes – généralement relativement hautes – et ils présentent un faible couplage magnéto-électrique. Dans les multiferroïques de type II ($TbMnO_3$), l'ordre ferroélectrique apparaît à la même température – généralement assez basse – qu'une transition magnétique, c'est un ordre magnétique particulier qui engendre la ferroélectricité. Ces matériaux présentent un couplage magnéto-électrique fort qui permet, par exemple dans $TbMnO_3$ de faire tourner la direction de la polarisation électrique en appliquant un champ magnétique.

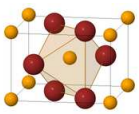
Les recherches actuelles dans le domaine des multiferroïques de type II portent principalement sur l'origine microscopique de leur polarisation électrique, et sur le rôle joué par le réseau cristallin dans l'apparition de cette polarisation. Il semblerait en effet que la polarisation électrique de ces matériaux n'est pas reliée à une distorsion du réseau cristallin comme c'est le cas pour les ferroélectriques conventionnels. Le deuxième axe de recherche dans ce domaine porte sur les *électromagnons* détectés dans les matériaux multiferroïques. Ce sont des excitations magnétiques (ondes de spin) qui possèdent un caractère dipolaire électrique. Le mécanisme microscopique à l'origine de l'existence des électromagnons est encore mal connu.

La vaste majorité des études sur les composés multiferroïques magnéto-électriques portent soit sur leurs propriétés thermodynamiques macroscopiques (polarisation et aimantation) soit sur leur structure magnétique (neutrons). Dans cette thèse nous avons abordé l'analyse des propriétés de ces systèmes à partir de la dynamique du réseau, en particulier les phonons qui portent un moment dipolaire et qui sont donc susceptibles d'être reliés à la ferroélectricité. Dans ce cadre, la spectroscopie infrarouge est une technique de choix.

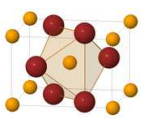
La spectroscopie infrarouge est sensible aux excitations de charges en centre de zone (k=0). Elle permet de sonder toutes les excitations possédant un moment dipolaire électrique dans la direction de la polarisation incidente. Cette règle de sélection fait de la spectroscopie infrarouge une technique sensible à l'orientation dans l'espace réel. Dans les composés ioniques, certains modes de vibrations sont polaires et possèdent un moment dipolaire électrique. Cette caractéristique les rend visible en spectroscopie infrarouge qui permet ainsi de sonder la dynamique du système. L'étude des phonons polaires des matériaux ferroélectriques conventionnels a permis d'améliorer considérablement la compréhension de la ferroélectricité, notamment à travers l'observation des modes mous des transitions ferroélectriques displacives (Lines et Glass, 1977). La spectroscopie infrarouge est donc susceptible de fournir des informations importantes sur l'origine de la ferroélectricité des matériaux multiferroïques. Le caractère dipolaire électrique des électromagnons les rend visibles en spectroscopie infrarouge qui est une technique indispensable à leur caractérisation. L'infrarouge permet également de mettre en évidence les couplages qui existent entre les différentes excitations dipolaires électriques, et notamment entre les électromagnons et les phonons.

Dans le chapitre 2 de ce manuscrit nous ferons quelques brefs rappels théoriques sur les matériaux magnétiques et ferroélectriques, puis nous ferons dans le chapitre 3 une revue des principaux résultats expérimentaux et théoriques obtenus sur les composés multiferroïques de type II, en nous concentrant plus particulièrement sur ceux concernant $TbMnO_3$. On exposera dans le chapitre 4 comment la spectroscopie infrarouge peut être utilisée pour sonder la dynamique d'un réseau cristallin, puis dans le chapitre 5 on décrira la mise en œuvre expérimentale de cette technique. Le chapitre 6 présentera les différentes méthodes utilisées dans l'analyse des données expérimentales.

Les trois derniers chapitres seront consacrés aux résultats expérimentaux obtenus pendant ce travail de thèse. Nous allons montrer que le spectre de phonons des composés multiferroïques magnéto-électriques ne subit pas la renormalisation spectaculaire généralement observée dans les composés ferroélectriques. Il ne contient pas, non plus, de mode mou infrarouge caractéristiques des transitions displacives (voir section 2.2.3). Ces observations sont en accord avec une ferroélectricité d'origine magnétique et mettent en évidence un couplage magnéto-électrique où le réseau n'a pas le rôle le plus important. En particulier, le chapitre 7 sera consacré à l'étude du spectre de phonons du composé antiferromagnétique MnF_2 ainsi qu'à celle de ses



excitations magnétiques. L'étude des effets de la transition antiferromagnétique sur le spectre de phonons de ce matériau relativement simple nous permettra de mieux comprendre ceux qui interviennent dans les multiferroïques dont la structure est plus complexe. Dans le chapitre 8 on exposera les résultats obtenus sur $TbMnO_3$. On montrera que la transition ferroélectrique produit un accident dans le spectre de phonons de ce composé, indiquant une implication du réseau cristallin dans l'apparition de cette polarisation. On montrera également qu'il existe un couplage entre les phonons et l'électromagnon. Dans le chapitre 9 on présentera les mesures effectuées sur $MnWO_4$ qui montrent dans ce cas une grande insensibilité du spectre de phonons vis-à-vis des transitions magnétiques et ferroélectriques. Cette absence d'effet suggère une origine purement électronique de la polarisation électrique et un couplage spin-phonons très faible dans ce matériau.



Chapitre 2

Ordres ferroïques

Dans ce chapitre, nous allons faire un bref rappel théorique sur la physique des composés magnétiques et ferroélectriques. Nous introduirons des notions importantes pour la compréhension des mécanismes qui interviennent dans les composés multiferroïques.

2.1 Magnétisme

Les atomes qui composent les milieux matériels comportent des électrons porteurs d'un moment magnétique (spin). Ces électrons se distribuent sur des orbitales atomiques, chaque orbitale atomique pouvant accueillir deux électrons de spins opposés. Lorsqu'au moins une orbitale atomique ne comporte qu'un seul électron, l'atome possède un moment magnétique non nul. Dans les matériaux comportant de tels ions magnétiques, l'agitation thermique des spins des atomes individuels conduit généralement à une aimantation macroscopique nulle (figure 2.1a). Lorsqu'un champ magnétique extérieur est appliqué, les spins ont tendance à s'aligner avec le champ produisant une aimantation macroscopique, c'est le paramagnétisme (figure 2.1b). Enfin, il existe des conditions dans lesquelles les interactions entre les spins sont suffisamment fortes pour qu'ils s'alignent spontanément en l'absence de champ magnétique extérieur, c'est le ferromagnétisme (figure 2.1c).

2.1.1 Paramagnétisme

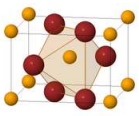
Le paramagnétisme est présent dans les milieux composés de particules portant un moment magnétique microscopique. Généralement ce moment magnétique est porté par les électrons non appariés (seuls sur leur orbitale atomique) des ions qui composent le matériau. Dans ce cas, à température non nulle, l'agitation thermique a tendance à désorienter les spins qui sont alors orientés aléatoirement. Lorsqu'un champ magnétique $\boldsymbol{B}$ extérieur est appliqué, il y a une compétition entre l'énergie d'agitation thermique $k_B T$ et l'énergie potentielle des moments magnétiques $\boldsymbol{\mu}$ dans le champ extérieur $E_p = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B} = -\mu B \cos\theta$ (avec θ l'angle entre $\boldsymbol{\mu}$ et $\boldsymbol{B}$). Une somme sur tous les spins produit une aimantation macroscopique qui vaut dans ce cas :

$$M = \frac{N_0 \mu^2 B}{3 k_B T} = \frac{C}{T} B, \tag{2.1}$$

où N_0 est le nombre total de moments magnétiques. Cette loi, découverte expérimentalement par P. Curie, est valable à haute température ou sous faible champ (il faut que $\mu B \ll k_B T$).

2.1.2 Ferromagnétisme

Dans certains matériaux, en dessous d'une température critique (température de Curie), on observe un alignement spontané des spins. Ce phénomène, appelé ferromagnétisme – en référence au fer dans lequel il a été



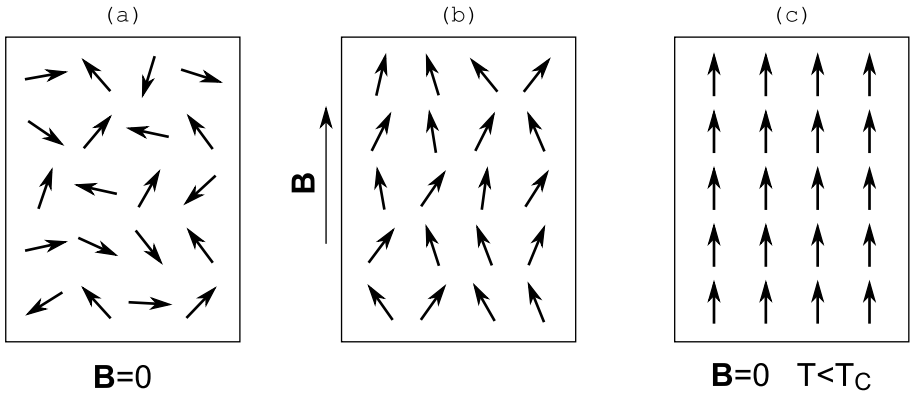


FIGURE 2.1 – Différents ordres magnétiques présents dans un milieu : (a) dans un milieu paramagnétique en champ nul, les moments magnétiques microscopiques sont complètement désorientés conduisant à une aimantation macroscopique nulle. (b) Lorsqu'on applique un champ magnétique, les spins s'orientent préférentiellement suivant le champ induisant une aimantation dans le milieu. (c) Dans le cas d'un matériau ferromagnétique, même en champ nul, les spins s'orientent parallèlement les uns aux autres lorsque la température est inférieure à la température de Curie.

observé en premier –, ne peut être expliqué qu'en considérant les interactions entre les moments magnétiques individuels. En effet, s'il existe une énergie d'interaction entre les spins qui est réduite lorsqu'ils sont alignés, en champ nul on aura une compétition entre l'agitation thermique $k_B T$ et l'énergie d'interaction E_{int}. On peut alors estimer un ordre de grandeur de la température de Curie T_C de la transition ferromagnétique par $k_B T_C = E_{int}$.

La question de l'interaction responsable du ferromagnétisme devient capitale. On peut montrer par un calcul d'ordre de grandeur que les interactions dipolaires magnétiques sont insuffisantes pour expliquer les températures de Curie observées expérimentalement. L'énergie d'interaction magnétique entre deux moments magnétiques $\boldsymbol{m}_1$ et $\boldsymbol{m}_2$ distants de $\boldsymbol{r}$ est :

$$U = \frac{\mu_0}{4\pi r^3}\left[\boldsymbol{m}_1 \cdot \boldsymbol{m}_2 - 3(\boldsymbol{m}_1 \cdot \frac{\boldsymbol{r}}{r})(\boldsymbol{m}_2 \cdot \frac{\boldsymbol{r}}{r})\right] \tag{2.2}$$

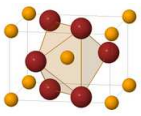
Les moments dipolaires magnétiques sont de l'ordre de $m_1 \approx m_2 \approx g\mu_B \approx e\hbar/m$ donc l'ordre de grandeur de U est :

$$U \approx \frac{\mu_0 (g\mu_B)^2}{4\pi r^3} \approx \frac{\mu_0 e^2 \hbar^2}{4\pi m^2 r^3}. \tag{2.3}$$

dans les solides, la distance typique entre les moments est de 2Å ce qui donne une valeur de $U \approx 3.10^{-5}$ eV. On en déduit que la température de Curie correspondante doit être inférieure à 1 K, ce qui est très inférieur aux températures de Curie observées expérimentalement ; par exemple le fer a une température de Curie d'environ 1040 K !

2.1.3 Interaction d'échange

Nous avons montré dans la partie précédente que les interactions purement magnétiques sont incapables d'expliquer les températures de Curie observées expérimentalement. L'existence du ferromagnétisme à des températures de l'ordre de 1000 K (pour le fer) nécessite des énergies d'interaction entre spins bien supérieures aux interactions dipolaires magnétiques. Heisenberg (1928) a montré que cette interaction trouve son origine dans le principe d'incertitude de Pauli associé à la répulsion coulombienne entre les électrons.



Pour montrer cela, considérons un système très simple constitué de deux électrons situés en $\boldsymbol{r}_1$ et $\boldsymbol{r}_2$ soumis uniquement à leur énergie potentielle d'interaction $V_i(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$. Les parties spatiales des fonctions d'onde de ces deux électrons sont notées respectivement $\psi_1(\boldsymbol{r}_1)$ et $\psi_2(\boldsymbol{r}_2)$, nous les supposerons orthogonales chacune étant un état propre de l'électron correspondant. Comme les électrons sont des fermions, la fonction d'onde totale du système doit être antisymétrique :

- Si le spin total du système est égal à 1, alors les spins des deux électrons sont alignés, et la fonction d'onde de spin du système est symétrique par échange des deux électrons. Dans ce cas, la partie spatiale de la fonction d'onde doit être antisymétrique :

$$\psi_A(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_1(\boldsymbol{r}_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_2) - \psi_2(\boldsymbol{r}_1)\psi_1(\boldsymbol{r}_2)\right]; \tag{2.4}$$

- Si le spin total du système est égal à 0, alors les spins des deux électrons sont anti-alignés et la fonction d'onde de spin du système est antisymétrique. La partie spatiale de la fonctions d'onde doit donc être symétrique :

$$\psi_S(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_1(\boldsymbol{r}_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_2) + \psi_2(\boldsymbol{r}_1)\psi_1(\boldsymbol{r}_2)\right]. \tag{2.5}$$

On voit donc que deux états de spin différents du système formé par les deux électrons correspondent à deux fonctions d'onde spatiales différentes. Les énergies électrostatiques des deux configurations sont données par :

$$E_{A,S} = \iint \psi_{A,S}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) V_i(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) \psi^*_{A,S}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\, d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2. \tag{2.6}$$

Si on considère que l'énergie entre les deux électrons $V_i(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$ est symétrique $[V_i(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = V_i(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_1)]$ et si on se restreint à l'espace engendré par ψ_A et ψ_S, ces deux fonctions sont des états propres du système et la différence entre leurs énergies $J = E_S - E_A$ est :

$$J = 2 \iint \psi^*_1(\boldsymbol{r}_1)\psi^*_2(\boldsymbol{r}_2) V_i(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) \psi_2(\boldsymbol{r}_1)\psi_1(\boldsymbol{r}_2)\, d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2. \tag{2.7}$$

Si l'interaction est purement électrostatique : $V_i(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|}$, on peut montrer que J (appelée *intégrale d'échange*) est toujours positive ou nulle (Stuart et Marshall, 1960). Dans ce cas, l'état antisymétrique ψ_A aura une énergie plus faible que celle de l'état symétrique ψ_S et sera thermodynamiquement favorisé, menant ainsi à un ordre ferromagnétique.

Généralement, on tient compte de l'interaction d'échange en ajoutant dans le Hamiltonien du système un terme

$$H_{ech} - J\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2, \tag{2.8}$$

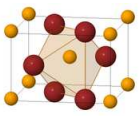
avec $\boldsymbol{S}_1$ et $\boldsymbol{S}_2$ les opérateurs de spin des deux électrons.

On voit donc que les interactions à l'origine du ferromagnétisme sont des interactions *électrostatiques* entre les électrons. Celles-ci deviennent sensibles aux degrés de liberté de spin par l'intermédiaire du principe d'exclusion de Pauli.

Ce modèle simpliste a pour unique but de démontrer l'origine des interactions d'échange. Heisenberg a développé une théorie plus réaliste des matériaux ferromagnétiques en considérant des électrons localisés autours des ions du réseau et pour rendre compte du ferromagnétisme dans les métaux, Stoner a traité le ferromagnétisme dans le formalisme de la théorie des bandes.

2.1.4 Superéchange

On a vu au paragraphe précédent que le ferromagnétisme peut être compris en prenant en compte l'interaction d'échange entre les électrons qui se traduit par l'ajout d'un terme $-J\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2$ dans le Hamiltonien



du système, avec $J > 0$. Cependant il existe beaucoup de matériaux au sein desquels existe un ordre antiferromagnétique, c'est à dire que des spins premiers voisins sont anti-alignés. Un état antiferromagnétique est l'état le plus stable dans un système où l'interaction d'échange est telle que $J < 0$. Or on a mentionné que pour un système de deux électrons en interaction électrostatique, l'intégrale d'échange J est toujours positive. Et même si la théorie plus réaliste de Heisenberg prévoit une intégrale d'échange qui peut être négative, la plupart des matériaux antiferromagnétiques sont des oxydes isolants dans lesquels les électrons sont localisés et les ions magnétiques sont éloignés les uns des autres et souvent séparés par des ions non magnétiques. Dans ces composés, l'échange direct est donc très faible et pourrait difficilement expliquer les hautes températures de transition observées. La nature des atomes séparant les ions magnétiques semble également jouer un rôle important dans l'intensité des interactions antiferromagnétiques.

Toutes ces raisons ont conduit Anderson (1950) à développer un modèle de couplage indirect dans lequel l'interaction entre les ions magnétiques passe par l'intermédiaire des ions non magnétiques les séparant. Cette interaction d'échange indirect est appelée *superéchange*.

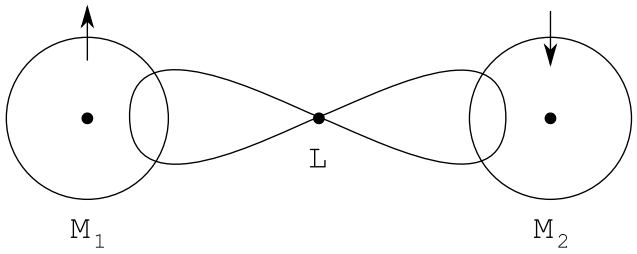


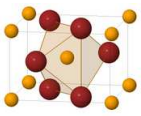
FIGURE 2.2 – Configuration des matériaux antiferromagnétiques pour lesquels l'interaction de superéchange est prédominante. Deux ions magnétiques M_1 et M_2 sont séparés par un ion non magnétiques L. Cette configuration mène à une intégrale d'échange J négative et donc favorise un ordre antiferromagnétique.

Qualitativement, la théorie du superéchange d'Anderson peut être décrite à partir de la figure 2.2. Considérons deux ions magnétiques M_1 et M_2 séparés par un atome diamagnétique L (par exemple un atome d'oxygène). Il y a alors un recouvrement entre les orbitales électroniques des ions magnétiques et celles de l'atome d'oxygène. Si on suppose que l'ion M_1 a un spin égal à $+1/2$, selon le sens des interactions entre les spins des orbitales de M_1 et de O, l'atome d'oxygène va se polariser et par exemple, l'orbitale occupée par un électron de spin -1/2 sera plus proche de M_1 que celle occupée par un électron de spin 1/2. Dans ce cas, M_2 sera plus proche d'une orbitale occupée par un électron de spin 1/2, et comme les interactions entre M_2 et O sont les mêmes qu'entre M_1 et O, cela aura tendance à favoriser un spin -1/2 sur M_2.

On voit ainsi qualitativement comment une interaction d'échange indirecte peut mener à une interaction effective antiferromagnétique entre les ions magnétiques. On peut également en déduire qualitativement la *règle d'Anderson* d'après laquelle si le seul paramètre qui varie est l'angle $\widehat{M_1OM_2}$, alors l'interaction de superéchange sera d'autant plus forte que cet angle sera proche de 180°. En effet, les orbitales de O sont des orbitales p qui ont une forme similaire à celle schématisée sur la figure 2.2 et leur recouvrement avec celles des ions magnétiques est maximum lorsque les trois atomes sont alignés.

2.1.5 Interaction de Dzyaloshinskii-Moriya

L'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya (DM) a été découverte en cherchant à expliquer le ferromagnétisme faible des matériaux principalement antiferromagnétiques. En 1958, Dzyaloshinskii montre que dans αFe_2O_3, le système a la même symétrie lorsque les spins sont colinéaires parallèles à l'axe de symétrie 3 que lorsqu'ils sont non colinéaires, induisant une composante ferromagnétique. Il montre que si on introduit dans l'énergie



libre le terme :

$$\boldsymbol{D} \cdot [\boldsymbol{S}_1 \times \boldsymbol{S}_2], \tag{2.9}$$

où $\boldsymbol{D}$ est un vecteur constant et $\boldsymbol{S}_1$ et $\boldsymbol{S}_2$ sont deux spins voisins, alors on favorise un état dans lequel les spins sont inclinés et induisent une composante ferromagnétique. Dzyaloshinskii montre ainsi que le ferromagnétisme faible est une propriété intrinsèque du matériau, mais sa théorie phénoménologique n'explique pas l'origine microscopique de cette interaction, ni comment calculer le vecteur $\boldsymbol{D}$.

En 1960, Moriya publie une théorie microscopique de cette interaction (à partir de ce moment, interaction de Dzyaloshinskii-Moriya). Il montre qu'elle est due au couplage spin-orbite qui ajoute une composante antisymétrique de la forme (2.9) à l'interaction de superéchange (échange indirect) anisotrope (équation 2.8). Moriya montre que si on considère un système composé de deux ions magnétiques 1 et 2 comme sur la figure 2.3 alors $\boldsymbol{D}$ est non nul seulement si le centre géométrique de $[M_1M_2]$ n'est pas un centre d'inversion du système ($\boldsymbol{D}$ est donc relié aux déplacements de l'ion L). L'interaction de DM est donc intrinsèquement reliée à la symétrie du système, elle produit une inclinaison des spins voisins dans un système dont la symétrie est réduite (voir figure 2.3).

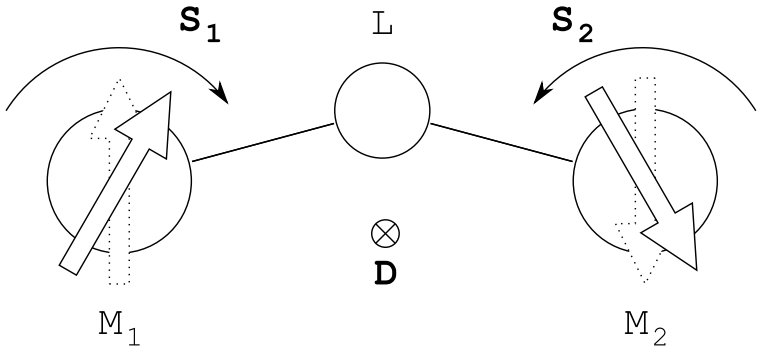


FIGURE 2.3 – Interaction de Dzyaloshinskii-Moriya

On peut ensuite imaginer l'effet inverse, dans un système où les spins sont inclinés les uns par rapport aux autres (ordres antiferromagnétiques non colinéaires) le système peut être amené à réduire sa symétrie pour diminuer sont énergie à travers le terme (2.9). C'est ce mécanisme qui est invoqué pour expliquer l'apparition d'une polarisation électrique spontanée avec l'ordre cycloïdal dans les multiferroïques.

Toutes les théories de la polarisation électrique statique des multiferroïques reposent sur ce principe. Leurs différences résident dans la manière de briser la symétrie d'inversion. Pour les théories de polarisation *ionique*, la symétrie d'inversion est brisée en déplaçant certains atomes par rapport à leurs positions d'équilibre. Alors que dans les théories de polarisation *électronique*, la symétrie est brisée par une polarisation des orbitales électroniques des ions qui restent à leur place.

2.2 Ferroélectricité

2.2.1 Définitions

Les matériaux isolants électriques ne permettent pas de conduire le courant sur des distances macroscopiques. Cependant, ils possèdent des charges qui peuvent être déplacées autour de leur position d'équilibre par un champ électrique, créant ainsi une polarisation électrique. Dans la plupart des matériaux la relation entre le champ appliqué et la polarisation créée est linéaire, et la polarisation s'annule lorsqu'on supprime le champ électrique.

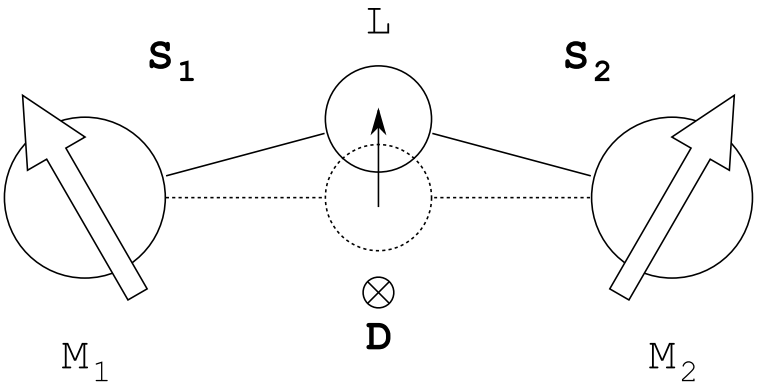


FIGURE 2.4 – Interaction de Dzyaloshinskii-Moriya inverse

Il existe aussi des matériaux très polarisables qui possèdent une polarisation rémanente $\boldsymbol{P}_r$ en l'absence de champ appliqué. Le sens de cette polarisation peut être inversé par un champ électrique dont la valeur est supérieure à un seuil appelé champ coercitif E_c. La polarisation en fonction du champ électrique pour ce type de matériaux, représentée sur la figure 2.5, présente un cycle d'hystérésis semblable à celui de l'aimantation en fonction du champ magnétique. Par analogie avec le ferromagnétisme, on a donné à ces matériaux le nom de *ferroélectriques*.

Dans la plupart des matériaux ferroélectriques, la ferroélectricité apparaît en dessous d'une température de transition de phase T_C. Au dessus de cette température, on passe de la phase ferroélectrique à une phase paraélectrique dans laquelle le matériau devient diélectrique linéaire. Il peut y avoir des cas particuliers où la température de transition est plus élevée que la température de fusion où de décomposition du ferroélectrique.

Dans sa phase ferroélectrique, un matériau a une structure polaire (elle ne possède pas de centre d'inversion) car le vecteur polarisation électrique n'est pas invariant par inversion spatiale. La phase de symétrie la plus haute compatible avec la ferroélectricité (c'est à dire que la phase ferroélectrique est décrite par une petite perturbation de cette phase) est appelée phase prototype. Dans la majorité des cas, la phase prototype est non polaire (elle possède un centre d'inversion) mais cela n'est pas obligatoire.

2.2.2 Théorie phénoménologique

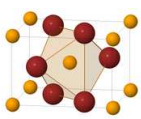
Pour décrire le comportement des matériaux ferroélectriques, nous allons utiliser la théorie phénoménologique de Landau. On suppose que l'énergie libre $\mathcal{F}$ du système est une fonction polynomiale du paramètre d'ordre qui est ici la polarisation P. La symétrie du problème impose que $\mathcal{F}(P) = \mathcal{F}(-P)$, donc $\mathcal{F}(P)$ ne comportera que des puissances paires de P. En présence d'un champ électrique parallèle à la polarisation, l'énergie libre du système s'écrit :

$$\mathcal{F}(P) = \frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\gamma}{4}P^4 + \frac{\delta}{6}P^6 - EP. \tag{2.10}$$

On arrête le développement de $\mathcal{F}$ à l'ordre 6 en P car c'est l'ordre le plus bas qui permette de rendre compte des transitions de phase du premier et du second ordre. En général, les coefficients α, γ et δ dépendent de la température, mais il est possible de décrire des exemples simples de transitions du premier et du second ordre en considérant que γ et δ sont indépendants de T.

La configuration d'équilibre du système est déterminée par la minimisation de l'énergie libre, c'est à dire :

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial P} = 0. \tag{2.11}$$



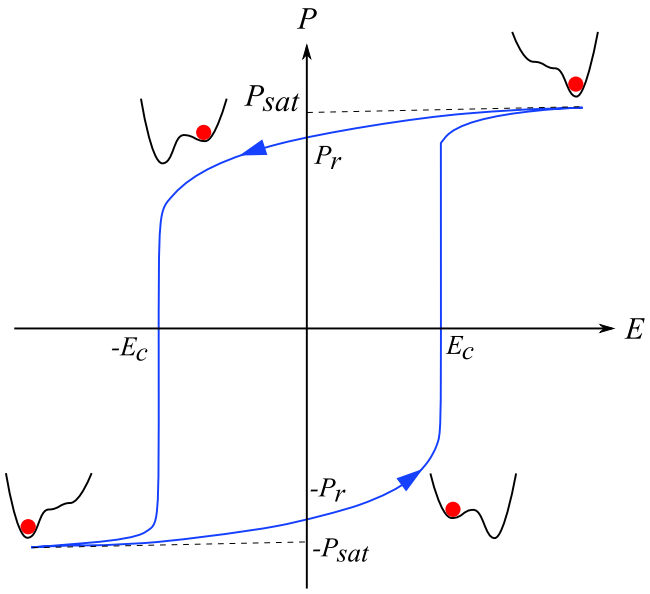


FIGURE 2.5 – Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique. E_c est le champ coercitif nécessaire à retourner la polarisation, P_s et P_r sont la polarisation à saturation et la polarisation rémanente. En plusieurs points du cycle, on a représenté l'allure de l'énergie libre en fonction de la polarisation ainsi que l'état dans lequel se trouve le système (point rouge).

On obtient de cette manière le champ électrique E en fonction de la polarisation P :

$$E = \alpha P + \gamma P^3 + \delta P^5. \tag{2.12}$$

En dérivant cette équation par rapport à P et en prenant $P = 0$, on montre que le coefficient α est l'inverse de la susceptibilité diélectrique χ au dessus de la température de transition. En effet, on a

$$\chi = \left.\frac{\partial P}{\partial E}\right|_{E=0} = \left.\frac{\partial E}{\partial P}\right|^{-1}_{P=0} = \frac{1}{\alpha} \tag{2.13}$$

Transitions du second ordre

Expérimentalement on trouve qu'au voisinage de la température de transition, l'inverse de la susceptibilité diélectrique est proportionnel à $T - T_c$:

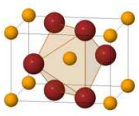
$$\alpha = \beta(T - T_C), \tag{2.14}$$

où β est une constante positive. Cette forme est également celle prédite par un modèle statistique de champ moyen lorsque $T \to T_C$. Avec cette dépendance en température de α on obtient l'énergie libre totale :

$$\mathcal{F}(P) = \frac{\beta}{2}(T - T_C)P^2 + \frac{\gamma}{4}P^4 + \frac{\delta}{6}P^6 - EP. \tag{2.15}$$

Comme la valeur de P à l'équilibre est donnée par la position du minimum de $\mathcal{F}(P)$, on doit avoir $\mathcal{F}(P \to +\infty) = +\infty$ ce qui impose $\delta > 0$. L'ordre de la transition est alors déterminé par le signe de γ.

Lorsque γ est positif, on a une transition du second ordre à $T = T_C$. La forme de l'énergie libre en champ nul, en fonction de la température, est présentée sur la figure 2.6(a). Au dessus de T_C, $\mathcal{F}$ a un seul minimum



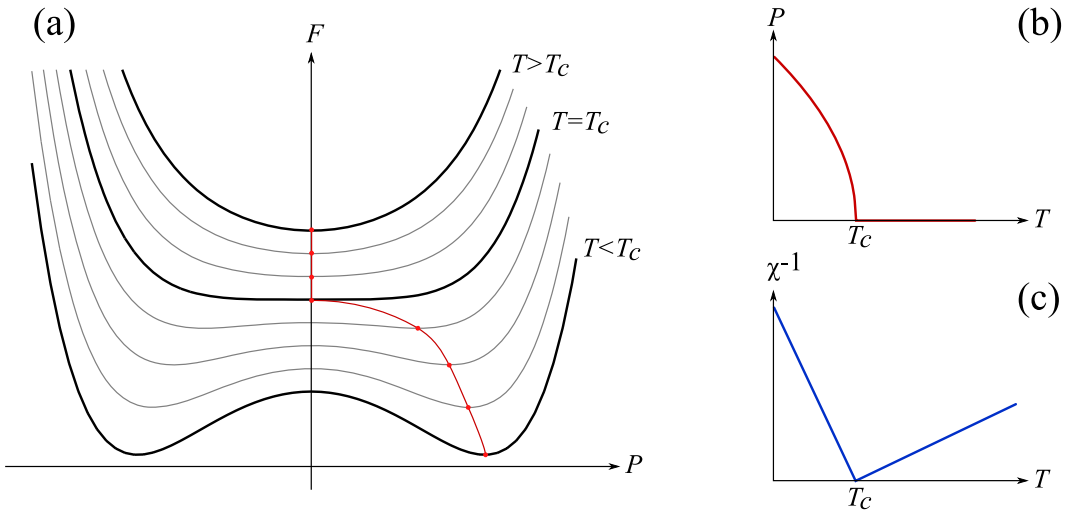


FIGURE 2.6 – (a) Evolution de l'énergie libre du système en fonction de la température dans une transition de phase du second ordre. On montre également l'évolution en fonction de la température de la polarisation spontanée (b) et de l'inverse de la susceptibilité diélectrique (c).

à $P = 0$ alors qu'en dessous de T_C, $\mathcal{F}$ a deux minima situés en P_S et $-P_S$ et le matériau développe une polarisation spontanée. Pour de faibles valeurs de P_S, on peut négliger le terme en P^6 dans l'équation 2.15 et on a lorsque $T < T_C$:

$$P_S^2 = \frac{\beta}{\gamma}(T_C - T) \tag{2.16}$$

et

$$\chi^{-1} = \left.\frac{\partial E}{\partial P}\right|_{P=P_S} = \beta(T - T_C) + 3\gamma P_S^2 \tag{2.17}$$

en substituant (2.16) dans (2.17) on obtient :

$$\chi^{-1} = 2\beta(T_C - T), \quad \text{pour} \quad T < T_C. \tag{2.18}$$

Les évolutions de χ^{-1} et P_S en fonction de la température sont représentées sur la figure 2.6 (b) et (c). Ces deux quantités sont continues à la transition de phase mais leurs dérivées subissent une discontinuité. C'est la caractéristique thermodynamique d'une transition de phase du second ordre dans laquelle les dérivées premières du potentiel thermodynamique (énergie libre) sont continues et leurs dérivées (chaleur spécifique) sont discontinues.

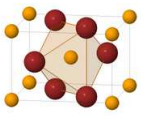
Transitions du premier ordre

D'un autre côté, lorsque γ est négatif, l'énergie libre peut avoir simultanément des minima à $P = 0$ et à des valeurs non nulles $P = \pm P_S$.Dans ce cas, la transition de phase est du premier ordre. On prendra pour le paramètre α la même dépendance en température que pour une transition du second ordre

$$\alpha = \beta(T - T_0), \tag{2.19}$$

mais cette fois T_0 n'est plus la température de transition. Comme dans le cas précédent, l'énergie libre totale s'écrit :

$$\mathcal{F}(P) = \frac{\beta}{2}(T - T_0)P^2 + \frac{\gamma}{4}P^4 + \frac{\delta}{6}P^6 - EP. \tag{2.20}$$



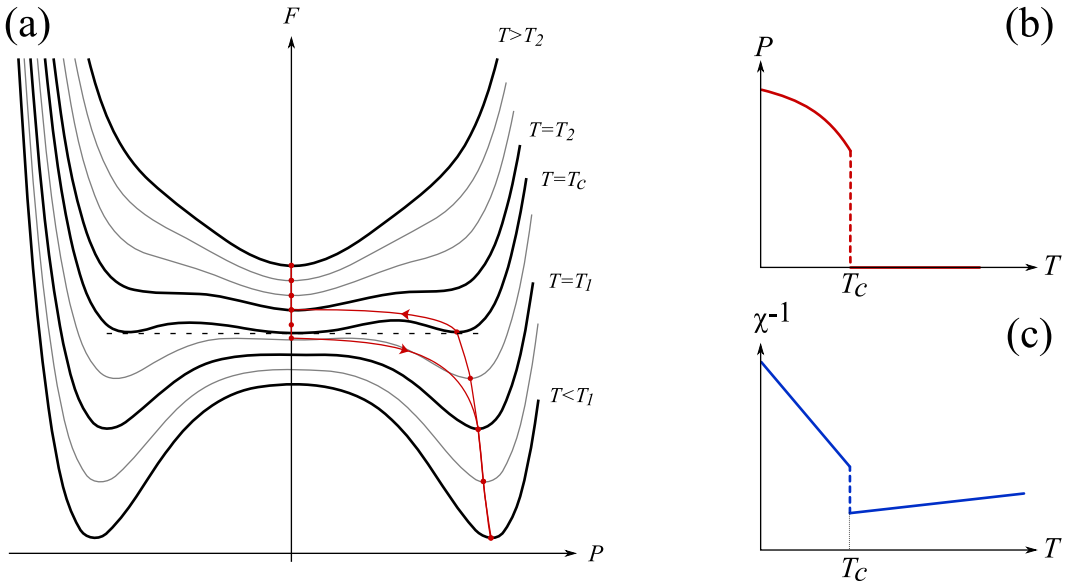


FIGURE 2.7 – (a) Evolution de l'énergie libre du système en fonction de la température dans une transition de phase du premier ordre. On montre également l'évolution en fonction de la température de la polarisation spontanée (b) et de l'inverse de la susceptibilité diélectrique (c).

La figure 2.7 montre l'allure de $\mathcal{F}(P)$ à différentes températures. Sur cette figure, on voit que l'on peut définir trois températures caractéristiques : T_1, T_2 et T_C.

Pour $T > T_2$, la courbe $\mathcal{F}(P)$ possède un unique minimum local (qui est donc un minimum global) en $P = 0$. Au dessus de cette température il ne peut pas exister de polarisation électrique en champ nul.

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

Pour $T < T_1$, le minimum en $P = 0$ disparait et il ne reste plus que les deux positions d'équilibre et le matériau développe une polarisation spontanée $P = \pm P_S$.

La température de transition T_C intervient lorsque $\mathcal{F}(P_S) = \mathcal{F}(0) = 0$ où $P_S \neq 0$ est défini par $\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial P}\big|_{P=P_S} = 0$, on a donc les deux équations

$$\frac{\beta}{2}(T_C - T_0) + \frac{\gamma}{4}P_S^2 + \frac{\delta}{6}P_S^4 = 0 \tag{2.21}$$

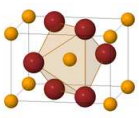
$$\beta(T_C - T_0) + \gamma P_S^2 + \delta P_S^4 = 0, \tag{2.22}$$

qui sont simultanément satisfaites lorsque

$$T_C = T_0 + \frac{3}{16}\frac{\gamma^2}{\beta\delta} \tag{2.23}$$

et

$$P_S^2 = P_C^2 = \frac{-3\gamma}{4\delta} \qquad \text{pour} \qquad T = T_C. \tag{2.24}$$



Comme dans le cas des transitions du second ordre, on trouve l'inverse de la susceptibilité diélectrique :

$$\chi^{-1} = \beta(T - T_0) + 3\gamma P_S^2 + 5\delta P_S^4. \tag{2.25}$$

Au dessus de T_C on a $P_S = 0$ et donc $\chi^{-1} = \beta(T - T_0)$, où on peut remplacer T_0 par son expression en fonction de T_C [equation (2.23)], ce qui nous donne :

$$\chi^{-1} = \beta(T - T_C) + \frac{3\gamma^2}{16\delta} \qquad T \to T_C^+. \tag{2.26}$$

En dessous de T_C, on a une contribution supplémentaire de la polarisation spontanée, et on trouve :

$$\chi^{-1} = 8\beta(T_C - T) + \frac{3\gamma^2}{4\delta} \qquad T \to T_C^- \tag{2.27}$$

Dans une transition du premier ordre, la susceptibilité diélectrique reste donc finie, mais présente une discontinuité à T_C. La pente de $\chi^{-1}(T)$ est elle aussi discontinue à T_C et le rapport entre la pente de $\chi^{-1}(T)$ juste en dessous de T_C et juste au dessus de T_C vaut -8.

2.2.3 Mode mou

Dans un cristal ionique, on peut toujours écrire la polarisation en fonction des coordonnées normales de vibrations associées aux phonons polaires (voir 4.3.3). Si on prend le cas le plus simple où il n'y a qu'un seul mode de vibration polaire dans la direction de la polarisation spontanée, on aura

$$P = nQu, \tag{2.28}$$

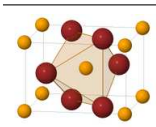
où n est le nombre de mailles élémentaires par unité de volume, Q est la charge effective du mode de vibration (elle sera définie en 4.3.3), et u est la coordonnée normale du mode de vibration. Dans ce cas, on peut réécrire l'énergie libre de la théorie de Landau (2.10) en fonction de u

$$\mathcal{F}(u) = \frac{\alpha'}{2}u^2 + \frac{\gamma'}{4}u^4 + \frac{\delta'}{6}u^6 - nQEu, \tag{2.29}$$

et l'axe des abscisses de la figure 2.6 devient la coordonnée normale u. Si on se place dans l'approximation harmonique, au dessus de la température de Curie, la fréquence de vibration du mode normal considéré est, pour une transition de phase du second ordre,

$$\omega_0^2 = \left.\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial u^2}\right|_{u=0} = \alpha' \propto (T - T_C). \tag{2.30}$$

On voit alors que lorsque T diminue vers T_C, la fréquence du mode de vibration polaire associé à la polarisation spontanée chute pour atteindre une valeur nulle à $T = T_C$. On dit que ce mode est le *mode mou* de la transition ferroélectrique. On peut comprendre le mécanisme microscopique des transitions ferroélectriques displacives : Lorsque la température diminue, la fréquence du mode mou – et donc la force qui tend à ramener les atomes à leur position d'équilibre – diminue. Á la température critique T_C la fréquence s'annule et les atomes sont libres de se déplacer suivant le mode normal correspondant au mode mou, cela explique également la divergence de la constante diélectrique à cette température (charges libres). En dessous de T_C les atomes trouvent une nouvelle position d'équilibre induisant une transition de phase structurale du matériau. Dans la nouvelle structure il existe un phonon mou dont la fréquence augmente lorsque la température diminue. Sur la figure 2.8 on montre l'évolution en température de la fréquence transverse du mode mou dans la phase para-électrique de $BaTiO_3$ dont la transition ferroélectrique intervient autour de 400 K. Ce phonon est actif en spectroscopie infrarouge et Raman, les mesures présentées sont faites en spectroscopie hyper-Raman. Cette



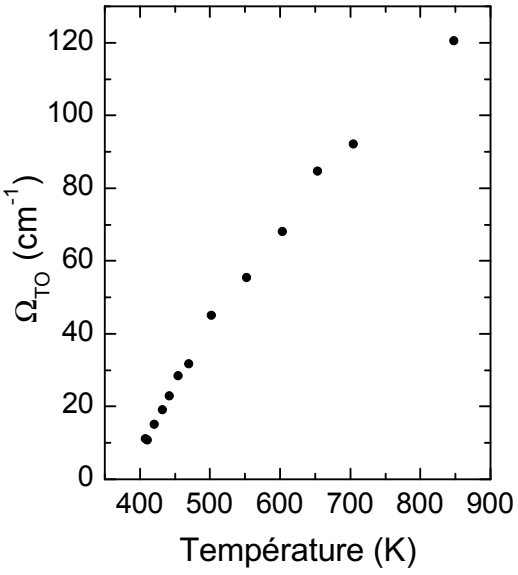


FIGURE 2.8 – Évolution en température de la fréquence transverse du mode mou de la transition ferroélectrique de $BaTiO_3$ mesurée en spectroscopie hyper-Raman par Vogt *et al.* (1982).

figure montre clairement que la fréquence du mode mou diminue à l'approche de T_C jusqu'à atteindre une valeur quasiment nulle à la transition.

Bien sûr, le modèle considéré ici est simpliste, et il y a généralement plus d'un mode polaire dans la direction de la polarisation spontanée mais on peut montrer que même dans ce cas, il existe un mode de vibration polaire mou associé à la transition ferroélectrique. Dans le cas d'une transition ferroélectrique, le mode mou se trouve toujours à $\boldsymbol{q} = 0$, car la polarisation est uniforme dans le cristal et donc les mouvements atomiques induisant cette polarisation sont identiques dans chaque maille élémentaire. Il peut exister un mode mou à $q \neq 0$ pour des transitions antiferroélectriques ou pour des transitions ferroélectriques impropres induites par une transition antiferrodistorsive. Il faut noter également que le mode mou d'une transition ferroélectrique n'est un phonon polaire que pour les transitions displacives. En particulier, les transitions de type ordre-désordre possèdent également un mode mou qui n'est pas un phonon.

2.2.4 Théorie microscopique de champ moyen

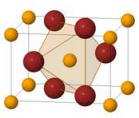
Les théories de Landau ont l'avantage de décrire assez simplement beaucoup de propriétés des transitions de phases, mais elles ne disent rien des mécanismes à l'origine de ces transitions. Nous allons maintenant décrire les transitions de phase dans le cadre de l'approximation de champ moyen. On considère un matériau polarisable par le biais de déplacements ioniques. Comme dans la partie précédente, la polarisation est reliée à la coordonnée normale de vibration u par $P = nQu$. L'énergie du système soumis à un champ électrique E est :

$$U = N\left[\frac{1}{2}m\omega_0^2u^2 - QuE\right], \tag{2.31}$$

où N est le nombre de mailles élémentaires considérées. La coordonnée u à l'équilibre est donnée par

$$\left.\frac{\partial U}{\partial u}\right|_{u_0} = 0 \quad \Rightarrow \quad u_0 = \frac{QE}{m\omega_0^2}. \tag{2.32}$$

C'est ici qu'intervient l'approximation de champ moyen, on va considérer que les interactions d'un dipôle avec tous les autres dipôles du cristal est équivalente à un champ local effectif E_{loc}. On peut montrer que le champ créé par une polarisation uniforme est proportionnel à la polarisation et donc à u : $E_{loc} = \beta u$.



Dans ces conditions, on remplace le champ électrique total E de l'équation (2.32) par la somme du champ électrique appliqué E_{ext} et du champ local E_{loc} et on obtient

$$u = \frac{Q}{m\omega_0^2}(E_{ext} + \beta u), \tag{2.33}$$

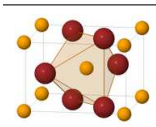
ce qui donne finalement pour u

$$u = \frac{Q/m\omega_0^2}{1 - \beta Q/m\omega_0^2} E_{ext}. \tag{2.34}$$

Il est clair que si $\beta Q/m\omega_0^2$ est assez grand, le dénominateur de (2.34) peut tendre vers 0 et on obtient un déplacement ionique très grand pour un champ électrique faible. Dans ces conditions, la susceptibilité diélectrique diverge également et on a une transition de phase ferroélectrique. Ce phénomène est du au fait que la force due au champ local qui tend déplacer les ions de leur position d'équilibre augmente plus vite que la force de rappel élastique qui tend à les y maintenir.

2.3 Synthèse

Dans ce chapitre nous avons montré l'importance capitale des interactions d'échange directes ou indirectes (superéchange) dans l'apparition d'un ordre magnétique au sein d'un matériau. Ces interactions jouent donc un rôle prépondérant dans la description des matériaux multiferroïques, et on montrera notamment que la modulation de la force de ces interactions par les déplacements atomiques est à l'origine d'un couplage entre les phonons et l'ordre magnétique. Nous avons également décrit certaines caractéristiques des transitions ferroélectriques displacives, et nous avons montré qu'elles s'accompagnent d'un phonon mou polaire et d'une transition de phase vers une structure polaire. Comme on le verra dans le chapitre 4, la spectroscopie infrarouge permet de sonder les phonons polaires (et donc le phonon mou d'une transition ferroélectrique), et détecte les transitions de phases structurales à travers un changement du spectre de phonons (changement du nombre et de la fréquence des phonons). Cette technique nous permettra donc de comparer la ferroélectricité des matériaux multiferroïques à celle des ferroélectriques conventionnels.



Chapitre 3

Les multiferroïques

Dans ce chapitre, nous exposerons les principaux résultats expérimentaux et théoriques obtenus sur les composés multiferroïques de type II. Nous nous concentrerons sur les multiferroïques qui présentent un ordre de spin non colinéaire de type *spiral*, et plus particulièrement sur les résultats concernant $TbMnO_3$ qui est le matériau le plus étudié dans cette catégorie. Dans chacune des parties expérimentale et théorique de ce chapitre, on commencera par traiter des propriétés statiques de ces matériaux, et notamment la relation qui existe entre la polarisation ferroélectrique et l'ordre magnétique. Puis on présentera les propriétés dynamiques relatives aux différentes excitations présentes dans ces matériaux, en particulier les électromagnons.

3.1 Résultats expérimentaux

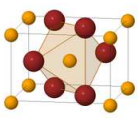
Les recherches dans le domaine des multiferroïques de types II ont été relancées récemment avec la découverte dans $TbMnO_3$ d'un ordre ferroélectrique impropre engendré par un ordre antiferromagnétique. A partir de cette découverte, de nouveaux matériaux présentant cette propriété ont émergé, et l'accumulation de données expérimentales a permis de mieux comprendre les mécanismes de couplage entre l'ordre magnétique et la polarisation électrique (couplage statique). Une autre conséquence attendue du couplage magnéto-électrique est l'existence d'excitations hybrides présentant simultanément un caractère magnétique et électrique. En d'autres termes, on s'attend à ce qu'il existe des excitations magnétiques sensibles à un champ électrique oscillant. Ces *électromagnons* ont été découverts peu de temps après, toujours dans $TbMnO_3$ par spectroscopie THz avant d'être étudiés en détails par d'autres techniques.

3.1.1 Couplage magnétoélectrique statique, polarisation électrique

Ferroélectricité et ordre magnétique

La naissance des multiferroïques de type II dans lesquels la polarisation électrique est un paramètre d'ordre secondaire lié à un ordre magnétique remonte à 2003 lorsque Kimura *et al.* montrent que $TbMnO_3$ est ferroélectrique avec une température de transition qui coïncide avec une température de transition de phase magnétique. $TbMnO_3$ a une structure perovskite déformée par une rotation des octaèdres d'oxygène que l'on a représentée sur les figures 3.2 et 8.1.

La figure 3.1a montre l'aimantation mesurée sous un champ de 0.5 T ainsi que la capacité calorifique de $TbMnO_3$. Les deux quantités montrent des accidents à T_{lock} et T_N marquant deux températures de transitions de phases magnétiques. À $T_N \approx$41 K, $TbMnO_3$ passe d'une phase paramagnétique à une phase antiferromagnétique dans laquelle les spins sont colinéaires, parallèles à b, et modulés sinusoïdalement avec un vecteur d'onde $k_{sin} \approx (0, 0.28, 1)$ qui varie légèrement avec la température. À $T_{lock} \approx$27 K, pour Kimura *et al.* l'ordre magnétique reste le même avec un blocage de k_{sin} sur une valeur qui ne varie plus avec la



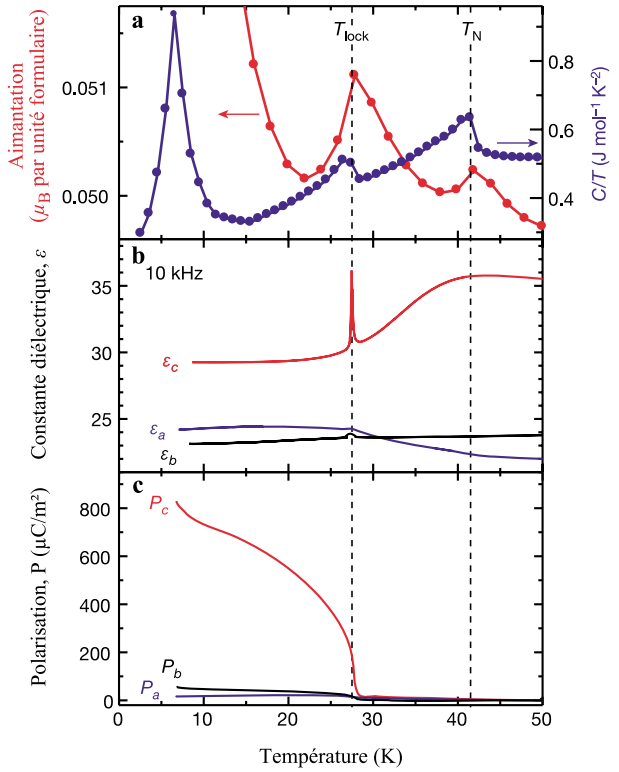


FIGURE 3.1 – (a) Aimantation de $TbMnO_3$ mesurée à 0.5T et chaleur spécifique divisée par la température, (b) Constante diélectrique et (c) Polarisation électrique spontanée en fonction de la température mesurés par Kimura *et al.* (2003)

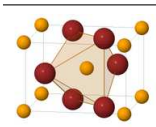
température. Cependant Kenzelmann *et al.* (2005) montreront que en dessous de cette température, l'ordre n'est plus colinéaire mais cycloïdal avec le vecteur d'onde $k_{cyc} = k_{sin}$, les spins tournant dans le plan bc (voir figure 3.2).

Les figures 3.1b et 3.1c montrent l'évolution de la constante diélectrique et la polarisation électrique avec la température. On voit qu'à T_{lock} il y a un accident dans la constante diélectrique suivant c et le développement d'une polarisation électrique spontanée dans la même direction. Kimura *et al.* montrent que cette polarisation est inversable par un champ électrique appliqué, prouvant ainsi la ferroélectricité de $TbMnO_3$ en dessous de $T_C = T_{lock}$. Cette transition est suivie d'une anomalie dans la constante diélectrique statique selon c (figure 3.1) qui diverge à T_C.

Le résultat le plus marquant de l'article de Kimura *et al.* a été de montrer que le couplage entre les ordres magnétique et électrique permet de contrôler la direction de la polarisation électrique en appliquant un champ magnétique extérieur parallèlement à l'axe b. Ils montrent en effet que lorsqu'on applique un champ magnétique, on peut faire tourner la polarisation électrique de la direction c en champ nul vers la direction a. La figure 3.3 montre les mesures de polarisation et de constante diélectrique suivant les directions a et c en fonction du champ magnétique appliqué et de la température. On observe que la rotation de la polarisation électrique s'accompagne de modifications équivalentes dans la position des accidents observées dans la constante diélectrique.

Yamasaki *et al.* (2007), montrent par des mesures de diffraction de neutrons polarisés dans $TbMnO_3$ et $Gd_{0.7}Tb_{0.3}MnO_3$ (Yamasaki *et al.*, 2008), que la direction de la polarisation électrique est reliée à l'hélicité de la cycloïde de spin. Plus précisément, ils montrent que le signe de la polarisation électrique suivant l'axe c est donné par la chiralité (ou l'hélicité) de la cycloïde de spins (voir figure 3.4). Ainsi, la polarisation électrique de $TbMnO_3$ semble intrinsèquement reliée à l'orientation relative des spins.

Il parait alors naturel d'imaginer que le basculement de c vers a de la polarisation électrique est du à une rotation du plan de la cycloïde de spins du plan bc vers le plan ab. Cette hypothèse a été confirmée par des



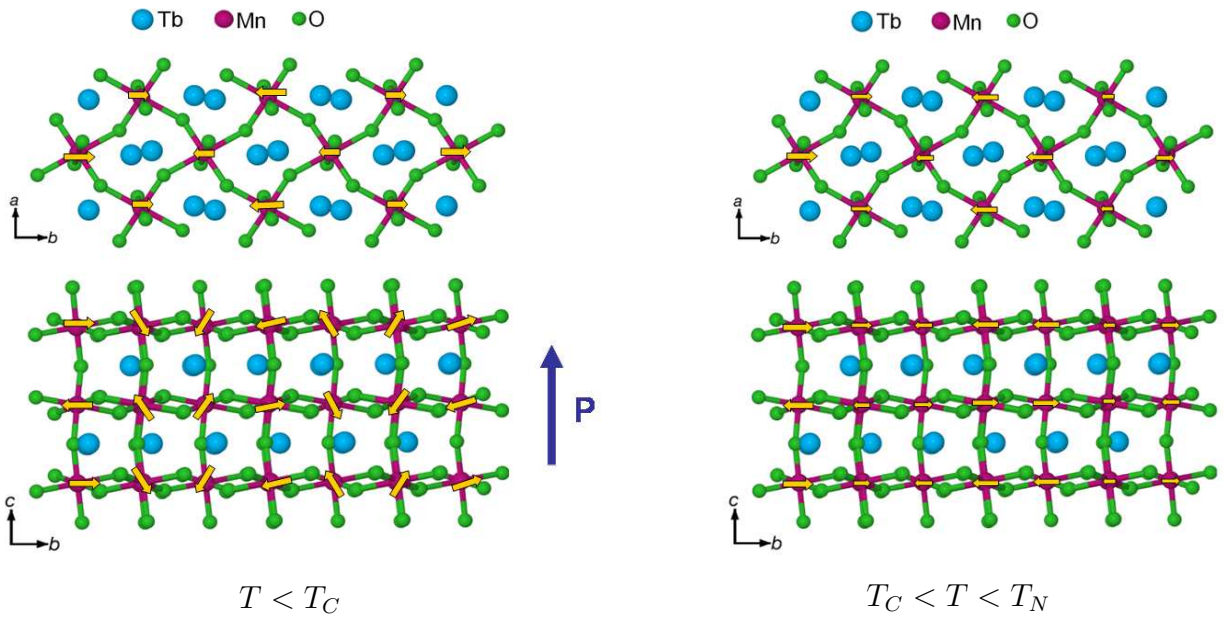


FIGURE 3.2 – Structure de l'ordre magnétique dans $TbMnO_3$. (à gauche) pour $T < T_C$ les spins des manganèses s'ordonnent suivant une cycloïde dans le plan bc et une polarisation spontanée se développe parallèlement à c. (à droite) pour $T_C < T < T_N$ les spins sont colinéaires parallèles à b et modulés sinusoïdalement suivant b.

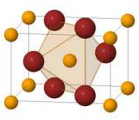
mesures de diffraction de neutrons sous champ magnétique (Aliouane *et al.*, 2009). Des mesures de diffraction de neutrons (Aliouane *et al.*, 2006) et de rayons X (Arima *et al.*, 2005) montrent également que lorsque la cycloïde est dans le plan ab, son vecteur d'onde devient commensurable avec le réseau ($k_{ab} = (0, 1/4, 1)$).

La ferroélectricité induite par un ordre de spins non colinéaire et couplée au champ magnétique apparait dans plusieurs composés orthorhombiques de structure perovskite $RMnO_3$ (R = Gd, Tb, Dy, $Eu_{1-x}Y_x$) (Kimura *et al.*, 2005) ainsi que dans $MnWO_4$ (Taniguchi *et al.*, 2006), dans le spinel $CoCr_2O_4$ (Yamasaki *et al.*, 2006) et dans $Ni_3V_2O_8$ (Lawes *et al.*, 2005). La plupart des théories développées attribuent l'origine de cette ferroélectricité à une interaction de Dzyaloshinskii-Moriya inversée (voir 3.2.1).

Dans les ferroélectriques displacifs conventionnels, la polarisation électrique est créée par le déplacement des ions positifs par rapport aux ions négatifs et cette transition de phase est généralement accompagnée par l'existence d'un phonon mou (cf 2.2.3) dont la fréquence diminue à l'approche de la transition. Cependant, des mesures de diffusion de neutron inélastique (Kajimoto *et al.*, 2009) n'ont détecté aucun accident dans la fréquence des phonons polarisés suivant c (direction de la polarisation spontanée) en dessous de 400 cm^{-1}. Les mesures de réflectivité infrarouge (Schmidt *et al.*, 2009) ne montrent pas non plus d'accident dans le spectre de phonons polarisés parallèlement à c.

Cette absence d'accident dans le spectre de phonons, ainsi que la faible divergence de la constante diélectrique (figure 3.1) indiquent que la ferroélectricité dans $TbMnO_3$, $MnWO_4$ et autres multiferroïques non colinéaires est une ferroélectricité impropre dans laquelle le paramètre d'ordre primaire est relié à l'ordre magnétique.

La valeur de la polarisation électrique de $TbMnO_3$ ($\sim$ 700 $\mu C/m^2$) impliquerait un déplacement des atomes d'oxygène d'au moins 6×10^{-4} Å hors de leur position d'équilibre dans la phase paraélectrique. Des mesures d'EXAFS (Bridges *et al.*, 2007) ont seulement pu montrer que le déplacement de n'importe quel atome de $TbMnO_3$ à la transition ferroélectrique est inférieur à 0.005 Å. Si la polarisation ferroélectrique de



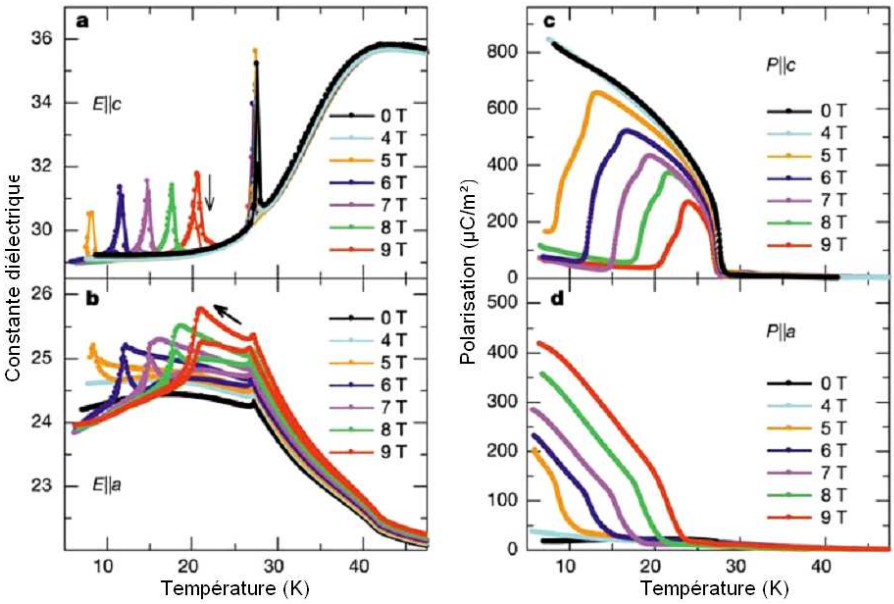


FIGURE 3.3 – (a,b) modifications de la constante diélectrique et (c,d) rotation de la polarisation électrique spontanée en fonction du champ magnétique appliqué parallèlement à l'axe *b*. D'après Kimura *et al.* (2003)

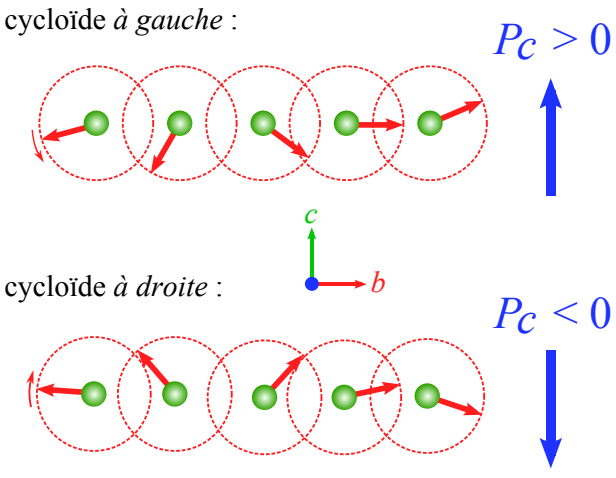
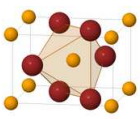


FIGURE 3.4 – Relation entre l'hélicité de la cycloïde de spins et la direction de la polarisation électrique suivant l'axe *c*. Mesuré par diffusion de neutrons polarisés par Yamasaki *et al.* (2007)



$TbMnO_3$ est d'origine ionique, les techniques expérimentales actuelles sont encore loin de pouvoir caractériser les déplacements atomiques associés.

De plus, on ne peut pas exclure que la polarisation électrique de $TbMnO_3$ ait – au moins en partie – une origine électronique, c'est à dire qu'elle n'est plus engendrée par un déplacement des ions positifs par rapport aux ions négatifs, mais par une polarisation des orbitales atomiques. Dans ces conditions, les déplacements atomiques associés à l'apparition de la polarisation électrique pourraient être inférieurs à 10^{-4}Å.

3.1.2 Couplage dynamique, électromagnons

En plus du couplage statique entre la polarisation électrique et l'ordre magnétique, la théorie prévoit que le couplage magnéto-électrique existe entre les excitations électriques et magnétiques. On s'attend donc, dans les composés multiferroïques, à l'existence d'excitations magnétiques portant un dipôle électrique qui les rend sensibles au champ électrique. Ces excitations mixtes ont été baptisées *électromagnons*.

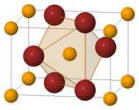
Avant d'aller plus loin dans la discussion sur les électromagnons, il est nécessaire de définir quelques caractéristiques d'une excitation infrarouge. Ces notions seront développées plus en détails dans la section 4.3.3 et nous nous contenterons d'en donner une idée qualitative ici. Une excitation infrarouge est généralement caractérisée par 3 paramètres : (i) Une fréquence de résonance qui mesure l'énergie caractéristique de l'excitation, (ii) une largeur de raie qui rend compte des fluctuations de cette énergie dues par exemple à l'agitation thermique ou au désordre et (iii) une force d'oscillateur sans dimension qui caractérise l'intensité de l'excitation et qui est reliée à sa charge effective (c'est à dire la charge qui interagit effectivement avec le champ électromagnétique). Cette dernière valeur est très importante car c'est elle qui donne la contribution de l'excitation à la constante diélectrique statique (c'est la charge qui est déplacée par un champ statique). Enfin on définit le poids spectral d'une excitation comme l'intégrale sur les fréquences de la partie réelle de sa conductivité. Dans un matériau, le poids spectral de toutes les excitations est conservé (par exemple quand la température change), et l'existence d'un transfert de poids spectral entre plusieurs excitations montre qu'elles sont couplées.

La première mise en évidence expérimentale d'un électromagnon a été publiée par Pimenov *et al.* (2006a) qui ont montré par des mesure de transmission d'onde terahertz qu'il existe dans $TbMnO_3$ et dans $GdMnO_3$ une excitation à ≈ 20 cm^{-1} présente uniquement dans la phase ordonnée magnétiquement et excitée par un champ électrique $\boldsymbol{e}$ de l'onde. Sur la figure 3.5 on montre les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique de ces matériaux en fonction de la fréquence, à différentes températures. Dans les deux composés, un pic d'absorption se développe en dessous de T_N uniquement lorsque $\boldsymbol{e}$ est parallèle à l'axe a. Le pic disparait lorsqu'on applique un champ magnétique extérieur qui induit une réorientation de l'ordre magnétique dans les deux matériaux. Cet électromagnon a également été observé dans $Eu_{1-x}Y_xMnO_3$ par spectroscopie THz (Pimenov *et al.*, 2008) et par spectroscopie infrarouge (Valdés Aguilar *et al.*, 2007) ainsi que dans $DyMnO_3$ (Kida *et al.*, 2008), $GdMnO_3$ (Pimenov *et al.*, 2006b), YMn_2O_5 et $TbMn_2O_5$ (Sushkov *et al.*, 2007).

Dans les composés $RMnO_3$, il existe en plus de l'électromagnon autour de 20 cm^{-1} un autre plus intense situé entre 30 cm^{-1} et 80 cm^{-1} qui a été observé par spectroscopie infrarouge (Lee *et al.*, 2009a). Une propriété étonnante de ce mode est qu'il est excité par un champ électrique parallèle à l'axe a quel que soit le plan de la cycloïde de spins. Cette propriété a été observée dans $Eu_{0.75}Y_{0.25}MnO_3$, composé pour lequel la polarisation électrique est dans le plan ac avec $P_a \gg P_c$ (Valdés Aguilar *et al.*, 2007), puis dans $TbMnO_3$ (Valdés Aguilar *et al.*, 2009) et $DyMnO_3$ (Kida *et al.*, 2008) sous champ magnétique (cycloïde dans le plan ab).

Deux excitations magnétiques ont également été observées par spectroscopie Raman (Rovillain *et al.*, 2010) dans $TbMnO_3$. Cependant le magnon de basse énergie est détecté autour de 30 cm^{-1} (plutôt que 20 cm^{-1}) et la règle de sélection qui lui est associée est différente, il semble être excité par une onde polarisée suivant c.

Sur la figure 3.6a on montre l'absorption infrarouge de $TbMnO_3$ mesurée par Valdés Aguilar *et al.* (2009) avec le champ électrique de l'onde incidente polarisé parallèlement à a. On y voit clairement deux pics d'absorption pour $T < T_N$ correspondant aux deux électromagnons à 20 cm^{-1} et 60 cm^{-1}. Sur la figure 3.6b on montre l'évolution de cette absorption à 7 K avec un champ magnétique extérieur H appliqué parallèlement



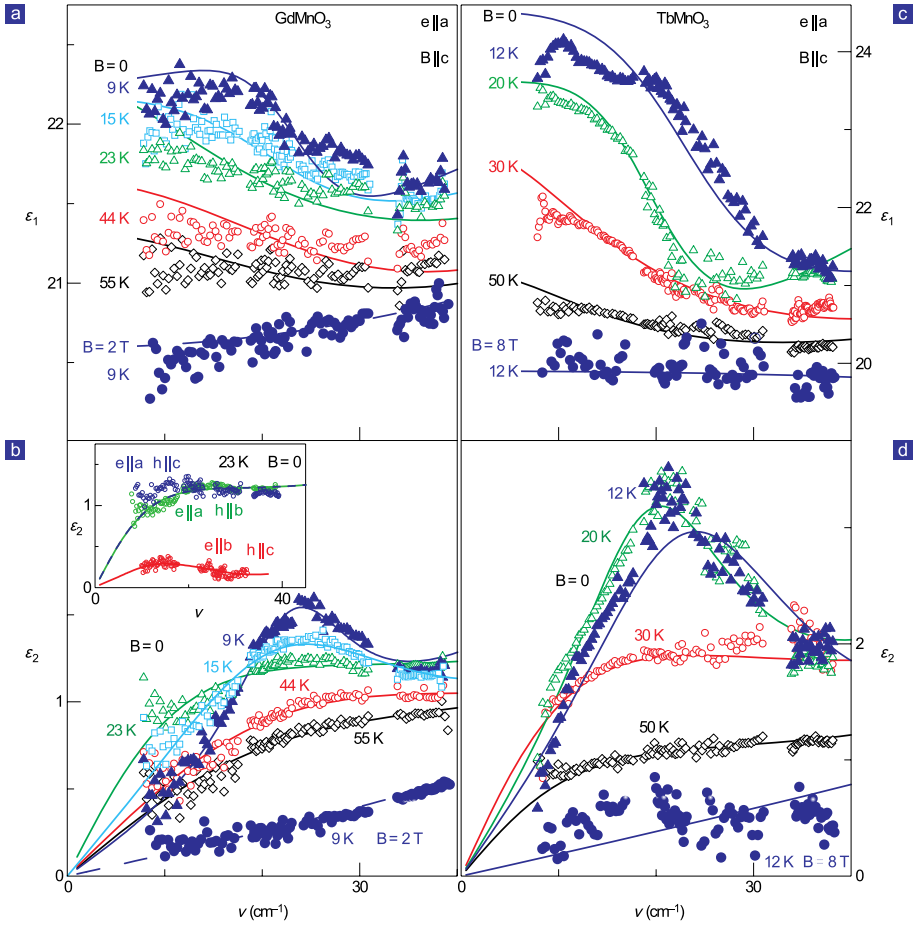
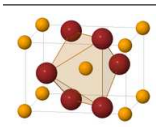


FIGURE 3.5 – Dépendance en fréquence de la partie réelle (a,c) et imaginaire (b,d) de la constante diélectrique de $TbMnO_3$ (c,d) et $GdMnO_3$ (a,b) dans le domaine terahertz mesurées par Pimenov *et al.* (2006a). Les cercles pleins indiquent la mesure faite sous champ magnétique, la même mesure sans champ est indiquée par les triangles pleins. L'encart dans (b) montre la règle de sélection de l'électromagnon qui est activé par le champ électrique de l'onde.



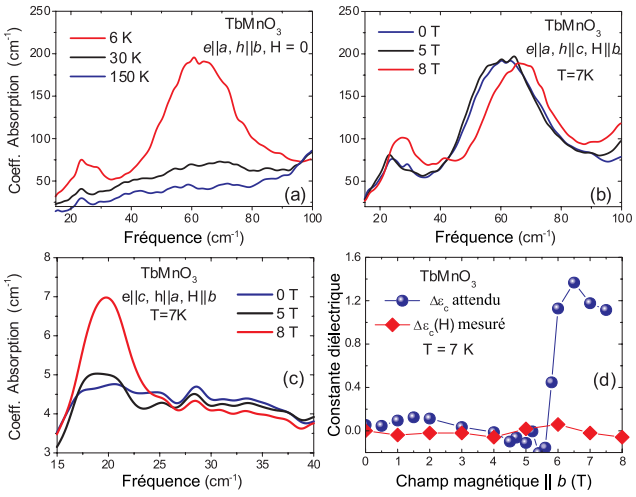


FIGURE 3.6 – Electromagnons de $TbMnO_3$ mesurés par spectroscopie infrarouge par Valdés Aguilar *et al.* (2009). (a) Dépendance en température du coefficient d'absorption montrant les deux pics d'électromagnons à 20 et 60 cm^{-1} en dessous de T_N.(b) Dépendance en champ magnétique du spectre d'absorption à basse température, dans la phase de fort champ magnétique, la fréquence des électromagnons augmente légèrement mais ils reste dans la direction a. (c) Excitation apparaissant sous fort champ magnétique, cette excitation d'origine magnétique car sa contribution attendue à la constante diélectrique n'apparait pas dans les mesures statiques (d)

à b, pour H=8 T la polarisation a complètement basculé vers la direction a (cf figure 3.3) et la cycloïde de spins est dans le plan ab mais on observe toujours les deux électromagnons dans la direction a. La figure 3.6c montre l'apparition d'une excitation dans la direction c lorsque la cycloïde bascule dans le plan ab. Cependant cette excitation ne peut pas être attribuée à un électromagnon car elle ne contribue pas à la constante diélectrique statique (figure 3.6d), elle est donc purement magnétique.

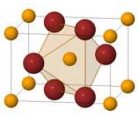
Le spectre des excitations magnétiques de $TbMnO_3$ a également été mesuré par diffusion inélastique de neutrons (Senff *et al.*, 2007, 2008). La figure 3.7 montre un scan en énergie au centre de la zone de Brillouin magnétique, c'est-à-dire pour un vecteur d'onde de diffusion égal au vecteur d'onde de l'ordre antiferromagnétique $\boldsymbol{k}_{cyc} = (0, 0.275, 1)$. Le spectre peut se décomposer en trois pics situés aux fréquences notées $\omega_{\parallel}$, $\omega_{\perp_1}$ et $\omega_{\perp_2}$ correspondant à trois modes d'excitation de l'ordre magnétique. Le mode à la fréquence $\omega_{\parallel}$ correspond à une oscillation des spins dans le plan de la cycloïde dont l'effet est de changer la phase globale de la cycloïde ce qui revient à la translater suivant b par rapport au réseau cristallin (figure 3.8a). Comme il ne modifie pas l'orientation relative des spins, ce mode ne change pas la chiralité de la cycloïde et ne devrait pas être couplé à la polarisation électrique. Ça ne peut donc pas être un électromagnon. Les deux excitations aux fréquences $\omega_{\perp_1}$ et $\omega_{\perp_2}$ correspondent à des excitations des spins hors du plan de la cycloïde. Il s'agit de modes polarisés suivant a, c'est-à-dire qu'un spin situé en $\boldsymbol{r}_i$ acquiert une composante oscillante S_i^a dans cette direction :

$$S_i^a(\omega) = S_0^a \cos(\boldsymbol{k}_{cycl}\boldsymbol{r}_i + \delta) \cdot \cos(\omega t). \tag{3.1}$$

Les deux modes $\omega_{\perp_1}$ et $\omega_{\perp_2}$ correspondent à des oscillations en phase ($\delta = 0$ figure 3.8c) ou en quadrature ($\delta = \frac{\pi}{2}$ figure 3.8b) avec la composante statique suivant c. L'effet global de ces deux modes est de modifier le plan de la cycloïde, le mode ($\delta = 0$) le fait tourner autour de b alors que le mode ($\delta = \frac{\pi}{2}$) le fait tourner autour de c.

Si on évalue la polarisation induite par ces excitations magnétiques, on peut montrer (Senff *et al.*, 2008) que seul le mode en quadrature produit une forte oscillation de la polarisation électrique suivant a. Les mesures de diffusion de neutrons polarisés ne permettent pas de distinguer ces deux modes, cependant on remarque que l'énergie de $\omega_{\perp_2}$ est de 2.5 eV $\approx$ 20 cm^{-1} et correspond à l'énergie de l'électromagnon observé par Pimenov *et al.* On peut donc supposer que les expériences de diffusion de neutrons et la spectroscopie THz et infrarouge sondent la même excitation et que cette excitation est l'électromagnon à 20 cm^{-1}.

En plus de cet électromagnon, la spectroscopie infrarouge détecte une autre excitation dipolaire électrique qui semble d'origine magnétique autour de 60 cm^{-1} (dans $TbMnO_3$) alors que les mesures de diffusion de neutrons en centre de zone ne détectent aucune excitation à cette énergie. Cependant, on peut s'intéresser à la relation de dispersion des deux modes polarisés suivant a. La figure 3.9 montre la relation de dispersion



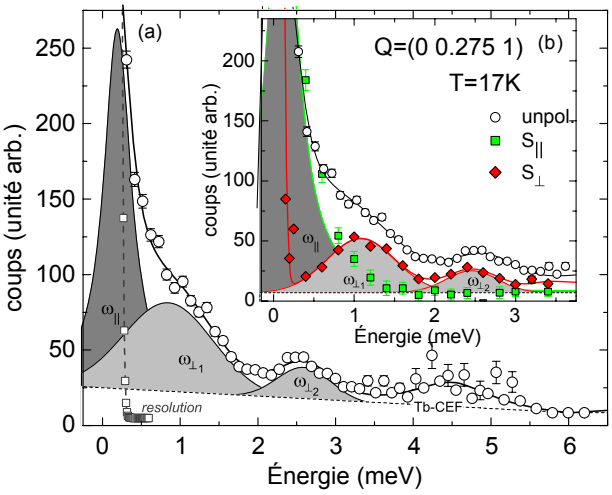


FIGURE 3.7 – Scan en énergie de diffusion inélastique de neutrons dans $TbMnO_3$ au centre de la zone de Brillouin antiferromagnétique q=(0,0.275,1) à T=17 K mesuré par Senff *et al.* (2008). Les lignes pleines sont des ajustements des données et les zones grisées correspondent aux différents signaux de magnons. Dans l'encart, on montre la décomposition de la mesure faite avec des neutrons non polarisés (cercles blancs) et deux composantes parallèle ($S_{||}$) et perpendiculaire ($S_{\perp}$) au plan de la cycloïde. Le pic noté Tb-CEF correspond à une excitation de champ cristallin du Terbium

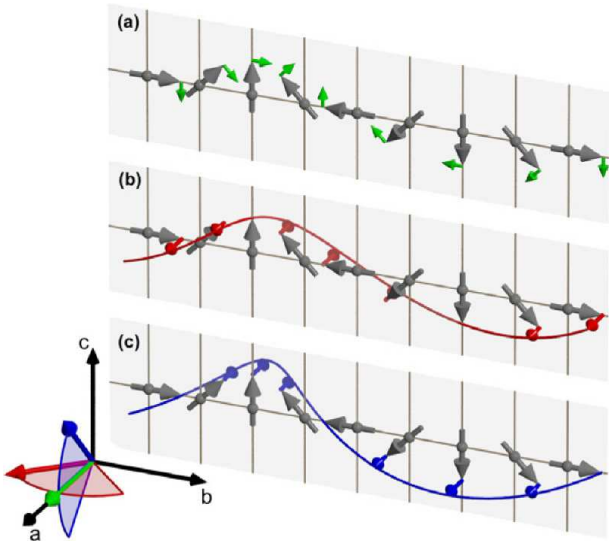
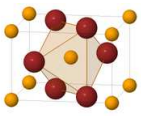


FIGURE 3.8 – Différents modes d'excitation magnétique de centre de zone de la cycloïde de spins. Les flèches grises définissent la structure de spins statique et les fluctuations locales sont les flèches colorées. On a également représenté la chiralité de la configuration instantanée de chaque mode ainsi que son plan d'oscillation (en bas à gauche).Il y a un mode polarisé dans le plan de la cycloïde (a) et deux modes polarisés perpendiculairement en phase (c) et en quadrature (b) avec la composante statique suivant c qui correspondent respectivement à une rotation de la cycloïde autour de b ou de c. D'après Senff *et al.* (2008)



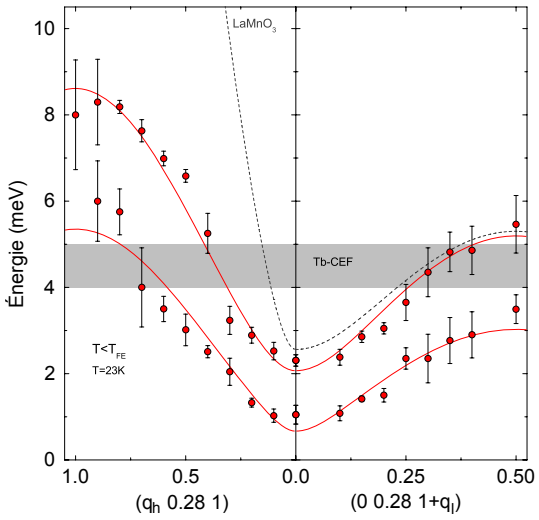


FIGURE 3.9 – Relation de dispersion des modes $\omega_{\perp_1}$ et $\omega_{\perp_2}$ mesurée dans la phase cycloïdale ferroélectrique dans les directions a et c par Senff *et al.* (2008)

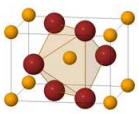
des deux modes $\omega_{\perp_1}$ et $\omega_{\perp_2}$ suivant a et c. On voit qu'en bord de zone $[\boldsymbol{q} = (1, 0.28, 1)]$ la fréquence $\omega_{\perp_2}(\boldsymbol{q})$ est de l'ordre de 8±1 meV ≈ 64±8 cm^{-1} et coïncide ainsi avec la fréquence du deuxième électromagnon détecté à 60 cm^{-1} dans le spectre d'absorption infrarouge de $TbMnO_3$.

Cette interprétation de l'origine des électromagnons observés dans $TbMnO_3$ ne parvient pas à expliquer la règle de sélection qui semble être déterminée par le réseau plutôt que par la cycloïde de spins. En effet, si on poursuit ce raisonnement dans la phase où la cycloïde est dans le plan ab, l'électromagnon devrait basculer vers c alors qu'il reste actif dans la direction a. Récemment, Shuvaev *et al.* (2010) ont montré que l'excitation observée pour $\boldsymbol{e} \parallel c$ dans la figure 3.6 ne peut pas être d'origine purement magnétique et doit avoir un caractère dipolaire électrique. Ce mode serait donc l'electromagnon prévu par le mécanisme de Dzyaloshinskii-Moriya inversé (le mode $\omega_{\perp_2}$ vu par neutrons).

Une analyse de poids spectral des mesures infrarouge permet de mettre en évidence les couplages qui peuvent exister entre les différents types d'excitations mesurées (cf 6.4). Et plus particulièrement, on peut se demander quelle est l'origine du poids spectral que l'électromagnon acquiert en dessous de T_N. Takahashi *et al.* (2008) ont mis en évidence un transfert de poids spectral entre les électromagnons et le phonon optique de plus basse énergie polarisé dans la direction a. La figure 3.10 montre la partie imaginaire de la constante diélectrique de $TbMnO_3$ obtenue à partir de mesure de transmission infrarouge. À basse température, on voit apparaitre les deux électromagnons à 20 et 60 cm^{-1} et on peut suivre simultanément l'évolution du phonon optique situé vers 120 cm^{-1}. Le poids spectral de chaque excitation est proportionnel à l'aire sous le pic correspondant dans $\varepsilon_2(\omega)$. On voit clairement que lorsque les électromagnons apparaissent, le poids spectral du phonon est considérablement réduit indiquant un transfert entre les deux types d'excitations. Takahashi *et al.* trouvent que la diminution du poids spectral du phonon correspond au tiers du poids spectral gagné par les électromagnons.

Le couplage entre phonons et électromagnons semble être une constante dans les manganites multiferroïques ($RMnO_3$) et a été mis en évidence par des méthodes similaires dans $GdMnO_3$ (Pimenov *et al.*, 2006b), $Eu_{0.75}Y_{0.25}MnO_3$ (Valdés Aguilar *et al.*, 2007), $Eu_{1-x}Y_xMnO_3$ (x=0.1 0.2 0.3 0.4 et 0.45) (Takahashi *et al.*, 2009) et $Gd_{1-x}Tb_xMnO_3$ (x=0.3 et 0.5) (Lee *et al.*, 2009b).

Schmidt *et al.* (2009) ont étudié plus en détails le spectre de phonons de $TbMnO_3$ en mesurant sa réflectivité pour une onde incidente polarisée parallèlement à a (direction de l'électromagnon) et à c (direction de la polarisation électrique). Par une analyse de force d'oscillateur et non de poids spectral, ils montrent que les phonons qui participent à la construction de l'électromagnon sont le premier et le troisième phonon optique dans la direction a. C'est ce que montre la figure 3.11, on voit que la contribution ionique à la constante diélectrique de $TbMnO_3$ subit un accident à T_N dans les directions a et c. La diminution de la



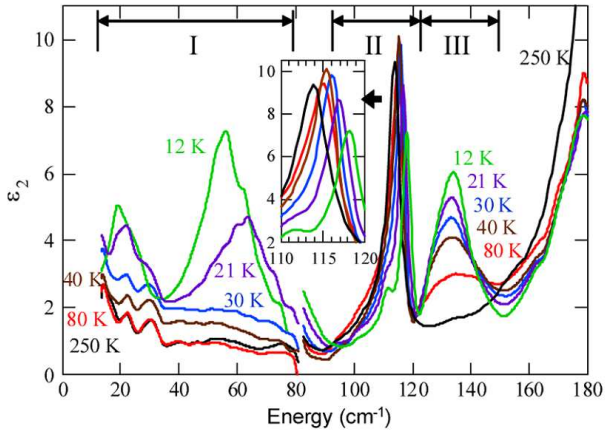


FIGURE 3.10 – Partie imaginaire de la constante diélectrique de $TbMnO_3$ obtenue par Takahashi *et al.* (2008) à partir de mesures de transmission infrarouge. En dessous de T_N, on voit apparaitre les deux électromagnons à 20 et 60 cm^{-1} accompagnés par une diminution du poids spectral du phonon de plus basse énergie vers 120 cm^{-1} (agrandi dans l'encart).

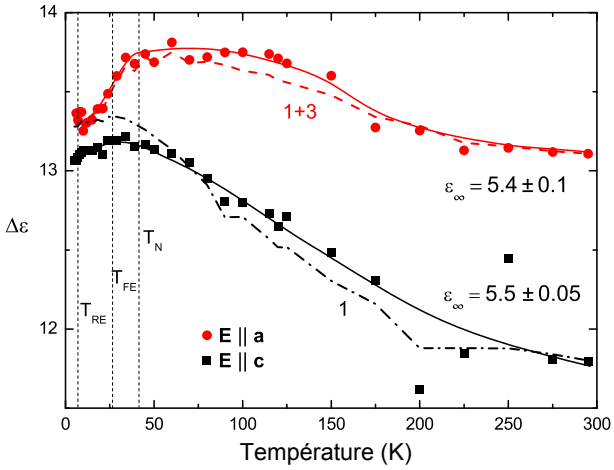


FIGURE 3.11 – Dépendance en température des contributions ioniques à la constante diélectrique de $TbMnO_3$ pour $\boldsymbol{E} \parallel a$ (points rouges) et $\boldsymbol{E} \parallel c$ (carres noirs), d'après Schmidt *et al.* (2009). Les tirets rouges sont la somme des contributions des premier et troisième phonons dans la direction a et la ligne pointillé-tiret noire est la contribution du phonon de plus basse énergie dans la direction c ; ces deux courbes ont été décalées pour correspondre à la contribution ionique totale à température ambiante

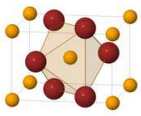
constante diélectrique due aux phonons dans la direction a est associée avec l'apparition de l'électromagnon. La figure 3.11 montre que la diminution de la contribution des phonons à la constante diélectrique est uniquement due au premier et troisième phonon qui sont donc les plus couplés à l'électromagnon. Ils observent également des accidents à T_N dans les phonons polarisés suivant c, mais aucun effet à T_C.

Résumé

Dans les multiferroïques de type II – pour lesquels la ferroélectricité est créée par un ordre magnétique qui brise l'invariance par inversion spatiale – le couplage magnéto-électrique présente deux aspects très différents.

D'un côté le couplage statique qui donne naissance à une polarisation électrique *accrochée* à la cycloïde de spins semble bien expliqué par une interaction de Dzyaloshinskii-Moriya inversé. Le débat reste cependant ouvert sur l'origine microscopique de la polarisation : est-elle majoritairement électronique ou ionique, et dans le cas d'une polarisation ionique, quels sont les mouvements atomiques impliqués dans son apparition ? La spectroscopie infrarouge permet de sonder la dynamique des charges du matériau, et en particulier les vibrations des ions participant à la création de la polarisation électrique sont susceptibles de présenter des changements détectables à la transition ferroélectrique.

D'un autre côté, il existe dans ces matériaux des excitations magnétiques possédant un caractère polaire. Dans ce cas, les théories et les données expérimentales sont beaucoup plus diverses, et il semblerait qu'il



existe plusieurs types d'*électromagnons* d'origines différentes. Dans ce domaine, la spectroscopie infrarouge a déjà permis de mettre en évidence les règles de sélection relatives à chaque type d'excitation (Valdés Aguilar *et al.*, 2009; Shuvaev *et al.*, 2010) ainsi qu'un couplage entre l'électromagnon à 60 cm^{-1} et le phonon de plus basse énergie (Takahashi *et al.*, 2008). Une étude précise de l'ensemble du spectre de phonons peut nous permettre de quantifier ce couplage et de monter un possible couplage avec d'autres phonons comme suggéré par Schmidt *et al.* (2009).

3.2 Théories

3.2.1 Théories du couplage statique

Dans les multiferroïques impropres comme $TbMnO_3$ et $MnWO_4$ la polarisation électrique spontanée apparait en même temps qu'un ordre antiferromagnétique de type spiral. La direction et le sens de la polarisation sont directement reliés à l'axe, au vecteur d'onde et la chiralité de la spirale. Il semble donc que la polarisation ferroélectrique soit directement induite par l'ordre magnétique. Cependant l'origine microscopique du couplage magnétoélectrique conduisant à l'apparition de la polarisation électrique fait encore débat. Les théories proposées se classent en deux grandes catégories : d'un côté les partisans d'une polarisation *ionique* due à un déplacement d'un type d'ions (oxygènes, manganèses) par rapport au reste de la maille, et de l'autre celles qui soutiennent que la polarisation ferroélectriques est d'origine majoritairement électronique (polarisation des orbitales électroniques des atomes).

Pour évaluer l'importance relative des deux types de mécanismes, les calculs *ab initio* sont un outils de choix car ils permettent de calculer les contributions électroniques et ioniques à la polarisation totale.

Théorie phénoménologique : Ginzburg-Landau (Mostovoy, 2006)

Les premières théories élaborées pour décrire le couplage magnéto-électrique dans les ferroélectriques non conventionnels sont, comme souvent, des théories phénoménologiques de type Ginzburg-Landau.

On cherche à exprimer l'énergie libre de l'interaction magnéto-électrique Φ_{me} en fonction de la polarisation magnétique $\boldsymbol{M}$ et électrique $\boldsymbol{P}$.

En écrivant que l'énergie libre Φ_{me} doit être invariante par inversion spatiale et par renversement du temps, Mostovoy (2006) montre que la polarisation ferroélectrique s'écrit en fonction de la variation spatiale de l'aimantation comme :

$$\boldsymbol{P} = \gamma\chi_e[(\boldsymbol{M}\cdot\nabla)\boldsymbol{M} - \boldsymbol{M}(\nabla\cdot\boldsymbol{M})]. \tag{3.2}$$

Si on prend pour $\boldsymbol{M}$ un ordre spiral de vecteur d'onde $\boldsymbol{Q}$:

$$\boldsymbol{M} = M_1\boldsymbol{e}_1\cos(\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{x}) + M_2\boldsymbol{e}_2\sin(\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{x}) + M_3\boldsymbol{e}_3 \tag{3.3}$$

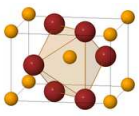
on trouve la polarisation spontanée moyenne :

$$<\boldsymbol{P}>= \frac{1}{V}\int \boldsymbol{P}\, d^3x = \gamma\chi_e M_1 M_2[\boldsymbol{e}_3\times\boldsymbol{Q}]. \tag{3.4}$$

Ceci explique pourquoi un ordre de spin simplement sinusoïdal ($M_1 = 0$ ou $M_2 = 0$) ne crée pas de polarisation spontanée contrairement à un ordre cycloïdal.

Mostovoy montre également que même si la polarisation électrique n'est pas le paramètre d'ordre principal de la transition, elle doit avoir le même comportement en racine carrée que dans le cas d'une transition ferroélectrique conventionnelle. La transition magnétique induit également une divergence de la constante diélectrique.

Enfin, Mostovoy montre que les spins des atomes de terbium jouent un rôle prédominant dans le mécanisme de basculement du plan de la cycloïde sous champ magnétique.



Théories des courants de spin, polarisation électronique

Katsura, Nagaosa et Balatsky (2005) (KNB) ont développé une théorie qui attribue une origine électronique à la ferroélectricité qui apparait dans les multiferroïques avec un ordre antiferromagnétique non colinéaire. Ils montrent qu'un ordre antiferromagnétique de type spiral induit des *courants de spin* qui induisent une polarisation ferroélectrique (Nagaosa, 2008). Hu (2008a) a interprété cette théorie (et les théories dérivées) comme l'effet d'une *interaction de Dzyaloshinskii-Moriya inversée* dans laquelle des spins voisins non colinéaires brisent la symétrie d'inversion du système. Dans les théories du type KNB, la polarisation électrique est due à la polarisation des orbitales électroniques, la position des ions restant inchangée (approximation des ions beaucoup plus lourds que les électrons).

Cette théorie prévoit une polarisation des orbitales électroniques, la polarisation ferroélectrique étant donnée par :

$$\boldsymbol{P} = \eta \boldsymbol{e}_{ij} \times (\boldsymbol{S}_i \times \boldsymbol{S}_j). \tag{3.5}$$

où η est une constante de couplage proportionnelle à l'interaction spin-orbite. On obtient donc une polarisation moyenne non nulle d'origine complètement électronique dans un antiferromagnétique non-colinéaire.

En introduisant des paramètres *réalistes* dans cette équation Nagaosa (2008) montre que cette théorie prévoit, dans $TbMnO_3$, une polarisation électrique parallèle à c de 760 $\mu C/cm^2$ comparable à la valeur expérimentale de 700 $\mu C/cm^2$ (Goto *et al.*, 2004).

Théorie de compensation de courants

Hu (2008b) a proposé une théorie qui explique la polarisation électrique par un effet de compensation de courants électriques. Il montre que pour une aimantation de type spirale $\boldsymbol{M}_0 = M_0(\cos qx/a, \sin qx/a, 0)$ la polarisation est donnée par :

$$\boldsymbol{P} = \frac{\varepsilon_0 \mu c}{\alpha e^2} \left\langle \frac{\boldsymbol{M} \times (\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{M})}{M^2} \right\rangle, \tag{3.6}$$

où α est la constante de couplage spin-orbite, $\mu = \frac{ge}{2mc}$. Il est très étrange que la polarisation soit, en contradiction avec la théorie KNB, inversement proportionnelle à la constante de couplage spin-orbite. Cela implique une divergence de la polarisation d'un matériau dont le couplage spin-orbite est nul. On en conclut donc que ce mécanisme ne peut pas être valable pour toutes les valeurs de α aussi petites soient-elles. Hu montre qu'il existe une valeur minimale de α pour que le mécanisme qu'il propose puisse être appliqué :

$$\alpha M_0 > \sqrt{\frac{\varepsilon_0^2 \lambda}{m^* e^2}} \tag{3.7}$$

où λ est une constante qui dépend des détails de la structure du réseau.

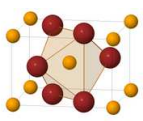
Cette théorie nécessite que les multiferroïques impropres ne soient pas des isolants conventionnels – c'est-à-dire pas des isolants de bande.

Hu montre également que sa théorie impose une valeur maximale de la polarisation électrique induite, qui dans les composés multiferroïques $RMnO_3$ ne peut pas dépasser 0.3 $\mu C/cm^2$, très inférieure à celle des ferroélectriques conventionnels (26 $\mu C/cm^2$ pour $BaTiO_3$)

Théorie de type déplacement ioniques (Sergienko et Dagotto, 2006)

Kimura *et al.* (2003) ont montré que la modulation de l'ordre magnétique s'accompagne d'une modulation du réseau, ce qui fait penser que les déplacements ioniques jouent un rôle dans l'apparition de la polarisation ferroélectrique.

La théorie de Sergienko et Dagotto est également du type DM inverse, mais dans ce cas, la brisure de symétrie d'inversion se fait par un déplacement des atomes d'oxygène hors de leur position d'équilibre, induisant une polarisation d'origine ionique.



Sergienko et Dagotto montrent que si on prend en compte l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya, les atomes d'oxygènes sont déplacés de :

$$\delta z = \frac{\gamma}{\kappa} S_0^x S_0^z \sin\theta \sin(\alpha_x - \alpha_z) \tag{3.8}$$

et $\delta x_n = \delta y = 0$ par rapport à leur position d'équilibre. κ est la constante de force qui maintient les atomes d'oxygène à leur position d'équilibre (supposée isotrope) et γ est une constante caractéristique de l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya. Les composantes suivant $i = x, y, z$ du moment magnétique numéro n dans la direction x sont donnés par

$$S_n^i = S_0^i \cos(n\theta + \alpha_i), \tag{3.9}$$

Comme tous les atomes d'oxygène sont déplacés dans la même direction suivant z, ils donnent naissance à une polarisation ferroélectrique dans cette direction.

Les auteurs utilisent la valeur de la polarisation électrique mesurée dans $TbMnO_3$ pour estimer la valeur de γ, ils trouvent $\gamma \approx 1$ meV/Å, en bon accord avec les données expérimentales obtenues dans de manganites à structure perovskite.

Sergienko et Dagotto montrent également que l'interaction de DM stabilise l'ordre de spin hélicoïdal à basse température.

3.2.2 Théories du couplage dynamique, les électromagnons

En plus du couplage statique entre les polarisations spontanées magnétiques et électriques, les matériaux multiferroïques présentent un couplage dynamique entre les excitations d'origine électrique et magnétique. Ainsi on voit apparaitre des excitations mixtes appelées électromagnons. Ce sont des excitations magnétiques qui peuvent être activées par un champ électrique oscillant. Les théories du couplage dynamique dans les multiferroïques peuvent être très différentes de celles du couplage statique.

Afin d'évaluer ces théories, on peut comparer la force d'oscillateur (introduite en 3.1.2 et définie plus précisément en 4.3.3) qu'elles attribuent à l'électromagnon avec les valeurs expérimentales. La force d'oscillateur de l'électromagnon à 20 cm^{-1} mesuré par Pimenov *et al.* (2006a) est de l'ordre de 0.5, et celle de l'électromagnon présent à 60 cm^{-1} dans $TbMnO_3$ est de l'ordre de 3 (Valdés Aguilar *et al.*, 2009).

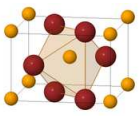
Cano (2009) a étendu la théorie phénoménologique de Mostovoy du couplage statique pour trouver les excitations électriques et magnétiques du matériau. Il montre qu'il doit exister un électromagnon dont la force d'oscillateur est de l'ordre de 10^{-1} lorsque le champ électrique de la lumière est polarisé suivant a. Dans les autres directions, l'interaction de la lumière avec l'électromagnon ne peut plus être interprétée comme une constante diélectrique effective, et on peut avoir des effets plus subtils comme une rotation de la polarisation de la lumière réfléchie.

Cette théorie prévoit un électromagnon relié au plan de la cycloïde, et ne peut donc pas expliquer la règle de sélection ($\boldsymbol{E} \parallel \boldsymbol{a}$) pour l'électromagnon lorsque la cycloïde de spins bascule dans le plan ab sous champ magnétique.

La première théorie microscopique de l'électromagnon a été établie par Katsura *et al.* (2007). Ils montrent qu'il existe un couplage entre le mode (magnon) de rotation de la cycloïde de spins autour de son vecteur d'onde (b dans $TbMnO_3$, voir figure 3.8) et un mode de phonon à une fréquence plus élevée. Ce modèle prévoit une électromagnon avec une fréquence de résonance de l'ordre de 10 cm^{-1} et une force d'oscillateur de 0.4 qui est du même ordre de grandeur que celle prévue par Cano et de la valeur expérimentale de l'électromagnon à 20 cm^{-1} dans $TbMnO_3$.

Comme Cano, Katsura *et al.* prévoient un électromagnon dont la direction est reliée au plan de la cycloïde et ne parvient donc pas à expliquer la règle de sélection $\boldsymbol{E} \parallel \boldsymbol{a}$ pour le mode observé à 60 cm^{-1}.

Pour expliquer cette règle de sélection, Valdés Aguilar *et al.* (2009) et Miyahara et Furukawa (2008) ont élaboré une théorie de couplage magnéto-électrique dynamique à travers les interactions d'échange de type Heisenberg entre les spins premiers voisins. Ils montrent que dans $TbMnO_3$ par exemple, ces interactions



amènent un couplage entre le magnon de bord de zone avec la polarisation suivant la direction a, quel que soit le plan de la cycloïde de spins. Cette théorie est similaire à celles qui ont été proposées pour expliquer l'absorption infrarouge due au double magnon dans les matériaux antiferromagnétiques conventionnels comme MnF_2. Dans le cas de $TbMnO_3$, l'ordre de spins non colinéaire permet de coupler une onde électromagnétique de centre de zone ($k = 0$) à un magnon de bord de zone. L'électromagnon prévu nait d'une interaction d'échange qui est beaucoup plus forte (2 ordres de grandeur) que le couplage relativiste spin-orbite. Ce mécanisme est donc beaucoup plus efficace que celui proposé par Katsura *et al.*.

Cette théorie permet d'évaluer la polarisation électrique statique des manganites avec un ordre antiferromagnétique de type E ($HoMnO_3$) pour lesquelles le produit scalaire des spins voisins est alterné le long de b à partir du poids spectral (voir 6.4) de l'électromagnon mesuré dans les composés avec un ordre spiral. Les valeurs de polarisation trouvées sont en bon accord avec celles fournies par les calculs *ab initio*.

3.2.3 Calculs *ab initio*

Les calculs *ab initio* permettent dans une certaine mesure de vérifier certaines prédictions théoriques. Cependant la plupart de ces calculs se fondent sur certaines hypothèses qui peuvent être remises en cause, les calculs *ab initio* ne doivent donc pas être traités comme des résultats expérimentaux susceptibles de confirmer ou d'infirmer complètement une théorie, ils forment un faisceau d'indices qui peuvent aller dans le sens d'une théorie plutôt qu'une autre. En particulier, l'origine microscopiques de la ferroélectricité dans les matériaux multiferroïques a été largement étudié par les calculs *ab initio* qui permettent d'isoler les contributions ioniques et électroniques à la polarisation électrique.

En ce qui concerne $TbMnO_3$, beaucoup de résultats indiquent que lorsque le champ magnétique extérieur est nul, la polarisation électrique est majoritairement créée par des déplacements ioniques (Malashevich et Vanderbilt, 2008, 2009b). Et plus précisément, Xiang *et al.* (2008) montrent qu'elle est majoritairement due au déplacement des atomes de manganèse.

Cependant, ces calculs montrent également qu'une partie de la polarisation de $TbMnO_3$ est d'origine électronique, et Malashevich et Vanderbilt (2009a) montrent que cette contribution dépend fortement de la rotation des octaèdres d'oxygènes. Ils montrent également que lorsque la cycloïde de spins passe dans le plan ab sous champ magnétique, la contribution électronique devient comparable à la contribution ionique.

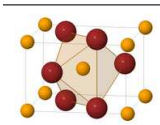
Le cas de $MnWO_4$ est encore plus extrême car les calculs de Shanavas *et al.* (2010) montrent que la polarisation électrique de ce matériau est d'origine purement électronique. C'est à dire qu'elle n'est pas reliée à une transition structurale et à un déplacement relatif des ions positifs et négatifs, mais plutôt à une polarisation des orbitales atomiques qui laisse la position des ions inchangée.

3.3 Questions ouvertes

Ces résultats montrent qu'un certain nombre de questions restent ouvertes à propos de ces matériaux.

Tout d'abord, on ne sait pas si la polarisation électrique dans ces matériaux est créée par des déplacement ioniques, ou si c'est une polarisation purement électronique. Pour l'instant, seuls les calculs *ab initio* ont permis de mettre en évidence une implication du réseau cristallin dans l'apparition de la polarisation ferroélectrique.

La deuxième grande question concerne l'origine de l'électromagnon de $TbMnO_3$, Takahashi *et al.* ont montré qu'il est couplé au phonon de plus basse énergie dans la direction a. Cependant, ce phonon ne permet d'expliquer qu'une partie de l'origine du poids spectral de l'électromagnon, de plus, le mécanisme microscopique de ce couplage reste à découvrir.



Chapitre 4

La spectroscopie Infrarouge

L'outil principal que nous avons utilisé lors de ce travail est la spectroscopie infrarouge. Dans cette partie nous montrerons comment cette technique nous permet de sonder la dynamique des atomes des cristaux à travers l'interaction entre les lumière et les ions du cristal. la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à un bref exposé des résultats de théorie des groupes qui permettent de connaitre le nombre de phonons à partir de considérations de symétrie.

4.1 Modes de vibration d'un réseau cristallin

Dans cette partie, nous allons étudier les modes de vibration d'un réseau d'atomes en interaction. Nous supposerons que les atomes n'interagissent qu'avec leurs premiers voisins et que les interactions entre atomes sont harmoniques. On pourra donc assimiler un cristal à un ensemble d'atomes reliés entre eux par des ressorts. Nous commencerons par traiter le cas unidimensionnel qui bien que mathématiquement plus simples à traiter reste très proche du cas 3D. Cet exemple nous permettra d'introduire des notions importantes dans le traitement du cristal 3D.

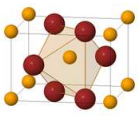
4.1.1 Chaîne linéaire infinie diatomique 1D

Le système minimal qui peut posséder un moment dipolaire électrique – et donc une réponse infrarouge – doit posséder des charges positives et négatives. Nous allons donc commencer par étudier une chaine linéaire diatomique dont les deux types d'atomes possèdent des charges opposées. Considérons une chaine linéaire infinie contenant deux atomes différents par maille élémentaire. Une telle chaine est représentée sur la figure 4.1. Elle est composée d'une alternance d'atomes de type A (de masse m_A) et d'atomes de type B (de masse m_B) reliés entre eux par des ressorts, tous de raideur κ qui traduisent les interactions harmoniques entre premiers voisins. On note x_n^A l'écart à sa position d'équilibre du n-ième atome de type A (x_n^B pour les atomes de type B). Dans ces conditions, l'énergie potentielle du système s'écrit comme la somme des énergies potentielles de chaque ressort

$$E_p = \frac{1}{2}\kappa \sum_n \left[\left(x_n^A - x_n^B\right)^2 + \left(x_n^B - x_{n-1}^A\right)^2 \right], \tag{4.1}$$

et l'énergie cinétique E_c de la chaine est la somme des énergies cinétiques de chaque atome :

$$E_c = \sum_n \frac{1}{2} m_A (\dot{x}_n^A)^2 + \frac{1}{2} m_B (\dot{x}_n^B)^2. \tag{4.2}$$



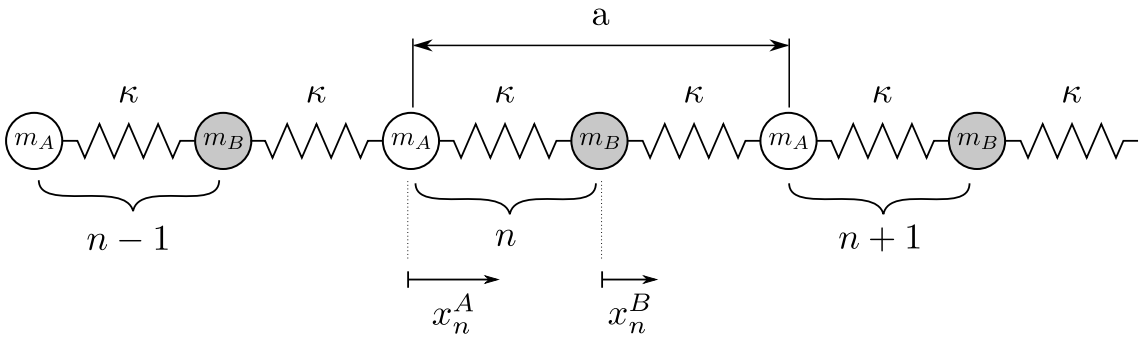


FIGURE 4.1 – Chaine linéaire diatomique

On peut alors écrire le Lagrangien du système $\mathcal{L} = E_p - E_c$ et on obtient les équations du mouvement pour chaque déplacement atomique $x_n^{A,B}$:

$$\forall i,\ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x_i^{A,B}} = \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}_i^{A,B}} \tag{4.3}$$

On arrive aux équations du mouvement pour chaque type d'atome :

$$\forall n,\ \begin{cases} m_A \ddot{x}_n^A &= \kappa\left(x_n^B + x_{n-1}^B - 2x_n^A\right) \\ m_A \ddot{x}_n^B &= \kappa\left(x_{n+1}^A + x_n^A - 2x_n^B\right) \end{cases} \tag{4.4}$$

On cherche les solutions de ces équations sous la forme d'onde harmoniques :

$$x_n^{A,B}(t) = x_{A,B} e^{i(nka - \omega t)}, \tag{4.5}$$

et on obtient :

$$m_A\omega^2 x_A + \kappa\left[x_B e^{-\frac{ika}{2}}\left(e^{\frac{ika}{2}} + e^{-\frac{ika}{2}}\right) - 2x_A\right] = 0, \tag{4.6a}$$

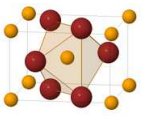
$$m_B\omega^2 x_B + \kappa\left[x_A e^{\frac{ika}{2}}\left(e^{\frac{ika}{2}} + e^{-\frac{ika}{2}}\right) - 2x_B\right] = 0. \tag{4.6b}$$

Effectuons le changement de variable $q_A = \sqrt{m_A}x_A$ et $q_B = \sqrt{m_B}x_B$. Les équations (4.6) peuvent alors s'écrire sous la forme matricielle :

$$\underbrace{\begin{pmatrix} \frac{2\kappa}{m_A} & -\frac{2\kappa}{\sqrt{m_A m_B}}\cos\left(\frac{ka}{2}\right)\exp\left(-\frac{ika}{2}\right) \\ -\frac{2\kappa}{\sqrt{m_A m_B}}\cos\left(\frac{ka}{2}\right)\exp\left(\frac{ika}{2}\right) & \frac{2\kappa}{m_B} \end{pmatrix}}_{D} \begin{pmatrix} q_A \\ q_B \end{pmatrix} = \omega^2 \begin{pmatrix} q_A \\ q_B \end{pmatrix} \tag{4.7}$$

Si on exclut la solution triviale $q_A = q_B = 0$ correspondant à un cristal immobile, le problème revient à chercher les valeurs propres $\omega^2(k)$ de la matrice D appelée *matrice dynamique* du système. Les vecteurs propres associés sont les *modes normaux* de vibration de la chaine. On obtient la relation de dispersion $\omega^2(k)$ en résolvant l'équation $\det(D - \omega^2 I) = 0$ qui donne les deux valeurs propres suivantes :

$$\omega_\pm^2(k) = \frac{\kappa}{\mu} \pm \kappa\sqrt{\frac{1}{\mu} - \frac{4}{m_A m_B}\sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)} \tag{4.8}$$



où $\mu = (m_A m_B)/(m_A + m_B)$ est la masse réduite du système. On remarque que $\omega(k)$ est périodique, de $2\pi/a$, donc elle est entièrement déterminée par les valeurs qu'elle prend sur un intervalle large de $2\pi/a$. Par convention, on se limite à donner la relation de dispersion sur l'intervalle $[-\pi/a, \pi/a]$ qu'on appelle la *première zone de Brillouin*.

La périodicité de la relation (4.8) reflète le faite que si on substitue k par $k + 2\pi/a$ dans (4.5), les déplacement atomiques restent inchangés. Cela signifie que deux vecteurs d'onde différent d'un nombre entier de fois $2\pi/a$ représentent *exactement* le même état de vibration de la chaine. D'une manière générale, la période de $\omega(k)$ dans l'espace réciproque est égale à 2π divisé par la période de la chaine dans l'espace réel, quelque soit le modèle utilisé pour décrire les interactions entre atomes.

On remarque également que pour une valeur de k, on a deux valeurs de $\omega_\pm(k)$ possibles, on dit que la relation de dispersion possède deux branches. De manière générale, le nombre de branches de la relation de dispersion est donné par le nombre d'atomes par maille élémentaire. La solution $\omega_-(k)$ qui a la propriété que $\omega_-(0) = 0$ est appelée *branche acoustique* et la solution $\omega_+(k)$ pour laquelle $\omega_+(0) \neq 0$ est la *branche optique*. La relation de dispersion (4.8) ainsi que la première zone de Brillouin de la chaine linéaire diatomique sont représentées sur la figure 4.2

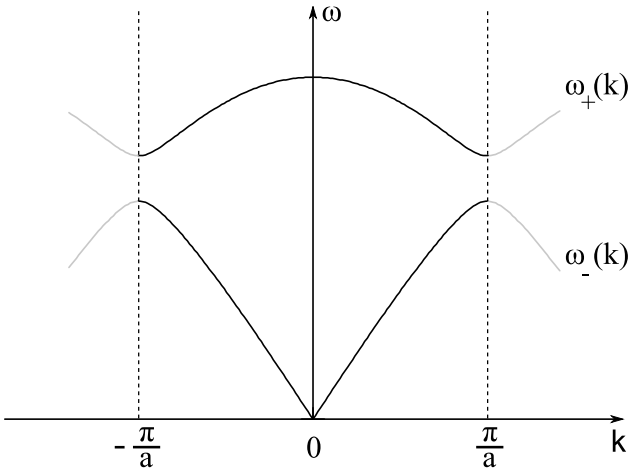


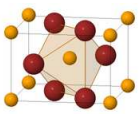
FIGURE 4.2 – Relation de dispersion pour une chaine diatomique

4.1.2 Cas du cristal réel

Considérons maintenant le cas d'un cristal réel, c'est à dire un cristal à 3 dimensions comportant n atomes par maille élémentaire. Par souci de simplicité, et comme ce sont les seuls modes de vibration actifs en infrarouge, on se limitera à $\boldsymbol{k} = 0$, ainsi le mouvement des atomes de tout le cristal est déterminé par celui des atomes d'une maille élémentaire. Chaque atome est muni d'un repère orthonormé local $(\boldsymbol{i}_\alpha, \boldsymbol{j}_\alpha, \boldsymbol{k}_\alpha)$. Notons $\boldsymbol{u}_\alpha$ avec $\alpha \in [1 \dots n]$ le déplacement de l'atome numéro α par rapport à sa position d'équilibre. $\boldsymbol{u}_\alpha$ se décompose dans la base locale de l'atome α comme :

$$\boldsymbol{u}_\alpha = x_\alpha \boldsymbol{i}_\alpha + y_\alpha \boldsymbol{j}_\alpha + z_\alpha \boldsymbol{k}_\alpha \tag{4.9}$$

Si m_α est la masse de l'atome α, on définit les $3n$ coordonnées normalisées $q_{\alpha x} = \sqrt{m_\alpha} x_\alpha$, $q_{\alpha y} = \sqrt{m_\alpha} y_\alpha$ et $q_{\alpha z} = \sqrt{m_\alpha} z_\alpha$. On peut alors ré-indexer l'ensemble des coordonnées $\{q_{\alpha l}\}$ $\alpha \in [1 \dots n]$, $l \in [x, y, z]$ en un ensemble $\{q_i\}$, $i \in [1 \dots N = 3n]$. On construit ensuite un vecteur $\boldsymbol{q} = (q_1, \dots, q_N)$ appartenant à l'espace



vectoriel de dimension $N = 3n$ engendré par $\boldsymbol{i}_1, \boldsymbol{j}_1, \boldsymbol{k}_1, \ldots, \boldsymbol{i}_n, \boldsymbol{j}_n, \boldsymbol{k}_n$ qui représente le déplacement de tous les atomes de la maille élémentaire par rapport à leur position d'équilibre.

On peut exprimer l'énergie cinétique Ec du système en fonction des $\{q_i\}$:

$$2E_c(\boldsymbol{q}) = \sum_i \dot{q_i}^2 = \dot{\boldsymbol{q}}^t \dot{\boldsymbol{q}} \tag{4.10}$$

et pour des petits déplacements des atomes autour de leur position d'équilibre, on peut développer l'énergie potentielle à l'ordre 2 par rapport aux $\{q_i\}$:

$$2E_p(\boldsymbol{q}) = 2\underbrace{E_p(\boldsymbol{0})}_{0} + 2\sum_i \underbrace{\left.\frac{\partial E_p}{\partial q_i}\right|_{\boldsymbol{q}=\boldsymbol{0}}}_{0} q_i + \sum_{i,j} \underbrace{\left.\frac{\partial^2 E_p}{\partial q_i q_j}\right|_{\boldsymbol{q}=\boldsymbol{0}}}_{D_{ij}} q_i q_j \tag{4.11}$$

Le premier terme de (4.11) peut être pris égal à zéro en redéfinissant l'origine de l'énergie potentielle du système, le second terme de cette équation est également nul et traduit la condition d'équilibre du système en $\boldsymbol{q} = 0$ et donc l'énergie potentielle du système devient :

$$2E_p(\boldsymbol{q}) = \sum_{i,j} D_{ij} q_i q_j = \boldsymbol{q}^t D \boldsymbol{q} \tag{4.12}$$

D est la matrice dynamique du système. Finalement on peut écrire l'énergie totale E du système sous la forme :

$$E = \frac{1}{2}\left(\dot{\boldsymbol{q}}^t \dot{\boldsymbol{q}} + \boldsymbol{q}^t D \boldsymbol{q}\right) \tag{4.13}$$

D est une matrice symétrique réelle et par conséquent diagonalisable dans une base $\{\boldsymbol{e}_1, \ldots, \boldsymbol{e}_N\}$ de vecteurs propres dont les valeurs propres associées $\{\omega_1^2, \ldots, \omega_N^2\}$. Les composantes $\{Q_i\}_{i=1..N}$ de $\boldsymbol{q}$ dans la base de vecteurs propres $\{\boldsymbol{e}_i\}$ sont appelées *coordonnées normales*. On peut alors écrire l'énergie cinétique et potentielle du système en fonction des coordonnées normales

$$E_c = \frac{1}{2}\sum_i \dot{Q}_i^2 \qquad\qquad E_p = \frac{1}{2}\sum_i \omega_i^2 Q_i^2 \tag{4.14}$$

Le Lagrangien du système

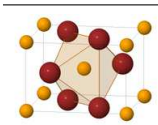
$$\mathcal{L} = E_c - E_p = \frac{1}{2}\sum_i \dot{Q}_i^2 - \omega_i^2 Q_i^2 \tag{4.15}$$

et les équations (4.3) donnent les équations du mouvement

$$\ddot{Q}_i + \omega_i^2 Qi = 0 \tag{4.16}$$

On obtient donc N équations d'oscillateurs harmoniques *découplées* les unes des autres dont les solutions sont : $Q_i(t) = A_i \sin(\omega_i t + \varphi)$. Chaque coordonnée normale oscille donc avec une fréquence ω_i. On peut donc définir un mode normal de vibration comme un mode de vibration dans lequel une seule des coordonnées normales Q_l est non nulle. Dans ce cas, tous les atomes du cristal oscillent à la même fréquence ω_l et le vecteur donnant les déplacements de chaque atome est $\boldsymbol{e}_l$.

Comme il y a N=$3n$ coordonnées normales, il existe nécessairement N modes normaux de vibrations différents associés à N fréquences de vibration. La symétrie du cristal peut cependant introduire une dégénérescence entre certains modes qui ont alors la même fréquence. Par exemple dans le cas d'un système de symétrie cubique, tous les modes de vibration polaires (les modes actifs en infrarouge) sont triplement dégénérés car les directions x, y et z sont équivalentes.



Pour un cristal réel, il existe toujours 3 coordonnées normales associées à une fréquence de vibration nulle. Elles correspondent à la translation de l'ensemble du cristal dans les 3 directions de l'espace. Ces modes pour lesquels $\omega(k=0)=0$ sont les modes de vibration acoustiques déjà rencontrés dans les paragraphes précédents. Les $3n-3$ modes restants sont les modes optiques.

La quantification des niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique en mécanique quantique impose la quantification de l'énergie présente dans chaque mode de vibration. On associe donc à un mode de vibration à la fréquence ω une particule d'énergie $\hbar\omega$ appelée *phonon*. Dans la suite on utilisera indistinctement les termes *mode de vibration* et *phonon*.

4.2 Théorie des groupes et modes de vibration

Cette partie est une présentation succincte de la théorie des groupes et de leurs représentations. Elle est loin d'être exhaustive, et certains arguments resteront très qualitatifs. Le but est d'introduire les représentations irréductibles qui sont utilisées pour nommer les modes de vibration des cristaux, et de présenter les principes qui permettent d'expliquer règles de sélection des modes infrarouges. (Poulet et Mathieu, 1970) est une référence très utile sur l'utilisation des symétries dans l'interprétation des spectres de vibrations des cristaux, et Lax (1974) traite ce sujet dans le carde plus général de l'utilisation des symétries en physique de la matière condensée.

4.2.1 Théorie des groupes et représentations

Un groupe est un ensemble G muni d'une loi de composition $\circ$ entre ses éléments. Il est noté $(G,\circ)$ et doit avoir les propriétés suivantes :

– $\circ$ est une loi de composition interne, c'est à dire

$$\forall (a,b)\in G^2,\quad a\circ b\in G \tag{4.17a}$$

– $\circ$ est une loi associative :

$$\forall (a,b,c)\in G^3,\quad (a\circ b)\circ c = a\circ(b\circ c) \tag{4.17b}$$

– Il existe un élément neutre $e\in G$ tel que :

$$\forall a\in G,\quad e\circ a = a\circ e = a \tag{4.17c}$$

– Existence d'un inverse :

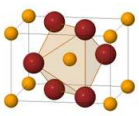
$$\forall a\in G\quad \exists b\in G,\ \text{tel que } a\circ b = b\circ a = e \tag{4.17d}$$

Un groupe est dit fini s'il possède un nombre fini d'éléments. Le nombre d'éléments du groupe est appelé *ordre* du groupe.

On définit une opération de symétrie d'un système physique $\mathcal{S}$ comme une transformation du système de coordonnées qui laisse $\mathcal{S}$ invariant. On montre facilement que l'ensemble des opérations de symétrie d'un système, muni de la loi de composition usuelle des transformation forme un groupe. Pour un cristal, on définit le groupe d'espace comme le groupe de toutes les opérations de symétrie du cristal. Ce groupe contient un nombre infini d'éléments, car il y a un nombre infini de translations qui laissent le cristal invariant. Si on retire les translations, on obtient le *groupe facteur* (ou groupe de la maille primitive) qui est un groupe fini isomorphe à l'un des 32 groupes ponctuels.

L'ensemble $GL_n(\mathbb{R})$ des matrices carrées inversibles de dimension n muni de la multiplication matricielle forme également un groupe.

On définit une représentation d'un groupe $(G,\circ)$ comme un morphisme du groupe $(G,\circ)$ dans $[GL_n(\mathbb{R}),.]$, c'est à dire une application $R: G\to GL_n(\mathbb{R})$ telle que $\forall (g_1,g_2)\in G, R(g_1)R(g_2)=R(g_1\circ g_2)$ et donc qui



conserve la structure de groupe. On obtient donc un ensemble de matrices $R(g_i)$ qui se comportent comme les éléments de G.

Une représentation R sur un espace vectoriel E est qualifiée de *réductible* s'il existe un sous-espace vectoriel $F \subset E$ de E invariant par toutes les opérations $R(g_i)$. C'est à dire que l'on peut effectuer un changement de coordonnées pour que toutes les matrices $R(g_i)$ aient la même forme diagonale par blocs :

$$R(g_i) = \begin{pmatrix} \Gamma_1(g_i) & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \Gamma_n(g_i) \end{pmatrix} \tag{4.18}$$

Dans le cas contraire, la représentation est qualifiée d'irréductible. On peut facilement montrer que si on a une représentation réductible, de la forme (4.18), les $\Gamma_k(g_i)$ formes également une représentation du groupe G. Si certains $\Gamma_k(g_i)$ sont encore des représentations réductibles, on peut à nouveau les décomposer sous la forme (4.18). Lorsqu'on a trouvé une base dans laquelle tous les $\Gamma_k(g_i)$ sont des représentations irréductible de G, on dit qu'on a *décomposé* G en représentations irréductibles.

4.2.2 Application au dénombrement des modes normaux

Considérons un cristal dont l'énergie potentielle est donnée comme au 4.12 par la matrice dynamique D. On peut montrer que si R est une opération de symétrie pour le cristal, alors R commute avec D et $RD = DR$. En effet, si $\boldsymbol{q}$ est un vecteur définissant les coordonnées des déplacements atomiques, on note $\tilde{\boldsymbol{q}} = R\boldsymbol{q}$ les déplacements transformés par R. On a donc également $\boldsymbol{q} = R^{-1}\tilde{\boldsymbol{q}} = R^t\tilde{\boldsymbol{q}}$ car R est unitaire. Et dans ces conditions,

$$E_p = \boldsymbol{q}^t D \boldsymbol{q} = (R^{-1}\tilde{\boldsymbol{q}})^t D (R^{-1}\tilde{\boldsymbol{q}}) = \tilde{\boldsymbol{q}} \underbrace{\overbrace{(R^{-1})^t}^{\tilde{D}} D R^{-1}}_{R} \tilde{\boldsymbol{q}}. \tag{4.19}$$

Comme R est une opération de symétrie du cristal, E_p doit être invariante par R et donc on doit avoir $\tilde{D} = D = RDR^{-1}$ d'où $DR = RD$.

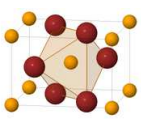
Si $\boldsymbol{\Psi}$ est un mode propre de vibration du cristal à la fréquence ω alors c'est un vecteur propre de la matrice dynamique, de valeur propre ω^2. Et pour tout élément g du groupe de symétries G du cristal, on a :

$$\begin{aligned} gD\boldsymbol{\Psi} &= g(\omega^2\boldsymbol{\Psi}) = \omega^2(g\boldsymbol{\Psi}) \\ &= D(g\boldsymbol{\Psi}) \end{aligned} \tag{4.20}$$

donc $g\boldsymbol{\Psi}$ est aussi vecteur propre de D de valeur propre ω^2. L'ensemble $\{g\boldsymbol{\Psi}/g \in G\}$ génère un espace vectoriel $\mathcal{E}$ stable par G de vecteurs propres de D de valeur propre associée ω^2. C'est donc un espace vectoriel de modes propres de vibrations à la pulsation ω.

Les vecteurs de base de $\mathcal{E}$ sont les vecteurs de base d'une représentation de G. Cette représentation est généralement irréductible car dans le cas contraire $\boldsymbol{\Psi}$ serait une combinaison linéaire de deux modes propres de même fréquence qui ne se transforment pas l'un en l'autre par une opération de symétrie. Il s'agirait dans ce cas d'une dégénérescence accidentelle due à une forme très particulière des constantes de force entre atomes qui donnerait à deux modes propres différents la même fréquence de vibration.

On voit donc que déterminer le nombre de modes de vibration d'un cristal revient à déterminer quels sont les sous-espaces invariants de l'espace des coordonnées de la maille élémentaire par les opérations de symétrie G du cristal. Or on a vu que déterminer les sous-espaces invariants sous l'action de G revient à décomposer la représentation mécanique (la représentation engendrée par les coordonnées $\{q_i\}$) en représentations irréductibles. Chaque représentation irréductible correspond donc à une fréquence d'un mode de vibration du cristal, et elle détermine comment le mode de vibration se transforme sous l'action des opérations de symétrie du cristal.



On peut donc nommer chaque mode de vibration par le nom de la représentation irréductible correspondante. Ce qui nous amène à définir un mode de vibration non pas par ses déplacements atomiques, mais par leur transformation sous les opérations de symétrie du cristal. Ces propriétés de transformations sont même suffisantes pour déterminer les règles de sélection relatives à chaque mode de vibration.

Dans la pratique, il existe plusieurs méthodes pour déterminer la décomposition en représentations irréductibles de la représentation mécanique. Dans l'annexe A on présente la méthode du *groupe facteur* ainsi que la méthode du *groupe du site*, la seconde methode permet de trouver rapidement le nombre et la symétrie des modes normaux à l'aide de tables.

4.2.3 Activité infrarouge des modes de vibration

Le connaissance des symétries des modes de vibration du cristal permet de déterminer certaines règles de sélection concernant ce mode. Plus particulièrement, pour qu'un mode de vibration soit activé par le champ électrique de la lumière, il faut que ce mode crée un dipôle électrique oscillant. En d'autres termes, il faut que le dipôle électrique associé aux déplacement atomique q du mode normal de vibration soit non nul.

Or, comme le vecteur polarisation électrique μ est un vecteur polaire, on sait comment il se transforme par les opérations de symétrie du cristal. Pour qu'un mode de vibration crée un moment dipolaire électrique, il faut qu'il se transforme comme au moins l'une des coordonnées de μ. Autrement dit, il faut que la représentation du groupe des opérations de symétrie du cristal générée par μ contienne la représentation irréductible du même groupe de symétries générée par q. On peut renverser cette condition en disant qu'un mode q est actif en infrarouge si x, y ou z sont des vecteurs de base de la représentation irréductible qu'il génère.

4.3 Interaction de la lumière avec la matière

4.3.1 Le champ électromagnétique : équations de Maxwell

Les propriétés du champ électromagnétique sont déterminées par les équations de Maxwell qui relient le champ électrique $\boldsymbol{E}$, le champ magnétique $\boldsymbol{B}$, la densité volumique de charges électriques ρ et de courants $\boldsymbol{j}$:

$$\nabla \cdot \boldsymbol{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_v} \tag{4.21a}$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{B} = 0 \tag{4.21b}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{E} = -\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} \tag{4.21c}$$

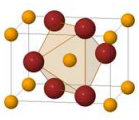
$$\nabla \times \boldsymbol{B} = \mu_v(\boldsymbol{j} + \varepsilon_v \frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t}) \tag{4.21d}$$

où ε_v et μ_v sont la permittivité diélectrique et la permittivité magnétique du vide.

Les équations précédentes permettent facilement de trouver l'équation de propagation du champ qui dans le vide en l'absence de charges et de courants est :

$$\nabla^2 \boldsymbol{E} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t} = 0 \tag{4.22}$$

avec c la vitesse de la lumière dans le vide. Cependant, lorsque le champ électromagnétique se trouve dans un milieu matériel, il peut le polariser et créer des charges ou des courants supplémentaires induits. On peut alors séparer la densité de charges en deux contributions : une densité de charges *libres* ρ_{libre} qui existent dans le matériau en l'absence de champ, et une densité de charges induites par la polarisation $\boldsymbol{P}$ du milieu $\rho_{pol} = -\nabla \boldsymbol{P}$. De même on sépare la densité de courant en une densité de courant de conduction *libres*



$\boldsymbol{j}_{libre}$ qui existe en l'absence de champ et une densité de courant induite par la polarisation électrique et l'aimantation $\boldsymbol{M}$ du milieu : $\boldsymbol{j}_{pol} = \frac{\partial \boldsymbol{P}}{\partial t} + \nabla \times \boldsymbol{M}$. On peut réécrire les équations de Maxwell sous la forme :

$$\nabla \cdot \boldsymbol{D} = \rho_{ext} \tag{4.23a}$$
$$\nabla \cdot \boldsymbol{B} = 0 \tag{4.23b}$$
$$\nabla \times \boldsymbol{H} - \frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial t} = \boldsymbol{j}_{libre} \tag{4.23c}$$
$$\nabla \times \boldsymbol{E} + \frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} = 0 \tag{4.23d}$$

où $\boldsymbol{D} = \varepsilon_v \boldsymbol{E} + \boldsymbol{P}$ est le champ de déplacement électrique, et $\boldsymbol{H} = \frac{\boldsymbol{B}}{\mu_v} - \boldsymbol{M}$ est le champ magnétisant. Nous avons donc toujours quatre équations mais avec deux inconnues supplémentaires. Pour trouver l'équation de propagation du champ, il nous faut donc deux équations supplémentaires qui relient $\boldsymbol{D}$ à $\boldsymbol{E}$ et $\boldsymbol{H}$ à $\boldsymbol{B}$. Dans les situations auxquelles nous allons nous intéresser, les champs $\boldsymbol{E}$ et $\boldsymbol{B}$ resteront faibles et on pourra faire l'approximation d'une réponse linéaire du milieu, c'est à dire que la polarisation électrique sera donnée par $\boldsymbol{P} = \varepsilon_v[\chi]\boldsymbol{E}$ et l'aimantation $\boldsymbol{M} = [\chi_M]\boldsymbol{H}$. Dans ce cas, on a $\boldsymbol{D} = \varepsilon_v \boldsymbol{E} + \varepsilon_v[\chi]\boldsymbol{E} = \varepsilon_v[\varepsilon]\boldsymbol{E}$ et $\boldsymbol{B} = \mu_v[\mu]\boldsymbol{H}$.

Dans la suite, nous considèrerons que $\mu \approx 1$. En effet, dans la plupart des cas, $\mu(\omega)$ reste constant et égale à 1 jusqu'à des fréquences très basses, inférieures aux fréquences utilisées dans nos mesures de réflectivité. Dans ce travail, la seule exception à cette règle est l'observation de la résonance antiferromagnétique dans MnF_2(section 7.3).

On supposera, pour l'instant, que le milieu est isotrope, et donc $[\varepsilon] = \varepsilon$ devient un scalaire qui dans le cas général est un nombre complexe.

$$\boldsymbol{P} = \varepsilon_v \chi(\omega) \boldsymbol{E} \tag{4.24}$$

Comme nous n'étudierons que des matériaux isolants, on prendre $\boldsymbol{j}_{libre} = 0$.

A partir des équations (4.23) on montre que l'équation d'onde pour le champ électrique (ainsi que pour le champ magnétique) qui s'écrit :

$$\nabla^2 \boldsymbol{E} - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t} = 0 \tag{4.25}$$

On a donc la même équation de propagation que dans le vide (Eq 4.22), avec une vitesse de propagation qui devient $v = c/\sqrt{\varepsilon}$ dans le matériau. On définit alors l'indice du milieu comme $n = \sqrt{\varepsilon}$ et dans ce cas la vitesse de propagation de l'onde sera $v = c/n$. En général ε et n sont des quantités complexes et leur partie imaginaire traduit l'absorption du milieu.

Si le champ électromagnétique se présente sous la forme d'une onde plane monochromatique de vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$ et de pulsation ω, le champ électrique est donné par :

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E_0} e^{i(\omega t - \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x})} \tag{4.26}$$

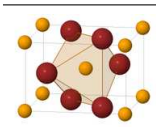
En utilisant cette forme de champ $\boldsymbol{E}$ dans l'équation (4.25), on obtient la relation d'une onde transverse dans le matériau :

$$\omega = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon(\omega)}} k \tag{4.27}$$

L'interaction de la lumière avec la matière est commandée par la fonction $\varepsilon(\omega)$, nous allons voir comment cette fonction est reliée aux autres fonctions optiques du matériau.

4.3.2 Fonctions optiques

$\varepsilon(\omega)$ étant une fonction complexe, on définit ses parties réelle et imaginaire $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ telles que $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega)$.



L'indice de réfraction complexe du milieu est $\eta = n(\omega) + ik(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)}$ où n et k sont :

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega)}{2}} \tag{4.28}$$

et

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)}{2}} \tag{4.29}$$

Coefficients de transmission et de réflexion

Calculons les coefficients de réflexion et de transmission d'une onde à l'interface entre deux milieux d'indices n_1 et n_2. On traite séparément les cas où l'onde incidente est polarisée dans le plan d'incidence (polarisation p) et perpendiculairement au plan d'incidence (polarisation s). Dans les deux cas, nous considèrerons une onde plane progressive monochromatique arrivant à l'interface avec un angle d'incidence θ_1, l'angle de réfraction est θ_2. Dans ce cas, le champ magnétique $\boldsymbol{B}$ est relié au champ électrique $\boldsymbol{E}$ et au vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$ par :

$$\boldsymbol{B} = \frac{-i\boldsymbol{k}}{\omega} \times \boldsymbol{E} \tag{4.30}$$

On note $\boldsymbol{E}_\alpha$ et $\boldsymbol{B}_\alpha$ les champs électrique et magnétique, où l'indice $\alpha = i, r, t$ désigne les champs incident, réfléchi et transmis. On définit également les coefficients de réflexion et transmission du champ électrique pour des ondes polarisées s ou p comme

$$r_{s,p} = \frac{E_r}{E_i} \qquad \text{et} \qquad t_{s,p} = \frac{E_t}{E_i}. \tag{4.31}$$

polarisation s : La continuité des composantes tangentielles du champ électrique et magnétique donnent :

$$E_i - E_r = E_t \quad \Rightarrow \quad 1 - r_s = t_s \tag{4.32}$$

et

$$-B_i \cos\theta_1 - B_r \cos\theta_1 = -B_t \cos\theta_2 \quad \Rightarrow \quad k_i \cos\theta_1 (1 + r_s) = t_s k_t \cos\theta_2. \tag{4.33}$$

En utilisant les relations de dispersion $k_i = \eta_1\omega/c$ et $k_t = \eta_2\omega/c$, on extrait des deux équations précédentes les valeurs de r_s et t_s en fonction de θ_1, θ_2, η_1 et η_2 :

$$r_s = \frac{\eta_2 \cos\theta_2 - \eta_1 \cos\theta_1}{\eta_1 \cos\theta_1 + \eta_2 \cos\theta_2} \quad \text{et} \quad t_s = \frac{2\eta_1 \cos\theta_1}{\eta_1 \cos\theta_1 + \eta_2 \cos\theta_2}. \tag{4.34}$$

polarisation p : La continuité des composantes tangentielles du champ électrique et magnétique donnent :

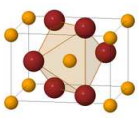
$$E_i \cos\theta_1 - E_r \cos\theta_1 = E_t \cos\theta_2 \quad \Rightarrow \quad \cos\theta_1 (1 - r_p) = t_p \tag{4.35}$$

et

$$B_i + B_r = -B_t \quad \Rightarrow \quad k_i (1 + r_p) = t_p k_t. \tag{4.36}$$

En utilisant les relations de dispersion $k_i = \eta_1\omega/c$ et $k_t = \eta_2\omega/c$, on extrait des deux équations précédentes les valeurs de r_p et t_p en fonction de θ_1, θ_2, η_1 et η_2 :

$$r_p = \frac{\eta_2 \cos\theta_1 - \eta_1 \cos\theta_2}{\eta_1 \cos\theta_2 + \eta_2 \cos\theta_1} \quad \text{et} \quad t_p = \frac{2\eta_1 \cos\theta_1}{\eta_1 \cos\theta_2 + \eta_2 \cos\theta_1}. \tag{4.37}$$



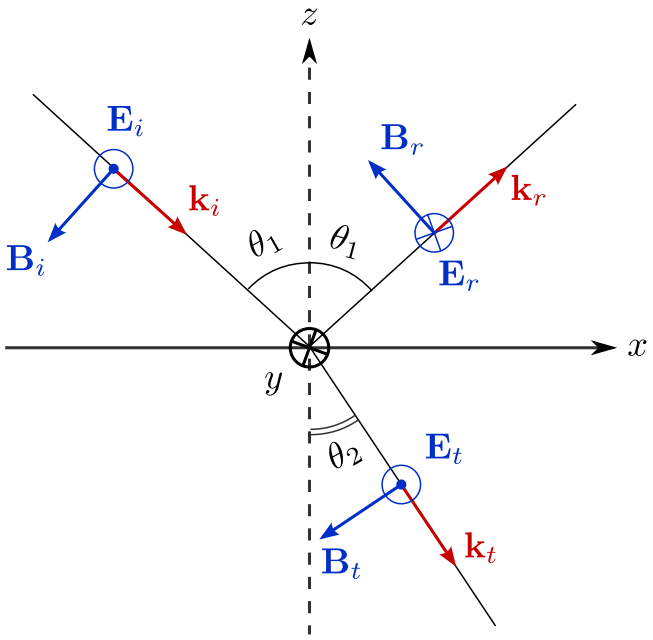


FIGURE 4.3 – Calcul des coefficients de Fresnel pour une onde incidente polarisée s (perpendiculairement au plan d'incidence).

En incidence normale, $\theta_1 = \theta_2 = 0$ et les deux polarisations donnent les mêmes coefficients. Les coefficients de réflexion R et de transmission T en énergie sont $R = |r|^2$ et $T = |t|^2$ qui valent en incidence normale :

$$R = \left|\frac{\eta_1 - \eta_2}{\eta_1 + \eta_2}\right|^2 \qquad \text{et} \qquad T = \left|\frac{2\eta_1}{\eta_1 + \eta_2}\right| \tag{4.38}$$

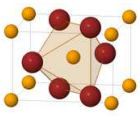
dans la plupart des cas, le milieu 1 est le vide et le milieu 2 est l'échantillon d'indice de réfraction complexe η et on s'intéressera principalement à la réflectivité de l'échantillon qui vaut

$$R = \left|\frac{1 - \eta}{1 + \eta}\right|^2 \tag{4.39}$$

Toutes les mesures de réflectivité ou de transmission effectuées dans ce travail ont été faites en incidence quasi-normale. On considèrera par la suite que la réflectivité de l'échantillon est donnée par l'équation (4.39) où η est l'indice optique de l'échantillon. On notera cependant que la valeur non nulle de l'angle d'incidence peut produire l'activation de modes longitudinaux polarisés perpendiculairement à la surface de l'échantillon. Cet effet a été observé dans nos mesures de réflectivité de $TbMnO_3$.

La conductivité optique du matériau est définie par $\boldsymbol{j} = \sigma(\omega)\boldsymbol{E}$. Or on a vu que dans les matériaux isolants que nous étudions $\boldsymbol{j} = \boldsymbol{j}_{pol} = \frac{\partial \boldsymbol{P}}{\partial t}$. Avec $\boldsymbol{P} = \varepsilon_v \chi \boldsymbol{E} = \varepsilon_v(\varepsilon - 1)\boldsymbol{E}$, on trouve :

$$\begin{aligned} \boldsymbol{j}_{pol} &= \varepsilon_v[\varepsilon(\omega) - 1]\frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t} \\ &= -i\omega\varepsilon_v[\varepsilon(\omega) - 1]\boldsymbol{E} \\ &= \sigma(\omega)\boldsymbol{E} \\ &\text{donc} \\ \sigma(\omega) &= i\omega\varepsilon_v[1 - \varepsilon(\omega)], \end{aligned} \tag{4.40}$$



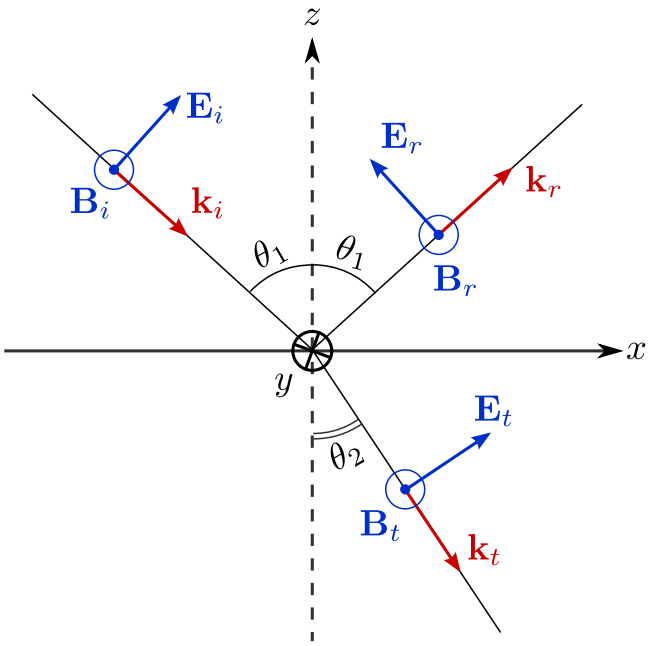


FIGURE 4.4 – Calcul des coefficients de Fresnel pour une onde incidente polarisée p (dans le plan d'incidence).

où on a considéré une onde électromagnétique plane de fréquence ω.

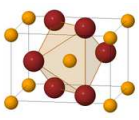
4.3.3 Oscillateur harmonique amorti

Rappelons que le vecteur d'onde de la lumière utilisée en spectroscopie infrarouge reste inférieur ou de l'ordre de celui de la lumière visible qui est de l'ordre de $k_l = 2\pi/\lambda \approx 10^5$ cm^{-1}. De son côté, la première zone de Brillouin s'étend jusqu'à $k_{max} \approx 2\pi/a \approx 10^8$ cm^{-1} qui est plus grand que k_l d'un facteur 10^3. Donc l'interaction entre la lumière et la matière se fera essentiellement à $\Delta k \approx 0$. De plus, à basse température, seuls les modes de basse énergie sont peuplés, et donc les excitations ne pourront se faire que depuis les modes pour lesquels $\omega \approx 0$. Or les seuls modes qui existent à $\omega = 0$ sont les modes acoustiques, qui dans ce cas imposent également $k = 0$. On en conclut donc qu'à basse température l'interaction de la lumière avec la matière se fera principalement à $k \approx 0$. C'est à dire que des atomes équivalents appartenant à des mailles élémentaires différentes subiront le même champ, et donc vibreront de la même manière. On pourra donc dans ce qui suit, ne s'intéresser qu'à une maille particulière.

Nous modéliserons $\varepsilon(\omega)$ en utilisant le modèle simple d'un cristal cubique comportant deux atomes de charges opposées par maille élémentaire (par exemple NaCl, CsCl ou KCl). Considérons une onde électromagnétique se propageant suivant x, dont le champ électrique est polarisé suivant z. Les ions positifs et négatifs de charges $+q$ et $-q$ seront déplacés de respectivement u_+ et $u-$ suivant z. Avec n mailles élémentaires par unité de volume, on peut développer la polarisation créée au premier ordre en u_+ et u_- :

$$P = \frac{\partial P}{\partial u_+} u_+ + \frac{\partial P}{\partial u_-} u_- = n(Qu_+ - Qu_-) \tag{4.41}$$

où $Q = \frac{1}{n}\frac{\partial P}{\partial u_+} = -\frac{1}{n}\frac{\partial P}{\partial u_-}$ est la charge effective des ions. Pour des charges ponctuelles non polarisables, on a $Q = q$. En plus de la force $\pm QE$ exercée par le champ électrique sur les ions, nous considèrerons qu'ils sont soumis à une force de rappel élastique qui tend à les ramener vers leur position d'équilibre. Cette



approximation se justifie lorsque les déplacements des ions sont faibles car dans ce cas, on peut développer la force de rappel au premier ordre par rapport à u_+ et u_-, et montrer qu'elle est proportionnelle à $(u_+ - u_-)$. On obtient alors les équations du mouvement :

$$m_+ \frac{d^2 u_+}{dt^2} = -\kappa(u_+ - u_-) + QE \tag{4.42a}$$

$$m_- \frac{d^2 u_-}{dt^2} = -\kappa(u_- - u_+) - QE \tag{4.42b}$$

où κ est la constante de force entre les ions positifs et négatifs et m_+ et m_- leurs masses respectives. Si on définit la masse réduite du système μ par $1/\mu = 1/m_+ + 1/m_-$, le déplacement relatif des ions $r = u_+ - u_-$ et une pulsation $\omega_0^2 = \kappa/\mu$ on obtient l'équation :

$$\mu \frac{d^2 r}{dt^2} + \mu\omega_0^2 r = QE \tag{4.43}$$

qui est l'équation d'un oscillateur harmonique. Comme il existe nécessairement des sources de dissipation d'énergie dans les vibrations atomiques – par exemple une dissipation d'énergie par le rayonnement électromagnétique des charges oscillantes, on ajoute phénoménologiquement un terme d'amortissement dans l'équation 4.43 qui devient :

$$\mu \frac{d^2 r}{dt^2} + \mu\gamma \frac{dr}{dt} + \mu\omega_0^2 r = QE \tag{4.44}$$

On résout cette équation différentielle pour un champ électrique oscillant $E = E_0 e^{-i\omega t}$ et on se place en régime permanent, donc $r = r_0 e^{-i\omega t}$, on a alors :

$$r = \frac{QE/\mu}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \tag{4.45}$$

La polarisation est donnée par $P = nQr$, soit :

$$P = \frac{nQ^2/\mu}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} E = \varepsilon_v \chi E = \varepsilon_v(\varepsilon - 1)E \tag{4.46}$$

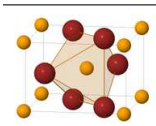
On obtient ainsi la constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi = 1 + \frac{nQ^2}{\mu\varepsilon_v} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \tag{4.47}$$

Nous avons donc, à partir d'un modèle simple d'un cristal cubique avec deux atomes par maille, trouvé l'allure de la constante diélectrique due aux vibrations des ions en fonction de la pulsation du champ électromagnétique. Cependant le modèle utilisé ne traite pas de la polarisabilité électronique des ions qui contribuent aussi à la polarisation électrique totale du milieu. Nous avons aussi considéré que le champ électrique vu par les ions était le champ $\boldsymbol{E}$ appliqué, or le champ $\boldsymbol{E}$ est un champ macroscopique qui est différent du champ local $\boldsymbol{E}_{loc}$ vu par les ions. En effet, $\boldsymbol{E}_{loc}$ contient également la contribution au champ des dipôles de chaque ion, cette contribution varie rapidement à l'échelle atomique et peut s'avérer importante. La différence entre le champ appliqué $\boldsymbol{E}$ et le champ $\boldsymbol{E}_{loc}$ réellement vu par les ions induit un décalage de la fréquence de résonance réelle Ω_{TO} et la fréquence *mécanique* d'un mode de vibration du cristal. Dans le cas général, la relation entre $\boldsymbol{E}$ et $\boldsymbol{E}_{loc}$ est très difficile à calculer.

Pour déterminer la constante diélectrique totale du système étudié, il faut également prendre en compte toutes les excitations qui ne sont pas de vibrations du réseau : transitions électroniques, relaxations, ... Dans ce cas, la constante diélectrique totale est donnée par :

$$\varepsilon = 1 + \chi_{elec} + \chi_{ion} + \chi_{relax} + ... \tag{4.48}$$



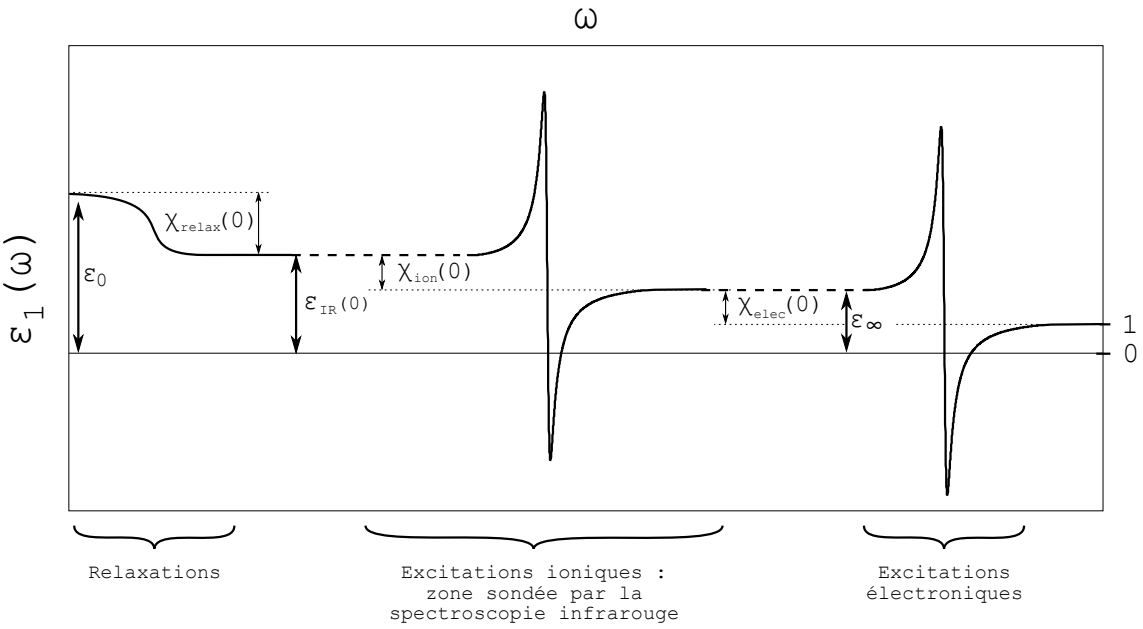


FIGURE 4.5 – Les différents types d'excitations et leur influence dans le domaine observé par la spectroscopie infrarouge.

La fréquence $\omega_{0_{elec}}$ des excitations électroniques est très supérieure à la fréquence $\omega_{0_{ion}}$ de vibration des ions qui elle même est très supérieure à la fréquence $\omega_0(relax)$ des phénomènes de relaxation. Or, si ces contributions ont la même forme que celle donnée par l'équation (4.47), on montre sur la figure 4.5 que dans le domaine des fréquences infrarouges on a $\chi_{elec}(\omega \ll \omega_{0_{elec}}) \approx \chi_{elec}(0)$ et $\chi_{relax}(\omega \gg \omega_{0_{relax}}) \approx 0$. On obtient :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi_{elec}(0) + \chi_{ion}(\omega) = \varepsilon_\infty + \chi_{ion}(\omega) \tag{4.49}$$

En d'autre terme, aux fréquences infrarouges, les vibrations (électroniques) dont les fréquences de résonance sont grandes par rapport aux fréquences IR vibrent en phase avec le champ et ont une contribution constante à la polarisation et donc à ε qui est prise en compte dans ε_∞. D'un autre côté, celles dont les fréquences de résonance sont petites ne peuvent suivre le champ qui oscille trop vite, et ne contribuent pas à la polarisation du milieu et donc n'interviennent pas dans ε.

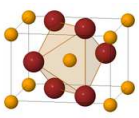
On peut noter également que pour une onde de la forme (4.26), l'équation (4.23a) devient :

$$\boldsymbol{D} \cdot \boldsymbol{k} = 0 = \varepsilon_v \varepsilon(\omega) \boldsymbol{E} \cdot \boldsymbol{k} \tag{4.50}$$

Cette équation possède deux solutions :

- Si $\varepsilon(\omega) \neq 0$, on a nécessairement $\boldsymbol{E} \cdot \boldsymbol{k} = 0$ et le champ électrique est perpendiculaire au vecteur de propagation $\boldsymbol{k}$, dans ce cas on a une onde transverse.
- Si $\varepsilon(\omega) = 0$, alors on peut avoir $\boldsymbol{E} \cdot \boldsymbol{k} \neq 0$ et la propagation d'une onde longitudinale est autorisée.

Dans ces conditions, ω_0 devient la fréquence de résonance d'une onde transverse, et sera donc notée par la suite Ω_{TO}, et si on prend $\gamma = 0$ dans (4.47) il existe une fréquence Ω_{LO} telle que $\varepsilon(\Omega_{LO}) = 0$ pour laquelle une onde longitudinale peut se propager. Dans la réalité, $\gamma \neq 0$ donc $\varepsilon_2 \neq 0$ et on n'a plus strictement $\varepsilon(\Omega_{LO}) = 0$. Cependant on peut toujours faire cette approximation car on aura toujours $\gamma \ll \Omega_{TO}$ et dans ce cas $\varepsilon_2(\Omega_{LO}) \approx 0$ (voir figure 4.6).



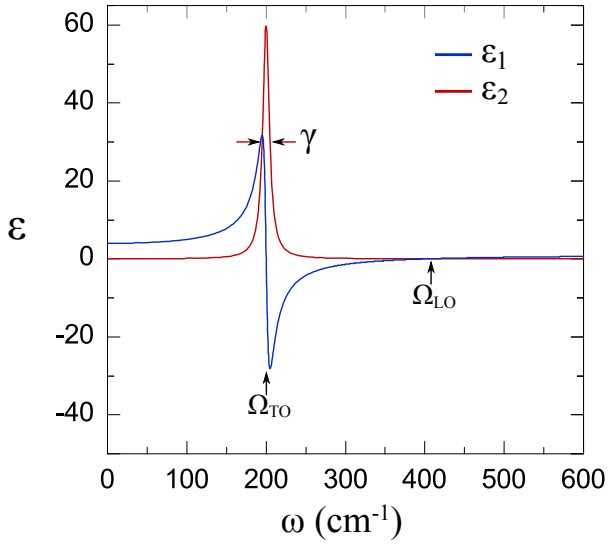


FIGURE 4.6 – Parties réelles et imaginaires de $\varepsilon(\omega)$ calculées à partir de l'équation (4.52) dans laquelle on n'a pris qu'un oscillateur avec $\Delta\varepsilon = 3$, $\Omega_{TO} = 200$, $\gamma = 20$ et $\varepsilon_\infty = 1$. On remarque qu'à la fréquence Ω_{LO} pour laquelle $\varepsilon_1(\Omega_{LO}) = 0$ on a également $\varepsilon_2(\Omega_{LO}) \approx 0$, cette fréquence autorise donc la propagation d'une onde longitudinale (cf equation (4.50))

Pour un cristal non cubique (ou qui possède plus de deux atomes par maille), il peut exister plusieurs modes de vibration du réseau avec plusieurs fréquences de résonance différentes. Dans ce cas, la constante diélectrique est la somme d'autant de termes de la forme (4.47) qu'il y a de fréquences de vibration :

$$\chi_{ion}(\omega) = \sum_j \frac{n_j Q_j^2}{\mu_j \varepsilon_v} \frac{1}{\Omega_{TO_j}^2 - \omega^2 + i\gamma_j\omega} \tag{4.51}$$

On définit la force d'un oscillateur par :

$$\Delta\varepsilon_j = \frac{n_j Q_j^2}{\varepsilon_v \mu_j} \frac{1}{\Omega_{TO_j}^2} \tag{4.52}$$

qui donne pour la fonction diélectrique de plusieurs oscillateurs :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{\Delta\varepsilon_j \Omega_{TO_j}^2}{\Omega_{TO_j}^2 - \omega^2 + i\gamma_j\omega}. \tag{4.53}$$

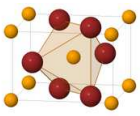
Avec ces notations, la constante diélectrique à fréquence nulle devient

$$\varepsilon(0) = \varepsilon_\infty + \sum_j \Delta\varepsilon_j \tag{4.54}$$

et $\Delta\varepsilon_j$ s'interprète comme la contribution du phonon j à la valeur statique de la constante diélectrique.

4.3.4 Le polariton

Maintenant que nous avons obtenu une expression pour $\varepsilon(\omega)$, nous pouvons revenir sur la propagation de l'onde électromagnétique dans le cristal abordée en 4.3.1.



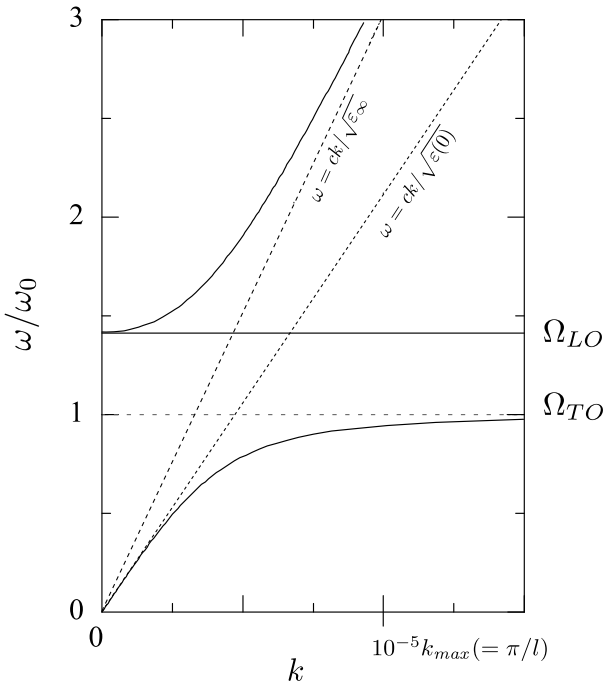
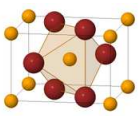
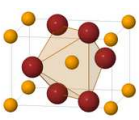


FIGURE 4.7 – relations de dispersion pour les modes TO et LO interagissant avec une onde transverse. Les traits en pointillés montrent la relation de dispersion du phonon TO sans champ, et de photons se propageant avec des vitesses $c/\sqrt{\varepsilon(0)}$ et $c/\sqrt{\varepsilon_\infty}$.

Pour des ondes transverses (une onde longitudinale n'est permise que pour $\varepsilon = 0$), la relation de dispersion obtenue est représentée en traits pleins sur la figure 4.7. Cette relation de dispersion fait apparaitre une bande de fréquence interdite entre Ω_{TO} et Ω_{LO} pour laquelle $\varepsilon(\omega) < 0$, la propagation de la lumière y est impossible. Dans cette gamme de fréquences, toute la lumière incidente est réfléchie. Pour des faibles valeurs de ω, la relation de dispersion est linéaire, on a donc un comportement de type *photon* avec une vitesse de groupe $v_g = d\omega/dk = ck/\sqrt{\varepsilon(0)}$. Pour des grandes valeurs de ω, on retrouve un comportement linéaire de type *photon* avec une vitesse de groupe $v_g = ck/\sqrt{\varepsilon_\infty}$. Entre ces deux valeurs extrêmes, la relation de dispersion est courbée et n'a un caractère ni purement *photon* ni purement *phonon*, on appelle ce type d'excitation un *polariton*.

La relation de dispersion des modes de vibration longitudinaux n'est pas modifiée car ils n'interagissent pas avec une onde transverse.





Chapitre 5

Méthodes expérimentales

Ce chapitre expose la mise en œuvre expérimentale de la spectroscopie infrarouge. On commencera par exposer le principe de la spectroscopie par transformée de Fourier puis nous nous intéresserons aux différentes configurations expérimentales utilisées lors de nos mesures. Enfin, on décrira le dispositif d'évaporation *in situ* utilisé pour effectuer les mesures de réflectivité.

5.1 La spectroscopie à transformée de Fourier

5.1.1 Principe de la méthode

La spectroscopie à transformée de Fourier est une technique de spectroscopie basée sur un interféromètre à division d'amplitude pour lequel la différence de marche entre les deux faisceaux est variable. Il existe une multitude de configurations permettant de réaliser cette condition, dans la suite, nous considérerons l'interféromètre de Michelson représenté sur la figure 5.1 dont l'un des miroirs (M2) est mobile. La source lumineuse émet une intensité spectrale $I_S(\omega) = |\boldsymbol{E}_S(\omega)|^2$ qui est séparée en deux faisceaux de même intensités par une lame séparatrice. Après réflexion sur les miroirs (M1) et (M2), les deux faisceaux d'amplitudes $\boldsymbol{E}_1(\omega)$ et $\boldsymbol{E}_2(\omega)$ se recombinent au niveau de la séparatrice et l'intensité totale est enregistrée par le détecteur. Notons x le déplacement du miroir (M2) par rapport à sa position définissant une différence de marche nulle, l'amplitude de la lumière à la fréquence ω qui arrive sur le détecteur est alors :

$$\boldsymbol{E}_D(\omega) = \boldsymbol{E}_1(\omega) + \boldsymbol{E}_2(\omega) \tag{5.1}$$

avec

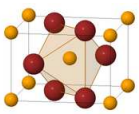
$$\boldsymbol{E}_1(\omega) = \frac{\boldsymbol{E}_S(\omega)}{\sqrt{2}} e^{i\Phi} \tag{5.2}$$

et

$$\boldsymbol{E}_2(\omega) = \frac{\boldsymbol{E}_S(\omega)}{\sqrt{2}} e^{i\Phi} e^{i\omega x} \tag{5.3}$$

où Φ est le déphasage totale subi par l'onde lumineuse passant dans le bras (1) de l'interféromètre et x est la différence de marche supplémentaire de l'onde passant dans le bras (2). Pour simplifier les notations, on se place dans un système d'unités où $c = 1$, par exemple si ω est en s^{-1} x sera en s et si ω est en cm^{-1} x sera en cm. Dans ces conditions, l'intensité lumineuse arrivant sur le détecteur est

$$I_D(\omega) = |\boldsymbol{E}_D(\omega)|^2 = \frac{1}{2} I_S(\omega)\big[1 + \cos(\omega x)\big] \tag{5.4}$$



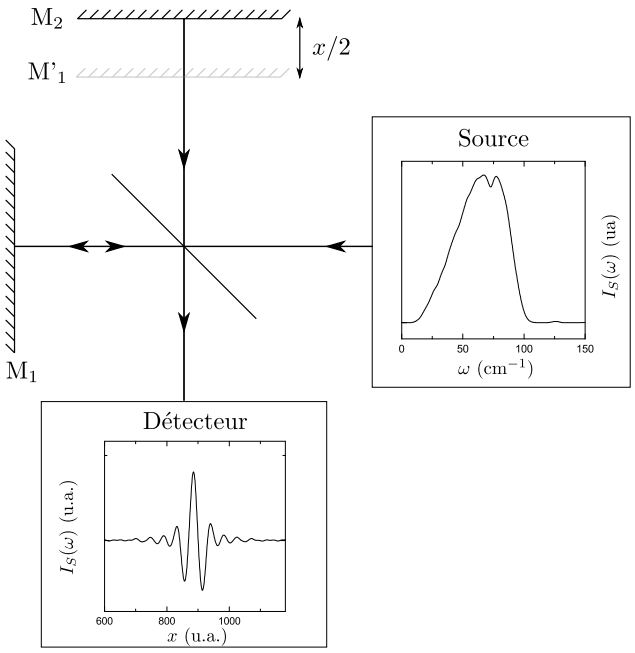


FIGURE 5.1 –

Schéma de l'interféromètre de Michelson utilisé dans la spectroscopie par transformée de Fourier.

et donc l'intensité total vue par le détecteur pour une différence de marche x sera

$$I(x) = \int_0^\infty I_D(\omega)\, d\omega = \frac{1}{2}\int_0^\infty I_S(\omega)\big[1+\cos(\omega x)\big]\, d\omega \tag{5.5}$$

Pour une différence de marche nulle, l'intensité arrivant sur le détecteur est :

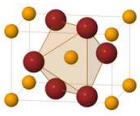
$$I_0 = \int_0^\infty I_S(\omega)\, d\omega \tag{5.6}$$

et toute la lumière issue de la source arrive au détecteur. Pour des grandes différences de marche $x \to \infty$ le terme $\cos(\omega x)$ se moyenne à 0 et l'intensité arrivant au détecteur est réduite de moitié

$$I_\infty = \frac{1}{2}\int_0^\infty I_S(\omega)\, d\omega = \frac{I_0}{2} \tag{5.7}$$

On définit l'interférogramme comme la quantité $\gamma(x) = [I(x) - I_\infty(x)]$. L'interférogramme s'écrit alors comme la transformée de Fourier de $I_S(\omega)$ car

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}[I_S(\omega)](x) &= \int_{-\infty}^{\infty} I_S(\omega) e^{i\omega x}\, d\omega \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} I_S(\omega)\left[\cos(\omega x) + i\sin(\omega x)\right]\, d\omega \\
&= 2\int_0^\infty I_S(\omega)\cos(\omega x)\, d\omega \\
&= 2\gamma(x)
\end{aligned} \tag{5.8}$$



On peut retrouver $I_S(\omega)$ par une opération de transformée de Fourier inverse

$$\begin{aligned} I_S(\omega) = \mathcal{F}^{-1} \circ \mathcal{F}[I_S(\omega)] &= 2\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \gamma(x) e^{i\omega x}\, dx \\ &= \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \gamma(x)\left[\cos(\omega x) - i\sin(\omega x)\right]\, dx \\ &= \frac{2}{\pi}\int_{0}^{\infty} \gamma(x)\cos(\omega x)\, dx \end{aligned} \tag{5.9}$$

Dans les deux cas, la transformée de Fourier complexe est réduite à la transformée de Fourier en cosinus car $\gamma(x)$ et $I_S(\omega)$ sont des fonctions paires.

Dans ce calcul nous n'avons pris en compte que le spectre d'émission de la source, bien sûr il y a d'autres facteurs qui interviennent dans le spectre mesuré tels que les fenêtres, les filtres, les effets de diffraction, la réponse spectrale du détecteur etc. Tous ces facteurs peuvent être inclus facilement en considérant $I_S(\omega)$ comme un *spectre effectif* d'émission de la source.

5.1.2 Aspects pratiques

Bien sûr, lors d'une expérience réelle de spectroscopie par transformée de Fourier, certains aspects pratiques imposent des limites au cas idéal traité ci-dessus. D'abord, la différence de marche x_{max} possible est finie, et on ne connait $\gamma(x)$ que sur un intervalle $[0, \gamma_{max}]$. Cette limite impose la résolution du spectre $I_S(\omega)$ obtenu. En effet limiter la gamme $\gamma(x)$ revient à appliquer un filtre passe bas au signal $I_S(\omega)$ avec une fréquence de coupure x_{max}. Et on peut montrer que la résolution est

$$R = \frac{\omega}{\delta\omega} = x_{max}\omega \tag{5.10}$$

En pratique, on effectue une transformée de Fourier discrète du signal réel échantillonné en un nombre fini de points entre 0 et x_{max} espacés de δx. Le théorème de Shannon indique que la fréquence maximale ω_{max} accessible dans $I_S(\omega)$ dépend de l'intervalle d'échantillonnage δx comme :

$$\omega_{max} = \frac{1}{2\delta x} \tag{5.11}$$

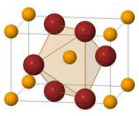
Et donc on devra en pratique fixer l'intervalle d'échantillonnage δx en fonction de la fréquence maximale du spectre que l'on veut mesurer.

Un autre paramètre important à fixer lors d'une expérience de spectroscopie à transformée de Fourier est la vitesse d'acquisition du signal. C'est à dire, la vitesse de déplacement du miroir mobile. En effet, plus on balayera rapidement, et plus on pourra acquérir de spectre en un temps donné, le spectre final étant la moyenne de tous ces spectres, on améliore ainsi le rapport signal/bruit. Mais à cause du temps de réponse non nul du détecteur, de la vitesse limitée du convertisseur analogique-numérique et de contraintes mécaniques, on ne peut pas augmenter indéfiniment la vitesse d'acquisition. Il faut alors trouver le compromis donnant le meilleur rapport signal/bruit pour un temps d'acquisition donné.

Le choix de la vitesse d'acquisition peut également être influencée par la présence d'un bruit extérieur à une fréquence donnée. En effet, un bruit à une fréquence f va apparaitre dans le spectre mesuré à une fréquence ν qui dépend de la vitesse de déplacement v du miroir mobile comme :

$$\nu = \frac{2\pi f}{v} \tag{5.12}$$

On voit donc que la fréquence à laquelle apparait un bruit extérieur dans le spectre mesuré est inversement proportionnelle à la vitesse de balayage. On peut ainsi modifier cette vitesse pour amener le bruit en dehors



de la gamme de fréquence mesurée. Cet effet permet également de déterminer si une structure présente dans un spectre est intrinsèque à l'échantillon étudié, ou si elle est induite par un bruit extérieur : il suffit de faire une seconde mesure avec une vitesse différente et de regarder si la fréquence de la structure en question est modifiée.

Les expériences de spectroscopie à transformée de Fourier sont particulièrement sensibles aux bruits de différentes origines :

- Un bruit d'origine électrique intervient lors de l'acquisition du signal, au niveau du détecteur ou des différents amplificateurs précédant la conversion analogique-numérique. La plus grosse source de bruit électrique est l'alimentation du secteur qui ajoute une composante à 50 Hz au signal.
- Un bruit mécanique induit par des vibrations qui modifient le chemin optique, et ajoutent une modulation à l'intensité captée par le détecteur. Il peut être du aux vibrations créées par une pompe primaire (quelques Hz) ou une pompe turbomoléculaire ($\sim$ 15 kHz) mal isolées du spectromètre.
- Un bruit optique du à une source de lumière extérieure qui est captée par le détecteur. Dans l'infrarouge lointain, ça peut être le rayonnement thermique ambiant, alors que plus près du visible des sources de lumière extérieures peuvent intervenir (éclairage).

On limite le bruit d'origine électrique en utilisant des alimentations qui filtrent autant que possible les oscillations du secteur, et dans certains cas, on peut alimenter les détecteurs par des batteries. Les vibrations sont éliminées par une bonne isolation mécanique du spectromètre (table optique sur amortisseurs, pompes éloignées, ...) et enfin, le bruit d'origine optique est réduit en limitant l'exposition du détecteur à l'éclairage ambiant, et on utilise des filtres optiques froids qui éliminent la radiation thermique ambiante hors de la gamme de fréquences mesurée.

5.2 Les spectromètres

Les mesures de réflectivité et de transmission ont principalement été effectuées sur deux spectromètres à transformée de Fourier. Un IFS66v/s de Bruker a servi pour les mesures dans l'infrarouge moyen et un IFS113v pour les données dans l'infrarouge lointain.

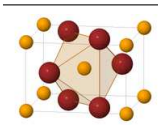
5.2.1 Bruker IFS66v/s

L'interféromètre de ce spectromètre (schématise sur la figure 5.2) est un interféromètre de Michelson tel que celui de la figure 5.1. Ce spectromètre possède trois sources de lumière interchangeables en fonction de la gamme de mesure.

La lumière émise par la source est focalisée sur un diaphragme qui se comporte comme un trou source. Elle est ensuite dirigée sous la forme d'un faisceau parallèle vers l'interféromètre de Michelson qui effectue la modulation. Enfin, une platine optique équipée de deux miroirs toriques permet de focaliser la lumière sur l'échantillon et de re-focaliser la lumière réfléchie par celui-ci sur le détecteur.

La totalité du chemin optique est sous un vide primaire qui permet d'éliminer les bandes d'absorption infrarouge des molécules polaires présentes dans l'air (principalement la vapeur d'eau H_2O et le dioxyde de carbone CO_2) qui peuvent perturber la mesure. La mise sous vide permet également d'améliorer la stabilité temporelle de la machine.

Pour déterminer la position du miroir mobile, on fait passer un faisceau laser dont la longueur d'onde est bien connue à travers l'interféromètre. Lorsque le miroir mobile est translaté, l'intensité du laser en sortie de l'interféromètre est modulée et on peut connaître la distance parcourue par le miroir en comptant les zéros d'intensité du laser modulé. Une particularité de l'IFS66v/s est que ce faisceau laser suit le même chemin que le faisceau infrarouge. Les lames séparatrices doivent donc comporter une zone dédiée au laser, et cette contrainte interdit l'utilisation de séparatrices qui ne sont pas fournies par Bruker.



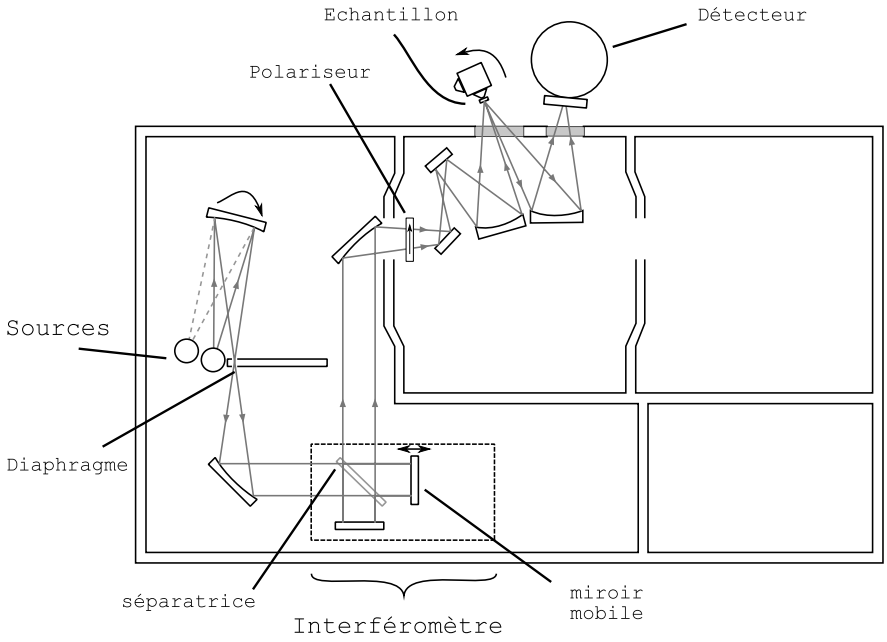


FIGURE 5.2 – Schéma du spectromètre IFS66v/s

5.2.2 Bruker IFS113v

Dans ce spectromètre, l'interféromètre de Michelson de l'IFS66v/s est remplacé par un interféromètre de Genzel. Dans ce cas, les deux bras de l'interféromètre sont alignés, et les deux miroirs (M1) et (M2) de la figure 5.1 sont mis *dos-à-dos*. Cette disposition permet d'obtenir une différence de marche deux fois plus grande pour un même déplacement des miroirs car elle revient à faire se déplacer les miroirs (M1) et (M2) simultanément dans des directions opposées.

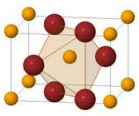
Un des principaux avantages de ce spectromètre est que sur la quasi-totalité du chemin optique, la lumière se propage sous la forme d'un faisceau focalisé. Cette propriété permet de limiter les pertes par diffraction très importantes dans l'infrarouge lointain (la longueur d'onde est de l'ordre du millimètre) par rapport au transport sous forme d'un faisceau parallèle de l'IFS66v/s.

Dans ce spectromètre, le faisceau est focalisé sur la séparatrice dont la taille est réduite par rapport à celle de l'IFS66v/s. En contrepartie, la superposition des faisceaux sur la séparatrice se fait sur une surface plus petite et rend ce spectromètre plus sensible à de petits déréglages et donc moins performant dans l'infrarouge proche et le visible. Dans ce spectromètre, le laser de référence ne passe pas à travers la séparatrice, et la focalisation du faisceau sur la lame séparatrice permet de réduire le diamètre de cette dernière. Dans ces conditions, il devient possible de fabriquer nos propres lames séparatrices. En particulier nous avons pu ajouter une lame séparatrice de 3 mm d'épaisseur en silicium pour les mesures dans l'infrarouge lointain.

Comme pour l'IFS66v/s, le chemin optique entièrement sous vide permet d'éliminer les absorptions due aux molécules polaires contenues dans l'air (H_2O, CO_2, etc.)

5.2.3 Autres composants

Pour effectuer une bonne mesure, il faut maximiser le rapport signal/bruit, et donc maximiser le signal correspondant à la gamme spectrale mesurée. Pour cela, tous les éléments qui interviennent sur le chemin



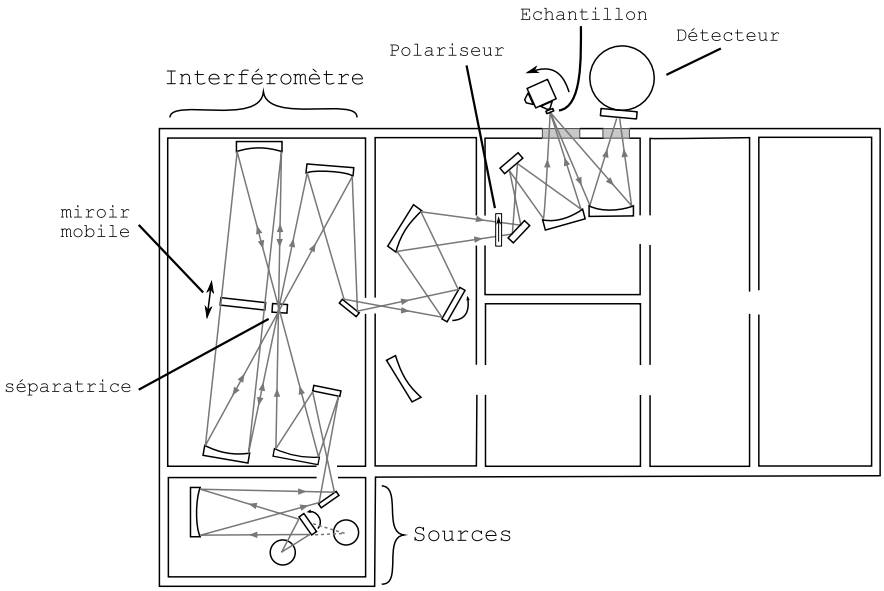


FIGURE 5.3 – Schéma du spectromètre IFS133v

optique de la lumière doivent être adaptés à la gamme spectrale mesurée.

Source

Le premier élément du chemin optique est la source de lumière qui doit émettre une intensité maximale dans la gamme spectrale étudiée. Les sources à notre disposition sont :

- lampe à vapeur de mercure,
- lampe globar (barrette de carbure de silicium chauffée qui émet un rayonnement de corps noir à 1300K),
- lampe à filament de tungstène qui émet un spectre équivalent à celui d'un corps noir à une température de l'ordre de 2500 K.

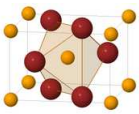
On adapte la source en fonction de la gamme de fréquences étudiée.

Séparatrice

L'efficacité d'une lame séparatrice à une fréquence ω donnée est $e = 4R(\omega)T(\omega)$ où $R(\omega)$ et $T(\omega)$ sont respectivement ses coefficients de réflexion et de transmission. L'efficacité est maximale lorsque $R(\omega) = T(\omega) = 0.5$ et dans ce cas on a $e = 1$. Il faut donc choisir une lame séparatrice qui soit le plus proche possible d'une lame semi-réfléchissante aux longueurs d'onde, angle d'incidence et polarisation étudiés.

Dans l'infrarouge lointain, on utilise généralement des séparatrices interférentielles qui réfléchissent ou transmettent la lumière périodiquement en fonction de la longueur d'onde. Dans ce cas e présente des maxima dont l'espacement en fréquence dépend de l'épaisseur optique de la lame que l'on choisi en fonction de la gamme mesurée. Pour des mesures à résolution moyenne ou faible (>1 cm^{-1}) on peut utiliser une séparatrice épaisse en silicium qui produit des maxima trop rapprochés pour être résolus, on obtient ainsi une bonne efficacité sur une large gamme de fréquences (Homes *et al.*, 2007). La plupart des mesures dans l'infrarouge lointain avec l'IFS113v ont été effectuées avec une séparatrice en silicium.

Dans l'infrarouge moyen on utilise une séparatrice en Germanium sur un support en KBr, et dans le visible une séparatrice en quartz.



Fenêtres

Les fenêtres sont utilisées pour isoler certaines parties du chemin optique. Dans nos expériences, elles servent principalement à isoler le vide secondaire du cryostat où se trouve l'échantillon du vide primaire du spectromètre. Il faut évidemment qu'elles soient les plus transparentes possibles dans la gamme spectrale mesurée. Dans l'infrarouge lointain on utilise des fenêtres en plastique (polyéthylène (PE) ou polypropylène(PP)), dans l'infrarouge moyen on utilise des fenêtres en KBr, KRS-5 ($TlBr_{0.4}I_{0.6}$) ou ZnSe et pour le visible on utilise des fenêtres en verre. La figure 5.4 montre la transmitivité de ces différentes fenêtres dans l'infrarouge. Les oscillations dans l'infrarouge lointain pour la fenêtre en polyéthylène sont des franges d'interférence dues à sa faible épaisseur. Au dessus de 700 cm^{-1} on voit que c'est la fenêtre en KBr qui a la transmitivité la plus élevée, c'est celles que nous avons utilisé en priorité dans nos mesures.

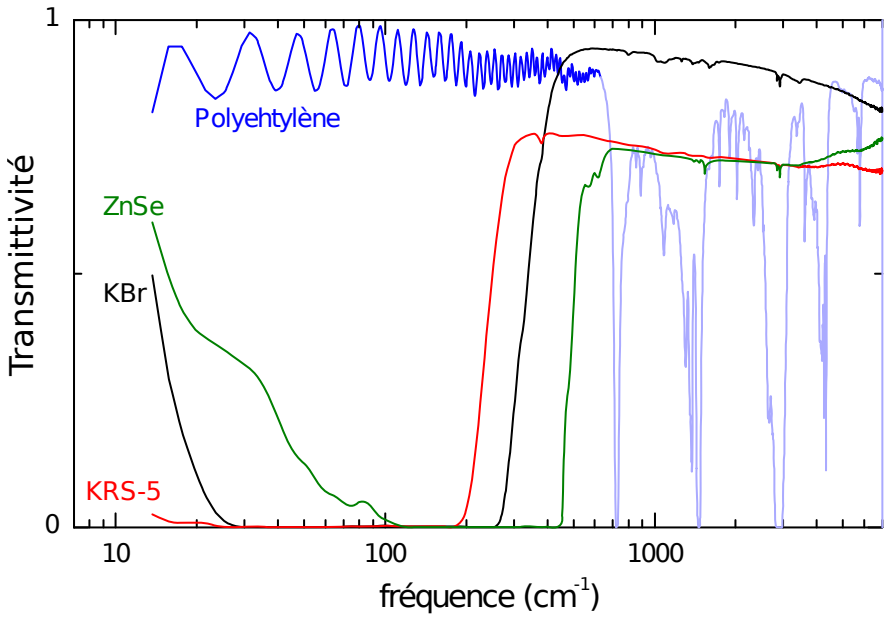


FIGURE 5.4 – Transmitivité des différentes fenêtres utilisées

Polariseur

Pour faire des mesures en lumière polarisée, il faut mettre un polariseur sur le chemin optique. Le polariseur doit être également adapté à la gamme spectrale mesurée car il doit être complètement transparent pour une polarisation et complètement opaque pour la polarisation perpendiculaire. Dans l'infrarouge moyen et l'infrarouge lointain, on utilise des polariseurs constitués d'une grille métallique déposée sur un substrat. La seule chose qui change entre ces deux polariseurs est le substrat qui est du polyéthylène dans l'infrarouge lointain et du KRS-5 dans l'infrarouge moyen (voir transmission des fenêtres figure 5.4). Le polariseur utilisé dans le visible peut-être soit un polariseur dichroïque reposant sur le même principe, soit un polariseur séparant les polarisations à l'aide d'un prisme biréfringent (prisme de Glan-Thompson).

Détecteur

Enfin, le dernier élément du chemin optique est le détecteur qui doit avoir une sensibilité maximum dans la gamme spectrale étudiée. Pour l'infrarouge lointain, on utilise un bolomètre qui mesure la variation de

résistance d'un élément soumis au rayonnement lumineux. La résistance de l'élément dépend linéairement de sa température qui dépend elle-même linéairement de l'intensité lumineuse incidente. Pour limiter les sources de bruit, il faut filtrer le rayonnement thermique ambiant, on dispose donc de deux filtres optiques passe-bas dont les fréquences de coupure sont 700 cm^{-1} et 100 cm^{-1}. Le filtre qui coupe à 100 cm^{-1} est utilisé pour les mesures dans l'infrarouge très lointain.

Pour l'infrarouge moyen, on utilise un détecteur à semiconducteur MCT ($Hg_{1-x}Cd_xTe$) qui a un gap qui varie entre 0 et 1.5 eV selon x. Le détecteur que nous utilisons a x=0.18 ce qui correspond à un gap d'environ 56 meV (450 cm^{-1}) et est refroidi à l'azote liquide pour réduire le bruit thermique. Ces détecteurs à semiconducteurs fonctionnent sur le principe de la photo-conduction. Lorsqu'un photon dont l'énergie est plus grande que le gap est absorbé, il excite un électron de la bande de valence qui passe dans la bande de conduction et augmente la conductivité du matériau.

Dans la pratique, il est très difficile de connaître précisément les caractéristiques spectrales de chaque élément (à part la transmitivité des fenêtres). On peut cependant caractériser l'ensemble du système. Pour cela, on peut tracer le signal donné par le détecteur en fonction de la fréquence pour chaque ensemble {source,séparatrice,détecteur}. On peut également diviser entre elles deux mesures consécutives dans la même configuration pour avoir une mesure de la reproductibilité et donc du bruit. Sur la figure 5.5, on montre ces deux tests effectués dans l'IFS66v/s avec la lampe à vapeur de mercure et la séparatrice My:Ge composée d'une couche de germanium déposé sur plusieurs feuilles de mylar d'épaisseurs différentes.

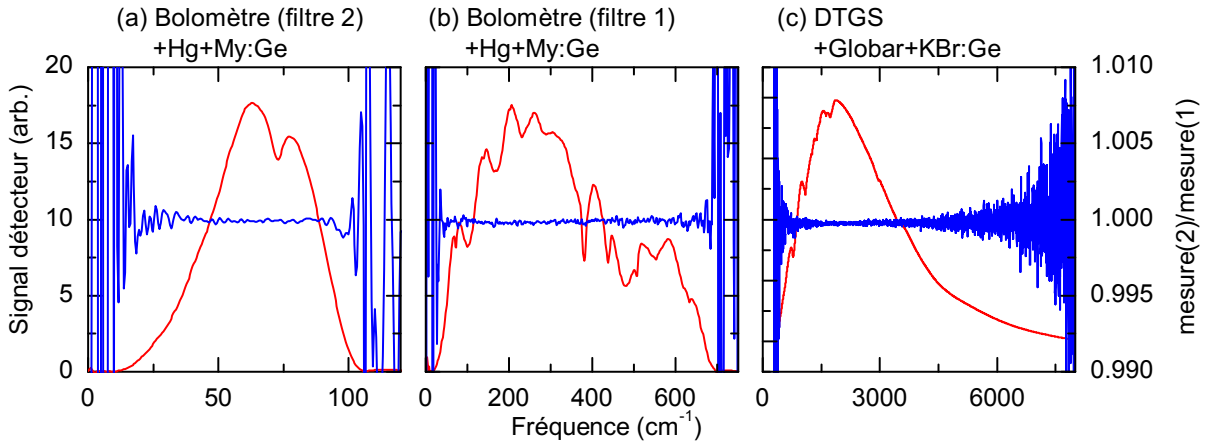


FIGURE 5.5 – Valeur absolue du signal reçu par le détecteur et division de deux mesures consécutives effectuées dans l'IFS66v/s avec une lampe à vapeur de mercure, la séparatrice My:Ge et le bolomètre avec chacun des deux filtres froids : (a) filtre 2 (fréquence de coupure 100 cm^{-1}) (b) filtre 1 (fréquence de coupure 700 cm^{-1}). (c) montre les courbes mesurées en utilisant le détecteur DTGS (fontionne dans la même gamme que le MCT), la source globar et la séparatrice KBr:Ge

Les différentes configurations utilisées lors de ce travail sont présentées dans la table 5.1.

5.3 Méthodes de mesure

En théorie, la spectroscopie par transformée de Fourier permet d'avoir accès au spectre absolu de la lumière analysée. Cependant cette détermination nécessiterait de connaître le détail de chacun des éléments du spectromètre, par exemple, il faudrait connaître avec précision la réponse spectrale du détecteur, la transmission des fenêtres et du polariseur, l'efficacité spectrale de la séparatrice, etc. En pratique, on mesure

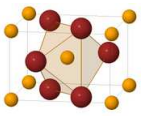


TABLE 5.1 – Différentes combinaisons [source, séparatrice, fenêtre, détecteur] utilisées dans chacun des spectromètres pour les différentes gammes spectrales de mesure.

	Gamme (cm^{-1})	Source	Séparatrice	Détecteur	Fenêtres	Spectromètre
1	[10—100]	Hg	Si	Bolomètre (filtre 100 cm^{-1})	PE	IFS-113v
2	[40—650]	Globar	Si	Bolomètre (filtre 700 cm^{-1})	PE	IFS-113v
3	[40—650]	Globar	My:Ge	Bolomètre (filtre 700 cm^{-1})	PE	IFS-66v/s
4	[500—7500]	Globar	KBr:Ge	MCT	KBr et KRS-5	IFS-66v/s

toujours un spectre relativement à une référence, ce qui permet d'éliminer tous les facteurs inconnus qui sont communs entre le spectre mesuré et la référence.

Pour mesurer une réflectivité absolue, il faut donc une référence dont la réflectivité est très bien connue. C'est pour cela que toutes nos mesures de réflectivité on été effectuées en utilisant une technique d'évaporation d'or *in situ*. Le dispositif utilisé est présenté sur la figure 5.6. Les problèmes posés par une mesure de réflectivité

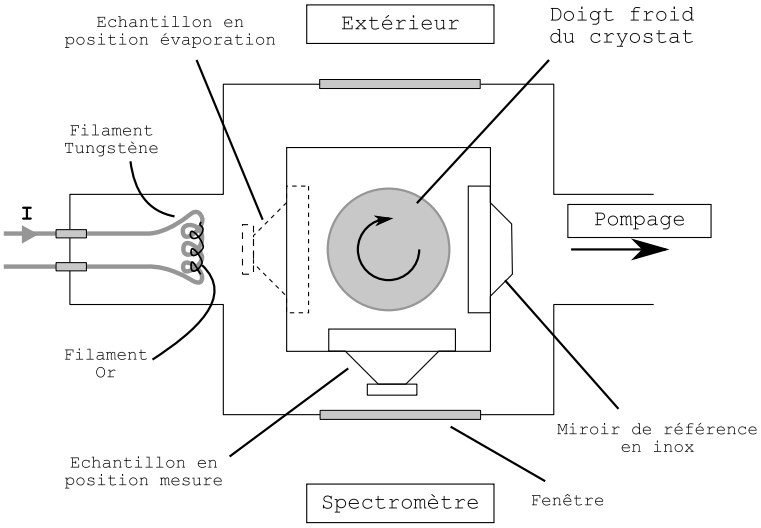
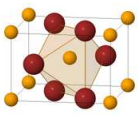


FIGURE 5.6 – Dispositif d'évaporation d'or *in-situ*. Un petit filament en or est enroulé sur un autre filament de tungstène, en faisant passer un courant électrique dans le filament de tungstène, on sublime l'or qui s'évapore et se dépose sur l'échantillon.

en température sont multiples. D'abord une telle mesure est relativement longue, et on n'est pas à l'abri d'une dérive à long terme due par exemple à un changement de température du spectromètre qui induirait des dilatations thermiques et donc de petits déréglages. Ensuite, lorsqu'on change la température de l'échantillon fixé au doigt froid du cryostat, ce dernier subi également des dilatations et contractions thermiques qui changent la géométrie du système. Il faut donc pour régler le premier problème s'assurer que les mesures



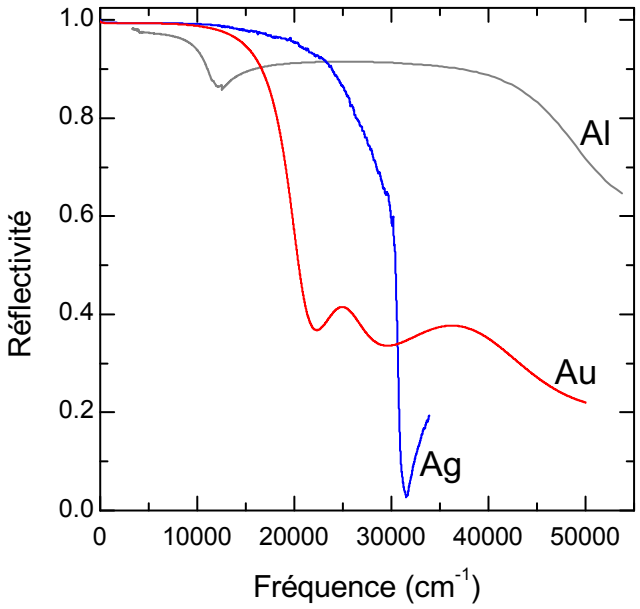


FIGURE 5.7 – Réflectivité des différents métaux utilisés comme miroirs de référence. L'or est utilisé pour les mesures allant jusqu'à 10000 cm^{-1} car il est plus facile à enlever des échantillons que l'argent qui est utilisé entre 10000 cm^{-1} et 20000 cm^{-1}. L'aluminium n'est utilisé que pour le visible et l'ultraviolet.

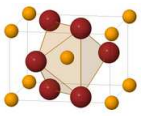
de la référence et de l'échantillon se font dans un intervalle de temps où la stabilité du spectromètre est assurée. Le second problème quant à lui nécessite de mesurer une référence à chaque température, le miroir de référence devant subir les mêmes déplacements thermiques que l'échantillon.

Dans la pratique, ces problèmes sont résolus par le dispositif schématisé figure 5.6 associé au protocole de mesure qui suit.

L'échantillon est collé sur un porte-échantillon de forme conique qui permet d'éviter des réflexions parasites, le porte-échantillon est fixé au doigt froid d'un cryostat à flux d'hélium liquide ARS Helitran. A 90° de l'échantillon, se trouve un miroir en inox qui sert de référence intermédiaire. On descend en température jusqu'à la plus basse température de mesure souhaitée (généralement la température de l'hélium liquide 4 K) puis on effectue la mesure en augmentant la température. A chaque température, on mesure la réflectivité de l'échantillon par rapport au miroir de référence en inox (référence intermédiaire), on obtient alors les spectres R_{ech}/R_{inox}. Une fois à température ambiante, on évapore une fine couche d'or sur l'échantillon qui devient un miroir en or avec la même géométrie et les mêmes défauts de surface que l'échantillon. On répète ensuite les mesures effectuées pour l'échantillon avec sa version recouverte d'or et on obtient R_{or}/R_{inox}. La réflectivité de l'échantillon par rapport à celle de l'or est obtenue en divisant le premier spectre par le second, on a alors R_{ech}/R_{or} qu'il ne nous reste plus qu'à multiplier par la réflectivité absolue de l'or (mesurée au préalable) pour obtenir la réflectivité absolue de l'échantillon R_{ech}. Sur la figure 5.8, on montre les différentes étapes de la méthode sur une partie du spectre de réflectivité de $MnWO_4$. On voit que la technique d'évaporation d'or *in situ* permet de corriger une erreur de l'ordre de 30% sur la réflectivité globale et d'éliminer les structures présentes dans le spectre R_{ech}/R_{inox} qui ne sont pas intrinsèques à l'échantillon (ici ce sont des structures qui sont présentes dans le spectre de la source après son passage dans l'interféromètre).

Cette méthode permet d'obtenir une erreur sur la réflectivité absolue mesurée de l'ordre de 1% et une erreur relative entre chaque température de l'ordre de 0.1%.

La figure 5.7 montre la réflectivité des métaux pouvant être utilisés comme miroirs de référence. Il faut choisir un miroir de référence dont la réflectivité est aussi proche de 1 que possible pour réduire la correction à apporter. En dessous de 10000 cm^{-1} l'or et l'argent sont équivalents, mais on préfère utiliser l'or qui s'enlève plus facilement de l'échantillon : un papier adhésif de type *post-it*® suffit à enlever la couche d'or d'un échantillon. De plus, l'évaporation de l'or est plus reproductible que celle de l'argent et contrairement



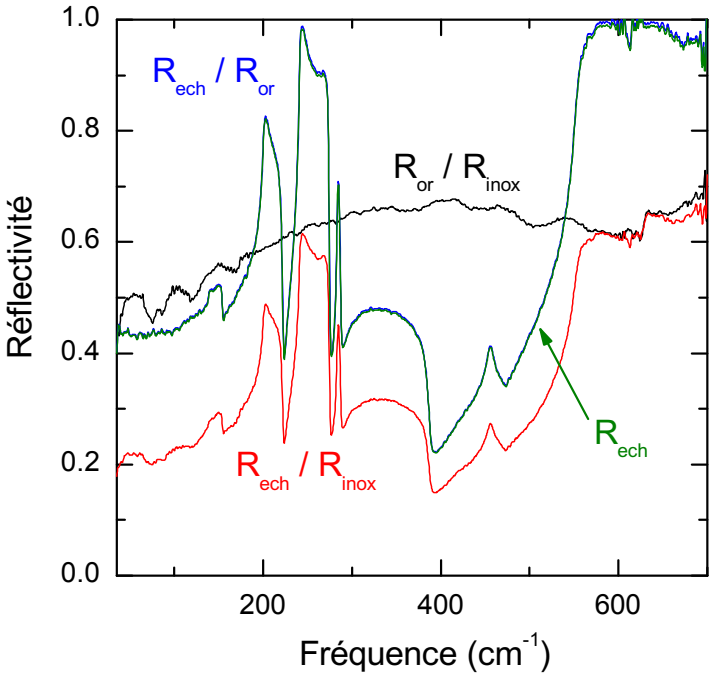
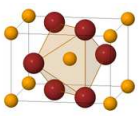
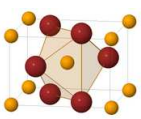


FIGURE 5.8 – Exemple de mesure avec évaporation d'or *in situ*. On montre les différentes étapes de la mesure d'une partie du spectre de réflectivité de $MnWO_4$. Les structures présentes dans le spectre R_{ech}/R_{inox} sont éliminées lors de la division par R_{or}/R_{inox}

à l'argent, l'or ne s'oxyde pas. On utilise une évaporation d'argent pour la gamme allant de 10000 cm^{-1} à 20000 cm^{-1}. Enfin l'aluminium est réservé aux mesures dans le visible et l'ultraviolet car sa réflectivité dans l'infrarouge est relativement mauvaise.





Chapitre 6

Analyse des données

On peut tirer un certain nombre d'information à partir des spectres de réflectivité et de transmission brutes. Par exemple, un spectre de réflectivité donne immédiatement le nombre et une idée de la fréquence des phonons polaires du cristal. Cependant, un traitement adéquat des données permet une analyse beaucoup plus fine de l'évolution du spectre de phonons – ou d'un autre type d'excitation. Il y a deux principaux types de méthodes pour analyser les données infrarouges. La première est de créer un modèle pour décrire le système et de simuler la réflectivité correspondante, on ajuste ensuite les paramètres du modèle pour que la réflectivité simulée reproduise les données expérimentales (voir 6.1). La seconde manière d'analyser les données de réflectivité se base sur les relations de Kramers-Kronig qui permettent de calculer les parties réelles et imaginaires de la conductivité optique en se basant sur le principe de causalité indépendamment de tout modèle physique (voir 6.3). Enfin, en 6.4 nous montrerons comment on peut utiliser une règle de somme sur la partie réelle de la conductivité optique pour détecter un couplage entre différentes excitations.

6.1 Modélisation de la réflectivité

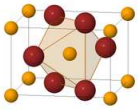
Le modèle utilisé pour tous les matériaux isolants étudiés est celui de l'oscillateur harmonique amorti développé en 4.3.3. On modélise chaque mode de vibration par un oscillateur harmonique à la fréquence ω_i et de force $\Delta\varepsilon_i$ associé à un amortissement γ_i. On ajoute également un paramètre supplémentaire ε_∞ qui rend compte de la contribution des excitations électroniques à la constante diélectrique dans le domaine de fréquence des phonons.

L'application de ce modèle dépend de la symétrie du cristal étudié : Dans un cristal assez symétrique (au moins orthorhombique), les moments de dipôle des phonons sont contraints à être alignés avec les axes de symétrie du cristal qui sont généralement les axes principaux du réseau cristallin et seront activés par un champ électrique parallèle aux axes du cristal. Par contre si le cristal devient moins symétrique (par exemple monoclinique comme $MnWO_4$) les dipôles électriques associés aux phonons ne sont plus contraints à être alignés avec les axes du cristal et auront chacun une orientation différente dépendant des détails des constantes de forces entre atomes.

6.1.1 Cas général

Dans le cas le plus général, par exemple pour un cristal triclinique, les symétries du cristal n'imposent aucune contrainte sur son tenseur diélectrique qui s'écrit :

$$[\tilde{\varepsilon}(\omega)] = \begin{pmatrix} \varepsilon^{xx}(\omega) & \varepsilon^{xy}(\omega) & \varepsilon^{xz}(\omega) \\ \varepsilon^{yx}(\omega) & \varepsilon^{yy}(\omega) & \varepsilon^{yz}(\omega) \\ \varepsilon^{zx}(\omega) & \varepsilon^{zy}(\omega) & \varepsilon^{zz}(\omega) \end{pmatrix} \tag{6.1}$$



Lorsque la symétrie par renversement du temps est conservée (absence de champ magnétique), le tenseur diélectrique est symétrique et on a $\varepsilon^{yx}(\omega) = \varepsilon^{xy}(\omega)$, $\varepsilon^{zy}(\omega) = \varepsilon^{yz}(\omega)$ et $\varepsilon^{xz}(\omega) = \varepsilon^{zx}(\omega)$. On peut le décomposer en isolant la contribution due aux phonons de celle des excitations de plus hautes énergies (cf figure 4.5) :

$$[\tilde{\varepsilon}(\omega)] = \begin{pmatrix} \chi^{xx}_{Phon}(\omega) & \chi^{xy}_{Phon}(\omega) & \chi^{xz}_{Phon}(\omega) \\ \chi^{yx}_{Phon}(\omega) & \chi^{yy}_{Phon}(\omega) & \chi^{yz}_{Phon}(\omega) \\ \chi^{zx}_{Phon}(\omega) & \chi^{zy}_{Phon}(\omega) & \chi^{zz}_{Phon}(\omega) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \varepsilon^{xx}_{\infty} & \varepsilon^{xy}_{\infty} & \varepsilon^{xz}_{\infty} \\ \varepsilon^{yx}_{\infty} & \varepsilon^{yy}_{\infty} & \varepsilon^{yz}_{\infty} \\ \varepsilon^{zx}_{\infty} & \varepsilon^{zy}_{\infty} & \varepsilon^{zz}_{\infty} \end{pmatrix} \tag{6.2}$$

L'étude du cas général (triclinique) où le cristal ne possède pas de symétrie permettant de simplifier l'analyse introduirait des complications non nécessaires car nous n'avons pas mesuré ce type de cristal. Nous nous limiterons donc à l'étude de composés orthorhombiques et monocliniques.

6.1.2 Composés orthorhombiques

Dans les composés orthorhombiques, ou plus symétriques, la symétrie du cristal impose la symétrie du tenseur diélectrique qui se diagonalise dans la base des axes de symétrie qui sont également les axes principaux du cristal. Ainsi le tenseur diélectrique est diagonal sur toute la gamme de mesure et s'écrit :

$$[\tilde{\varepsilon}(\omega)] = \begin{pmatrix} \chi^{x}_{Phon}(\omega) & 0 & 0 \\ 0 & \chi^{y}_{Phon}(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & \chi^{z}_{Phon}(\omega) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \varepsilon^{x}_{\infty} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon^{y}_{\infty} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon^{z}_{\infty} \end{pmatrix} \tag{6.3}$$

$[\tilde{\varepsilon}(\omega)]$ se comporte donc comme un scalaire dans chaque direction et pour une direction k le modèle de l'oscillateur harmonique amorti donne :

$$\varepsilon^{k}(\omega) = \varepsilon^{k}_{\infty} + \chi^{k}_{Phon}(\omega) = \varepsilon^{k}_{\infty} + \sum_{j} \frac{\Delta\varepsilon_j \Omega^2_{TO,j}}{\Omega^2_{TO,j} - \omega^2 - i\gamma_j\omega} \tag{6.4}$$

Pour chaque direction on peut simuler la réflectivité $R^k(\omega)$ par :

$$R^{k}(\omega) = \left| \frac{1 - \sqrt{\varepsilon^{k}(\omega)}}{1 + \sqrt{\varepsilon^{k}(\omega)}} \right|^2 \tag{6.5}$$

Il ne reste plus qu'à ajuster les coefficients ε_∞, γ_j, $\Omega_{TO,j}$ et $\Delta\varepsilon_j$ de chaque direction pour que la réflectivité simulée corresponde à la réflectivité mesurée avec le champ électrique de la lumière polarisé dans cette direction.

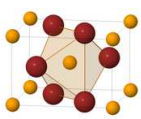
6.1.3 Composés monocliniques

Pour les composés monocliniques ou moins symétriques, le problème se complique notablement. En effet, le tenseur diélectrique n'est plus diagonalisable dans les axes principaux du cristal, et même pire, il n'existe *a priori* pas d'axes qui le diagonalisent sur toute la gamme de mesure.

Dans le cas d'un cristal monoclinique, on peut simplifier l'analyse car l'axe 2 est un axe principal pour le tenseur diélectrique, et donc pour une onde incidente polarisée parallèlement à cet axe (z), on se retrouve dans le cas précédent. Dans ce cas, le tenseur diélectrique est de la forme :

$$[\tilde{\varepsilon}(\omega)] = \begin{pmatrix} \varepsilon^{xx}(\omega) & \varepsilon^{xy}(\omega) & 0 \\ \varepsilon^{yx}(\omega) & \varepsilon^{yy}(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon^{zz}(\omega) \end{pmatrix} \tag{6.6}$$

Il nous reste donc à traiter le cas d'une onde incidente polarisée dans le plan xy.



Pour cela, on étend le modèle de l'oscillateur harmonique amorti 4.3.3 au cas où chaque mode de vibration crée un moment dipolaire dans une direction différente caractérisée par un angle α_i par rapport à l'axe x. Dans ce cas, le tenseur diélectrique s'écrit :

$$[\tilde{\varepsilon}(\omega)]^{xy} = [\tilde{\varepsilon}(\omega)]^{xy}_{\infty} + \sum_j \frac{\Delta\varepsilon_j \Omega^2_{TO,j}}{\Omega^2_{TO,j} - \omega^2 - i\gamma_j\omega}[P_{\alpha_j}] \tag{6.7}$$

où

$$[P_{\alpha_j}] = \begin{pmatrix} \cos^2\alpha_j & \sin\alpha_j\cos\alpha_j \\ \sin\alpha_j\cos\alpha_j & \sin^2\alpha_j \end{pmatrix} \tag{6.8}$$

est l'opérateur de projection sur la direction α_j.

Pour interpréter nos mesures, on doit connaître la réflectivité associée à un champs électrique incident $\boldsymbol{E}_i$ polarisé dans le plan xy avec un angle φ par rapport à x. Dans ce cas le cristal est biréfringent, et le champ dans le cristal se décompose en deux ondes d'amplitudes E_u et E_v polarisées perpendiculairement entre elles et soumises à deux indices optiques n_u et n_v. n_u^2 et n_v^2 sont les valeurs propres de $[\tilde{\varepsilon}(\omega)]^{xy}$:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} - n^2 & \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} - n^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = 0. \tag{6.9}$$

Après résolution de cette équation, on trouve :

$$n^2_{u,v} = \frac{1}{2}\left(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} \pm \sqrt{(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})^2 + 4\varepsilon^2_{xy}}\right) \tag{6.10}$$

Comme $[\tilde{\varepsilon}(\omega)]^{xy}$ est symétrique, ses vecteurs propres $\boldsymbol{E}_{u,v}$ sont orthogonaux, et les vecteurs normalisés $\boldsymbol{e}_{u,v} = \boldsymbol{E}_{u,v}/\|\boldsymbol{E}_{u,v}\|$ peuvent s'écrire sous la forme :

$$\boldsymbol{e}_u = \begin{pmatrix} \cos\psi \\ \sin\psi \end{pmatrix} \qquad \boldsymbol{e}_v = \begin{pmatrix} -\sin\psi \\ \cos\psi \end{pmatrix} \tag{6.11}$$

Après simplification, il s'avère que l'angle ψ est relié aux composantes de $[\tilde{\varepsilon}(\omega)]^{xy}$ par la formule simple :

$$\tan(2\psi) = \frac{2\varepsilon_{xy}}{\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}} \tag{6.12}$$

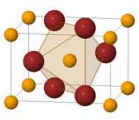
Dans la base $(\boldsymbol{e}_u, \boldsymbol{e}_v)$ le tenseur diélectrique est diagonal et on peut calculer le champ électrique réfléchi comme dans le cas orthorhombique en l'exprimant comme la somme du champ réfléchi suivant $\boldsymbol{e}_u$ et de celui réfléchi suivant $\boldsymbol{e}_v$. Dans ces conditions, le champ électrique réfléchi $\boldsymbol{E}_r$ s'exprime en fonction de $\boldsymbol{E}_i$ comme :

$$\boldsymbol{E}_r = r_u(\boldsymbol{E}_i \cdot \boldsymbol{e}_u)\boldsymbol{e}_u + r_v(\boldsymbol{E}_i \cdot \boldsymbol{e}_v)\boldsymbol{e}_v \tag{6.13}$$

où $r_{u,v} = (1 - n_{u,v})/(1 + n_{u,v})$ sont les réflectivités complexes correspondant aux champs $\boldsymbol{E}_u$ et $\boldsymbol{E}_v$. On montre alors que la réflectivité mesurée pour une onde incidente polarisée avec un angle φ par rapport à x est donnée par :

$$R = \left|\frac{r_u + r_v}{2} + \frac{r_u - r_v}{2}\cos[2(\psi - \varphi)]\right|^2 + \left|\frac{r_u - r_v}{2}\sin[2(\psi - \varphi)]\right|^2 \tag{6.14}$$

Comme $[\tilde{\varepsilon}(\omega)]$ a trois composantes indépendantes : $[\tilde{\varepsilon}(\omega)]^{xx}$, $[\tilde{\varepsilon}(\omega)]^{yy}$ et $[\tilde{\varepsilon}(\omega)]^{xy}$, il est nécessaire de mesurer au moins trois spectres avec des angles φ_i différents. On peut se demander si trois spectres suffisent, et comment doivent être choisis les angles φ_i. On peut montrer que si l'on connait trois spectres $R(\varphi_1, \omega)$, $R(\varphi_2, \omega)$ et $R(\varphi_3, \omega)$ mesurés avec des angles tels que $\varphi_1[\pi] \neq \varphi_2[\pi] \neq \varphi_3[\pi]$ (où $[\pi]$ signifie *modulo* π), on



peut simuler tout spectre $R(\varphi, \omega)$ mesuré selon un quatrième angle. Pour démontrer cela, on écrit $R(\varphi, \omega)$ sous la forme :

$$R(\varphi, \omega) = R_0 + A\sin(2\varphi) + B\cos(2\varphi), \tag{6.15}$$

où R_0 est la réflectivité en lumière non polarisée et A et B ne dépendent pas de φ. On montre alors que $R(\varphi, \omega)$ peut s'exprimer en fonction de $R(\varphi_1, \omega)$, $R(\varphi_2, \omega)$ et $R(\varphi_3, \omega)$ comme :

$$R(\varphi, \omega) = \beta_1 R(\varphi_1, \omega) + \beta_2 R(\varphi_2, \omega) + \beta_3 R(\varphi_3, \omega) \tag{6.16}$$

avec les coefficients :

$$\beta_1 = \frac{\sin(\varphi - \varphi_2)\sin(\varphi - \varphi_3)}{\sin(\varphi_1 - \varphi_2)\sin(\varphi_1 - \varphi_3)}$$
$$\beta_2 = \frac{\sin(\varphi - \varphi_1)\sin(\varphi - \varphi_3)}{\sin(\varphi_2 - \varphi_1)\sin(\varphi_2 - \varphi_3)}$$
$$\beta_3 = \frac{\sin(\varphi - \varphi_1)\sin(\varphi - \varphi_2)}{\sin(\varphi_3 - \varphi_1)\sin(\varphi_3 - \varphi_1)}$$

Pour déterminer les paramètres des modes de vibration d'un cristal monoclinique, il suffit donc de mesurer la réflectivité pour trois angles différents et d'ajuster les coefficients $\Omega_{TO,i}$, γ_i, $\Delta\varepsilon_i$, α_i, ε_∞^{xx}, ε_∞^{zz} et ε_∞^{xz} pour que les réflectivités calculées par le modèle ci-dessus pour les trois angle de mesure correspondent aux données expérimentales. Pour chaque mode de vibration, en plus des paramètres de l'oscillateur harmonique, on obtient l'angle α_i définissant la direction du moment dipolaire associé.

6.2 Analyse de la transmission

L'analyse des mesures de transmission sur les échantillons étudiés repose sur l'approximation que dans les gammes spectrales mesurées, les échantillons sont assez larges et assez absorbants pour négliger les réflexions multiples entre les faces de l'échantillon. Ces deux hypothèses peuvent être justifiées par le fait que les échantillons utilisés pour les mesures de transmission sont relativement larges (au minimum quelques dizaines de μm). De plus, les gammes spectrales dans lesquelles la transmission est analysée présentent des excitations diélectriques qui augmentent considérablement l'absorption du matériau à ces longueurs d'onde.

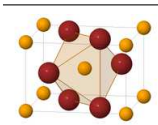
Dans ces conditions, on peut calculer le coefficient de transmission d'après le schéma 6.1 en se rappelant que les coefficients de transmission du milieu 1 au milieu 2 $T_{12}(\omega)$ et du milieu 2 au milieu 1 $T_{21}(\omega)$ sont égaux à $[1 - R(\omega)]$ où $R(\omega)$ est la réflectivité de l'échantillon, le coefficient de transmission d'un échantillon d'épaisseur d est donné par :

$$T(\omega) = (1 - R(\omega))^2 e^{-\alpha d} \tag{6.17}$$

où α est le coefficient d'extinction du matériau et est donnée par $\alpha = 2\mathbb{I}\mathrm{m}(\omega\eta(\omega)/c)$, avec $\eta = n + ik$ l'indice de réfraction complexe du milieu. Une mesure de transmission nous donne donc directement $k(\omega)$, on peut obtenir les fonctions optiques complètes en effectuant une transformation de Kramers-Kronig de $k(\omega)$, soit en utilisant la valeur de $n(\omega)$ fournie par la mesure de réflectivité. Dans la pratique, on effectue des mesures de transmission dans des régions où l'échantillon est presque transparent qui sont des régions de faible dispersion. Dans ce cas on pourra souvent supposer que $n(\omega)$ est grand devant $k(\omega)$ et est constant sur la gamme de mesure de la transmission. On peut donc se passer des transformations de Kramers-Kronig dans le traitement des mesures de transmission.

En particulier, nous serons amenés à calculer des poids spectraux qui sont l'intégrale de $\sigma_1(\omega)$. Calculons $\sigma_1(\omega)$ en fonction de $T(\omega)$. Comme $\eta = \sqrt{\varepsilon}$, on peut écrire k en fonction de ε_2 et n comme :

$$k = \frac{\varepsilon_2}{2n}$$



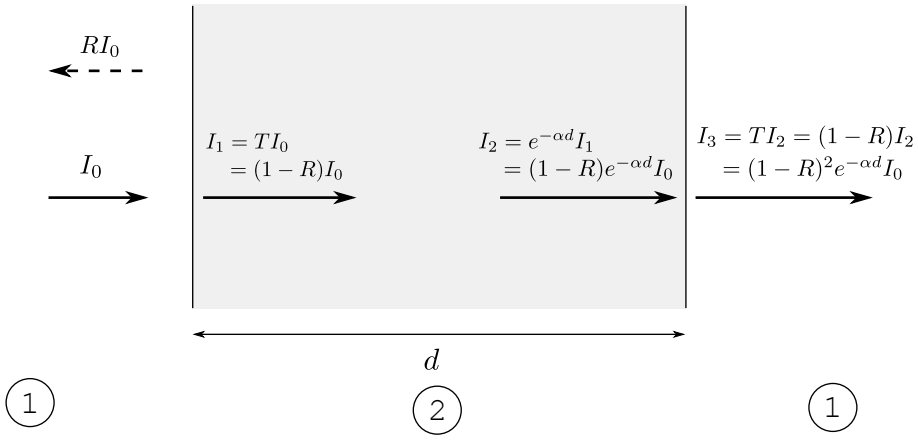


FIGURE 6.1 – Calcul du coefficient de transmission d'un échantillon épais

et comme $\sigma_1 = \omega\varepsilon_v\varepsilon_2$, on a

$$k = \frac{\sigma_1}{2\varepsilon_v n\omega}$$

et donc on trouve σ_1 en fonction de α :

$$\sigma_1 = \varepsilon_v cn\alpha = \frac{n\alpha}{Z_0}$$

Ce qui nous donne σ_1 en fonction de la transmission et de la réflectivité mesurées :

$$\sigma_1 = \frac{n\left[\ln(T) - 2\ln(1-R)\right]}{Z_0 d} \tag{6.18}$$

6.3 Relations de Kramers-Kronig

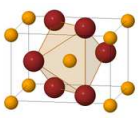
Le principal défaut de la méthode exposée en 6.1 est qu'elle est dépendante du modèle particulier que l'on choisit pour simuler la réflectivité. Or dans certains cas, on doit pouvoir s'assurer que les effets observés sont intrinsèques et indépendants de ce modèle. Pour cela, on utilise le fait que les grandeurs physiques complexes reliées à la fonction de réponse du système comme la conductivité ou la fonction diélectrique ne sont pas arbitraires. Kramers et Kronig ont montré que le principe de causalité (qui impose qu'une perturbation précède ses effets) impose que les parties réelle et imaginaire d'une fonction de réponse ne sont pas indépendantes et peuvent être déduites l'une de l'autre.

Ces relations sont très utiles dans la pratique car elles permettent de déterminer une fonction de réponse complète en ne connaissant que sa partie réelle ou imaginaire.

6.3.1 Réponse linéaire et relations de Kramers-Kronig

Considérons un système pour lequel on observe une variable $A(\boldsymbol{r}, t)$ qui dépend de l'espace et du temps. Si ce système est soumis à une perturbation décrite par la fonction $B(\boldsymbol{r}, t)$ (champ électrique, pression, ...), alors on peut toujours se placer dans l'approximation linéaire si la perturbation est suffisamment faible, et on définit la fonction de réponse $\Phi_{AB}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', t, t')$ du système par :

$$A(\boldsymbol{r}, t) = A_0(\boldsymbol{r}, t) + \int_{espace} \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{AB}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', t, t') B(\boldsymbol{r}', t')\, d\boldsymbol{r}' dt' \tag{6.19}$$



Si de plus on considère que le système est invariant dans le temps, on a $\Phi_{AB}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t,t') = \Phi_{AB}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',t-t')$. On peut également oublier les variations spatiales en ne considérant que les moyennes $A(t) = \langle A(\boldsymbol{r},t)\rangle$ et $B(t) = \langle B(\boldsymbol{r},t)\rangle$ sur le système considéré. Enfin, on supposera que la valeur moyenne de $A_0(\boldsymbol{r},t)$ est nulle. L'équation (6.19) devient :

$$A(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{AB}(t-t')B(t')\,dt' \tag{6.20}$$

La réponse $A(t)$ s'écrit comme le produit de convolution de la perturbation $B(t)$ par la fonction de réponse $\phi_{AB}(t)$. Si on considère la transformée de Fourier de (6.20) en se rappelant que la transformée de Fourier de la convolution de deux fonctions est le produit des transformées de Fourier de ces fonctions, on obtient :

$$A(\omega) = \Phi_{AB}(\omega)B(\omega) = \chi_{AB}(\omega)B(\omega) \tag{6.21}$$

avec

$$\chi_{AB}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{AB}(t)e^{i\omega t}\,dt \tag{6.22}$$

$\chi_{AB}(\omega)$ est appelé *susceptibilité généralisée* et (6.21) est la généralisation de (4.24). On peut alors chercher à remplacer dans (6.22) la variable réelle ω par une variable complexe $\omega_1 + i\omega_2$, l'intégrande devient alors $\Phi_{AB}(t)e^{i\omega_1 t}e^{-\omega_2 t}$. On doit également se poser la question de la convergence de (6.22). Pour des temps $t > 0$, le facteur $e^{-\omega_2 t}$ améliore la convergence dans le demi-plan supérieur pour $t > 0$, mais diverge pour $t < 0$.

C'est ici qu'intervient la condition de causalité. Elle impose que l'effet $A(t)$ ne peut pas dépendre de la perturbation $B(t')$ pour un temps $t' < t$. Donc dans l'équation (6.20) on doit avoir $\Phi_{AB}(t-t') = 0$ pour $t' > t$ et donc :

$$\Phi_{AB}(t) = 0 \quad \text{pour} \quad t < 0 \tag{6.23}$$

ce qui assure la convergence pour $t < 0$. La fonction de la variable complexe $\chi_{AB}(\omega)$ est bornée dans le demi-plan complexe supérieur, elle définit donc une fonction analytique. Considérons maintenant la fonction

$$f(\omega) = \frac{\chi_{AB}(\omega)}{\omega - \omega_0} \quad \text{avec} \quad \omega_0 = u + iv \quad v > 0 \tag{6.24}$$

$f(\omega)$ a un pôle en $\omega_0 = u + iv$ et le théorème des résidus donne l'intégrale de $f(\omega)$ sur le contour $\mathcal{C}$ de la figure 6.3.1 :

$$\oint_{\mathcal{C}} f(\omega)\,d\omega = 2i\pi \mathrm{Res}(f)|_{\omega_0} = 2i\pi\chi_{AB}(\omega_0) \tag{6.25}$$

si on veut avoir ω_0 sur l'axe réel, on fait $v \to 0^+$ et le contour $\mathcal{C}$ doit passer sous ω_0 sous la forme d'un petit demi-cercle. Le contour $\mathcal{C}$ se décompose ainsi sous la forme $\mathcal{C} = \mathcal{C}_1 + \mathcal{C}_2 + \mathcal{C}_3$ comme indiqué sur la figure 6.3.1. Comme $\lim_{\omega\to\infty} \omega f(\omega) = 0$, on a

$$\lim_{R\to\infty} \int_{\mathcal{C}_1} f(\omega)\,d\omega = 0 \tag{6.26}$$

L'intégrale sur le petit cercle ($\mathcal{C}_3$) est donnée par la moitié du résidu de $f(\omega)$ en ce point :

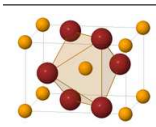
$$\lim_{R\to\infty} \int_{\mathcal{C}_3} f(\omega)\,d\omega = \frac{1}{2}2i\pi\chi_{AB}(\omega_0) = i\pi\chi_{AB}(\omega_0) \tag{6.27}$$

Et enfin l'intégrale sur l'axe réel est donnée par la partie principale :

$$\lim_{R\to\infty} \int_{\mathcal{C}_2} f(\omega)\,d\omega = \mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_{AB}(\omega)}{\omega - \omega_0}\,d\omega \tag{6.28}$$

On obtient donc finalement :

$$\chi_{AB}(\omega_0) = \frac{1}{i\pi}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_{AB}(\omega)}{\omega - \omega_0}\,d\omega \tag{6.29}$$



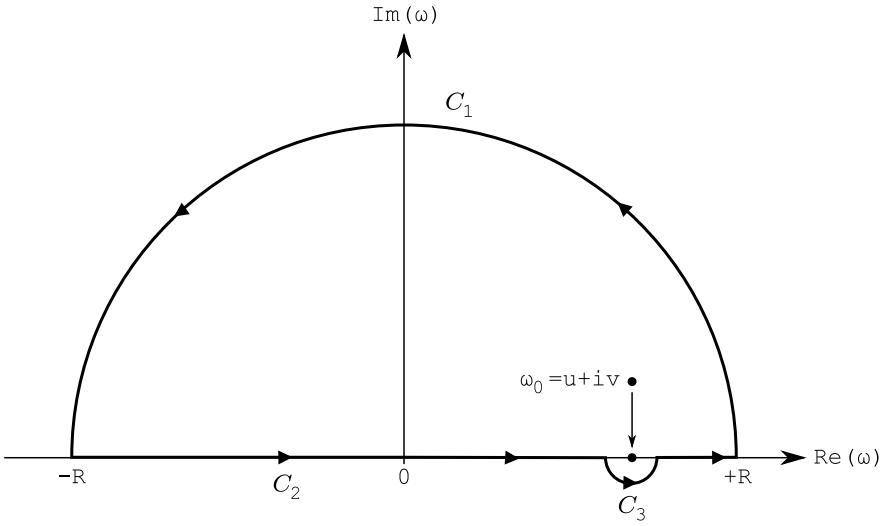


FIGURE 6.2 – Contour d'intégration

Que l'on peut séparer en deux équations pour les parties réelles et imaginaires de $\chi_{AB}(\omega_0)$:

$$\mathbb{R}\mathrm{e}[\chi_{AB}(\omega_0)] = \frac{1}{\pi}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathbb{I}\mathrm{m}[\chi_{AB}(\omega)]}{\omega-\omega_0}\,d\omega \tag{6.30a}$$

$$\mathbb{I}\mathrm{m}[\chi_{AB}(\omega_0)] = -\frac{1}{\pi}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathbb{R}\mathrm{e}[\chi_{AB}(\omega)]}{\omega-\omega_0}\,d\omega \tag{6.30b}$$

Les excitations ($B(t)$) et les réponses ($A(t)$) physiques sont des grandeurs mesurables, et donc à valeurs réelles. Par conséquent $\Phi_{AB}(t)$ est également une fonction réelle ce qui implique la propriété de symétrie suivante pour sa transformée de Fourier $\chi_{AB}(\omega)$:

$$\chi_{AB}(-\omega) = \chi^*_{AB}(\omega) \tag{6.31}$$

Les intégrales de Hilbert (6.30) deviennent alors les relations de Kramers-Kronig :

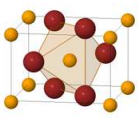
$$\mathbb{R}\mathrm{e}[\chi_{AB}(\omega_0)] = \frac{2}{\pi}\mathcal{P}\int_{0}^{\infty}\frac{\omega\mathbb{I}\mathrm{m}[\chi_{AB}(\omega)]}{\omega^2-\omega_0^2}\,d\omega \tag{6.32a}$$

$$\mathbb{I}\mathrm{m}[\chi_{AB}(\omega_0)] = -\frac{2}{\pi}\omega_0\mathcal{P}\int_{0}^{\infty}\frac{\mathbb{R}\mathrm{e}[\chi_{AB}(\omega)]}{\omega^2-\omega_0^2}\,d\omega \tag{6.32b}$$

Les relations de Kramers-Kronig indiquent par exemple que dans un système physique causale, il ne peut pas y avoir d'absorption pure sans aucune dispersion. Et réciproquement, si un système présente de la dispersion, son absorption ne peut pas être nulle à toute fréquence.

6.3.2 Relations de Kramers-Kronig pour les fonctions optiques

Les relations de Kramers-Kronig peuvent être directement appliquées aux parties réelles et imaginaires de la susceptibilité diélectrique, ce qui donne deux équations en tous points similaires aux équations (6.32). On peut également les étendre à la constante diélectrique $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega) = 1 + \chi(\omega)$ et on obtient les



relations :

$$\varepsilon_1(\omega_0) - 1 = \frac{2}{\pi}\mathcal{P}\int_0^\infty \frac{\omega\varepsilon_2(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2}\, d\omega \tag{6.33a}$$

$$\varepsilon_2(\omega_0) = -\frac{2\omega_0}{\pi}\mathcal{P}\int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega) - 1}{\omega^2 - \omega_0^2}\, d\omega \tag{6.33b}$$

Cependant, il faut noter que ces équations pour la constante diélectrique ne sont valables que pour des matériaux isolants pour lesquels la conductivité s'annule à fréquence nulle. Dans le cas contraire, $\varepsilon_2 = \frac{\sigma_1}{\varepsilon_v \omega}$ diverge et on ne peut plus appliquer les relations de Kramers-Kronig ci-dessus.

Pour la réflectivité, les relations de Kramers-Kronig sont un peu moins évidentes. On définit la réflectivité complexe par $\tilde{r}(\omega) = \rho e^{i\phi}$. La réflectivité mesurée est $R = |\rho|^2$, et ϕ représente le changement de phase de l'onde électromagnétique lors de la réflexion. La réflectivité complexe s'écrit alors $\tilde{r}(\omega) = \sqrt{R}e^{i\phi}$. On définit la fonction f par :

$$f(\omega) = \log(\tilde{r}(\omega)) = \frac{1}{2}\log(R) + i\phi \tag{6.34}$$

$f(\omega)$ se décompose en parties réelle et imaginaire comme $f(\omega) = f_1(\omega) + if_2(\omega)$ et les relations (6.32) permettent de déduire $f_2(\omega)$ à partir de $f_1(\omega)$ comme :

$$f_2(\omega_0) = -\frac{2\omega_0}{\pi}\int_0^\infty \frac{f_1(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2}\, d\omega \tag{6.35}$$

Dans ces conditions R et ϕ sont reliés par la relation :

$$\phi(\omega_0) = -\frac{\omega_0}{\pi}\int_0^\infty \frac{\log[R(\omega)]}{\omega^2 - \omega_0^2}\, d\omega \tag{6.36}$$

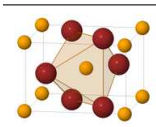
Cette relation est très intéressante car elle permet de connaître la réflectivité complexe à partir d'une simple mesure du coefficient de réflexion en intensité R, et en conséquence donne accès à toutes les fonctions optiques du matériau étudié. Cela nous permet par exemple de connaître le conductivité optique complexe à partir d'une mesure de réflectivité.

Cependant l'application pratique de cette formule n'est pas si simple. En effet, on voit que dans (6.36), l'intégration va de 0 à ∞ en ω, or la plage de fréquences sur laquelle on mesure la réflectivité étant toujours limitée, on est obligés de deviner la forme de $R(\omega)$ en dehors des limites de mesures. Pour cela on utilise généralement des *extrapolations* physiquement acceptables de $R(\omega)$ à basses et hautes fréquences. Pour les matériaux isolants étudiés, on a utilisé une valeur constante de $R(\omega)$ à basses fréquences, considérant ainsi qu'il n'existe pas d'excitations dipolaires d'énergie plus basse que la gamme mesurée. A haute fréquence, nous avons pris une extrapolation constante jusqu'à une fréquence de coupure ω_c au-delà de laquelle nous avons considéré que les électrons se comportent comme des électrons libres induisant une réflectivité proportionnelle à ω^{-4}. La fréquence de coupure ω_c a été choisie de manière à réduire au maximum les valeurs négatives de $\varepsilon_2(\omega)$ qui ne sont pas physiques. (mais comprises dans les barres d'erreur)

6.4 Règles de somme

Nous venons de voir que les parties réelle et imaginaire des fonctions optiques de systèmes physiques ne sont pas indépendantes et sont reliées entre elles par les relations de Kramers-Kronig. Nous pouvons également montrer que des considérations physiques imposent également au fonctions optiques de satisfaire à certaines *règles de somme*. Par exemple, on peut réécrire la relation (6.33a) entre les parties réelle et imaginaire de $\varepsilon(\omega)$ sous la forme :

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi}\mathcal{P}\int_0^{\omega_c} \frac{\omega'\varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2}\, d\omega' + \frac{2}{\pi}\mathcal{P}\int_{\omega_c}^\infty \frac{\omega'\varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2}\, d\omega' \tag{6.37}$$



Prenons pour ω_c une fréquence de coupure telle qu'il n'y ait plus aucune absorption aux fréquences supérieures, dans ce cas on aura $\varepsilon_2(\omega) \approx 0$ pour $\omega > \omega_c$. Maintenant, si on calcule $\varepsilon(\omega)$ d'après (6.37) pour une fréquence $\omega \gg \omega_c$, le terme ω' du dénominateur de la première intégrale peut être négligé devant ω. La seconde intégrale est nulle car on a choisi ω_c tel que $\varepsilon_2(\omega) = 0$ pour $\omega > \omega_c$ et l'équation (6.37) devient :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{2}{\pi\omega^2}\int_0^{\omega_c} \omega'\varepsilon_2(\omega')\, d\omega' \qquad \omega \gg \omega_c \tag{6.38}$$

A des fréquences suffisamment élevées, les électrons peuvent toujours être considérés comme des électrons libres, et la partie réelle de la constante diélectrique est donnée par le modèle de Drude :

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} = 1 - \frac{Ne^2/m\varepsilon_v}{\omega^2} \tag{6.39}$$

Où N est le nombre d'électrons par unité de volume, e leur charge et m leur masse. En comparant les équations (6.38) et (6.39) on obtient la règle de somme pour la partie imaginaire de la constante diélectrique :

$$\int_0^{\infty} \omega\varepsilon_2(\omega)\, d\omega = \frac{\pi}{2}\omega_p^2 \tag{6.40}$$

l'intégration peut être effectuée jusqu'à ∞ car $\varepsilon_2(\omega) = 0$ pour $\omega > \omega_c$. On peut réécrire cette règle de somme en fonction de la partie réelle σ_1 de la conductivité optique, et on obtient :

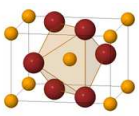
$$N = \int_0^{\infty} \sigma_1(\omega)\, d\omega = \frac{\pi\varepsilon_v}{2}\omega_p^2 \tag{6.41}$$

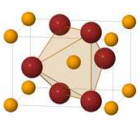
Dans une expérience de spectroscopie optique, on ne mesure généralement qu'une partie limitée de la gamme spectrale, cette partie correspond généralement aux fréquences des excitations (phonons, magnons) que l'on cherche à étudier. On pourra alors déterminer l'évolution du *poids spectral* de l'excitation donné par l'intégrale (6.41), l'intégration étant effectuée sur la gamme de fréquences mesurées. Si on note par exemple une diminution de ce poids spectral en fonction de la température, on pourra en déduire qu'il existe une autre excitation dont le poids spectral aura simultanément augmenté.

Ainsi la règle de somme nous permet de mettre en évidence l'existence de couplage entre différentes excitations dans un matériau. Et inversement, lorsqu'on a affaire à des excitations découplées, et si chaque excitation a la totalité de son poids spectral sur une gamme qui lui est propre, on peut définir une règle de somme pour chaque excitation. Ces règles de somme ont la forme 6.41 où l'intégrale est calculée sur la gamme spectrale de chaque excitation.

Comme on décrit les phonons par des oscillateurs de Lorentz, on pourra calculer leur poids spectral à partir des paramètres d'ajustement à ce modèle. On peut montrer que le poids spectral d'un oscillateur de Lorentz (équation 4.52) de fréquence transverse Ω_{TO} et de force d'oscillateur $\Delta\varepsilon$ est donné par :

$$N = \int_0^{\infty} \sigma_1(\omega)\, d\omega = \int_0^{\infty} \varepsilon_v\omega\,\mathbb{I}\mathrm{m}\left(\frac{\Delta\varepsilon_j\Omega_{TO_j}^2}{\Omega_{TO_j}^2 - \omega^2 + i\gamma_j\omega}\right) d\omega = \frac{\pi\varepsilon_v}{2}\Delta\varepsilon\Omega_{TO}^2. \tag{6.42}$$





Chapitre 7

MnF_2

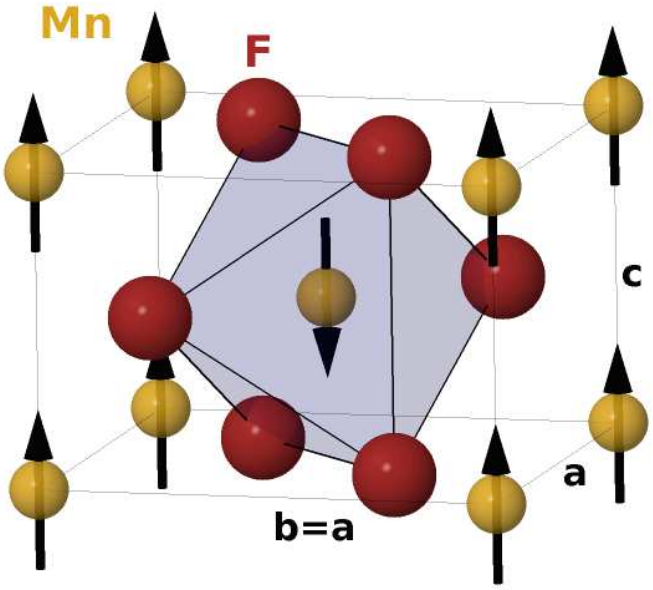
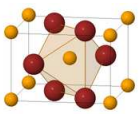


FIGURE 7.1 – Maille élémentaire de MnF_2 et ordre antiferromagnétique

Dans les matériaux multiferroïques de type II tels que $TbMnO_3$ et $MnWO_4$, la ferroélectricité est induite par l'ordre antiferromagnétique (AFM). Comme l'ordre ferroélectrique implique une redistribution des charges dans le matériau, on s'attend à ce que les phonons polaires soient affectés par la transition. Avant de s'attaquer aux multiferroïques de type II de structure relativement complexe, et dont l'analyse est compliquée par la coexistence des ordres magnétique et électrique, nous allons nous intéresser au fluorure de manganèse (MnF_2) qui est un composé antiferromagnétique dont la structure est relativement simple. Il nous permettra d'avoir une idée de l'influence de la transition antiferromagnétique sur les phonons polaires, et de pouvoir ensuite isoler les effets de la transition ferroélectrique dans les multiferroïques.

Les fluorures de structure rutile (TiO_2) tels que MnF_2 FeF_2, NiF_2, etc. ont été beaucoup étudiés dans les années 60-80, surtout du point du vue de leurs propriétés antiferromagnétiques. Ces matériaux ont la propriété de tous présenter un couplage spin-phonons induisant une renormalisation des paramètres des modes normaux de vibration à la transition antiferromagnétique. Ce couplage a été principalement étudié



par spectroscopie Raman dans NiF_2 (Lockwood, 2002), FeF_2 et MnF_2 (Lockwood et Cottam, 1988). Des mesures de réflectivité infrarouge l'ont également mis en évidence de manière un peu moins nette dans FeF_2, ZnF_2 et MgF_2 (Giordano et Benoit, 1988). Curieusement, la seule étude des phonons infrarouges de MnF_2 était, avant ce travail, la mesure de réflectivité à température ambiante (Weaver *et al.*, 1974).

Les mesures de diffusion Raman ont révélé un comportement étrange du phonon B_{1g} dans FeF_2 (Lockwood *et al.*, 1983), NiF_2 (Lockwood, 2002) , SnO_2 (Peercy et Morosin, 1973) ou TiO_2 (Nicol et Fong, 1971) dont la fréquence augmente avec une augmentation de la température. Ce comportement, inhabituel pour les phonons dans les solides, a été interprété comme précurseur à une transition de phase vers une structure de type $CaCl_2$ (Perakis *et al.*, 2005).

Nous avons étudié en détails la dynamique des phonons infrarouge de MnF_2 à partir d'une mesure de leur réflectivité en fonction de la température révélant les effets de la transition AFM sur le spectre de phonons. Cette étude a été faite en collaboration avec M.B. Lepetit (CRISMAT, Caen) qui a calculé la renormalisation des paramètres de phonons par des méthodes *ab initio* et en a donné une explication physique en considérant l'influence des modes de vibration sur les différents chemins de couplage magnétique entre les atomes de manganèse. Tous ces résultats sont présentés dans la section 7.2

L'existence d'un ordre antiferromagnétique implique l'existence d'excitations magnétiques de basse énergie sous forme d'ondes de spin (magnons). La dispersion des ondes de spin de MnF_2 a été étudiée à basse température par diffraction de neutrons polarisés (Low et Okazaki, 1964), et Hagiwara *et al.* (1996) ont étudié l'évolution des magnons à $\mathbf{k} = 0$ en fonction du champ magnétique et de la température par le biais de la résonance antiferromagnétique (magnon de centre de zone). La résonance antiferromagnétique et sa dépendance en température ont également été étudiées dans MnF_2 par spectroscopie Raman (Lockwood et Cottam, 1987; Cottam *et al.*, 1994).

Un caractéristique surprenante de ces matériaux est l'activité optique d'un double magnon de bord de zone. Il a d'abord été observé comme une bande d'absorption dans l'infrarouge apparaissant à ≈ 100 cm^{-1} (deux fois l'énergie d'un magnon de bord de zone) pour $T < T_N$ (Allen *et al.*, 1966) puis a été détecté par diffusion Raman (Fleury *et al.*, 1967) à la même énergie. Ce qui est surprenant, c'est que contrairement au simple magnon qui est sensible au champ magnétique de la lumière, le double magnon est excité par le champ électrique ($\boldsymbol{E}$). En effet, il produit une absorption maximale lorsque $\boldsymbol{E} \parallel \boldsymbol{c}$ (Allen *et al.*, 1966). Il devient alors très intéressant d'étudier cette excitation magnétique qui porte un dipôle électrique et de la replacer dans le contexte des multiferroïques qui sont supposés présenter de telles excitations que l'on appelle dans ce cas *électromagnons*.

Nous avons mesuré la transmission de MnF_2 sous champ magnétique, et nous avons observé la bande d'absorption due à la résonance antiferromagnétique ainsi que celle due au double magnon. Nous avons étudié leur évolution en fonction de la température et du champ magnétique appliqué, et montré que les résultats sont compatibles et complètent ceux de résonance antiferromagnétique. Ces résultats seront discutés dans la section 7.3.

7.1 Échantillons et structure

MnF_2 est un composé idéal pour caractériser l'influence de la transition antiferromagnétique sur le spectre de phonons. En effet, sa structure de type rutile (groupe d'espace $P4_2/mnm$ ou D_{4h}^{14}) est bien connue et reste inchangée lors de la transition paramagnétique-antiferromagnétique à T_N=68 K. En dessous de T_N, les spins s'alignent antiferromagnétiquement parallèlement à l'axe D_4 avec un vecteur d'onde antiferromagnétique $k = (1, 1, 1)$ (voir Figure 7.1). Ses paramètres de maille à T=300 K ainsi que les positions des atomes dans la maille sont donnés dans la table 7.1 .

Les échantillons utilisés dans ces mesures ont été produits par le procédé de Czochralski. Les mesures de susceptibilité magnétique, rayons X, de réflectivité et de transmission infrarouge ont été effectuées sur plusieurs morceaux du même cristal découpés perpendiculairement à l'axe c (plan ab) ou à l'axe $b = a$ (plan ac). Les cristaux utilisés pour les mesures de réflectivité ont été coupés avec un angle de 15° entre

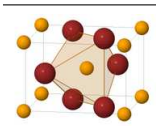


TABLE 7.1 – Paramètres du réseau cristallin et positions des atomes dans la maille élémentaire de MnF_2 à température ambiante. (Stout et Reed, 1954)

Groupe d'espace :	$P4_2/mnm$	D_{4h}^{14}	
Paramètres de maille :	a=4.8734	b=c=3.3099	

Position des atomes

Atome	x	y	z	Position de Wyckoff	Multiplicité
Mn	0	0	0	(a)	2
F	0.310	0.310	0	(f)	4

les faces avant et arrière de manière s'affranchir de la réflexion supplémentaire de la face arrière à basses fréquences lorsque l'échantillon devient transparent. La surface mesurée a également été polie avec du papier de polissage puis de la pâte diamantée jusqu'à un grain de 1 μm. Les échantillons utilisés pour les mesures de transmission ont été polis pour être affinés jusqu'à une épaisseur d'environ 0.5 mm et leurs faces parallèles ont été polies de la même manière que les échantillons utilisés en réflectivité. L'épaisseur des échantillons utilisés en transmission a été calculée à partir de l'espacement des franges d'interférence présentes dans les spectres de transmission. Ces franges ont été ensuite moyennées pour ne conserver que les caractéristiques intrinsèques à l'échantillon dans les spectres. Enfin, comme MnF_2 a une structure quadratique, c'est un matériau biréfringent uniaxe, ce qui permet de vérifier l'orientation de ses faces en l'observant en transmission entre deux polariseurs croisés.

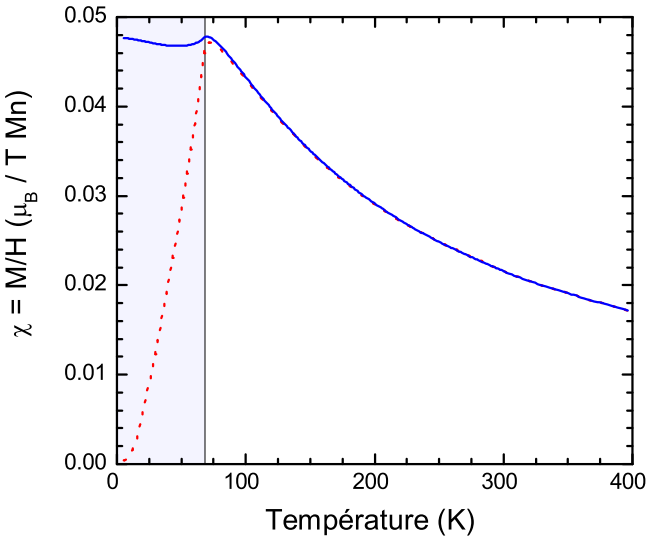
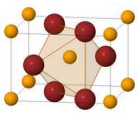


FIGURE 7.2 – Susceptibilité magnétique de MnF_2 mesurée pour un champ magnétique de 1000 Gauss parallèle (pointillés rouges) et perpendiculaire (trait plein bleu) à l'axe c. La zone ombrée délimite la phase antiferromagnétique.

La transition paramagnétique-antiferromagnétique du cristal a été mesurée à l'aide d'un magnétomètre à squid Quantum Design MPMS-5 sous un champ appliqué de 1000 Gauss. La figure 7.2 montre la susceptibilité



magnétique mesurée avec un champ magnétique parallèle ($\chi_\parallel$) et perpendiculaire ($\chi_\perp$) à l'axe c. Dans la phase paramagnétique, la susceptibilité magnétique est isotrope et les deux composante suivent une loi de type Curie-Weiss. A basse température, dans la phase antiferromagnétique, $\chi_\parallel$ diminue et tombe à 0 pour des températures $T \ll T_N$, indiquant un très faible taux d'impuretés dans l'échantillon. La composante $\chi_\perp$ est dominée par l'inclinaison des spins et varie peu en dessous de T_N.

7.2 Les phonons

7.2.1 Diffraction de rayons X

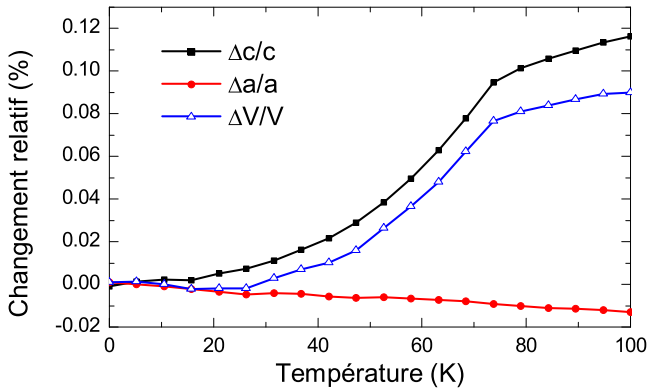
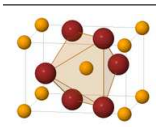


FIGURE 7.3 – Changements relatifs aux valeurs à basse température des paramètres de maille a (cercles rouges) et c (carrés noirs) et du volume de la maille (triangles bleus) mesurés par diffraction de rayons X en fonction de la température.

Des mesures de diffraction de rayons X ont été faites en collaboration avec C.S. Nelson sur la ligne de lumière X21 du National Synchrotron Light Source (NSLS) au Brookhaven National Laboratory (BNL) sur des échantillons de MnF_2 issu du même cristal que celui que nous avons utilisé pour nos mesures. Deux échantillons coupés suivant les plans ab et ac ont été utilisés pour obtenir les paramètres $a = b$ et c.

Les paramètres ainsi obtenus sont présentés sur la figure 7.3 où on trace leurs changements relatifs avec la température. On a également indiqué le changement relatif du volume de la maille élémentaire calculé par $\Delta V/V = 2(\Delta a/a) + (\Delta c/c) + [1 + (\Delta c/c)](\Delta a/a)^2 + 2(\Delta a/a)(\Delta c/c)$. À cause de l'anharmonicité cubique des potentiels d'interaction entre atomes, les cristaux ont tendance à se dilater lorsque la température augmente, et donc le comportement *normal* des paramètres de maille est d'augmenter lorsque l'échantillon est chauffé. Le paramètre c a le comportement habituellement observé dans les cristaux et augmente avec la température. Il présente également un accident à T_N reflétant un effet clair de la transition antiferromagnétique sur ce paramètre. En revanche, le paramètre a a un comportement beaucoup plus étonnant : il diminue continuellement lorsque la température augmente et ne présente aucun changement à T_N. Malgré ce comportement anormal du paramètre a, on peut noter que le volume de la maille élémentaire augmente avec la température conduisant à une dilatation thermique du cristal. Mentionnons enfin que ces mesures donnent les même résultats avec un champ magnétique appliqué de 3 T.

M.B. Lepetit a montré que l'on pouvait expliquer la forte renormalisation du paramètre c ainsi que l'absence de changement dans le paramètre a à la transition AFM en étudiant la dépendance de l'énergie magnétique du système dans la phase AFM en fonction de ces paramètres (Schleck *et al.*, 2010).



7.2.2 Mesures de réflectivité infrarouge

Nous avons mesuré la réflectivité infrarouge de la face *ac* d'un échantillon de MnF_2 avec la lumière incidente polarisée parallèlement et perpendiculairement à l'axe *c*. Nous avons effectué ces mesures à 31 températures différentes entre 4 K et 300 K nous permettant ainsi de suivre l'évolution du spectre de phonons avec la température. Les mesures ont été faites dans les configurations optiques 1, 2 et 4 du tableau 5.1 afin d'obtenir la réflectivité de l'échantillon dans la gamme [10—7500 cm^{-1}]. Ces mesures ont été faites avec une résolution spectrale de 2 cm^{-1}, si on prend en compte l'effet de l'appodisation, la résolution spectrale effective des spectres obtenus est d'environ 3 cm^{-1}. On a donc une incertitude de l'ordre de 3 cm^{-1} sur les fréquences des phonons de MnF_2, cependant des changements relatifs de fréquences très inférieurs à la résolution de mesure peuvent être détectés, et l'incertitude relative entre les fréquences mesurées à différentes température reste inférieure à 0.1 cm^{-1}.

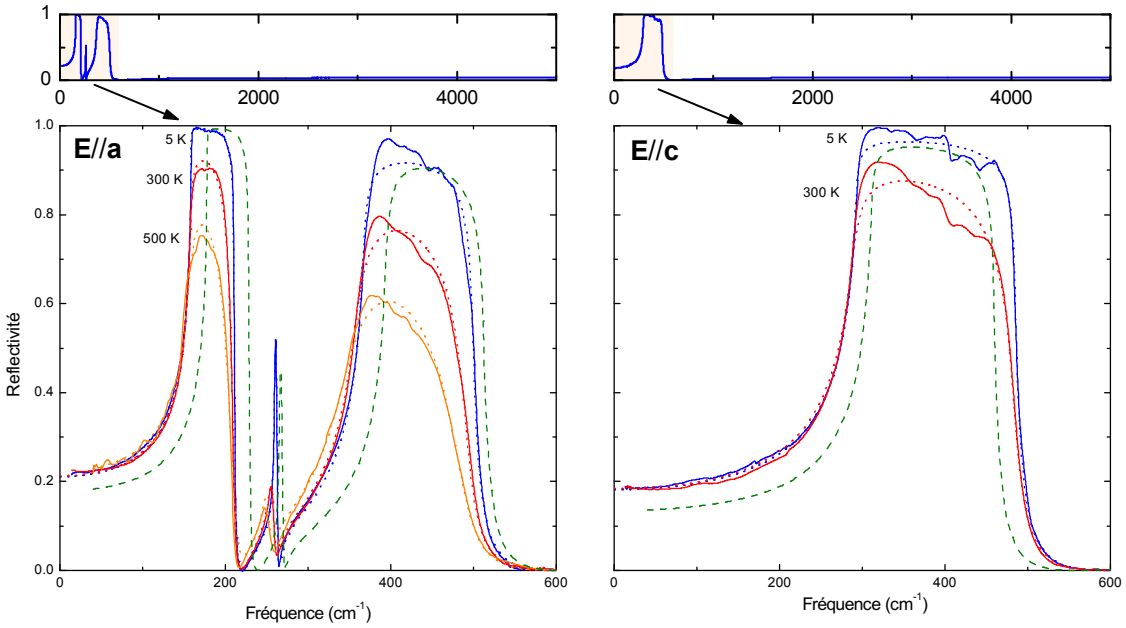


FIGURE 7.4 – Réflectivité infrarouge mesurée avec une polarisation de la lumière incidente perpendiculaire (panneau de gauche) et parallèle (panneau de droite) à l'axe *c* à différentes températures. Les traits pleins représentent les données expérimentales et les traits pointillés sont les résultats de l'ajustement de ces données par un modèle d'oscillateurs de Lorentz. Les tirets verts représentent la réflectivité simulée à partir des résultats des calculs *ab initio* à température nulle, les amortissements étant pris égaux aux amortissements expérimentaux à 5K.

Nous avons également mesuré la réflectivité d'un échantillon coupé dans le plan *ab* à haute température (300-600 K) dans un four Linkam TS-1500. Pour ces mesures, nous n'avons pas utilisé de polariseur car les directions *a* et *b* sont équivalentes. Nous n'avons pas fait d'évaporation d'or *in situ*. Nous avons utilisé un miroir en Aluminium comme référence et avons corrigé les données obtenues pour accorder les mesures à température ambiante faites dans le cryostat et dans le four.

La figure 7.4 (lignes pleines) montre la réflectivité de MnF_2 mesurée dans les directions *a* et *c* à quelques températures dans la gamme spectrale des phonons, ainsi qu'un aperçu de la réflectivité sur toute la gamme mesurée. Dans la direction *a* la réflectivité présente trois pics de phonons bien définis et dans la direction *c* un seul phonon est visible. Pour la structure rutile de MnF_2, la décomposition en représentations irréductibles

est : $A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus 2A_{2u} \oplus B_{1g} \oplus 2B_{1u} \oplus B_{2g} \oplus E_g \oplus 4E_u$ – Pour plus de détails sur la manière d'obtenir cette décomposition, se reporter à l'annexe A. Parmi ces modes, quatre ont une symétrie qui les rend visibles en spectroscopie Raman — A_{1g}, B_{1g}, B_{2g} et E_g — et quatre sont des modes polaires actifs en spectroscopie infrarouge — $3E_u$ et A_{2u}. Les modes E_u sont doublement dégénérés du fait de l'équivalence entre les directions a et b, et constituent le spectre infrarouge du plans ab. On leur ajoute un indice croissant avec leur énergie définissant ainsi les modes E_{u1}, E_{u2}, E_{u3}. Le mode A_{2u} a la symétrie z et est le seul mode actif dans la direction c. On observe, dans les spectres de réflectivité, tous les modes prévus par la théorie des groupes.

Pour analyser les données, nous avons ajusté les spectres de réflectivité selon la procédure définie en 6.1.2 en utilisant un oscillateur de Lorentz par mode de phonon. Les résultats de ces ajustements sont tracés sur la figure 7.4 (pointillés). On voit que le modèle utilisé reproduit globalement bien les spectres expérimentaux. Cependant les modes E_{u3} et A_{2u} ainsi que E_{u1} à haute température, présentent des structures qui ne peuvent pas être reproduites par le modèle de Lorentz. Ces structures peuvent être liées à une anharmonicité des phonons en question (Sun *et al.*, 2008) ou à des processus à plusieurs phonons (Benoit et Giordano, 1988).

Afin de s'assurer que les résultats obtenus ne sont pas le fruit d'un modèle inadapté et représentent des caractéristiques intrinsèques au matériau, nous avons également procédé à une analyse par transformation de Kramers-Kronig (qui ne dépendent d'aucun modèle) des données. Comme nous l'avons vu en 6.3, ces transformations nécessitent l'utilisation d'extrapolations à hautes et basses fréquences des données. Dans le cas présent, nous avons considéré que la réflectivité était constante à basse fréquences. Pour les hautes fréquences, nous avons utilisé une réflectivité constante jusqu'à 80 000 cm^{-1} suivie par une approximation d'électrons libres ($R \propto \omega^{-4}$). La limite de 80 000 cm^{-1} a été choisie pour éviter des valeurs négatives non physiques de la partie imaginaire de la constante diélectrique (ε_2).

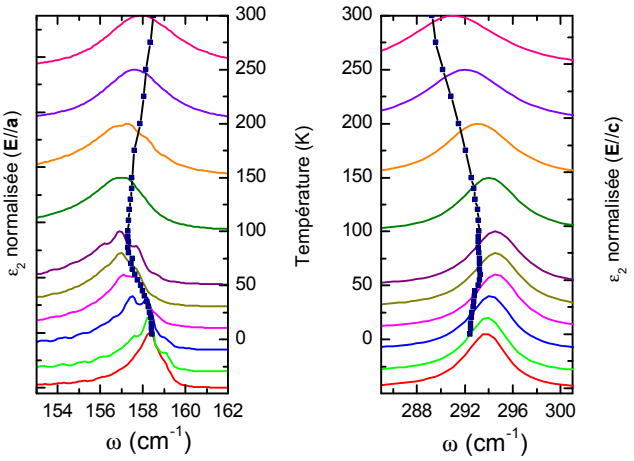


FIGURE 7.5 – Comparaison entre la fréquence fournie par l'ajustement à un modèle de Lorentz et la position du pic dans la partie imaginaire de la constante diélectrique (ε_2).Les carrés bleus représentent la fréquence du phonon obtenue par un ajustement de la réflectivité par un modèle à un oscillateur de Lorentz et les courbes en traits pleins sont les parties imaginaires de la constante diélectriques normalisées par leur maximum et décalées de manière à ce que l'ordonnée de chaque maximum se trouve à la température de mesure de la courbe en question. En cas d'accord parfait entre les modèle de Lorentz et les transformations de Kramers-Kronig, chaque carré bleu se trouverait exactement sur le maximum d'une courbe

Sur la figure 7.5, on a tracé sur un même graphique la valeur de la fréquence des modes E_{u1} et A_{2u} ainsi que la partie imaginaire de la constante diélectrique (normalisée par son maximum) à toutes les températures de mesure. On remarque que la position du maximum de $\varepsilon_2(\omega)$ — qui intervient à la fréquence de résonance du phonon transverse— suit exactement l'évolution en température de la fréquence donnée par le modèle de Lorentz, à un petit décalage constant en fréquence près. On en conclut que le modèle de Lorentz, bien que négligeant les effets anharmoniques, fournit des paramètres représentant les propriétés physiques de MnF_2. Nous avons également vérifié que d'autres méthodes telles que l'utilisation d'un modèle à quatre paramètres (Gervais et Piriou, 1974), ou un ajustement multi-oscillateurs (Kuzmenko, 2005) donnent les mêmes résultats que le modèle de Lorentz. C'est pourquoi, dans la suite, la discussion ne portera que sur

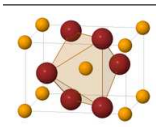


TABLE 7.2 – Paramètres donnés par les ajustements au modèle de Lorentz à 5 K, 100 K et 300 K et résultats des calculs *ab initio* pour les fréquences de phonons et forces d'oscillateurs. Ω_{TO} et γ sont donnés en cm^{-1}. Les configurations FM et AFM sont définis en 7.2.3. Les valeur obtenues pour ε_∞ sont 2.16 dans le plan *ab* et 2.25 suivant l'axe *c* axis.

	5 K			100 K			300 K			AFM		FM	
	Ω_{TO}	$\Delta\epsilon$	γ	Ω_{TO}	$\Delta\epsilon$	γ	Ω_{TO}	$\Delta\epsilon$	γ	Ω_{TO}	$\Delta\epsilon$	Ω_{TO}	$\Delta\epsilon$
A_{2u}	292.5	3.93	4.37	293.2	3.92	6.42	289.6	4.01	16.01	311.0	2.53	315.1	1.74
E_{u1}	158.4	3.56	0.25	157.3	3.66	0.96	158.5	3.59	3.48	178.2	2.68	175.2	2.71
E_{u2}	259.8	0.08	1.56	258.9	0.08	2.48	255.1	0.09	6.88	265.7	0.06	265.5	0.06
E_{u3}	367.0	1.48	7.00	363.3	1.50	9.47	357.9	1.51	21.70	394.6	1.20	387.7	1.17

les données interprétées en termes d'oscillateurs de Lorentz, et on peut négliger en première approximation les effets anharmoniques observés dans les spectres de réflectivité. Les paramètres obtenus à 5 K, 100 K et 300 K sont reportés dans la table 7.2.

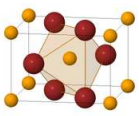
Amollissement du mode E_{u1}

Dans les cristaux, l'anharmonicité cubique des potentiels ioniques produit généralement une contraction du réseau cristallin lorsque la température diminue. Lors de cette contraction, les atomes s'approchent les uns des autres, les forces d'interaction augmentent et dans l'approximation harmonique (cf 4.1.1), la constante de ressort κ entre les atomes augmente également. Comme la fréquence des phonons est proportionnelle à $\sqrt{\kappa/\mu}$ où μ est la masse réduite, on s'attend à ce qu'elle augmente lorsque la température diminue. La figure 7.3 montre que le volume de la maille de MnF_2 augmente avec la température, on s'attend donc à ce que la fréquence des phonons diminue lorsque la température augmente. Les figures 7.6 et 7.7 montrent l'évolution des fréquences de phonons dans MnF_2. Les phonons E_{u2} et E_{u3} ont le comportement attendu avec une fréquence qui diminue lorsque la température augmente sur toute la gamme de mesure. Le mode A_{2u} se comportent également de manière conventionnelle, mais uniquement au dessus de T_N.

D'un autre côté, le phonon E_{u1} a une évolution anormale car sa fréquence augmente avec la température au dessus de T_N. Ce comportement n'est pas sans rappeler ce qu'il se passe avec le mode B_{1g} vu par spectroscopie Raman dans MnF_2 et autre fluorures de structure rutile (Lockwood *et al.*, 1983; Lockwood, 2002; Giordano et Benoit, 1988; Perakis *et al.*, 1999). Ce mode semble être beaucoup plus sensible au paramètre a qu'au volume global de la maille élémentaire. Ce comportement anormal du paramètre a et des modes E_{u1} et B_{1g} est la signature d'une instabilité importante du réseau à l'approche d'une transition de phase.

Des expériences de diffusion Raman sous pression effectuées sur ZnF_2 montrent que le phonon B_{1g} s'amollit également lorsque la pression augmente à température ambiante. Perakis *et al.* (2005) ont montré que ce comportement est un précurseur d'une transition de phase d'une structure rutile vers une structure de type $CaCl_2$ à 4.5 GPa. Des mesures de diffusion Brillouin (Yamaguchi *et al.*, 1992) ont montré que MnF_2 subit une transition de phase à 1.49 GPa de nature indéterminée. Comme la transition dans ZnF_2 s'accompagne d'une distorsion orthorhombique, on peut interpréter l'amollissement du mode E_{u1} comme un précurseur d'une transition de phase.

Cette transition de phase naissante se traduit également par des anomalies observées dans les propriétés élastiques des composés de structure rutile. Melcher (1970) a montré que la constante élastique c_{44} dans MnF_2 présente un comportement anormal (elle diminue lorsque la température baisse) à basse température en dessous de $T \approx T_N$. Rimai (1977) a observé un comportement similaire dans ZnF_2 qui n'est pas magnétique et l'a interprété comme une signature d'une instabilité compatible avec la ferroélectricité.



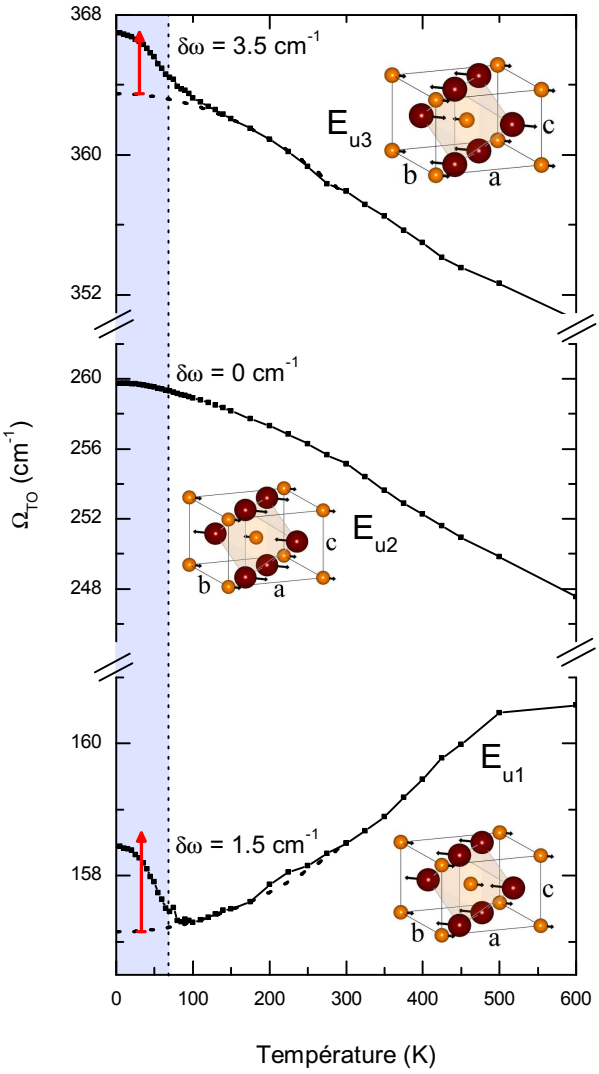
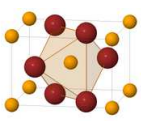


FIGURE 7.6 – Évolution de la fréquence des phonons polarisés perpendiculairement à l'axe c. Les lignes pointillées sont une estimation du comportement de la fréquence à basse température en l'absence de l'ordre antiferromagnétique. Les flèches rouges représentent le sens et l'amplitude de la renormalisation induite par l'ordre AFM prévue par les calculs *ab initio*. Pour chacun des modes de vibration, les mouvements atomiques correspondants sont également représentés

On peut alors imaginer que le comportement anormal du mode E_{u1} dans MnF_2 est la signature d'une transition de phase vers une phase ferroélectrique qui pourrait être atteinte sous pression. Si cette hypothèse se confirme, on pourrait voir un regain d'intérêt pour MnF_2 qui deviendrait multiferroïque sous pression. Mais cette transition de phase ferroélectrique reste très hypothétique et il faudrait faire de nouvelles mesures sous pression afin de déterminer sa nature exacte.

Influence de la transition AFM

Les figures 7.6 et 7.7 montrent une influence claire de la transition antiferromagnétique sur les fréquences de phonons. La fréquence du mode E_{u3} augmente plus rapidement en dessous de T_N, en accord avec l'évolution du volume de la maille élémentaire qui diminue plus rapidement en dessous de T_N. Il n'y a pas d'accident visible dans l'évolution de la fréquence du mode E_{u2} qui augmente de manière continue. Les modes E_{u1} et A_{2u} ont des comportements beaucoup plus étranges : l'instabilité observée dans le premier s'interrompt brusquement à T_N, et il retrouve un comportement classique avec une fréquence qui augmente lorsque la température



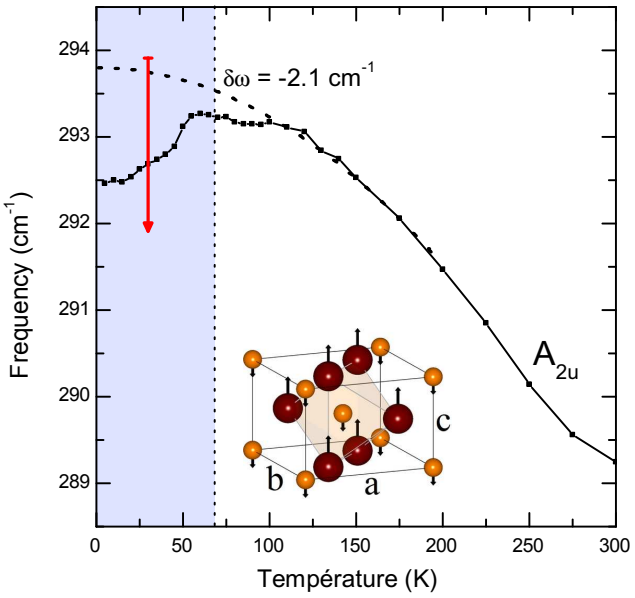


FIGURE 7.7 – Évolution de la fréquence du phonon polarisé parallèlement à l'axe c. Les lignes pointillées sont une estimation du comportement de la fréquence à basse température en l'absence de l'ordre antiferromagnétique. La flèche rouge représente le sens et l'amplitude de la renormalisation induite par l'ordre AFM prévue par les calculs *ab initio*. les mouvements atomiques correspondant à ce mode de vibration sont également représentés

diminue. La fréquence du mode A_{2u}, quant à elle, a un comportement opposé, et sa fréquence s'amollit en dessous de T_N, en contradiction avec l'évolution du volume de la maille élémentaire. Les changements de signe observés dans l'évolution des fréquences de phonons peuvent difficilement être expliqués par des effets de magnétostriction, et doivent faire intervenir les interactions magnétiques entre les ions.

Pour interpréter ces résultats, nous avons collaboré avec M.B. Lepetit qui a utilisé le modèle développé par Baltensperger et Helman (1968) pour décrire les interactions entre les phonons et l'ordre magnétique dans MnF_2. Pour cela, on écrit la contribution magnétique $\mathcal{E}_M$ due aux interactions d'échange à l'énergie totale du système en fonction de la coordonnée normale du mode de phonon considéré.

Pour le mode E_{u1} on montre que l'énergie magnétique du système s'écrit en fonction de la coordonnée normale u de ce mode comme

$$\mathcal{E}_M = -\left[2J_{\mathbf{0}}(u) + 2J_{\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}}(u) + 4J_{\boldsymbol{a}}(u)\right] \times \langle \boldsymbol{S}_{\mathrm{Mn}_1} \cdot \boldsymbol{S}_{\mathrm{Mn}_2} \rangle, \tag{7.1}$$

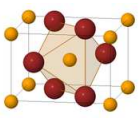
où $J_{\mathbf{0}}$, $J_{\boldsymbol{a}}$ et $J_{\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}}$ sont les interactions de superéchange entre les atomes de manganèse définies sur la figure 7.8. On peut alors montrer, en analysant les principaux chemins de couplage AFM que $J_{\boldsymbol{a}}$ ne dépend pas de u, que $\partial J_{\mathbf{0}}/\partial u = -\partial J_{\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}}/\partial u$, et que $\partial^2 J_{\mathbf{0}}/\partial u^2 = \partial^2 J_{\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}}/\partial u^2 > 0$. Donc si on développe (7.1) au second ordre par rapport à u on obtient :

$$\mathcal{E}_M = -\Big[8J(0) + 2\underbrace{\frac{\partial^2 J_{\vec{0}}}{\partial u^2}\Big|_{u=0}}_{>0} u^2\Big] \underbrace{\langle \vec{S}_{\mathrm{Mn}_1} \cdot \vec{S}_{\mathrm{Mn}_2} \rangle}_{<0}. \tag{7.2}$$

où $J(0)$ est la valeur de l'échange magnétique lorsque tous les atomes sont dans leur position d'équilibre. On peut alors écrire la contribution magnétique comme

$$\mathcal{E}_M \sim ku^2 \qquad k > 0. \tag{7.3}$$

On voit alors que l'énergie magnétique se met sous la forme d'un potentiel harmonique qui va s'ajouter à celui vu par le mode de vibration du mode E_{u1} en l'absence d'ordre magnétique. Comme la constante de raideur k est positive, le potentiel effectif vue par ce mode sera plus *dur* que sans ordre magnétique et on



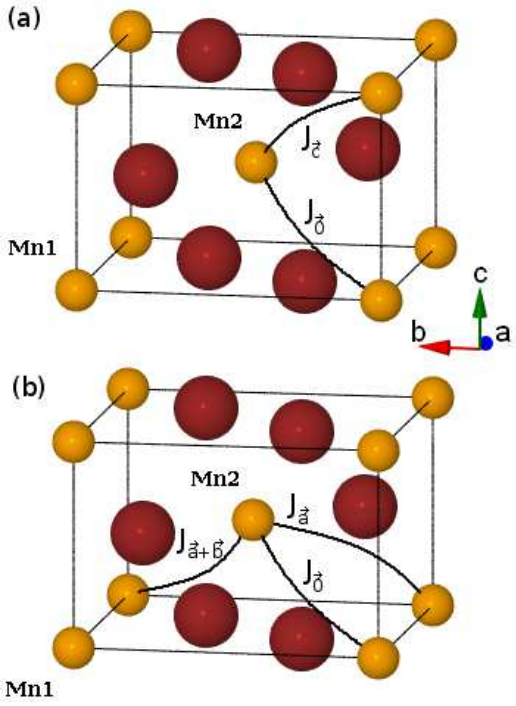


FIGURE 7.8 – Définition des différentes intégrales d'échanges intervenant dans l'analyse de la renormalisation des modes A_{2u} (a) et E_{u1} (b).

s'attend à ce que la fréquence du mode E_{u1} soit plus grande dans la phase antiferromagnétique. C'est bien le comportement qu'on observe avec un durcissement de ce mode à la transition AFM.

On peut faire exactement le même raisonnement pour le mode A_{2u}, dans ce cas on écrit l'énergie magnétique en fonction de la coordonnée normale v du mode comme

$$\mathcal{E}_M = -\left[4J_{\mathbf{0}}(v) + 4J_{\boldsymbol{c}}(v)\right] \times \langle \boldsymbol{S}_{\mathrm{Mn}_1} \cdot \boldsymbol{S}_{\mathrm{Mn}_2} \rangle. \tag{7.4}$$

Encore une fois, l'évaluation des contributions des principaux chemins d'échange montre que $J_{\mathbf{0}}/\partial v = -\partial J_{\boldsymbol{c}}/\partial v$ et $\partial^2 J_{\mathbf{0}}/\partial v^2 = \partial^2 J_{\boldsymbol{c}}/\partial v^2 < 0$. Le développement de (7.4) au second ordre par rapport à v donne alors

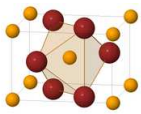
$$\mathcal{E}_M = -\Big[8J(0) + \underbrace{4\left.\frac{\partial^2 J_{\vec{0}}}{\partial v^2}\right|_{v=0}}_{<0} v^2\Big] \underbrace{\langle \vec{S}_{\mathrm{Mn}_1} \cdot \vec{S}_{\mathrm{Mn}_2} \rangle}_{<0}, \tag{7.5}$$

et la contribution magnétique à l'énergie du système devient

$$\mathcal{E}_M \sim -k'u^2 \qquad k' > 0. \tag{7.6}$$

On se trouve cette fois dans le cas où les interactions magnétiques créent un potentiel harmonique supplémentaire avec une constante de raideur $-k'$ négative qui va avoir tendance à *amollir* le potentiel harmonique vu par le mode A_{2u}. Ainsi l'ordre magnétique aura pour conséquence de réduire la fréquence propre de ce mode. C'est encore une fois en accord avec les données expérimentales qui montrent une diminution de la fréquence du mode A_{2u} en dessous de T_N.

Ce modèle relativement simple (bien que les calculs qu'il implique ne le soient pas) nous permet de prévoir qualitativement le comportement des fréquences des phonons au passage de la transition AFM. Il permet également de comprendre l'origine physique des renormalisations des fréquences de phonons induites par l'ordre magnétique.



Constante diélectrique

Les mesures de réflectivité infrarouge nous donnent accès aux forces d'oscillateurs ($\Delta\varepsilon_k$) des phonons optiques ainsi qu'à la contribution des excitations électroniques à la constante diélectrique (ε_∞). On peut donc calculer la somme des contributions ioniques et électroniques à la constante diélectrique statique par l'équation (4.54). Sur la figure 7.9 on a tracé la constante diélectrique statique calculée à partir de nos données infrarouges dans les directions a et c ainsi que la valeur mesurée à 10 kHz par Seehra *et al.* (1986). On a également reporté dans la direction a la contribution du phonon E_{u1}.

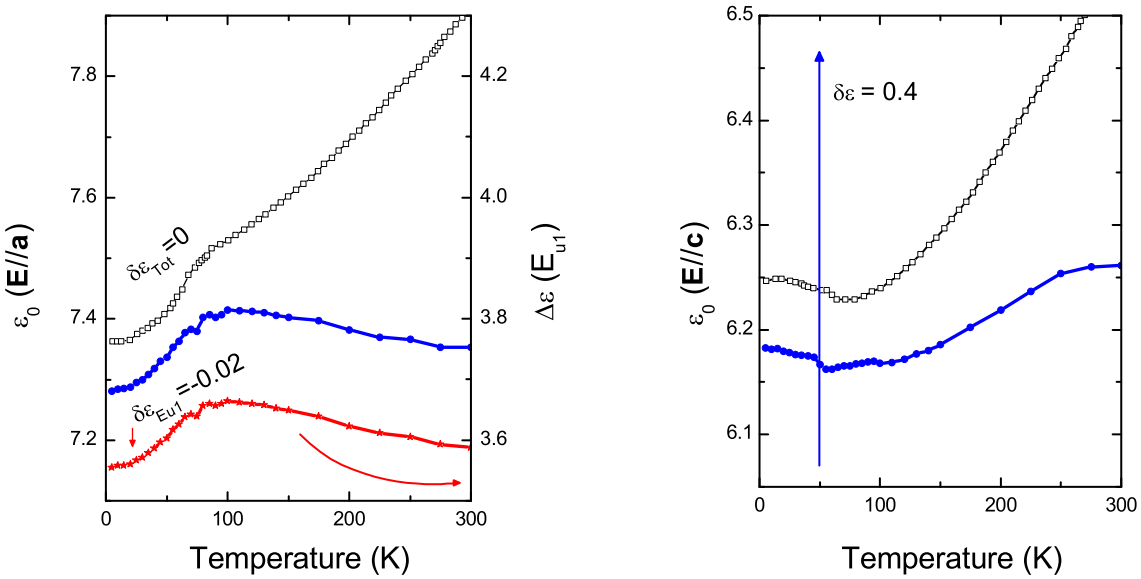
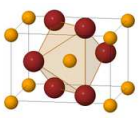


FIGURE 7.9 – Le panneau de gauche montre la constante diélectrique *statique* mesurée dans le plan *ab* à 10 kHz par Seehra *et al.* (1986) (carrés vides) et la valeur extrapolée à partir de nos mesures de réflectivité infrarouge (cercles pleins). A droite, on montre les mêmes quantités pour la direction *c*. Pour pouvoir comparer les deux méthodes, les mesures basse fréquences ont été décalées de -1. Les flèches bleues sont les changements $\delta\varepsilon$ prévus dans $\varepsilon(0)$ par les calculs *ab initio* à l'apparition de l'ordre AFM. L'échelle de droite du panneau de gauche correspond à la contribution du mode E_{u1} à la constante diélectrique (étoiles) et la flèche rouge est le changement prévu par *ab initio*. Les échelles de droite et gauche s'étendent sur la même gamme, montrant que la totalité des changements observés dans le plan viennes du mode E_{u1}.

En l'absence d'excitations de basse fréquence, les constantes diélectriques statiques mesurées et déduites des mesures infrarouges devraient être égales. En dessous de 100 K, les deux valeurs sont décalées d'une constante mais suivent la même évolution avec la température. L'accident présent à T_N dans les deux directions dans les mesures de Seehra est également présent dans la constante diélectrique *statique* déduite des données infrarouges et trouve donc son origine dans la renormalisation des paramètres de phonon observée à T_N. On remarque également que dans la direction a, l'évolution en température de la constante diélectrique *statique* est entièrement contrôlée par la force d'oscillateur du mode E_{u1}.

Au dessus de 100 K, les valeurs extraites de nos mesures infrarouges diffèrent de celles mesurées par Seehra. Et la différence s'accroit avec la température. Dans la directions c, la mesure statique augmente plus vite avec la température que celle déduite de nos mesures. Dans le plan *ab*, la différence est encore plus frappante : la contribution ionique et électronique diminue alors que la mesure basse fréquence augmente lorsque la température augmente. La différence entre les deux valeurs peut être due à une différence de qualité entre les échantillons, mais trouve plus probablement son origine dans la contribution de la conduction ionique



à la constante diélectrique mesurée dans la gamme radio-fréquences, un effet répandu dans les fluorures (Ure, 1957; Samara et Peercy, 1979). En effet, l'existence d'une conductivité non nulle à basse fréquence se traduit par une dispersion dans $\varepsilon_2(\omega)$ qui, par les relations de Kramers-Kronig, induit une contribution supplémentaire dans la partie réelle de la constante diélectrique.

7.2.3 Calculs *ab initio*

Les mesures de réflectivité infrarouge et de diffraction de rayons X permettent d'observer les modifications qui interviennent dans le matériau lors de la transition paramagnétique-antiferromagnétique. Comme la transition de phase magnétique est observée en diminuant la température, ces mesures ne sont pas suffisantes pour isoler la contribution de l'ordre magnétique d'un effet purement thermique sur le spectre de phonons. L'hypothèse que nous faisons est que la contribution des interactions magnétiques est dominante et qu'elle est la principale cause de changements du spectre de phonons. Pour valider cette hypothèse, nous avons collaboré avec M.B. Lepetit (CRISMAT, Caen) pour effectuer une série de calculs *ab initio* basés sur la théorie de fonctionnelle de densité (DFT) sur MnF_2 montrant les effets de l'instauration d'un ordre antiferromagnétique à température nulle.

Nous avons calculé les paramètres de phonons d'une maille préalablement optimisée pour deux configurations de spins différentes. La première est une configuration ferromagnétique (FM) *vraie* dans laquelle tous les spins sont alignés ($\uparrow\uparrow$). La seconde est une configuration *pseudo*-antiferromagnétique (AFM) dans laquelle les spins premiers voisins sont anti-alignés (configuration de la figure 7.1)($\uparrow\downarrow$). Cette configuration est uniquement *pseudo*-antiferromagnétique car elle n'est pas un état propre de l'opérateur de spin total, un état antiferromagnétique *vrai* serait une superposition des états ($\uparrow\downarrow$) et ($\downarrow\uparrow$) qui n'est malheureusement pas calculable pour un système infini. Ces deux configurations nous ont permis d'obtenir un ordre de grandeur des changements induits par l'ordre magnétique dans les paramètres des phonons. Dans la phase antiferromagnétique, les paramètres des phonons sont donnés par la configuration AFM, et dans la phase paramagnétique, nous avons pris la moyenne des valeurs données par les configurations FM et AFM.

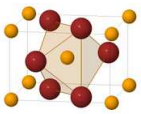
Les fréquences et forces d'oscillateurs calculés pour les phonons optiques sont reportés dans la table 7.2 pour les deux configurations décrites ci-dessus. On a également indiqué sur les figures 7.6 et 7.7 l'amplitude et le sens des changements prévus par les calculs dans les fréquences de phonons (flèches rouges). L'accord entre les changements observés et ceux prévus par les calculs *ab initio* est remarquable étant donné les approximations faites. Pour les quatre phonons optiques, les calculs prévoient une renormalisation dont le signe et l'amplitude sont compatibles avec les mesures infrarouges. Cette adéquation indique que les changements observés dans les paramètres de phonons en dessous de T_N est d'origine purement magnétique.

Les changements dans les forces d'oscillateur des phonons dans les configurations FM et AFM nous permettent également de connaître la renormalisation prévue par les calculs *ab initio* dans la constante diélectrique statique. Dans ce cas, même si les changements calculés pour la constante diélectrique dans la direction c et pour le mode E_{u1} vont dans la bonne direction, l'amplitude prévue ne correspond pas à celle mesurée. Dans la direction c, les calculs prévoient une augmentation de $\varepsilon(0)$ dans la phase AFM de l'ordre de 0.4 alors que l'augmentation observée ne dépasse pas 0.05. Dans le plan ab, les calculs ne prévoient pas l'accident observé à T_N dans $\varepsilon(0)$ et sous-estiment la diminution dans la contribution du mode E_{u1}.

Les calculs *ab initio* s'avèrent donc très efficaces pour prévoir les fréquences des modes normaux de vibration ainsi que leur renormalisation à la transition AFM, mais ils donnent des résultats moins concluants quant à leurs forces d'oscillateurs ils se révèlent donc relativement inefficaces pour prévoir les changements observés dans la constante diélectrique de MnF_2.

7.3 Excitations magnétiques

En dessous de T_N MnF_2 s'ordonne antiferromagnétiquement donnant naissance à de nouvelles excitations magnétiques (magnons) correspondant à des perturbations de l'ordre antiferromagnétique. La spectroscopie



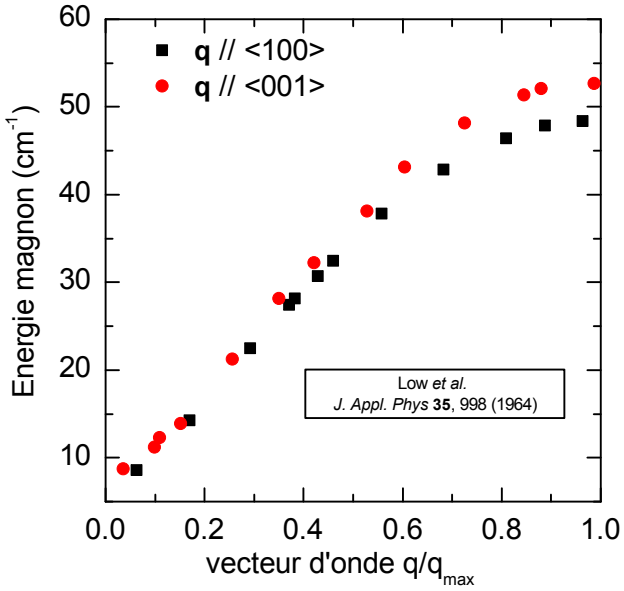


FIGURE 7.10 – Relation de dispersion des excitations magnétiques de MnF_2 mesurée à 4.2 K par diffusion inélastique de neutrons par Low et Okazaki (1964) pour un vecteur d'onde de propagation parallèle (001) et perpendiculaire (100) à l'axe c.

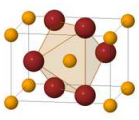
infrarouge et aussi sensible aux excitations magnétiques de centre de zone par une interaction directe entre le champ magnétique de la lumière et les spins du matériau. Ainsi nous avons pu sonder les magnons de centre de zone dans MnF_2 par des mesures de transmission infrarouge. Nous avons également pu observer le double magnon qui apparait autour de 110 cm^{-1}. La figure 7.10 montre la relation de dispersion des excitations magnétiques de MnF_2 mesurée par Low et Okazaki (1964). On voit que le magnon se trouve à une fréquence ≈ 9 cm^{-1} à $\boldsymbol{q} = 0$ (non nulle à cause du champ d'anisotropie qui oriente les spins dans la direction c) et atteint une fréquence ≈ 50 cm^{-1} en bord de zone de Brillouin. Dans la suite nous allons voir comment cette relation de dispersion se manifeste dans la réponse infrarouge de MnF_2.

7.3.1 Magnon de centre de zone : Résonance antiferromagnétique

La figure 7.12 montre la transmission d'un échantillon de MnF_2 dans l'infrarouge lointain mesurée sous un champ magnétique de 10 T perpendiculaire à l'axe c. Ces mesures ont été effectuées sur la ligne de lumière U4IR au National Synchrotron Light Source du Brokhaven National Laboratory. On y voit clairement un pic d'absorption autour de 13 cm^{-1} à basse température dont la fréquence diminue lorsqu'on chauffe l'échantillon et qui disparait pour $T \approx T_N$. Les mesures ont été faites sous un champ magnétique élevé de manière à augmenter la fréquence du magnon qui est de ≈ 9 cm^{-1} en champ nul (voir figure 7.10) et donc en dehors de notre gamme de mesure. Toutes les mesures du magnon de centre de zone ont été faites dans la configuration (1) de la figure 7.11.

L'observation du magnon de centre de zone par spectroscopie infrarouge correspond à l'observation d'un mode de résonance antiferromagnétique, et nous pouvons donc comparer les résultats obtenus par nos mesures à ceux de Hagiwara *et al.* obtenus par des mesures de résonance antiferromagnétique classiques dans une cavité micro-ondes.

On a mesuré l'évolution à basse température (10 K) de la fréquence du magnon lorsqu'on applique un



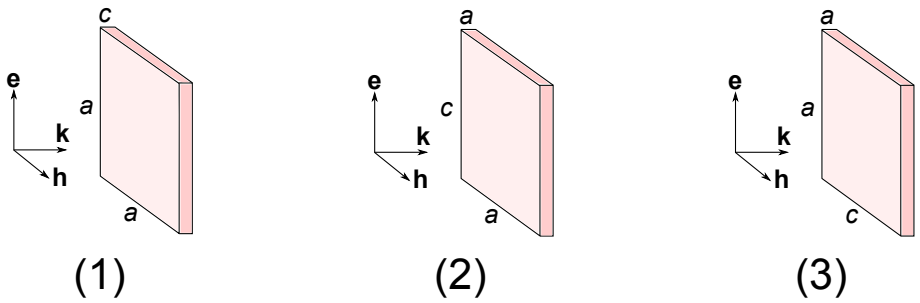


FIGURE 7.11 – Différentes configurations de l'échantillon et de polarisation de la lumière incidente utilisées lors de nos mesures. **e**, **h** et **k** sont respectivement le champ électrique, le champ magnétique et le vecteur d'onde de la lumière incidente.

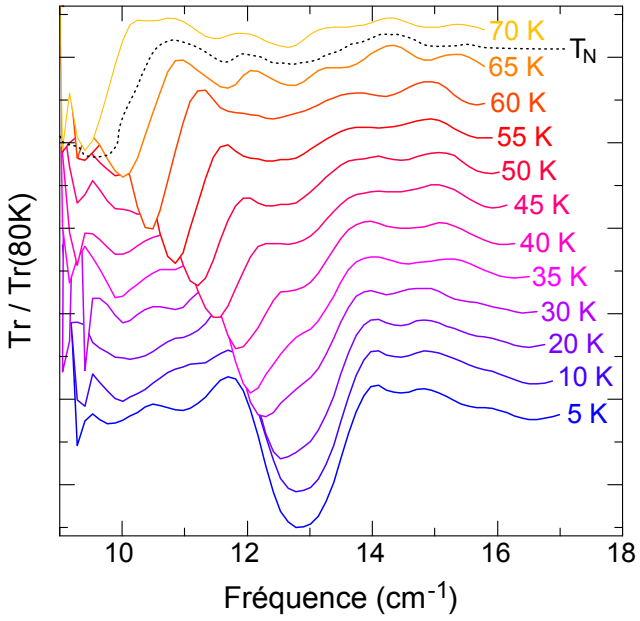
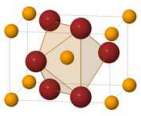


FIGURE 7.12 – Transmitivité de MnF_2 dans l'infrarouge montrant le pic d'absorption du au magnon mesuré sous une champ magnétique de 10 T, à plusieurs températures entre 5 et 70 K.



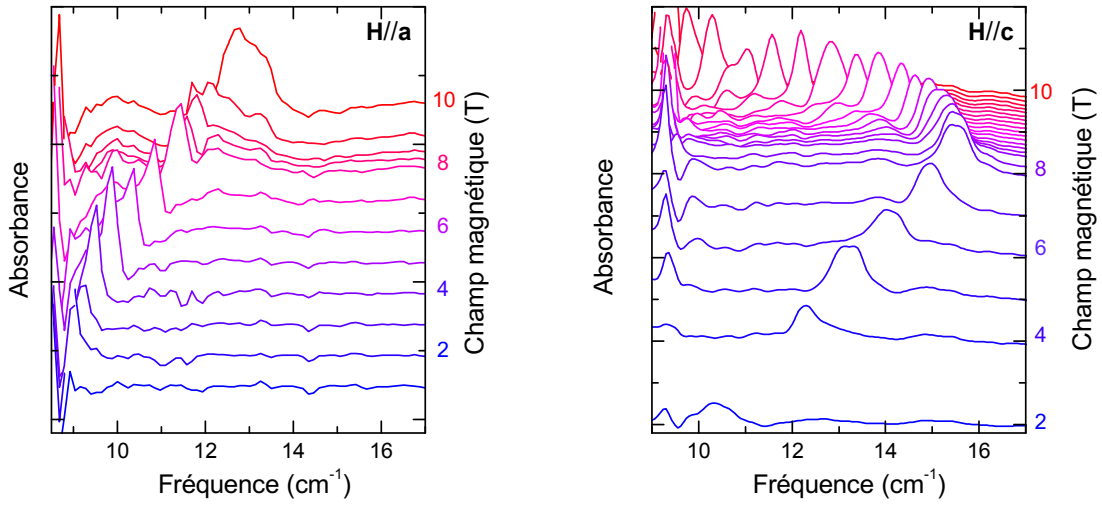


FIGURE 7.13 – Évolution du magnon lorsque le cristal est soumis à un champ magnétique extérieur perpendiculaire (à gauche) ou parallèle (à droite) à l'axe c à une température de 10 K.

champ magnétique extérieur parallèlement ou perpendiculairement à l'axe c, ces mesures sont présentées sur la figure 7.13. Pour un champ H perpendiculaire à l'axe c, on observe une augmentation continue de la fréquence du magnon qui passe de 9 à 13 cm^{-1} entre 0 et 10 T. Lorsque le champ magnétique extérieur est appliqué parallèlement à l'axe c, la fréquence du magnon commence par augmenter avec le champ, beaucoup plus vite que dans le cas $H \perp c$ puis au dessus d'un champ critique H_{SF} diminue brusquement pour retomber à ≈ 10 cm^{-1} pour un champ appliqué de 10 T. Cette chute de la fréquence du magnon correspond à une réorganisation de l'ordre des spins qui est déstabilisé par le champ magnétique appliqué. Les spins qui étaient parallèles à c basculent dans le plan ab induisant une discontinuité dans leur fréquence de résonance.

Pour comprendre l'origine du basculement des spins (spin flop) perpendiculairement à l'axe c, on peut raisonner en termes d'énergie magnétique et d'anisotropie. Considérons deux configurations de spins :

- (1) les spins ordonnés antiferromagnétiquement parallèlement à c
- (2) les spins ordonnés antiferromagnétiquement parallèlement à a

et un champ magnétique extérieur H appliqué parallèlement à c. Comme l'axe c est un axe d'orientation facile des spins, il existe un terme d'énergie d'anisotropie qui privilégie la configuration (1) qui a une énergie d'anisotropie $-E_a$ alors que celle de la configuration (2) est nulle. La figure 7.2 montre que la susceptibilité dans la direction parallèle aux spins diminue en dessous de T_N jusqu'à atteindre une valeur très faible à basse température. L'énergie magnétique de la configuration (1) sera donc indépendante de H. D'un autre côté, on voit que la susceptibilité perpendiculaire aux spins ($\chi_\perp$) est quasiment constante en dessous de T_N et garde une valeur relativement élevée à basse température. Si on considère que la susceptibilité perpendiculaire reste similaire lorsque les spins sont dans le plan ab alors la configuration (2) va avoir une énergie magnétique d'autant plus faible que H sera élevé : $E_M = -\frac{1}{2}\chi_{perp}H^2$. Au dessus du champ critique $H_{SF} = \sqrt{2E_a/\chi_\perp}$ l'énergie magnétique de la configuration (2) est plus faible que l'énergie d'anisotropie de la configuration (1). La configuration (2) est donc favorisée et les spins basculent dans le plan ab.

Sur la figure 7.14 on montre simultanément les résultats des mesures de résonance antiferromagnétique de Hagiwara *et al.* (1996) et les résultats de nos mesures infrarouges. L'accord entre les deux méthodes est très bon, et les mesures infrarouges permettent d'étendre les mesures de résonance AFM vers les hautes fréquences. Les mesures sont également en bon accord avec les prédictions théoriques représentées en pointillés au moins

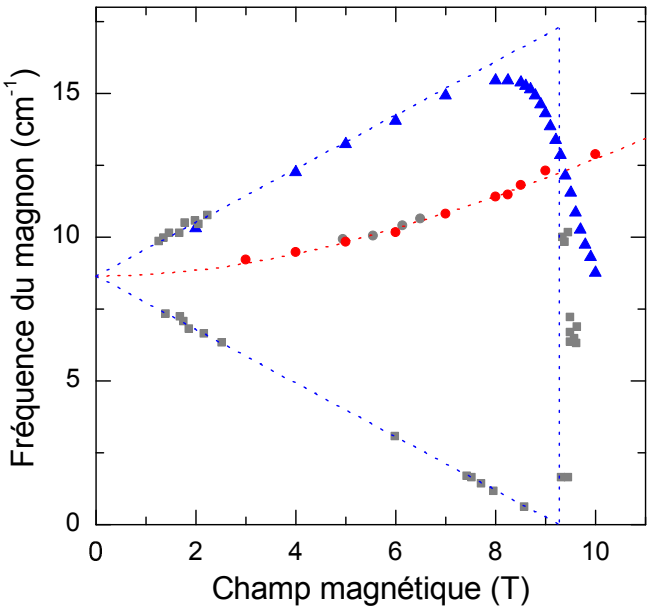


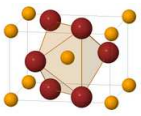
FIGURE 7.14 – Comparaison entre les mesures de la fréquence du magnon de centre de zone observé en infrarouge à 10 K en fonction du champ magnétique appliqué parallèlement (triangles bleus) et perpendiculairement (cercles rouges) à l'axe c et celles mesurées par résonance antiferromagnétique sous champ magnétique à 1.8 K par Hagiwara *et al.* (1996) (carrés et cercles gris). Les lignes pointillées correspondent aux prédictions théoriques

pour un champ magnétique faible. Lorsqu'on approche du champ magnétique critique de basculement des spins, l'accord entre les données expérimentales et la courbe théorique se dégrade, et même sous un champ magnétique de 10 T la fréquence du magnon ne tombe pas à 0. Le désaccord entre la théorie et les données expérimentales vient du fait que les mesures sont faites à une température non nulle, ce qui a tendance à élargir la transition.

7.3.2 Double-magnon de bord de zone : électromagnon ?

En plus de la résonance AFM excitée par le champ magnétique de la lumière, on observe dans la transmission de MnF_2 une autre bande d'absorption qui semble être d'origine magnétique. La figure 7.15 montre la transmission d'un échantillon de MnF_2 mesurée avec le champ électrique de l'onde incidente polarisé parallèlement à l'axe c. On voit une bande d'absorption à 110 cm^{-1} à 6 K dont la fréquence et l'intensité diminuent lorsque la température augmente jusqu'à disparaitre au dessus de T_N.

En plus du fait que cette excitation disparait dans la phase paramagnétique, sa fréquence de 110 cm^{-1} correspond exactement à deux fois la fréquence d'un magnon en bord de zone (voir figure 7.10). On a donc assigné cette absorption à l'excitation simultanée de deux magnons de bord de zone, et la conservation de l'impulsion implique que ces deux magnons aient des vecteurs d'onde opposés. Comme chacun des magnons a un spin dont la composante suivant c est ± 1, on peut former quatre types d'états de double magnons différents (Fleury et Loudon, 1968) :



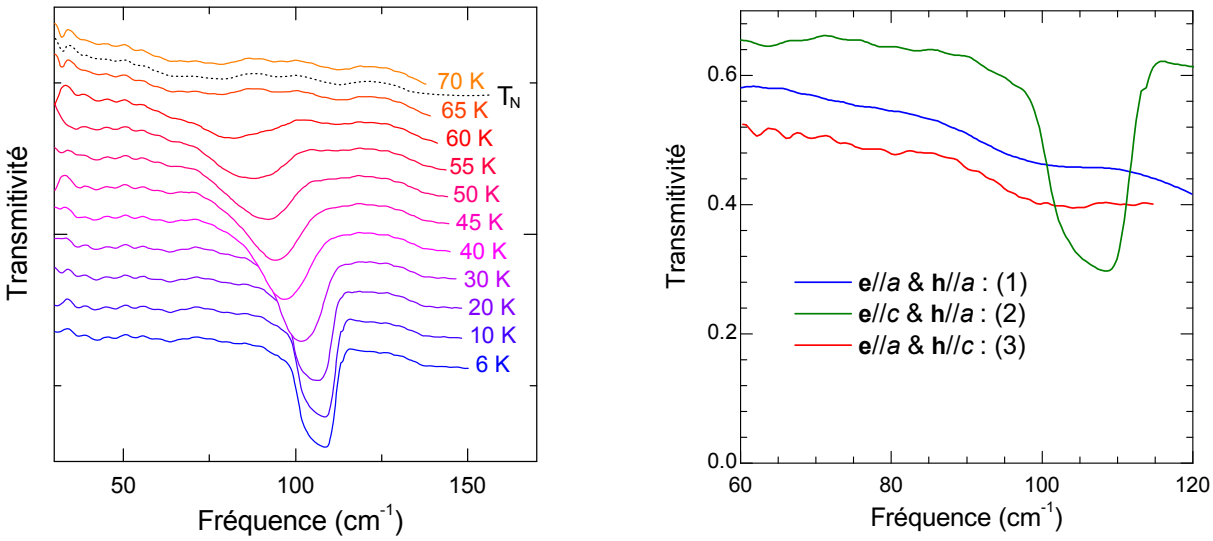


FIGURE 7.15 – Transmittivité de MnF_2 dans l'infrarouge lointain montrant le pic d'absorption du au double-magnon. A gauche : évolution du pic d'absorption en fonction de la température mesuré dans la configuration (2) sur un échantillon de 0.4 mm d'épaisseur. A droite : mise en évidence de la règle de sélection reliée au champ électrique de la lumière : le double magnon est actif uniquement pour $E \parallel c$. Les nombres entre parenthèses indiquent la configuration de mesure (voir figure 7.11)

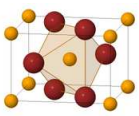
		S^z	Parité
$\|2,+\rangle =$	$\|\uparrow k,\uparrow -k\rangle$	2	+
$\|0,+\rangle =$	$\|\uparrow k,\downarrow -k\rangle + \|\downarrow k,\uparrow -k\rangle$	0	+
$\|0,-\rangle =$	$\|\uparrow k,\downarrow -k\rangle - \|\downarrow k,\uparrow -k\rangle$	0	−
$\|-2,+\rangle =$	$\|\downarrow k,\downarrow -k\rangle$	−2	+

Parmi ces quatre états possibles, seuls $|0,+\rangle$ et $|0,-\rangle$ sont susceptibles d'être excités par une onde lumineuse qui a un spin nul. Et comme l'état $|0,-\rangle$ a une parité égale à -1 — c'est à dire qu'il brise la symétrie d'inversion spatiale — il est susceptible de se coupler au champ électrique de la lumière qui a la même symétrie. On peut donc supposer que le pic d'absorption observé est du à l'excitation d'un double magnon du type $|0,-\rangle$.

Ce pic d'absorption du au double magnon a déjà été observé dans MnF_2 par Allen *et al.* (1966) qui ont également montré l'existence d'une absorption à la même fréquence beaucoup moins intense lorsque le champ électrique de la lumière est polarisé dans le plan *ab*. Et une bande d'absorption similaire a également été observée dans FeF_2 par Woods Halley et Silvera (1965).

La caractéristique la plus frappante de cette absorption est que contrairement au magnon de centre de zone, elle est sensible au champ électrique de la lumière et non au champ magnétique. Cette propriété est mise en évidence sur la figure 7.15 où on voit que l'absorption intense due au double magnon n'est visible que dans la configuration où le champ électrique de la lumière est parallèle à l'axe *c*. En particulier, on voit que lorsque le champ électrique est polarisé dans le plan *ab*, le double magnon est absent quelque soit la direction du champ magnétique (l'excitation observée par Allen *et al.* dans cette direction est trop faible pour apparaitre). L'activité dipolaire électrique d'une excitation magnétique n'est pas sans rappeler les caractéristiques des électromagnons attendus dans les multiferroïques.

Plusieurs théories (Tanabe *et al.*, 1965; Woods Halley et Silvera, 1965; Silvera et Woods Halley, 1966; Moriya, 1966; Woods Halley, 1966, 1967; Moriya, 1968) ont été proposées pour expliquer l'activité dipolaire électrique du double magnon dans MnF_2. Ces théories montrent que l'on peut créer un double magnon par le



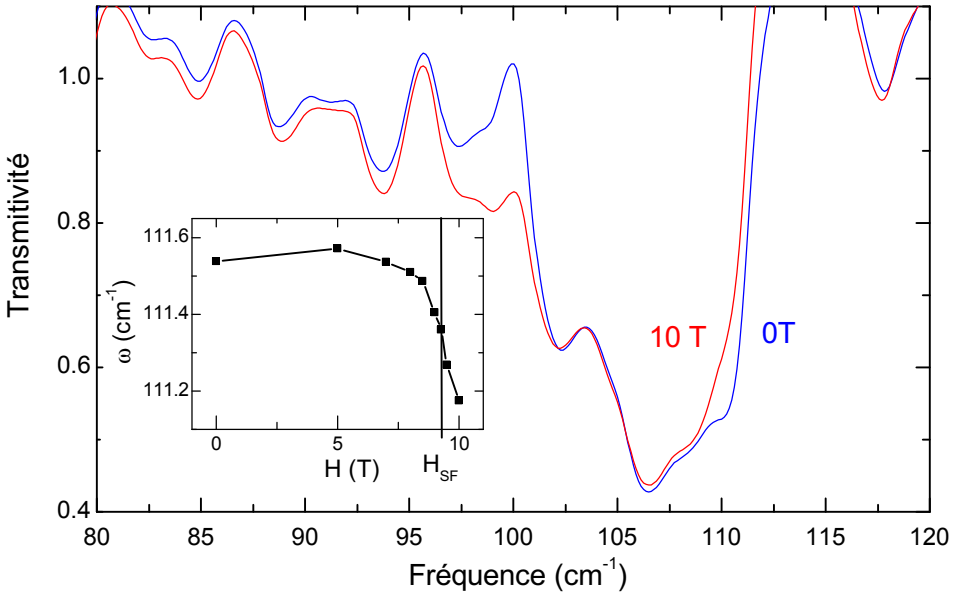


FIGURE 7.16 – Influence de la transition de *spin-flop* sur le double magnon. On a tracé la transmitivité relative de l'échantillon à T=10 K avec un champ magnétique appliqué suivant l'axe c de 0 et 10T. L'encart montre l'évolution de la position du double magnon en fonction du champ magnétique appliqué, la position indiqué est celle du bord haute fréquence du pic d'absorption.

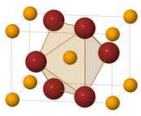
biais de la modulation des interactions d'échange entre ions magnétiques par un champ électrique oscillant. Miyahara et Furukawa (2008) et Valdés Aguilar *et al.* (2009) ont montré que lorsqu'on a un ordre magnétique non colinéaire, ces interactions peuvent conduire à l'excitation d'un simple magnon de bord de zone. Cela montre la grande proximité de MnF_2 avec les composés multiferroïques.

Fleury et Loudon (1968) ont montré que les doubles magnons de type $|0,+\rangle$ et $|0,-\rangle$ ont une énergie qui ne dépend pas du champ magnétique appliqué alors que l'énergie des modes $|2,+\rangle$ et $|-2,+\rangle$ évolue linéairement en fonction du champ magnétique. L'encart de la figure 7.16 montre qu'en dessous du champ critique de basculement des spins, l'énergie du double magnon est indépendante du champ magnétique appliqué, ce qui est compatible avec l'excitation d'un mode $|0,+\rangle$ ou(et) $|0,-\rangle$.

Au dessus de la transition de basculement des spins, on observe un léger décalage du pic d'absorption ainsi qu'une modification de sa forme. Cet effet a été observé par Bernstein *et al.* (1972) qui l'ont expliqué par le fait que lorsque les spins passent de l'axe c au plan ab, l'énergie d'anisotropie (responsable de l'orientation préférentielle des spins) change légèrement. Or, la fréquence du magnon – et donc du double magnon – est directement reliée à cette énergie et donc la transition de spin-flop induit un changement de la fréquence du double magnon.

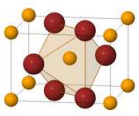
7.4 Conclusion et perspectives

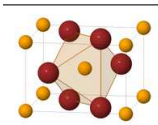
Nous avons mesuré le spectre des phonons de MnF_2 et nous avons montré qu'il est fortement affecté par la transition AFM. Cette renormalisation des fréquences de phonons peut être expliquée par un couplage entre les vibrations du réseau et l'ordre magnétique à travers la modulations des interactions d'échange entre les ions magnétiques. L'évolution thermique du spectre de phonons et des paramètres de mailles de MnF_2 suggère une instabilité du réseau (amollissement du mode E_{u1} et évolution anormale du paramètre a) qui



pourrait être précurseur d'une transition de phase qui aurait été observée sous pression (Yamaguchi *et al.*, 1992). Il pourrait alors s'avérer très intéressant d'effectuer ces mêmes mesures sous pression pour essayer de déterminer la nature de cette transition de phase. De plus on a observé que des composés de même structure (TiO_2 par exemple) deviennent ferroélectriques sous pression. Si la transition de phase observée dans MnF_2 est du même type, il deviendrait multiferroïque sous pression.

On a également observé l'existence d'une excitation magnétique (un double magnon de bord de zone) possédant un caractère polaire, rappelant les électromagnons présents dans les matériaux multiferroïques. La question se pose alors du mécanisme qui permet à ce double magnon d'acquérir un moment dipolaire électrique. Les théories impliquant une modulation des interactions d'échange suggèrent un possible couplage entre le double magnon et le phonon de l'axe c. Cependant, vu la faible intensité du double magnon, nous n'avons pas été en mesure de mettre en évidence de transfert de poids spectral depuis le phonon A_{2u}. Il faudrait améliorer le rapport signal/bruit des mesures de réflectivité pour pouvoir détecter des variations de poids spectral relatif de l'ordre de 10^{-4}.





Chapitre 8

$TbMnO_3$

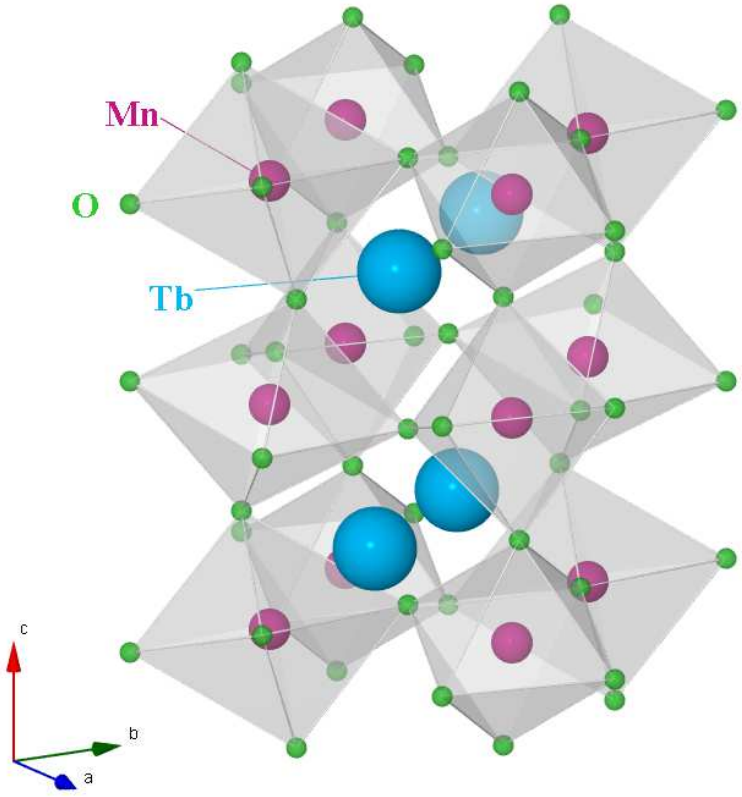


FIGURE 8.1 – Maille élémentaire de $TbMnO_3$

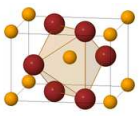


TABLE 8.1 – Paramètres du réseau cristallin et positions des atomes dans la maille élémentaire de $TbMnO_3$ à température ambiante. (Blasco *et al.*, 2000)

Groupe d'espace :		$Pbnm$	D_{2h}^{16}	
Paramètres de maille :	$a = 5.3019$	$b = 5.8557$	$c = 7.4009$	
	Position des atomes			
Atome	x	y	z	Position de Wyckoff	Multiplicité
Tb	0.9836	0.0810	1/4	(c)	4
Mn	0.5	0	0	(b)	4
O_I	0.1083	0.4694	1/4	(b)	4
O_{II}	0.7085	0.3267	0.0523	(d)	8

8.1 Echantillons

Les échantillons utilisés dans cette étude ont été produits par la méthode de fusion de zone par H. Sakata. On a vérifié leur orientation par diffraction de rayons X (Laue). $TbMnO_3$ a une structure perovskite avec une distorsion orthorhombique (voir figure 8.1) dont le groupe d'espace est $Pbnm$ (ou D_{2h}^{16}). Ses paramètres de maille ainsi que les positions des atomes à température ambiante sont donnés dans la table 8.1. Pour nos mesures de réflectivité, nous avons utilisé un échantillon dont la face la plus large – d'environ 10 mm^2 – a été coupé dans le plan ac et un autre sensiblement de même dimension coupé dans le plan bc. Les deux échantillons ont été polis avec une pâte diamantée dont la taille de grains a été réduite jusqu'à 1 μm pour obtenir des surfaces de bonne qualité optique. L'échantillon utilisé pour les mesures de transmission a été poli pour être affiné jusqu'à une épaisseur d'environ 60 μm.

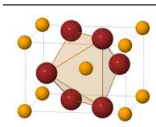
8.2 Réflectivité : Les phonons

Nous avons mesuré la réflectivité infrarouge en incidence quasi-normale (angle d'incidence $\sim 10°$) des deux échantillons de $TbMnO_3$ coupés perpendiculairement aux axes b (face ac) et a (face bc). Ces échantillons nous ont permis de mesurer la réflectivité avec le champ électrique de la lumière polarisé suivant chacune des trois directions cristallographiques à 26 températures entre 5 K et 300 K dans la gamme [40–6000 cm^{-1}] en utilisant les configurations expérimentales 1, 2 et 4 du tableau 5.1 avec une résolution de 4 cm^{-1}.

Comme $TbMnO_3$ contient 20 atomes par maille élémentaire, il doit posséder $20 \times 3 = 60$ modes normaux de vibration dont les symétries sont celles des représentations irréductibles du groupe de symétrie du cristal. La décomposition en représentation irréductibles de ce groupe est $7A_g \oplus 8A_u \oplus 5B_{1g} \oplus 10B_{1u} \oplus 7B_{2g} \oplus 8B_{2u} \oplus 5B_{3g} \oplus 10B_{3u}$, parmi ces modes $9B_{1u}$, $9B_{3u}$ et $7B_{2u}$ sont actifs en spectroscopie infrarouge pour le champ électrique de la lumière $\mathbf{E}$ parallèle aux axes a, b et c, respectivement. Les modes $7A_g$, $5B_{1g}$, $7B_{2g}$ et $5B_{3g}$ sont actifs en spectroscopie Raman et les modes $8A_u$ sont silencieux.

8.2.1 Spectres de réflectivité

La figure 8.2 montre les spectres de réflectivité obtenus à basse (5 K) et haute (300 K) température. Le panneau du haut montre la réflectivité mesurée avec $\mathbf{E} \parallel a$. On trouve les 9 modes B_{1u} prévus par la théorie des groupes dont les fréquences transverses sont indiquées par les flèches. Il y a néanmoins certaines caractéristiques supplémentaires (marqués par les symboles) qui méritent d'être discutées. À 635 cm^{-1} il y a un creux dans le pic de réflectivité du phonon de plus haute énergie (triangle plein). Ce n'est pas un phonon



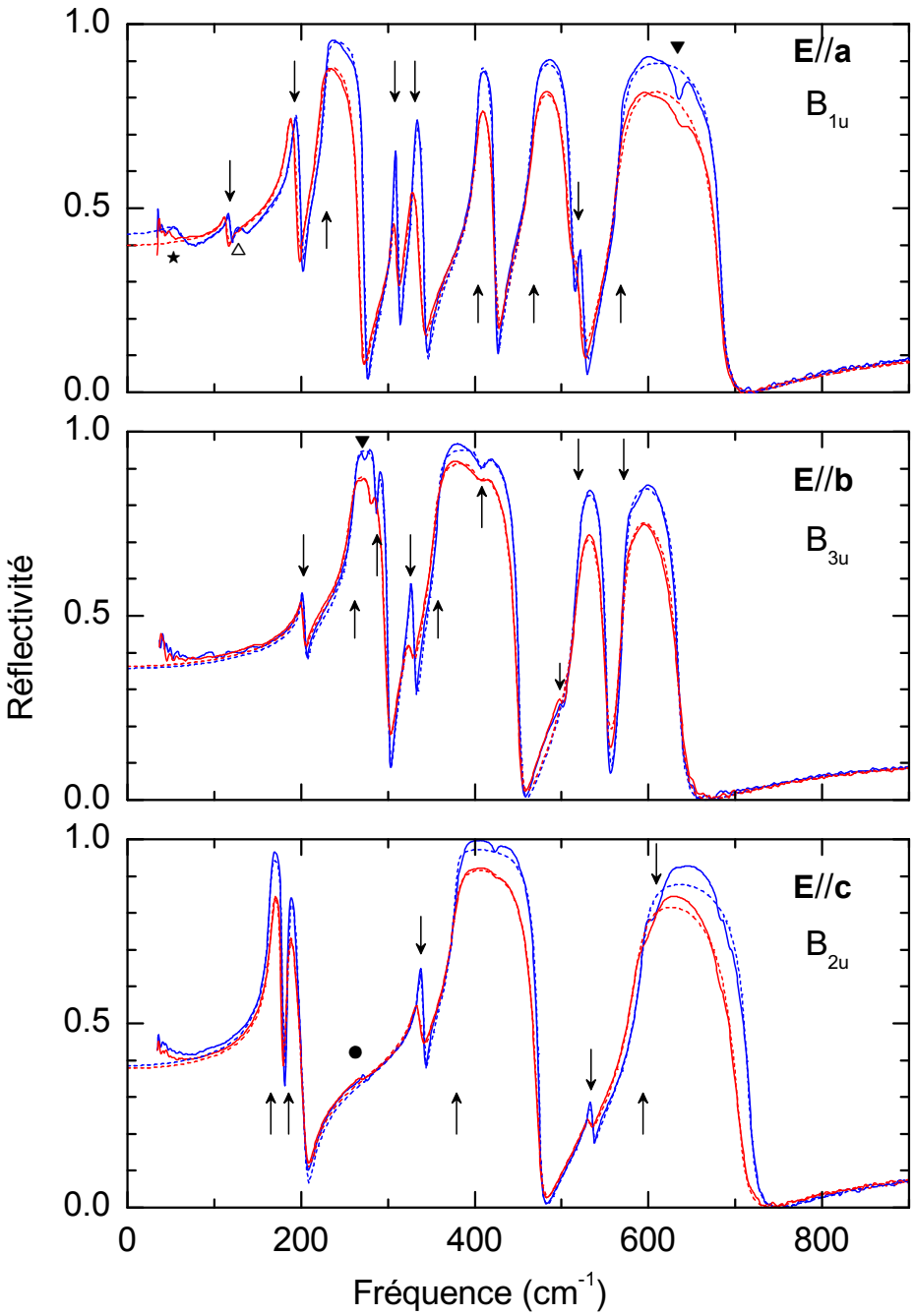


FIGURE 8.2 – Réflectivité $TbMnO_3$ mesurée avec le champ électrique de la lumière polarisé suivant les trois directions cristallographiques à 5 K (bleu) et 300 K (rouge). Les lignes pleines sont les données expérimentales et les pointillés sont les résultats des ajustements à un modèle constitué d'un oscillateur de Lorentz par phonon. Les flèches indiquent la position des fréquences transverses des phonons et les autres symboles marquent la position de caractéristiques dont l'origine est discutée dans le texte.

supplémentaire de symétrie B_{1u} mais plutôt une signature du mode longitudinal optique (LO) B_{3u} ($\mathbf{E} \parallel b$) de plus haute énergie. Cet effet est du au fait que la lumière incidente n'est pas parfaitement parallèle à la surface de l'échantillon (composante s) et contient donc une petite composante perpendiculaire (p). Cette composante p dirigée dans ce cas suivant b induit une excitation des modes longitudinaux dans cette direction qui est détectée lorsque la réflectivité de la composante s est élevée (Duarte *et al.*, 1987). Ce phénomène est discuté plus en détails dans l'annexe B.

Le pic qui apparait autour de 130 cm^{-1} (triangle vide) à basse température (T<150 K) à déjà été observé dans des mesures de réflectivité (Schmidt *et al.*, 2009) et de transmission (Takahashi *et al.*, 2008). Il a été interprété comme la signature de l'excitation d'un double magnon de bord de zone (Takahashi *et al.*, 2008), comme un mode constitué d'un magnon et d'un phonon (Schmidt *et al.*, 2009) ou enfin comme une transition entre deux niveaux de champs cristallin des atomes de terbium. Lee *et al.* (2009a) ont montré par une étude systématique en spectroscopie THz des composés $R\mathrm{MnO_3}$ que cette bande à 130 cm^{-1} n'apparait qu'en présence de terbium, ce qui tend à appuyer la dernière hypothèse. De plus, cette excitation ne disparait totalement qu'à une température de 150 K, c'est à dire plus de trois fois T_N, il est donc peu probable qu'elle soit d'origine magnétique.

À basse fréquences, les spectres évoluent considérablement en dessous de 40 K avec l'apparition d'un pic à 60 cm^{-1}(astérisque). Ce pic est du à l'activité dipolaire électrique de l'électromagnon qui existe dans la phase antiferromagnétique et sera étudié en détails dans la partie suivante.

Le panneau du milieu de la figure 8.2 montre la réflectivité mesurée avec $\mathbf{E} \parallel b$. Dans cette direction, les 9 modes B_{3u} prévus par la théorie des groupes sont clairement visibles et leurs fréquences transverses sont marquées par les flèches. Le creux à 273 cm^{-1} (marqué par le triangle plein) visible dans le pic de réflectivité du second mode et encore une fois la signature du mode LO d'un phonon dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon (dans le cas il s'agit du mode $B_{1u}(3)$ dans la direction a).

Enfin, le panneau du bas montre la réflectivité mesurée suivant l'axe c ($\mathbf{E} \parallel c$) à haute et basse températures. Dans cette direction la théorie des groupes prévoit 7 modes B_{2u} qui sont tous visibles dans le spectre de réflectivité et leurs fréquences transverses sont indiquées par les flèches. La structure autour de 250 cm^{-1} (marquée par le cercle plein) est due à une fuite de polarisation de la direction a causée par une imprécision (que l'on estime inférieure à 10°) dans l'orientation de l'échantillon qui induit une erreur inférieure à 2% dans le spectre de réflectivité. L'augmentation de la réflectivité en dessous de 75 cm^{-1} est due à une réflexion supplémentaire sur la face arrière de l'échantillon qui est transparent dans cette région.

Une première analyse montre que le spectre de phonons est très peu sensible aux transitions magnétiques et ferroélectrique. En particulier la transition ferroélectrique devrait être accompagnée d'une transition structurale vers une structure polaire (qui ne possède pas de centre d'inversion). Cependant nous n'observons pas ce changement de structure qui devrait se manifester par un changement du nombre et de l'intensité des phonons. On note également l'absence de mode mou dont la fréquence diminuerait à l'approche de la transition ferroélectrique. Tout cela indique que la transition ferroélectrique de $TbMnO_3$ n'est pas conventionnelle.

Afin de faire une analyse plus fine du comportement des phonons on peut les modéliser en utilisant le modèle d'oscillateur de Lorentz (eq (4.53)).

8.2.2 Paramètres des phonons

Nous avons ajusté les spectres de réflectivité en utilisant un modèle contenant un oscillateur de Lorentz par phonon (voir 6.1.2). À basse température, dans la direction a, on a également du ajouter deux oscillateurs de Lorentz très amortis pour ajuster la réflectivité de l'électromagnon à 60 cm^{-1} et celle de l'excitation à 130 cm^{-1}. Ces deux oscillateurs supplémentaires se sont révélés indispensables pour décrire correctement la réflectivité du phonon de plus basse énergie dans la direction a.

Les paramètres obtenus à haute (300 K) et basse (5 K) température sont reportés dans la table 8.2. À l'exception des deux modes B_{2u} de plus basse énergie, toutes les fréquences transverses (Ω_{TO}) sont plus élevées à basse température. C'est le comportement habituel des phonons qui ont tendance à devenir plus mous avec la dilatation subie par cristal lorsqu'on augmente sa température (voir 7.2.2). Dans cette table on

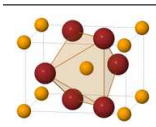
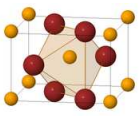


TABLE 8.2 – Paramètres des phonons optiques de $TbMnO_3$ obtenus à partir de l'ajustement des spectres de réflectivité à 5 K et 300 K par un modèle d'oscillateurs de Lorentz. Ω_{TO}, Ω_{LO} et γ sont donnés en cm^{-1}. Les valeurs trouvées pour ε_∞ sont 5.73 dans la direction a, 5.07 dans la direction b et 5.37 dans la direction c. Les modes B_{1u}, B_{2u} et B_{3u} sont actifs lorsque le champ électrique de la lumière est parallèle aux axes a, c et b respectivement. Les fréquences longitudinales (Ω_{LO}) ne sont pas des paramètres du modèle de Lorentz, elles correspondent aux zéros de la partie réelle de la constante diélectrique en l'absence d'amortissement ($\gamma = 0$ pour tous les phonons).

	5 K				300 K			
Mode	Ω_{TO}	Ω_{LO}	$\Delta\epsilon$	γ	Ω_{TO}	Ω_{LO}	$\Delta\epsilon$	γ
B_{1u}	118.4	119.1	0.31	3.50	113.8	114.9	0.45	4.91
B_{1u}	192.4	200.9	3.19	5.81	186.6	196.2	3.68	6.70
B_{1u}	229.4	274.4	5.48	3.10	224.2	269.5	5.33	8.05
B_{1u}	308.2	313.0	0.36	2.91	307.4	310.7	0.27	5.53
B_{1u}	330.8	343.5	0.67	4.72	326.9	339.5	0.69	10.50
B_{1u}	404.0	425.2	1.42	3.59	403.9	425.1	1.44	7.96
B_{1u}	468.0	514.1	1.72	7.46	467.8	510.6	1.64	12.54
B_{1u}	519.0	526.8	0.04	7.51	514.0	521.7	0.03	10.45
B_{1u}	567.8	683.5	0.93	10.82	567.1	683.1	1.01	19.47
$\varepsilon_\infty + \sum \Delta\varepsilon$			19.85				20.27	
B_{2u}	165.0	180.7	5.63	1.53	166.8	179.8	4.72	5.20
B_{2u}	185.5	203.6	0.74	3.26	185.9	204.0	1.00	5.76
B_{2u}	338.3	342.5	0.74	4.82	335.1	338.8	0.65	9.12
B_{2u}	378.8	475.0	4.43	2.88	378.0	474.5	4.56	9.71
B_{2u}	534.2	536.4	0.06	6.20	532.1	533.9	0.05	14.06
B_{2u}	593.1	607.7	1.28	12.34	585.2	601.2	1.27	19.78
B_{2u}	608.6	716.3	0.08	9.94	601.8	705.2	0.04	8.87
$\varepsilon_\infty + \sum \Delta\varepsilon$			18.33				17.66	
B_{3u}	202.7	205.0	0.62	4.66	201.1	203.2	0.59	5.69
B_{3u}	262.0	286.8	5.93	3.30	258.5	281.0	6.35	8.90
B_{3u}	287.4	301.4	0.06	2.72	281.3	299.8	0.05	3.84
B_{3u}	325.8	331.5	0.53	5.66	324.3	328.0	0.36	12.20
B_{3u}	357.9	407.4	2.71	5.13	354.6	404.5	2.94	9.14
B_{3u}	407.7	451.8	0.01	7.91	404.9	451.3	0.01	11.28
B_{3u}	499.0	499.5	0.02	4.99	497.7	499.0	0.04	7.90
B_{3u}	519.1	553.5	0.66	6.83	518.4	552.7	0.67	13.24
B_{3u}	570.9	634.3	0.23	7.89	569.5	635.9	0.23	13.92
$\varepsilon_\infty + \sum \Delta\varepsilon$			15.91				16.27	



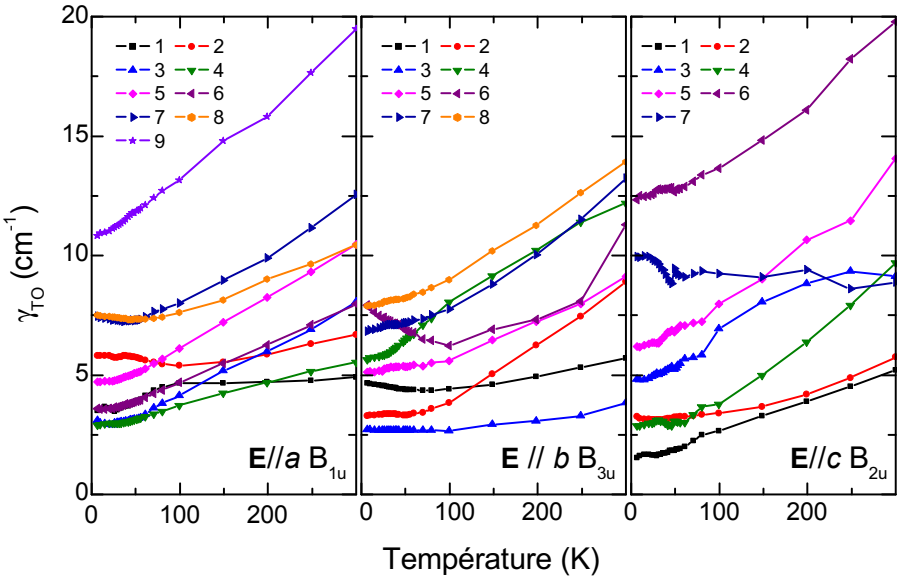


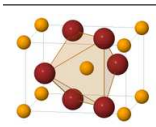
FIGURE 8.3 – Évolution en température des amortissements des phonons infrarouges de $TbMnO_3$ entre 5 et 300 K. Le phonon $B_{3u}(7)$ dans la direction b autour de 499 cm^{-1} n'est pas montré car du fait de sa très faible force d'oscillateur, il n'a pas pu être ajusté précisément sur toute la gamme de températures.

indique également la contribution des phonons ainsi que des excitations de plus haute énergie à la constante diélectrique statique dans les trois directions. On donne aussi la valeur des fréquences longitudinales optiques (LO) de chaque phonon données par les zéros de la constante diélectrique lorsque les amortissements sont pris égaux à 0.

Afin d'analyser plus en détail les effets des transitions de phase sur le spectre de phonons, on peut suivre l'évolution en température de la fréquence et de la force d'oscillateur de chaque phonon. On s'intéressera peu aux amortissements (représentés sur la figure 8.3) dont le comportement est assez conventionnel : ils augmentent avec la température. De plus, les accidents observés dans l'évolution des amortissements sont tous reliés à un accident dans l'évolution de la fréquence transverse correspondante.

La figure 8.4 montre l'évolution des fréquences et forces d'oscillateur des phonons B_{1u} dans la direction a. Dans cette direction, on observe des changements similaires à ceux vus par Schmidt *et al.* (2009). Il y a un changement clair dans l'évolution des paramètres de phonon à T_N, et aucun effet d'amplitude supérieure aux barres d'erreur expérimentales n'est détecté à T_C. Le phonon de plus basse énergie (à 118 cm^{-1}) est celui qui est le plus sensible à la transition : alors que sa fréquence augmente de 3% en dessous de T_N, sa force d'oscillateur est réduite de presque 50% entre T_N et 5 K. Ces changements sont en partie dus à un couplage entre ce mode de vibration et l'ordre antiferromagnétique (tel que celui décrit en 7.2.2), mais aussi au couplage entre le spectre de phonons et l'électromagnon qui apparait dans la phase AFM (Takahashi *et al.*, 2008). Ce couplage est étudié en détails dans la partie 8.3.

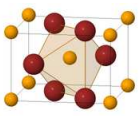
Les paramètres de phonon dans la direction b, montrés sur la figure 8.5, sont moins sensibles à la transition AFM mais ils subissent quand même des petits changements à T_N. Leur fréquence augmente continument depuis la température ambiante en descendant jusqu'à environ 100 K, température à laquelle chaque fréquence soit augment plus rapidement, soit commence à diminuer. C'est un effet de couplage entre les phonons et l'ordre magnétique tel que celui observé dans MnF_2 (voir 7.2.2). L'effet de la transition magnétique sur les fréquences de phonons dépend de la manière dont chaque mode de vibration modifie les interactions d'échange entre les ions magnétiques.



La figure 8.6 montre les fréquences et forces d'oscillateur des phonons actifs dans la direction c (la direction de la polarisation électrique statique). Le comportement global de ces paramètres est similaire à celui observé par Schmidt *et al.*, où les changements les plus importants intervenant à T_N peuvent encore être expliqués par un couplage entre phonons et ordre magnétique. Cependant nos données montrent également une influence claire de la transition ferroélectrique sur le spectre de phonons dans cette direction (encarts de la figure 8.6). C'est particulièrement visible sur le deuxième phonon (à 185 cm^{-1}) dont la fréquence diminue à l'approche de T_C depuis les hautes ou basses températures.

On peut alors s'intéresser aux déplacements atomiques des modes de vibrations dans la direction c. La figure 8.7 montre les déplacements atomiques des quatre modes de plus basse énergie polarisés suivant l'axe c, ce sont les quatre modes impliquant un mouvement des atomes de manganèse dans cette direction. Le mode $B_{2u}(3)$ est celui dont la fréquence est la plus modifiée à la transition AFM. Ce comportement est compatible avec le fait que dans ce mode de vibration, les atomes de manganèse oscillent en opposition de phase avec les atomes d'oxygène dans la direction c, et modifient ainsi considérablement les angles des liaisons Mn-O-Mn et donc l'interaction d'échange magnétique entre les Mn. On s'attend donc à ce que ça soit ce mode qui soit le plus influencé par la transition AFM par un processus similaire à celui observé dans MnF_2. Le mode $B_{2u}(1)$ consiste en des déplacements des manganèses et des oxygènes dans la même direction et ne modifie que faiblement les liaisons Mn-O ou l'échange magnétique. C'est en accord avec les faibles changements observés dans sa fréquence à T_N.

Le mode $B_{2u}(2)$ qui présente un accident clair dans sa fréquence et sa force d'oscillateur à T_C implique principalement des déplacements des atomes de manganèse, indiquant que leur mouvement doit être relié à l'apparition de la polarisation spontanée. Certaines théories attribuent l'apparition de la ferroélectricité à des déplacements ioniques induits par une interaction de Dzyaloshinskii-Moriya inversée. Sergienko et Dagotto (2006) ont proposé que la ferroélectricité est principalement due au déplacement des atomes d'oxygène alors que pour Xiang *et al.* (2008) ce sont majoritairement les déplacements des atomes de manganèse qui créent la ferroélectricité. Les accidents observés à T_C dans les paramètres du mode $B_{2u}(2)$ tendent à appuyer cette dernière hypothèse.



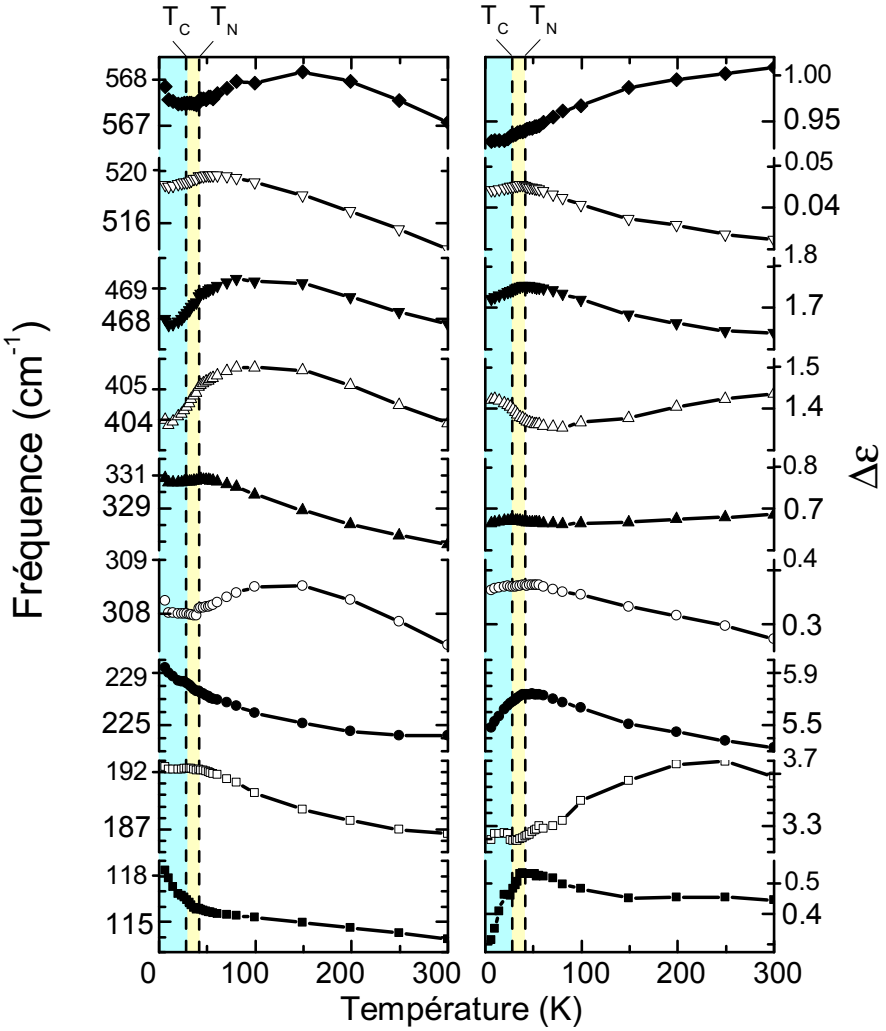
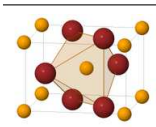


FIGURE 8.4 – Évolution thermique de la fréquence transverse et la force d'oscillateur des phonons B_{1u} polarisés dans la direction a entre 5 K et 300 K. Les températures de transition de phase T_N et T_C sont indiquées par les lignes pointillées.



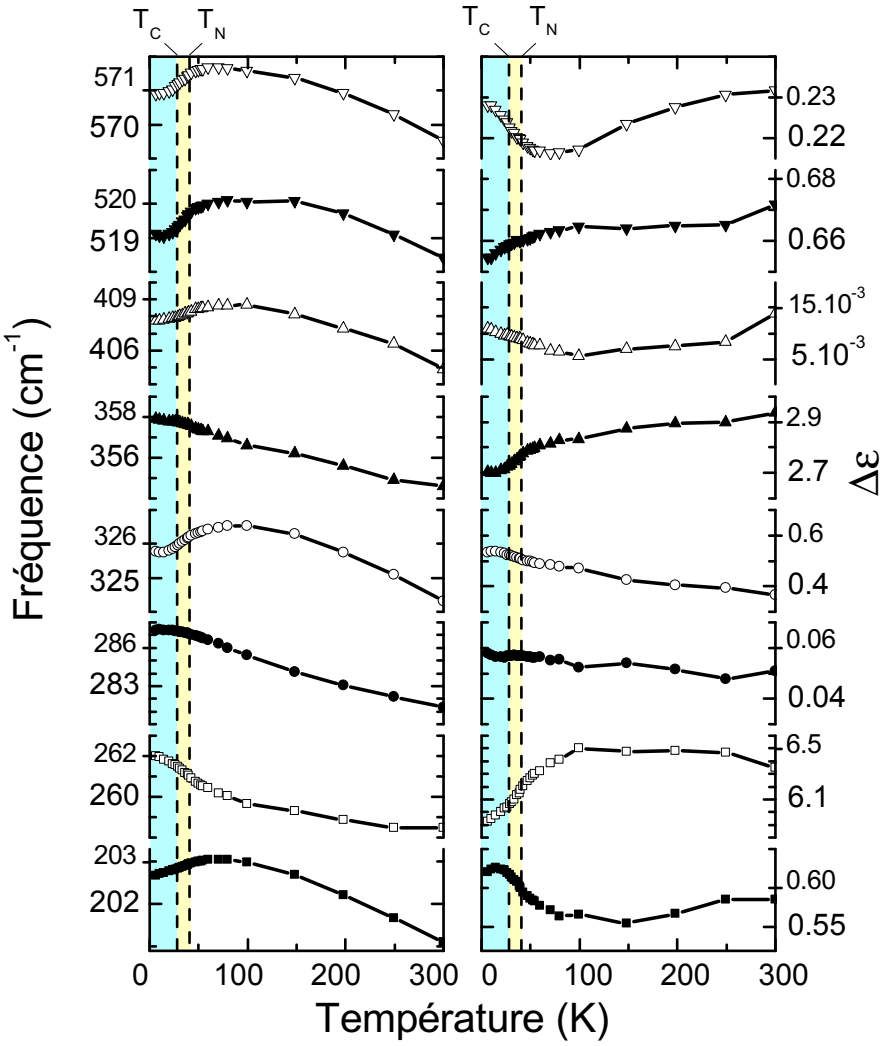
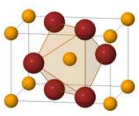


FIGURE 8.5 – Évolution thermique de la fréquence transverse et la force d'oscillateur des phonons B_{3u} polarisés dans la direction b entre 5 K et 300 K. Les températures de transition de phase T_N et T_C sont indiquées par les lignes pointillées. Le phonon $B_{3u}(7)$ autour de 499 cm^{-1} n'est pas montré car du fait de sa très faible force d'oscillateur, il n'a pas pu être ajusté précisément sur toute la gamme de températures



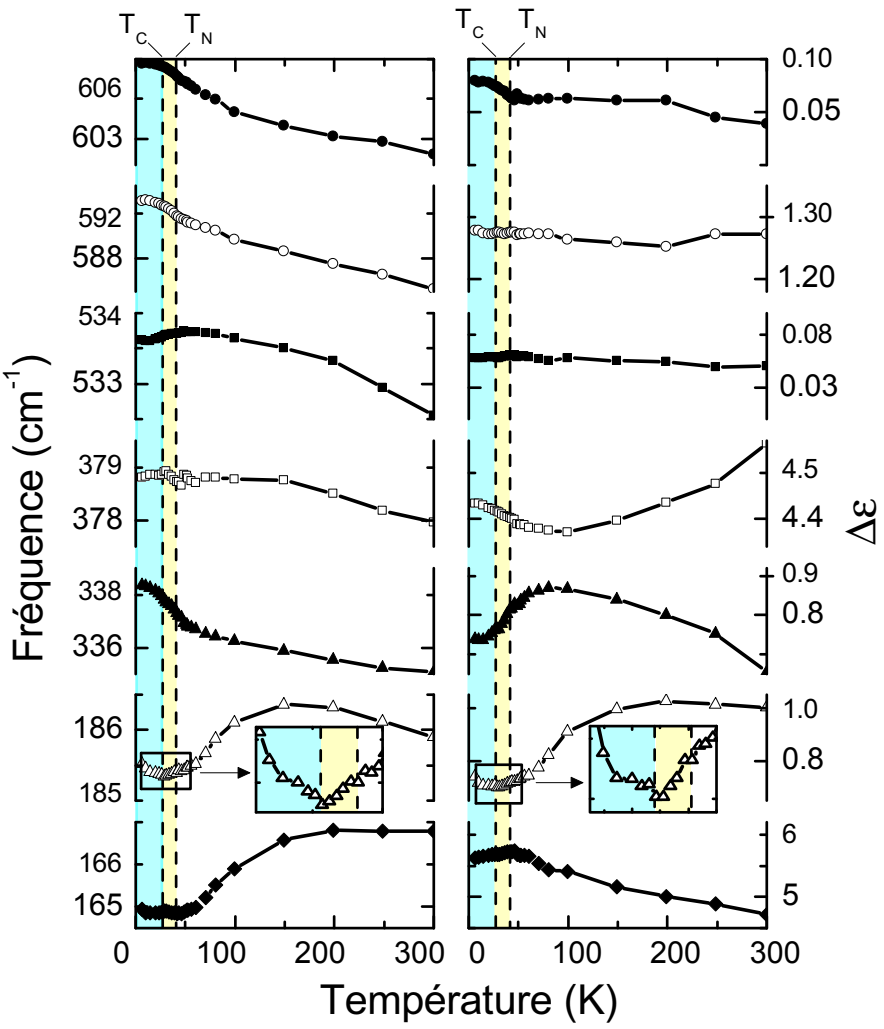
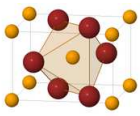


FIGURE 8.6 – Évolution thermique de la fréquence transverse et la force d'oscillateur des phonons B_{2u} polarisés dans la direction c entre 5 K et 300 K. Les températures de transition de phase T_N et T_C sont indiquées par les lignes pointillées. Les encarts sont un zoom sur la partie basse températures du mode $B_{2u}(2)$ montrant les changements qui interviennent à T_C.



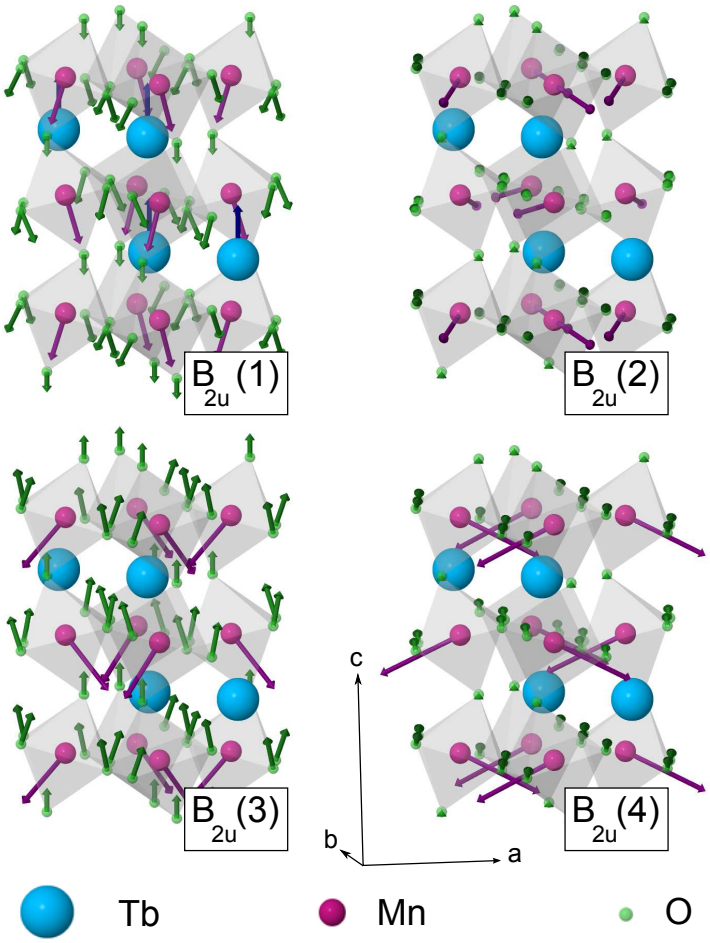
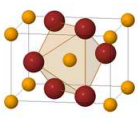


FIGURE 8.7 – Modes normaux B_{2u} de plus basse énergie impliquant des déplacements des atomes de manganèse. Le mode $B_{2u}(2)$ est celui qui subit un effet clair de la transition ferroélectrique. Le mode $B_{2u}(3)$ a la fréquence qui présente la plus forte renormalisation à la transition AFM.



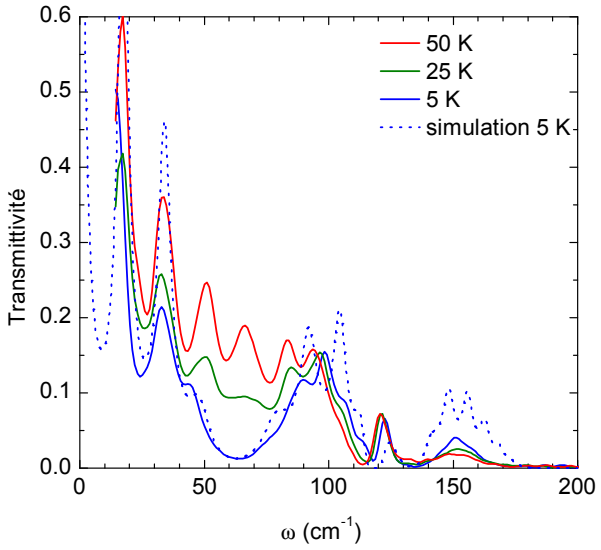


FIGURE 8.8 – Transmittivité d'un échantillon de $TbMnO_3$ de 60 μm d'épaisseur entre 5 et 50 K (lignes pleines). La ligne pointillée est le résultat d'un modèle de Lorentz dont les paramètres ont été déterminé par un ajustement des courbes de réflectivité.

8.3 Les électromagnons et leur couplage avec les phonons

8.3.1 Mesures de transmission

Nous avons vu qu'il existe une excitation d'origine magnétique qui apparait dans le spectre de réflectivité pour ($\boldsymbol{E} \parallel a$) autour de 60 cm^{-1} dans les phases AFM. Cette excitation a une intensité beaucoup plus faible que celle des phonons et elle donne un signal assez faible dans les spectres de réflectivité. Afin d'augmenter le rapport signal/bruit, on a mesuré la transmission d'un échantillon fin de $TbMnO_3$ dans l'infrarouge lointain entre 5 K et 50 K.

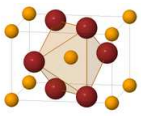
La figure 8.8 montre la transmission de $TbMnO_3$ mesurée entre 5 et 50 K dans la gamme [15–300 cm^{-1}]. On voit clairement un large pic d'absorption qui se développe en dessous de T_N. Cette absorption a déjà été observée par Takahashi *et al.* (2008) et Valdés Aguilar *et al.* (2009) qui ont montré qu'elle est activée uniquement lorsque le champ électrique de la lumière est polarisé parallèlement à l'axe a. Il semble établi qu'il s'agisse d'un magnon de bord de zone (cf figure 3.9). Le mécanisme par lequel cette excitation magnétique acquiert un moment dipolaire électrique reste encore largement débattu, et l'étude du couplage entre l'électromagnon et les phonons peut apporter des informations importantes sur ce couplage.

Pour quantifier le couplage entre les deux types d'excitations— dont l'une (les phonons) est observée en réflectivité et l'autre (l'électromagnon) en transmission— il faut s'assurer que les deux techniques fournissent des quantités comparables. Pour cela on a simulé l'absorption à partir des paramètres du modèle de Lorentz ajusté sur les mesures de réflectivité. Cette simulation, tracée en pointillés sur la figure 8.8, est en bon accord avec les données de transmission. On pourra donc comparer quantitativement les résultats donnés par les deux types de mesures.

8.3.2 Couplage entre électromagnon et phonons

Transfert de poids spectral

Pour mettre en évidence un couplage entre deux excitations, on peut essayer de trouver un transfert de poids spectral de l'une vers l'autre. Dans la partie 6.4 on a vu comment le calcul de l'évolution du poids spectral de deux types d'excitations permet déceler l'existence d'un couplage entre elles. Nous avons donc calculé le poids spectral de chaque phonon à partir des paramètres donnés par le modèle de Lorentz à partir



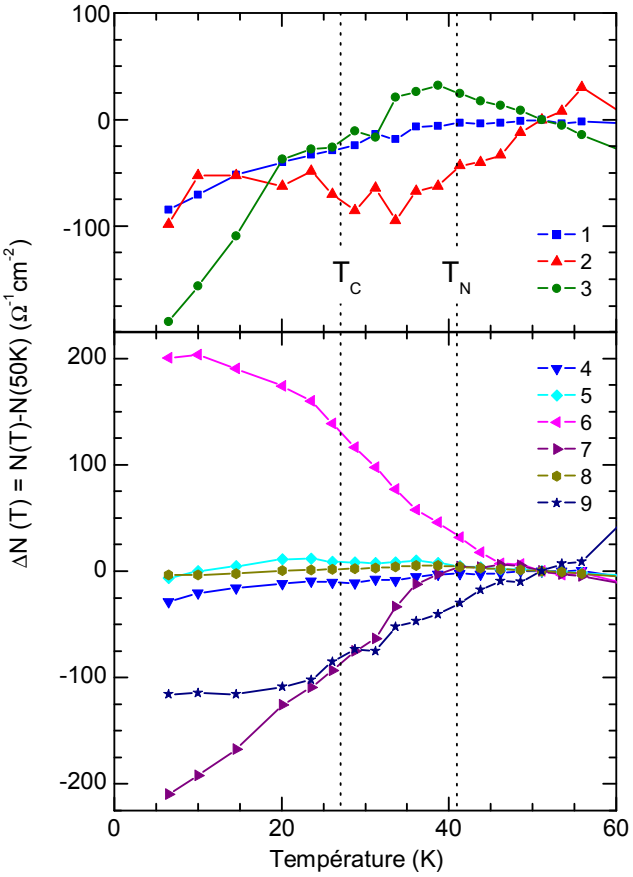


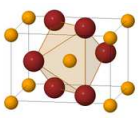
FIGURE 8.9 – Évolution thermique du poids spectral de chacun des phonons de symétrie B_{1u} entre 5 et 60 K. Pour toutes les courbes on a soustrait la valeur du poids spectral à 50 K. Les trois modes de plus basse énergie sont tracés sur le panneau du haut et ceux de plus haute fréquence sont sur le panneau du bas. Les échelles des deux panneaux sont les mêmes.

de l'équation 6.42. Le poids spectral du double magnon a été déterminé par intégration de la conductivité optique déduite des mesures de transmission par le biais de l'équation (6.18)

Sur la figure 8.9 on a tracé l'évolution du poids spectral de chacun des phonons actifs dans la direction a que l'on a séparé en fonction de leur fréquence. Les trois modes de plus basse fréquence sont tracés sur le panneau du haut et tous les autres modes sont sur le panneau du bas. On remarque que parmi les modes de basse fréquence, les modes $B_{1u}(1)$ et $B_{1u}(3)$ semblent clairement influencés par la transition AFM car leur poids spectral change de comportement à T_N. Comme l'électromagnon apparait dans les spectres de transmission en dessous de T_N, on peut supposer que la diminution du poids spectral des modes 1 et 3 traduit un couplage de ces deux phonons avec l'électromagnon.

Parmi les modes de plus haute fréquences, les phonons 4, 5 et 8 ont un poids spectral quasiment constant sur toute la gamme de mesure. Les phonons 6 et 7 sont fortement influencés par la transition AFM, leur poids spectral est quasiment constant à haute température, et en dessous de T_N on voit une augmentation du poids spectral du phonon 6 ainsi qu'une diminution de celui du phonon 7, ces deux évolutions semblent se compenser exactement. Vu la proximité de ces deux modes, on peut penser que les changements observés sont la conséquence d'une redistribution du poids spectral entre ces deux modes induite par la transition AFM plutôt qu'un couplage avec l'electromagnon.

Afin de tirer des conclusions plus quantitatives sur le couplage entre les phonons et l'électromagnon, on compare sur la figure 8.10 l'évolution de leurs poids spectraux respectifs. Entre 60 K et T_N le poids spectral de l'électromagnon (ΔN_{mag}) est constant (et nul) puis augmente linéairement entre T_N et T_C, mettant en évidence que comme le prévoient Senff *et al.* (2008) l'existence de l'électromagnon dans la phase colinéaire.



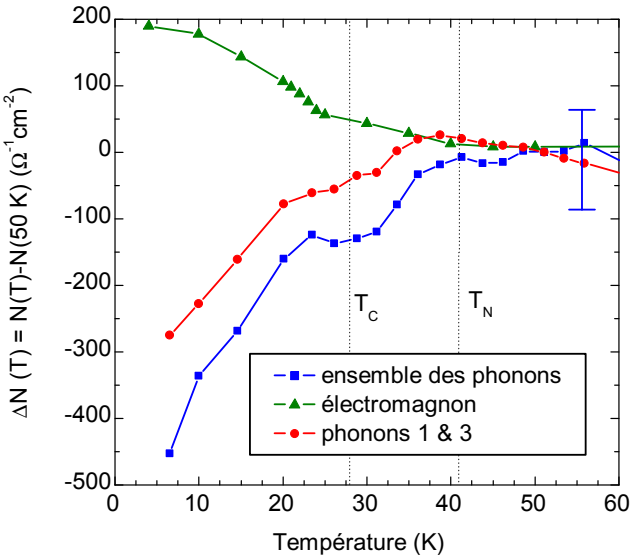


FIGURE 8.10 – Évolution thermique du poids spectral des phonons et de l'électromagnon entre 5 et 60 K. Les triangles verts sont le poids spectral de l'électromagnon calculé à partir des mesures de transmission, les carrés bleus représentent le poids spectral de l'ensemble du spectre de phonons et les ronds rouges sont la contribution des phonons $B_{1u}(1)$ et $B_{1u}(3)$. Pour toutes les courbes on a soustrait la valeur du poids spectral à 50 K.

À T_C il y a un changement de pente dans l'évolution ΔN_{mag} qui commence par augmenter plus rapidement lorsque la température diminue puis semble saturer à basse température. Sur cette figure, on a également tracé l'évolution du poids spectral de l'ensemble du spectre des phonons (ΔN_{phon}). On observe dans ΔN_{phon} un comportement opposé à celui de ΔN_{mag} : il est constant jusqu'à T_N puis commence à décroitre, cette décroissance s'accélère en dessous de T_C. Cette figure montre qu'aux incertitudes expérimentales près, la totalité du poids spectral de l'électromagnon provient des phonons $B_{1u}(1)$ et $B_{1u}(3)$. Ces résultats indiquent que la charge de l'électromagnon est construite à partir des dipôles des phonons 1 et 3.

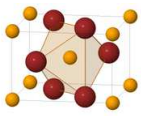
Les modes 2 et 9 ont un comportement singulier, leur poids spectral diminue continuellement lorsque la température diminue sans présenter d'accident aux températures de transitions magnétiques ou ferroélectriques. Pour expliquer ce comportement, on peut invoquer un possible couplage avec la bande observée à 130 cm^{-1} dans la réflectivité.

Sur la figure 8.11 on a tracé l'évolution du poids spectral des deux phonons 2 et 9 et celui de la bande à 130 cm^{-1} en fonction de la température. Il apparait clairement que le poids spectral de cette dernière ne présente aucune anomalie aux températures de transition magnétiques écartant l'hypothèse d'une excitation d'origine magnétique. On ne peut cependant pas conclure définitivement quant à un éventuel couplage avec les phonons 2 et 9 car la règle de somme n'est pas strictement conservée pour des températures supérieures à 100 K. En effet, au dessus de cette température on voit que le poids spectral total (Phonons+magnon+bande 130) diminue avec la température, traduisant un couplage avec des excitations en dehors de la gamme spectrale mesurée.

Constante diélectrique

A partir des paramètres du modèle de Lorentz ajustés à nos données expérimentales, on peut déduire la valeur de la constante diélectrique basse fréquence [eq (4.54)]. Bien que la valeur statique présente des changements dans les trois directions (Kimura *et al.*, 2003; Goto *et al.*, 2004), seules les données concernant la direction a sont comparables à nos mesures infrarouge. Les changements observés dans la direction b sont inférieurs à nos barres d'erreurs. Les changements à haute fréquence suivant c sont restreints à une gamme de température très réduite de 0.5 K, bien plus faible que la résolution en température de ce travail.

La direction a est très intéressante de point de vu de l'infrarouge car c'est la direction dans laquelle l'électromagnon apparait. La figure 8.12 montre la constante diélectrique statique (10 kHz) mesurée dans cette



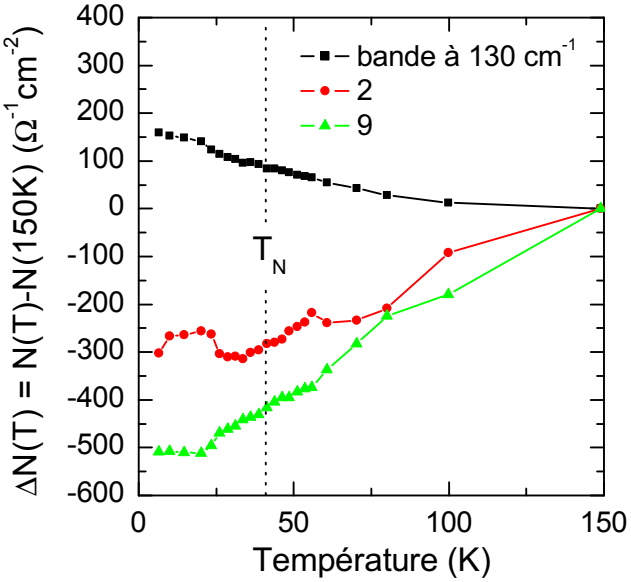


FIGURE 8.11 – Évolution thermique du poids spectral des phonons 2 et 9 et de la bande observée à 130 cm^{-1} entre 5 et 150 K. Pour toutes les courbes on a soustrait la valeur du poids spectral à 150 K.

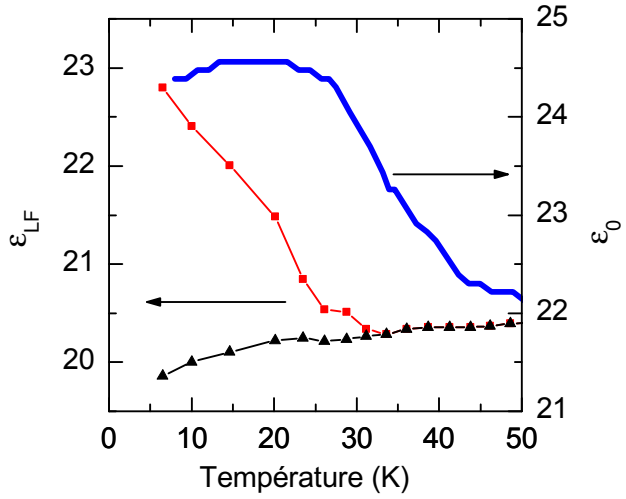
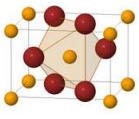


FIGURE 8.12 – Évolution thermique de la constante diélectrique statique calculée à partir des paramètres d'ajustement au modèle de Lorentz pour $\boldsymbol{E} \parallel \boldsymbol{a}$ entre 5 et 50 K avec (carrés rouges) et sans (triangles noirs) la contribution de l'électromagnon. La ligne pleine bleue est la constante diélectrique mesurée à basse fréquence (10 kHz) par Kimura *et al.* (2003)



direction par Kimura *et al.* (2003) ainsi que la valeur basse fréquence extrapolée à partir de nos données. Les triangles sont la contributions des phonons (ε_{ph}) et les carrés prennent en compte l'électromagnon (dont la contribution $\Delta\varepsilon_{EM}$ a été calculé en l'ajustant à un oscillateur de Lorentz dans les mesures de réflectivité). À la plus basse température on obtient une contribution de $\Delta\varepsilon_{EM} \approx 3$, ce qui donne un total de $\varepsilon_{ph} + \Delta\varepsilon_{EM} \approx 23$, ce qui est très proche de la valeur mesurée par Kimura *et al.* à basse fréquence. Les données infrarouges et statiques sont également en bon accord au dessus de la température de Néel. La figure 8.12 montre que la constante diélectrique est majoritairement due aux phonons, et que l'amplitude du saut observé en dessous de T_N est la même que la contribution de l'électromagnon. Ceci indique que ce saut peut être attribué à l'apparition de l'électromagnon.

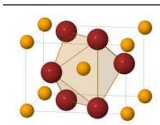
Une différence notable intervient cependant entre la mesure basse fréquence et les données infrarouge entre 6 K et 50 K. En effet, la constante diélectrique mesurée à 10 kHz est toujours plus élevée que les valeurs extrapolées des données infrarouge incluant l'électromagnon. Ce résultat est probablement lié à la dispersion diélectrique observée dans la direction c à basse fréquences (Goto *et al.*, 2004). On peut imaginer qu'il existe une telle dispersion dans la direction a à des fréquences plus élevées (de l'ordre du GHz) pouvant expliquer la différence entre les deux types de mesures.

8.4 Conclusions et perspectives

Nous avons montré que le spectre de phonons de $TbMnO_3$ est fortement influencé par la transition antiferromagnétique indiquant un fort couplage spin-phonons du même ordre de grandeur que celui observé dans MnF_2. Nous avons également mesuré la transmission de $TbMnO_3$ avec le champ électrique de la lumière polarisé suivant l'axe a et calculé l'évolution du poids spectral de l'électromagnon produisant une absorption autour de 60 cm^{-1} dans cette direction. En comparant ce poids spectral à celui des phonons mesurée en réflectivité, nous avons pu montrer que l'électromagnon est couplé aux deux phonons $B_{1u}(1)$ et $B_{1u}(3)$.

L'existence d'un fort couplage spin-phonons indique que les intégrales d'échanges entre les atomes de manganèse dépendent fortement des déplacement atomiques. De plus, le couplage observé entre l'électromagnon et les phonons tend à appuyer les théories de Valdés Aguilar *et al.* (2009) et Miyahara et Furukawa (2008) qui expliquent l'apparition de l'électromagnon par une modulation des intégrales d'échanges induite par le champ électrique.

Nous avons également montré que le phonon $B_{2u}(2)$ dans la direction c, qui implique majoritairement une vibration des atomes de manganèse, présente un accident à la transition ferroélectrique. On montre donc que le réseau cristallin est sensible à la transition ferroélectrique, il est probable qu'il joue un rôle dans le mécanisme à l'origine de la ferroélectricité. Ce résultat tend à appuyer les calculs *ab initio* de Xiang *et al.* (2008) qui montrent que la polarisation ferroélectrique de $TbMnO_3$ est due majoritairement à un déplacement des atomes de manganèse. Des mesures du spectre de phonons sous champ magnétique, dans la phase où la cycloïde est dans le plan ab – et la polarisation devient parallèle à a – pourraient permettre de confirmer le lien entre cette accident et la ferroélectricité. En effet, s'il est lié à la ferroélectricité, cet accident devrait disparaitre dans la phase *cycloïde-ab* et il devrait apparaitre dans le spectre de phonons polarisés suivant a.



Chapitre 9

l'Hübnérite – $MnWO_4$

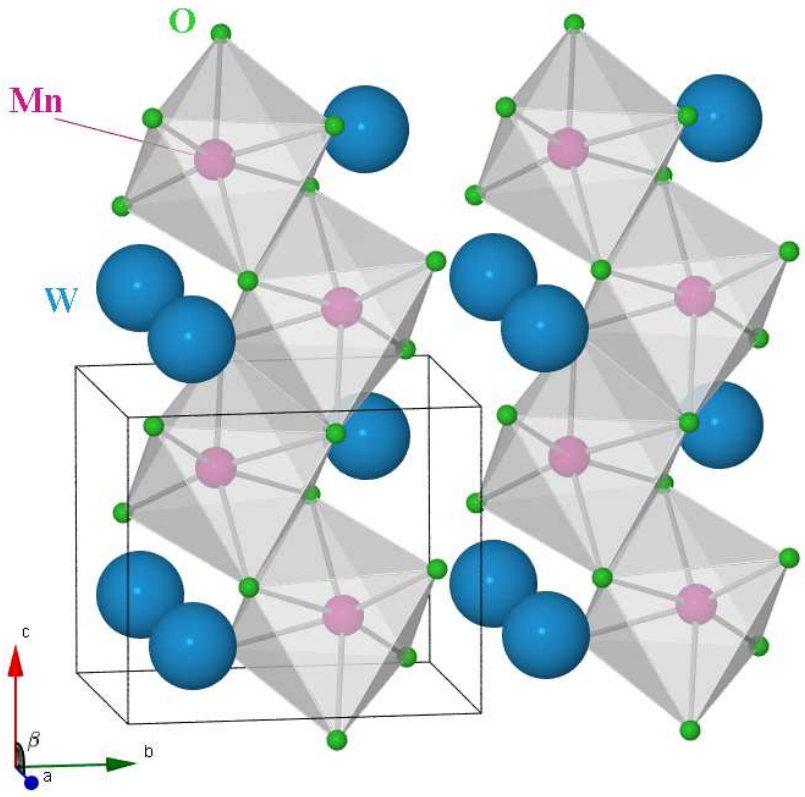


FIGURE 9.1 – Maille élémentaire de $MnWO_4$ (4 mailles sont représentées)

9.1 Echantillons

$MnWO_4$ fait partie du groupe des wolframites (Co,Fe,Mn,Mg)WO_4 de structure monoclinique et dont le

TABLE 9.1 – Paramètres du réseau cristallin et positions des atomes dans la maille élémentaire de $MnWO_4$ à 1.5 K. (Lautenschlager *et al.*, 1993)

Groupe d'espace :	$P2/c$		C_{2h}^4	
Paramètres de maille :	$a = 4.8226$	$b = 5.7533$	$c = 4.9923$	$\beta = 91.075$

	Position des atomes				
Atome	x	y	z	Position de Wyckoff	Multiplicité
Mn	1/2	0.6853	1/4	(f)	2
W	0	0.1795	1/4	(e)	2
O_I	0.2108	0.1024	0.9419	(g)	4
O_{II}	0.2516	0.3752	0.3931	(g)	4

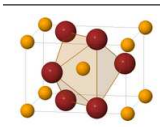
groupe d'espace est $P2/c$ (C_{2h}^4), les paramètres de maille ainsi que les positions des atomes sont donnés dans la table 9.1. Les échantillons utilisés dans ces mesures ont été fabriquées par C. Martin (CRISMAT Caen) en utilisant la méthode de fusion de zone. Nous avons utilisé un échantillon dont la plus grande face a été clivée dans le plan ac et un second échantillon coupé perpendiculairement à l'axe a (face bc). La figure 9.2 montre le cliché de diffraction Laue de la face ac de l'échantillon clivé, sur cette figure on montre également la simulation qui reproduit les taches expérimentales. On vérifie de cette manière que la face mesurée est une face ac. On a également caractérisé les transitions magnétiques des échantillons par des mesures d'aimantation. L'évolution en température de l'aimantation des échantillons sous un champ appliqué de 100 Gauss est présenté sur la figure 9.3. Ces mesures présentent des accidents aux températures de transitions de phase magnétiques autour de 13.5 K (T_N), 12.7 K (T_2) et 7.5 K (T_1), indiquant que nos échantillons subissent les mêmes transitions de phase que celles déjà observées (Lautenschlager *et al.*, 1993).

$MnWO_4$ est paramagnétique (PM) à haute température, et s'ordonne antiferromagnétiquement en dessous de T_N. Entre T_N et T_2 (AF3) les spins sont colinéaires dans le plan ac et forment un angle d'environ 35° avec l'axe a, le vecteur d'onde $k_{ICM} \approx (-0.214, 1/2, 0.457)$ caractérisant l'ordre antiferromagnétique est incommensurable avec le réseau. Entre T_2 et T_1 (AF2), les spins acquièrent une composante supplémentaire suivant b formant un ordre spiral avec le même vecteur d'onde k_{ICM}, cette phase est également ferroélectrique avec une polarisation dont la direction est proche de l'axe b. En dessous de T_1 (AF1) l'ordre antiferromagnétique redevient colinéaire et commensurable avec un vecteur d'onde $k_{CM} = (-1/4, 1/2, 1/2)$, la ferroélectricité disparait. L'existence d'une phase ferroélectrique seulement entre T_1 et T_2 est illustrée dans le panneau (a) de la figure 9.4.

Les phases magnétiques et ferroélectriques de $MnWO_4$ sont également influencées par l'application d'un champ magnétique comme montré sur la figure 9.4. Le panneau (a) montre que lorsqu'on applique un champ magnétique selon l'axe b, la polarisation électrique bascule de b vers a. Le retournement de la polarisation est pratiquement complet pour un champ de 15 T. Le panneau (b) fait une synthèse du diagramme de phases de $MnWO_4$ en fonction du champ magnétique et de la température. Enfin les panneaux (c) et (d) montrent que le diagramme de phases est beaucoup moins sensible à un champ magnétique appliqué selon a ou c.

9.2 Diffraction de rayons X

Nous avons effectué des mesures de diffraction de rayons X sur la ligne de lumière X22c du NSLS au BNL afin de déterminer l'évolution des paramètres de maille avec la température, la méthode de mesure est présentée dans l'annexe C. Les paramètres de mailles (a, b, c et β) ont été déterminés à partir de la mesure



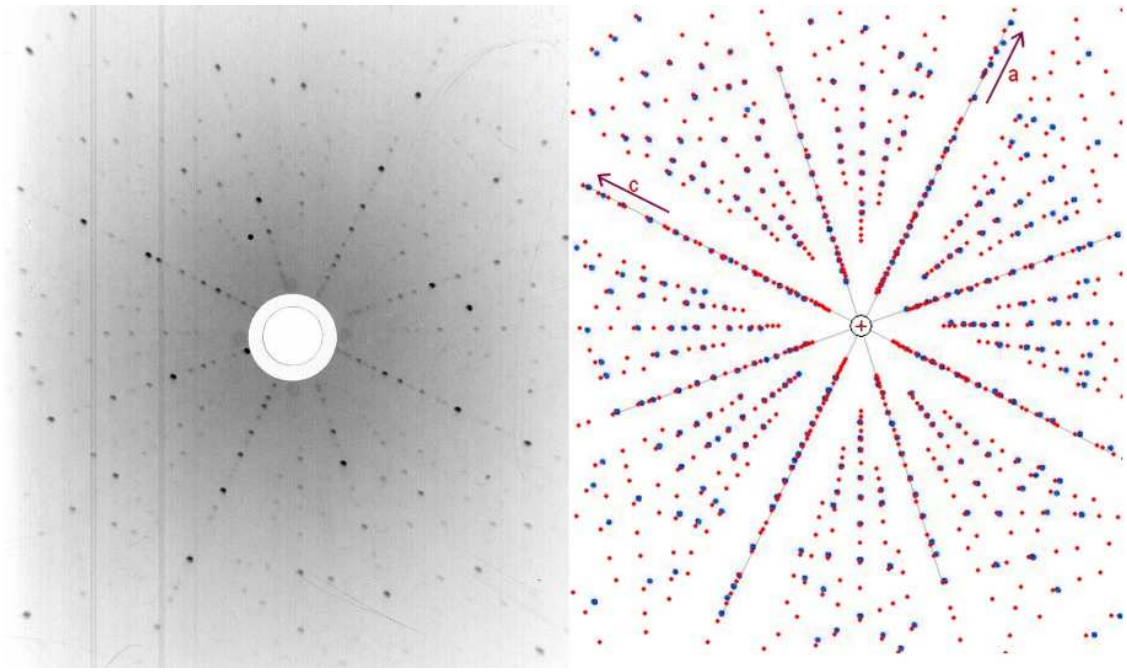


FIGURE 9.2 – Figure de diffraction de Laue de MWO dans le plan *ac*. Á gauche, on montre le cliché de diffraction obtenu sur le cristal dont la face a été clivé dans le plan *ac*, à droite on a représenté en bleu les taches de diffraction expérimentales et en rouge les taches produites par une simulation. La simulation ne prend pas en compte le facteur de forme de la maille qui induit une variation de l'intensité des taches, et l'extinction de certaines d'entre elles. Cependant on voit que la simulation reproduit bien toutes les taches expérimentales. On vérifie de cette manière que cette face est une face *ac*.

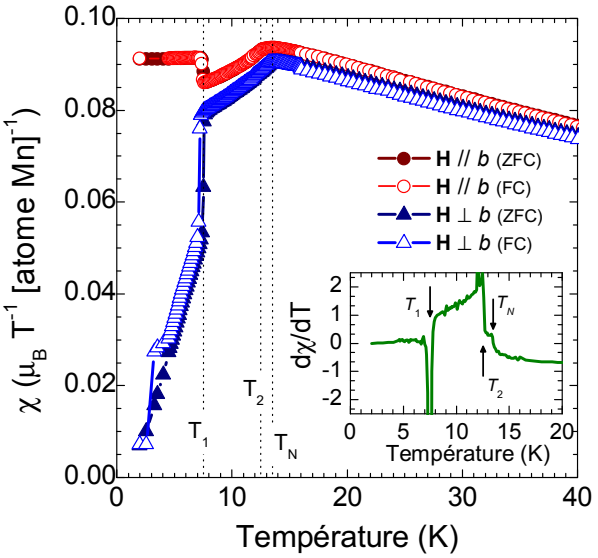
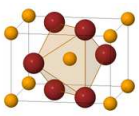


FIGURE 9.3 – Aimantation de $MnWO_4$ mesurée dans un magnétomètre à SQUID sous un champ magnétique de 1 T parallèle (cercles) et perpendiculaire (triangles) à l'axe *b*. Les symboles pleins marquent les mesures effectuées en refroidissant en l'absence de champ (ZFC) et les symboles vides correspondent aux mesures effectuées en refroidissant sous champ (FC). L'encart montre la dérivée de la mesure en fonction de la température, les accidents aux transitions de phases y apparaissent plus nettement.



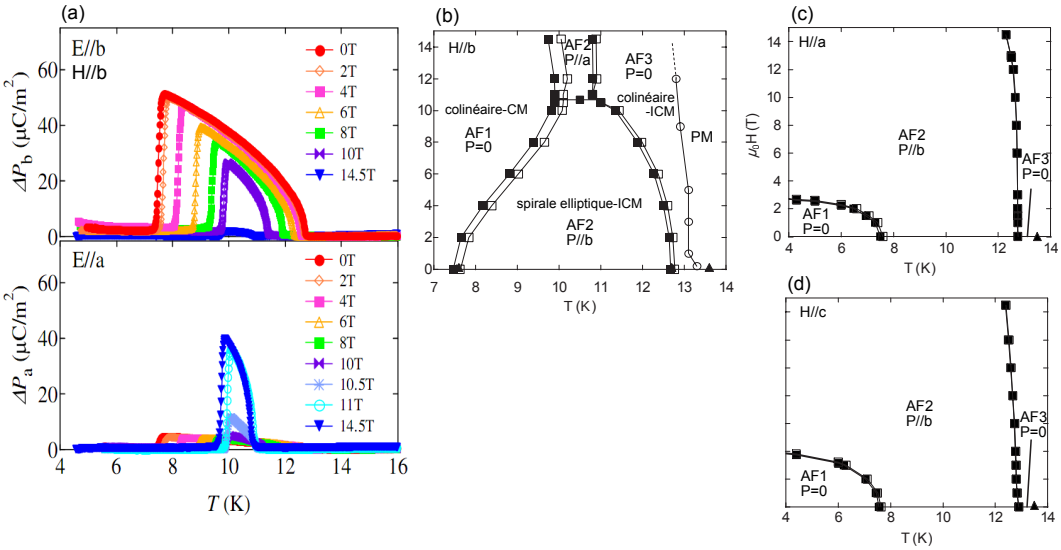


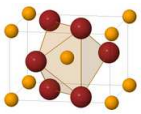
FIGURE 9.4 – (a) Évolution de la polarisation électrique suivant les axes a et b de $MnWO_4$en fonction du champ magnétique appliqué suivant l'axe b. En champ nul, la polarisation est majoritairement dirigée suivant l'axe b (avec une faible composante suivant a) et au dessus d'environ 10 T, elle bascule dans la direction a.En (b), on représente le diagramme de phases correspondant. En (c) et (d) on montre les diagrammes de phases obtenus pour un champ magnétique appliqué respectivement suivant l'axe a et l'axe c.(Taniguchi *et al.*, 2006, 2008)

de la position des 5 pics de Bragg (040, 250, 060, -262 et 064) sur l'échantillon clivé dans le plan ac. On montre sur la figure 9.5 les mesures brutes des pics de diffraction ainsi que la variation des paramètres de maille relativement à leur valeur à 20 K. L'amplitude des changements observés en dessous de T_N est très proche des barres d'erreur expérimentales, il est donc difficile de conclure quant à leur existence. Ces mesures montrent néanmoins que si les transitions de phase induisent une renormalisation des paramètres de maille de $MnWO_4$, alors cette dernière est très faible (en comparaison de celle qui intervient dans MnF_2 par exemple). Le couplage entre l'ordre magnétique et le réseau semble très faible.

Les paramètres de maille que l'on obtient à 20 K sont $a = 4.2861$ Å, $b = 5.1159$ Å, $c = 4.4398$ Å et $\beta = 89.0204°$. Les valeurs trouvées pour a, b et c sont toutes inférieures aux valeurs trouvées par diffraction de neutrons par Lautenschlager *et al.* (1993) (ils trouvent $a = 4.8226$ Å, $b = 5.7533$ Ået $c = 4.9923$ Å), cette différence est probablement due à un mauvais étalonnage de la longueur d'onde λ utilisée. Les variations relatives de ces paramètres avec la température restent néanmoins valables car elles ne dépendent pas de λ. Pour β, on trouve une valeur symétrique par rapport à 90° de la valeur trouvée par Lautenschlager *et al.* (1993) (91.075°). Cette différence est due à une différence dans la définition de l'angle β dans nos calculs.

9.3 Mesure du spectre de phonons

$MnWO_4$ possède deux unités formulaires par maille élémentaire, soit $2 \times 6 = 12$ atomes. Il doit donc y avoir $3 \times 12 = 36$ modes normaux de vibration en centre de zone. L'application de la théorie des groupes donne la symétrie de ces modes de vibration, et on montre que la décomposition en représentations irréductibles de la représentation mécanique est : $8A_g \oplus 8A_u \oplus 10B_g \oplus 10B_u$. Les 18 modes de symétries A_g et B_g sont actifs en spectroscopie Raman, $7A_u$ sont des phonons optiques activés par un champ électrique polarisé parallèlement à b et $8B_u$ sont des phonons optiques activés par un champ électrique polarisé dans le plan ac. Un mode



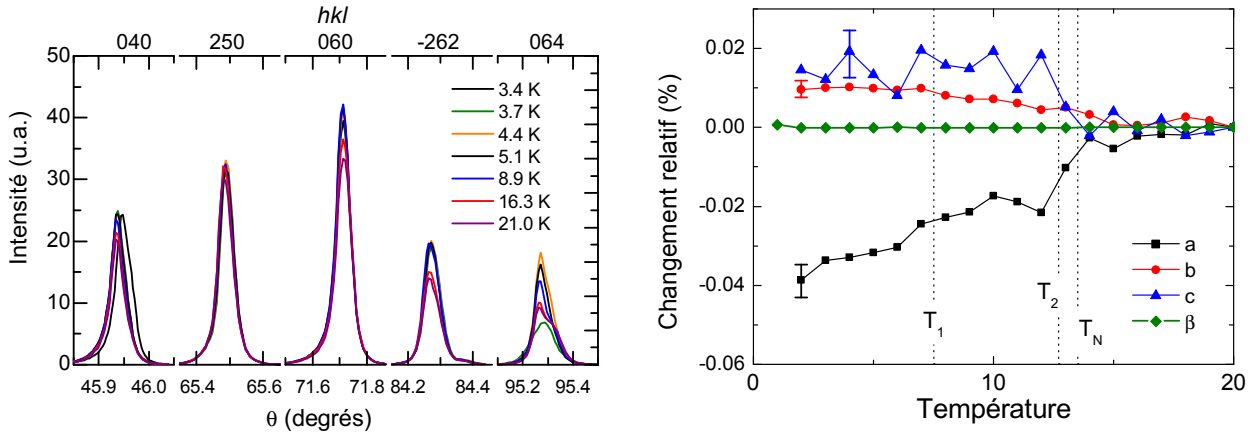


FIGURE 9.5 – À gauche : évolution des 5 pics de Bragg mesurés avec la température sur un monocristal de $TbMnO_3$. Ces pics nous ont permis d'évaluer les changements relatifs des paramètres de maille (a, b, c et β) de $MnWO_4$ entre 3 et 20 K (à droite). Les courbes tracées représentent les changements relatifs par rapport à la valeur mesurée à 20 K. On a également indiqué pour chaque courbe les barres d'erreur expérimentales. Les valeurs mesurées à 20 K sont : $a = 4.2861$ Å, $b = 5.1159$ Å, $c = 4.4398$ Å et $\beta = 89.0204°$.

acoustique a la symétrie A_u et 2 ont la symétrie B_u, ces trois modes ne sont pas actif en spectroscopie infrarouge. Les modes B_u ont un moment dipolaire qui n'est pas aligné avec a ou c et sont donc visibles dans les deux directions. Ils ne sont pas pour autant dégénérés, car chacun des modes possède un moment dipolaire dans une direction bien définie. Ce dernier point est discuté plus en détails dans la partie 6.1.3 qui décrit la modélisation de la fonction diélectrique d'un cristal monoclinique.

9.3.1 Réflectivité infrarouge

Spectres de réflectivité

Nous avons mesuré la réflectivité infrarouge des deux échantillons de $MnWO_4$ avec une lumière polarisée parallèlement à l'axe b (sur la face bc de l'échantillon coupé) et pour trois polarisations différentes dans le plan ac dans les configurations expérimentales 1, 3 et 4 du tableau 5.1 avec une résolution de 4 cm^{-1}. Il est nécessaire de mesurer trois polarisations différentes dans le plan ac afin de déterminer sans ambigüité les paramètres des phonons actifs dans cette direction où les phonons ne sont pas polarisés dans la direction des axes cristallographiques (voir section 6.1.3).

La réflectivité mesuré à 5 et 300 K pour une polarisation parallèle à b est présentée sur la figure 9.6. Les fréquences transverses des pics de réflectivité des 7 modes de symétrie A_u prévus par la théorie des groupes sont indiqués par des flèches. L'augmentation de la réflectivité observée en dessous de 150 cm^{-1} (indiqué par l'astérisque) n'est pas un phonon supplémentaire, mais la contribution de la réflexion sur la face arrière de l'échantillon qui devient transparent dans cette gamme spectrale.

Sur la figure 9.7 on montre les mesures de réflectivité effectuées pour trois polarisations différentes ($\alpha = 0°, \alpha = 45°, \alpha = 90°$ par rapport à une direction arbitraire) à 5 et 300 K. La théorie des groupes prévoit 8 phonons de symétrie B_u actifs dans le plan ac. Cependant comme l'orientation du moment dipolaire de chacun de ces modes est arbitraire (elle dépend des constantes de forces entre les atomes), leur activité dépend de la polarisation de la lumière incidente (des modes dégénérés auraient la même activité quelle que soit la polarisation de la lumière incidente.). La position de leur fréquence transverse est indiquée par les flèches sur les trois panneaux. Sur les trois panneaux, la fréquence des flèches est la même, seule leur position verticale est

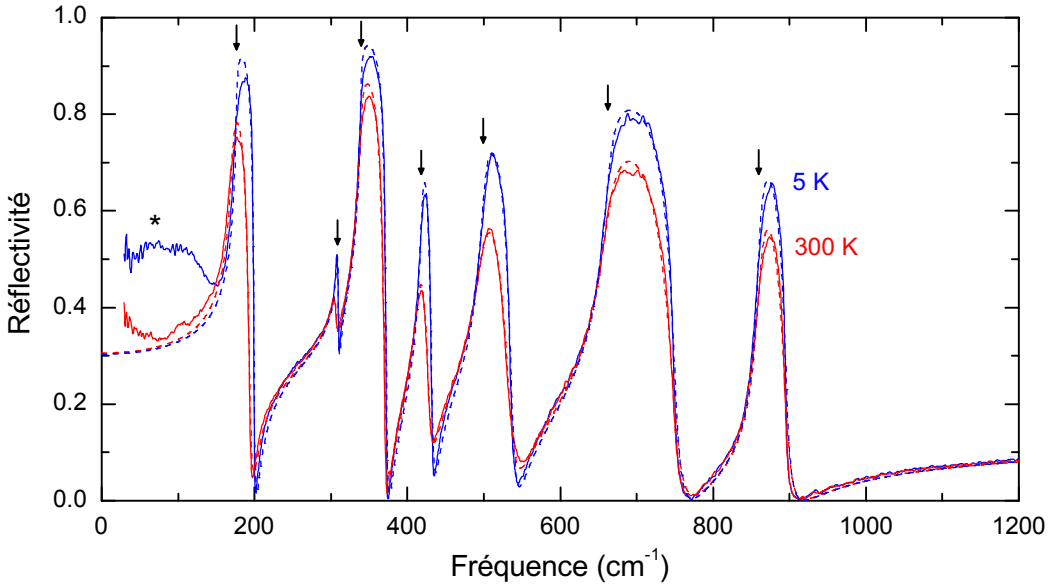


FIGURE 9.6 – Réflectivité de $MnWO_4$ mesurée avec le champ électrique de la lumière polarisé parallèlement à b, à 5 et 300 K. Les flèches marquent la position des fréquences transverses des phonons optiques et l'astérisque indique l'augmentation de la réflectivité due à une réflexion supplémentaire sur la face arrière de l'échantillon. Les lignes pointillées sont le résultat d'un ajustement des données à un modèle d'oscillateurs de Lorentz

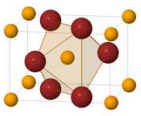
modifiée pour plus de clarté. Dans ces directions, l'augmentation de la réflectivité à basse fréquence (indiquée par l'astérisque) est également due à une réflexion supplémentaire sur la face arrière de l'échantillon qui devient partiellement transparent.

Comme dans le cas de $TbMnO_3$, on n'observe pas de changement notable du spectre de phonons lors des différentes transitions magnétiques (les spectres correspondant aux différentes phases AFM sont indiscernables du spectre mesuré à 5 K), et plus particulièrement, on n'observe pas de transition structurale qui se traduirait par un changement du nombre de phonons et/ou de leurs positions. Pour analyser plus finement les effets des transitions de phase, on a ajusté les données de réflectivité par un modèle d'oscillateurs de Lorentz. La méthode d'ajustement suivant la direction b est identique à celle utilisée dans le cas de MnF_2 et $TbMnO_3$. Pour le plan ac, on a du ajuster simultanément les trois mesures en utilisant la méthode exposée en 6.1.3. Cette méthode d'analyse est la seule qui permette une détermination fiable des paramètres de phonons car on ne peut pas utiliser les relations de Kramers-Kronig dans le cas d'un composé monoclinique pour lequel la constante diélectrique n'est pas un scalaire. La réflectivité dans le plan ac a été modélisée par 8 oscillateurs de Lorentz ayant chacun sa propre direction de polarisation dans le plan. On a pu suivre l'évolution en température des paramètres issus de ce modèle.

Paramètres des phonons

La mesure de la réflectivité pour trois polarisations différents dans le plan ac et pour la polarisation parallèle à b nous permet d'ajuster les données de réflectivité par un modèle d'oscillateurs de Lorentz selon la méthode exposée dans la partie 6.1.3. Sur les figures 9.7 et 9.6 on a tracé en pointillés les résultats des ajustement des données de réflectivité. Dans la gamme de fréquences où l'échantillon est opaque (absence de réflectivité de la face arrière de l'échantillon), le modèle utilisé reproduit très bien les données expérimentales.

Les paramètres obtenus à 300 K et 5 K sont présentés dans la table 9.2. Hormis les modes de plus haute



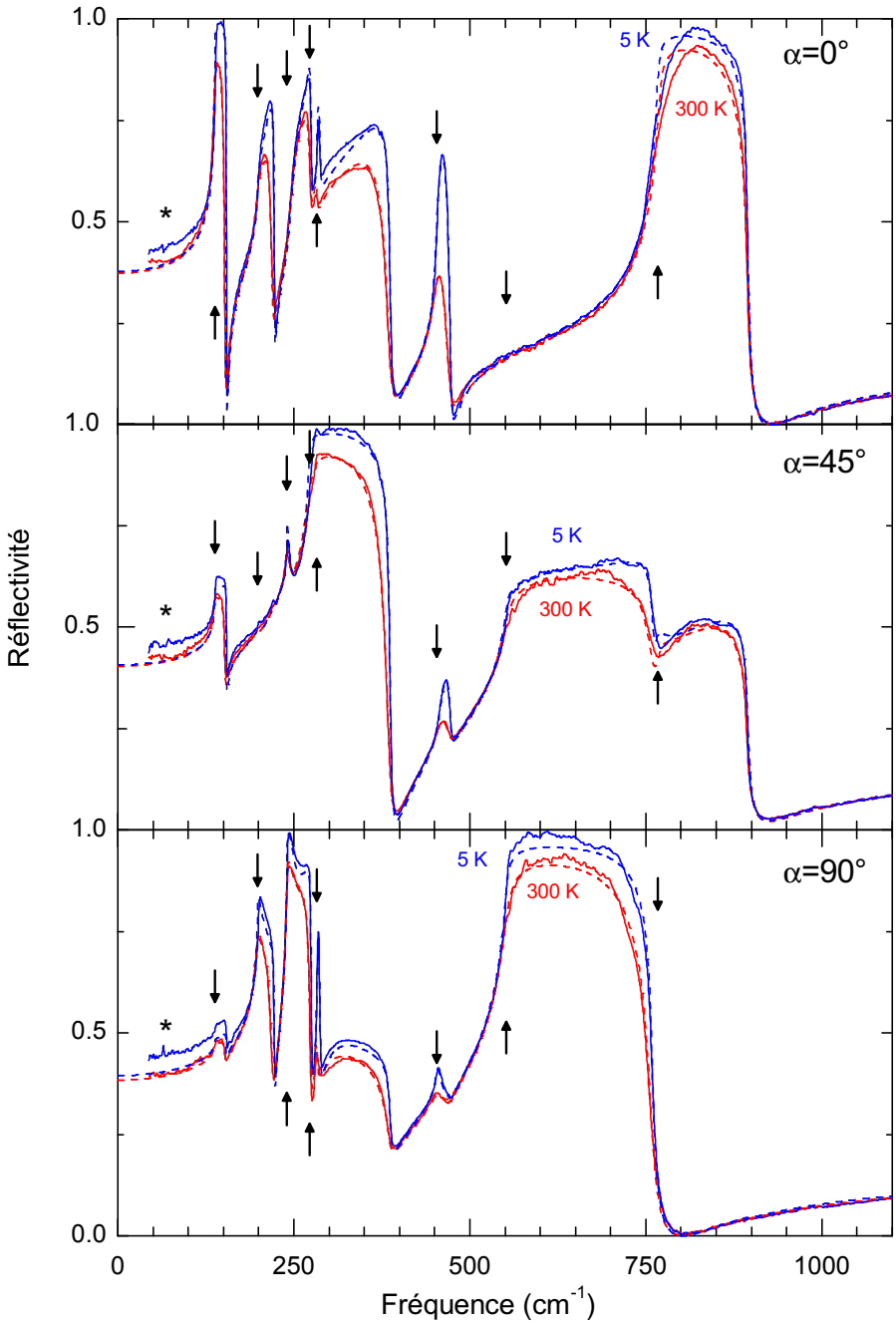


FIGURE 9.7 – Réflectivité de $MnWO_4$ mesurée pour trois polarisations différentes dans le plan *ac* à 5 et 300 K. Les flèches marquent les positions des fréquences transverses des phonons optiques et l'astérisque indique l'augmentation de la réflectivité due à une réflexion supplémentaire sur la face arrière de l'échantillon. Les lignes pointillées sont le résultat d'un ajustement des données à un modèle d'oscillateurs de Lorentz.

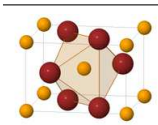
TABLE 9.2 – Paramètres donnés par les ajustements au modèle de Lorentz à 5 K, et 300 K pour les fréquences de phonons et forces d'oscillateurs. Ω_{TO} et γ sont donnés en cm^{-1}, α est en degrés. Dans le plan ac, on a $\varepsilon_\infty^{xx} = 5.22$, $\varepsilon_\infty^{yy} = 5.46$ et $\varepsilon_\infty^{xy} = 0.17$. Les directions x et y – arbitraires – correspondant respectivement à $\alpha = 0°$ et $\alpha = 90°$ – $\alpha = 0°$ correspond à une polarisation verticale dans le spectromètre. Suivant l'axe b, on a $\varepsilon_\infty = 4.34$

	5 K				300 K			
Mode	Ω_{TO}	$\Delta\epsilon$	γ	α	Ω_{TO}	$\Delta\epsilon$	γ	α
A_u	176.5	2.99	2.34	—	170.9	3.13	6.87	—
A_u	308.5	0.20	2.89	—	305.5	0.19	6.62	—
A_u	339.4	1.86	2.19	—	338.9	1.83	5.32	—
A_u	418.3	0.44	6.05	—	415.5	0.42	12.84	—
A_u	499.2	0.87	11.86	—	496.6	0.92	23.59	—
A_u	662.1	1.03	14.76	—	660.8	1.05	25.35	—
A_u	859.4	0.19	9.20	—	859.7	0.19	13.04	—
B_u	138.2	4.20	0.02	-14.08	136.8	4.09	1.92	-12.90
B_u	198.5	4.03	0.56	-59.55	196.2	3.68	5.17	-59.17
B_u	240.2	3.24	0.18	83.11	239.5	2.82	2.01	84.95
B_u	272.1	8.79	2.24	38.42	270.3	8.88	10.85	38.06
B_u	283.1	0.10	1.97	-7.39	280.5	0.15	4.15	-114.56
B_u	453.3	0.56	4.81	-36.77	451.9	0.49	15.36	-34.00
B_u	551.3	3.80	7.21	87.00	551.8	3.67	14.82	86.02
B_u	766.8	1.58	4.38	-0.75	769.0	1.50	7.69	-0.33

énergie dans les deux directions, toutes les fréquences transverses sont plus hautes à basse température, ce qui est le comportement normalement induit par la contraction thermique du cristal (cf. 7.2.2). Le seul mode dont la fréquence est considérablement plus élevée à 300 K est le mode $B_u(8)$. Dans cette table, on indique également pour les modes B_u l'angle que leur moment dipolaire forme avec la direction $\alpha = 0$. On n'observe pas de changement significatif de cet angle entre haute et basse température pour tous les phonons, sauf le mode $B_u(5)$ dont l'angle est modifié de 110° entre 5 et 300 K.

On montre sur la figure 9.8 l'évolution en température de cet angle entre 5 et 300 K. Cette figure montre que les gros changements observés commencent autour de 100 K (ce qui exclut tout effet des transitions magnétiques) et ne semblent pas dus à un problème d'ajustement causé par la faible valeur de la force d'oscillateur de ce mode. En effet, si ces changements étaient dus à un problème d'ajustement, on observerait du bruit aléatoire à haute température alors que la figure 9.8 montre une évolution lisse. On observe également un accident autour de 20 K qui est probablement un artéfact de mesure du à un changement de référence intermédiaire dans la mesure de la réflectivité (on a utilisé la même référence entre 4 et 20 K). La direction de polarisation de ce phonon semble être extrêmement sensible aux détails de la géométrie du réseau cristallin, et son insensibilité aux transitions antiferromagnétiques est une indication supplémentaire de l'absence d'effets des transitions magnétiques sur le réseau cristallin.

On peut faire une analyse plus fine de l'effet des transitions de phase en traçant l'évolution des paramètres des phonons en fonction de la température autour des températures de transition. Les figures 9.9 et 9.10 montrent l'évolution des fréquences transverses et des forces d'oscillateur des 7 modes A_u polarisés dans la direction b et des 8 modes B_u polarisés dans le plan ac. On constate que contrairement au cas de $TbMnO_3$ ou de MnF_2, les transitions de phase n'ont quasiment aucune influence sur les fréquences transverses ou sur



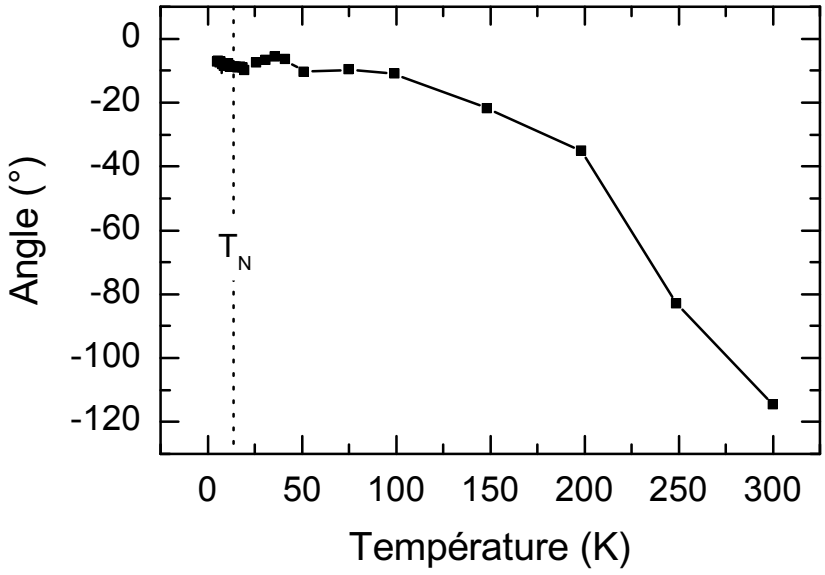
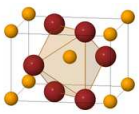


FIGURE 9.8 – Évolution de la direction de polarisation du mode $B_u(5)$ en fonction de la température. On observe un gros changement de sa fréquence au dessus de 100 K qui ne peut pas être reliée à l'apparition de l'ordre magnétique. L'accident présent autour de 20 K est probablement du à l'utilisation d'une nouvelle référence intermédiaire dans les mesures de réflectivité.

les forces d'oscillateur des phonons. On peut noter que le bruit observé dans les paramètres de phonons a une amplitude de l'ordre de 0.1 cm^{-1}, elle est donc environ 50 fois plus petite que la résolution des spectres de réflectivité.

Cette insensibilité des fréquences transverses et des forces d'oscillateur des phonons optiques révèle la faiblesse du couplage spin-phonon dans ce matériau, mais elle est aussi probablement due à l'absence d'électromagnon dans les différentes phases antiferromagnétiques de $MnWO_4$. En effet, les mesures de réflectivité que nous avons effectuées ne montrent aucune excitation d'origine magnétique telle que celle présente dans $TbMnO_3$ autour de 60 cm^{-1} (panneau du haut de la figure 8.2). Nous avons également fait des mesures de transmission qui n'ont montré aucune bande d'absorption dans l'infrarouge lointain.



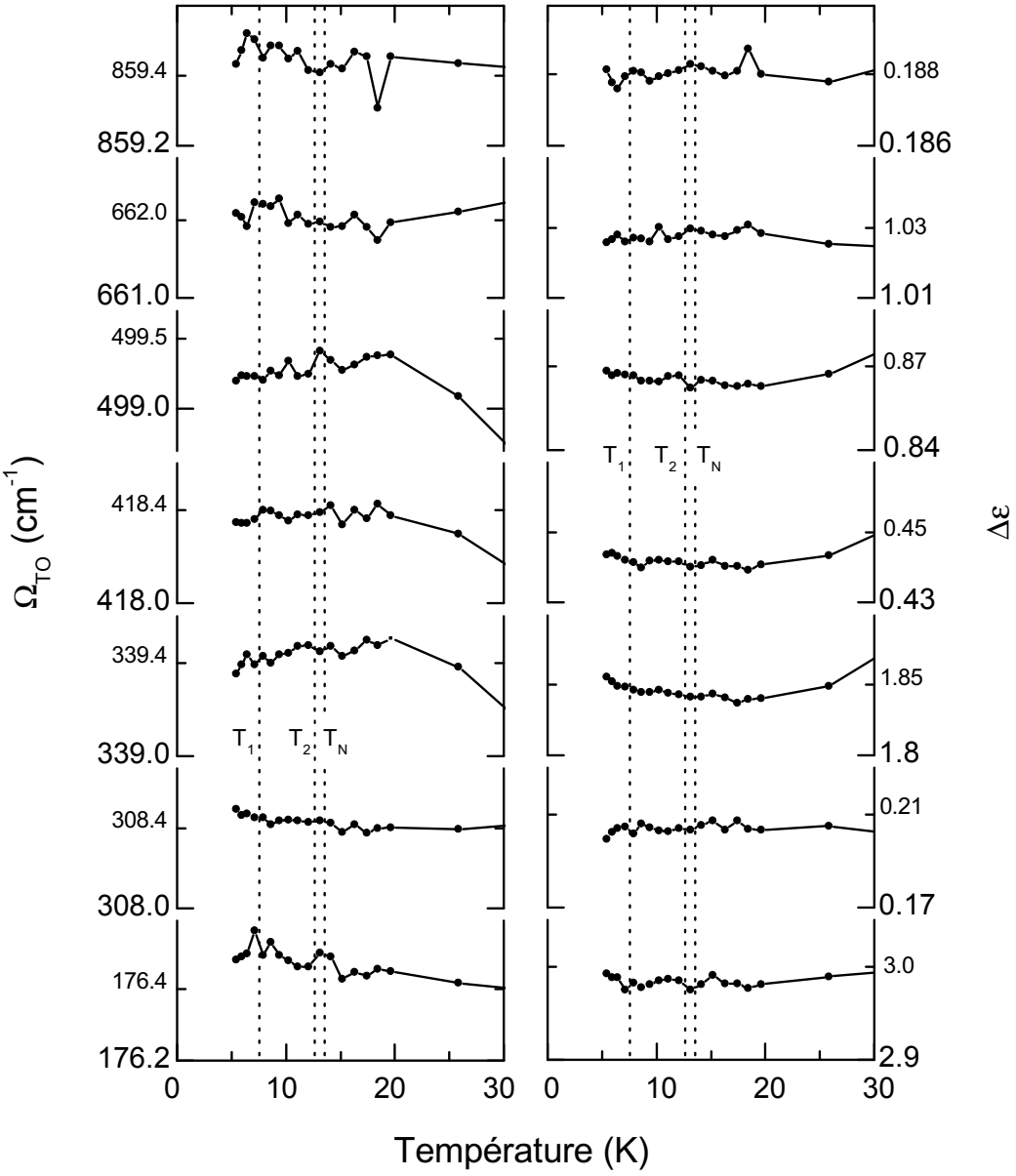
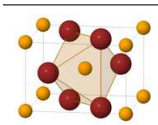


FIGURE 9.9 – Évolution thermique de la fréquence transverse et la force d'oscillateur des phonons A_u polarisés dans la direction b entre 5 K et 30 K. Les températures de transition de phase T_1, T_2 et T_N sont indiquées par les lignes pointillées.



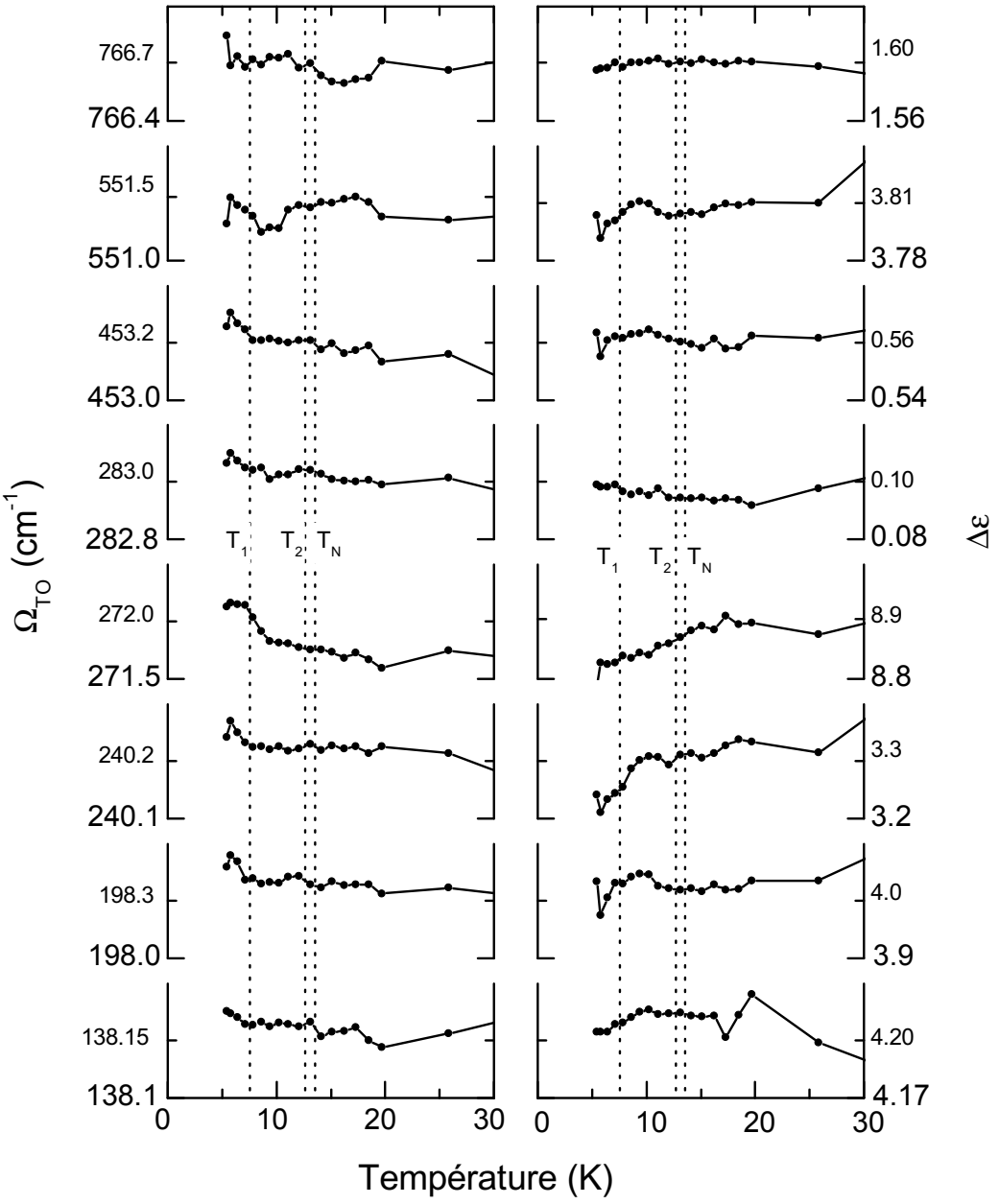
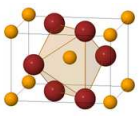


FIGURE 9.10 – Évolution thermique de la fréquence transverse et la force d'oscillateur des phonons B_u polarisés dans le plan ac entre 5 K et 30 K. Les températures de transition de phase T_1, T_2 et T_N sont indiquées par les lignes pointillées.



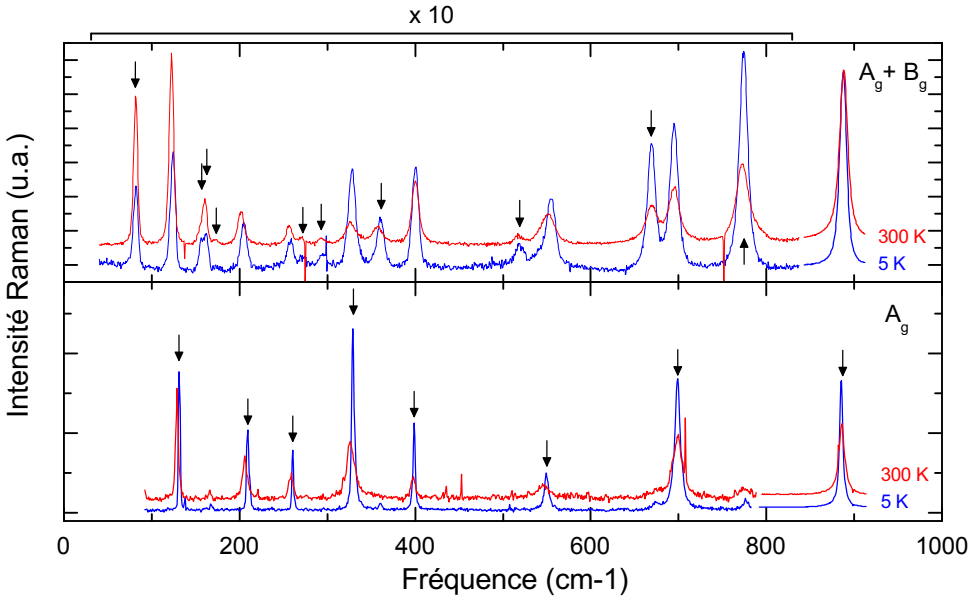


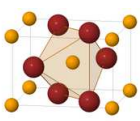
FIGURE 9.11 – Spectres de diffusion Raman des phonons de $MnWO_4$ de symétrie A_g et B_g mesurés à 5 K (bleu) et 300 K (rouge). Le panneau du bas est une mesure dans la configuration $X(Y\bar{Y})X$ montrant uniquement les modes A_g dont les fréquences sont indiquées par les flèches, le panneau du haut est une mesure en configuration $Y(X\bar{X})Z$ qui devrait nous donner la réponse B_g. On observe cependant une fuite importante des modes A_g due à un mauvais alignement de l'échantillon avec les polariseurs.

9.3.2 Diffusion Raman

Afin de compléter l'étude des phonons de $MnWO_4$, A. Righi (UFMG, Brésil) a effectué des mesures de diffusion Raman sur les mêmes échantillons que ceux utilisés pour les mesures de réflectivité. Les spectres obtenus à basse (5 K) et haute (300 K) température sont présentés sur la figure 9.11. Le spectre de phonons de symétrie A_g (panneau du haut) a été mesuré dans la configuration $X(Y\bar{Y})X$, c'est à dire que le faisceau laser incident, polarisé parallèlement à l'axe a se propage suivant la direction b et on analyse la même polarisation (a) du faisceau diffusé à 180°. Le spectre de phonons B_g (panneau du bas) qui a été mesuré dans la configuration $Y(X\bar{X})Z$ n'a pas pu être obtenu complètement pur, et il reste toujours des fuites de la polarisation A_g. Cela est du au fait que le dispositif expérimental ne permet pas de tourner l'échantillon dans le cryostat alors que le polariseur de sortie a une direction fixe. Cependant, comme on a un spectre de phonons A_g pur, on pourrait soustraire le fuites A_g du spectre de phonons B_g.

On identifie la totalité des 10 modes B_g et des 8 modes A_g prévus par la théorie des groupes. Les fréquences trouvées pour tous ces modes (indiquées par des flèches sur la figure 9.11) sont en bon accord avec celles publiées par Iliev *et al.* (2009). Encore une fois, il n'y a pas changement de l'allure du spectre entre la phase paramagnétique et les phases antiferromagnétiques, le nombre de phonons reste inchangé et leur position varie peu. Cette observation est compatible avec l'absence de transition de phase structurale à la transition ferroélectrique.

Si on étudie la dépendance en température des phonons actifs Raman, on ne détecte pas plus de changements aux températures de transition de phases que dans les paramètres des phonons infrarouges. Le phonon qui est le plus affecté par les transition magnétiques est le phonon $A_g(8)$ dont l'évolution en fréquence est tracée sur la figure 9.12. Sa fréquence qui diminue lorsque la température diminue devient brusquement constante en dessous de T_1. Cependant, le changement subit reste extrêmement faible avec une variation



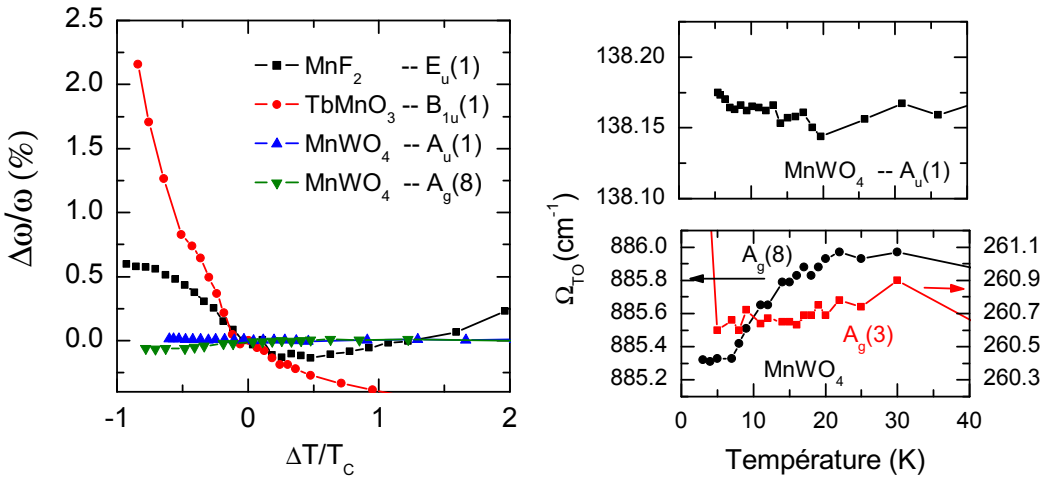
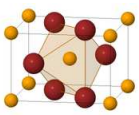


FIGURE 9.12 – À gauche, on montre une comparaison entre les renormalisations induites par les transitions magnétiques sur les fréquences transverses des différents matériaux étudiés. Pour effectuer la comparaison, on a tracé pour chaque matériau, les changements relatifs de la fréquence transverse du mode le plus affecté par la transition en fonction de la température réduite ($(T - T_C)/T_C$). On voit que les changements qui interviennent dans $MnWO_4$ sont très inférieurs à ceux de MnF_2 et $TbMnO_3$. À droite, on montre l'évolution, en valeurs absolues, des modes Raman $A_g(3)$ et $A_g(8)$ et celle du mode infrarouge $A_u(1)$.

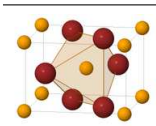
relative de la fréquence $\frac{\Delta\Omega_{TO}}{\Omega_{TO}}$de l'ordre de 1/1000. Sur la même figure, on montre l'évolution du mode $A_g(3)$ dont la fréquence reste constante lorsque la température varie. Comme ces deux modes sont présents sur le même spectre, on peut penser que les changements observés dans la fréquence du mode $A_g(8)$ sont réels et ne sont pas du à un déréglage global du spectromètre. Cependant, ce mode est beaucoup plus intense que les autres, et donc on peut déterminer sa fréquence plus précisément que celle des autres phonons, pour lesquels on n'observe pas de changement plus grand que les barres d'erreur expérimentales. Quoi qu'il en soit, la renormalisation des fréquences des phonons Raman aux transitions de phase est inférieure à celle observée pour le mode $A_g(8)$. Sur le panneau de gauche de la figure 9.12, on compare les changements relatifs des fréquences transverses des phonons de MnF_2, $TbMnO_3$ et $MnWO_4$ qui sont le plus affectés par la transition antiferromagnétique. Il apparait que la renormalisation des fréquences des modes infrarouge et Raman de $MnWO_4$ induite par l'apparition de l'ordre AFM est beaucoup plus faible que celle présente dans les deux autres composés.

9.4 Conclusion

Toutes ces mesures montrent que le comportement de $MnWO_4$ est très différent de celui de $TbMnO_3$ et des autres multiferroïques de la même famille. Dans $MnWO_4$, la dynamique des atomes semble découplée de l'ordre magnétique ou de l'ordre ferroélectrique. Cela nous amène à penser qu'il est très peu probable que la ferroélectricité de $MnWO_4$ soit due à des déplacements atomiques, mais qu'elle est plutôt d'origine électronique. Cette hypothèse est appuyée par les calculs *ab initio* récemment publiés par Shanavas *et al.* (2010) qui montrent que la polarisation de $MnWO_4$ est d'origine purement électronique à travers l'interaction spin-orbite. Dans l'hypothèse d'une ferroélectricité purement électronique, il serait devient intéressant d'effectuer des mesures spectroscopiques aux énergies des transitions électroniques, dans le visible et l'UV afin de détecter d'éventuels effets de la transition ferroélectrique.



Il est également très intéressant de noter que cette absence de couplage entre l'ordre magnétique et les phonons s'accompagne de l'absence d'électromagnon dans le spectre d'absorption infrarouge. L'existence d'électromagnon aussi intense que celui observé dans $TbMnO_3$ n'est donc pas systématique dans les matériaux multiferroïques et semble nécessiter un fort couplage spin-phonons.



Chapitre 10

Conclusion et Perspectives

Le couplage magnétoélectrique dans les composés multiferroïques de type II apparait sous plusieurs formes. D'un côté il y a un couplage statique qui se traduit par l'apparition d'une polarisation ferroélectrique induite par un ordre magnétique qui brise l'invariance par inversion spatiale et de l'autre côté il y a un couplage dynamique à l'origine de l'existence d'excitations magnétiques qui possèdent un moment dipolaire électrique et qui peuvent donc être excitées directement par le champ électrique de la lumière.

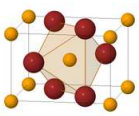
Le couplage statique est spécifique aux matériaux multiferroïques dans le sens où il provoque la coexistence d'un ordre ferroélectrique avec un ordre antiferromagnétique. Le mécanisme général qui permet d'expliquer l'apparition d'une polarisation ferroélectrique par un ordre de spins non colinéaires par le biais d'une interaction de Dzyaloshinskii-Moriya inversée semble être l'objet d'un large consensus. Cependant les détails du mécanisme microscopique créant la polarisation électrique sont actuellement très débattus. Plus particulièrement, la question centrale est de savoir si la polarisation électrique est produite par des déplacements ioniques ou par une polarisation des orbitales atomiques.

Dans cette thèse nous avons étudié en détails au couplage spin-phonon de MnF_2. Nous avons montré qu'une étude de l'énergie magnétique du cristal en fonction des déplacements associés à chaque phonon nous permet de prévoir le signe des changements observés dans la fréquence transverse de ces modes à la transition antiferromagnétique. L'amplitude de ces changements est également bien reproductible par des calculs *ab initio*. Nous avons également mesuré le spectre de transmission de MnF_2 sous champ magnétique montrant une absorption due à la résonance antiferromagnétique ainsi qu'une absorption due à l'activité dipolaire électrique d'un double-magnon de bord de zone. Le poids spectral du double magnon étant quatre ordres de grandeur plus petit que celui des phonons, nos mesures n'ont malheureusement pas permis de mettre en évidence un couplage entre ces deux types d'excitation.

Des mesures de spectroscopie infrarouge sous pression dans ce matériau devraient permettre de déterminer s'il devient effectivement ferroélectrique (et donc multiferroïque) sous une pression d'environ 1.5 GPa. En effet, s'il s'agit d'une transition ferroélectrique displacive on s'attend à voir le phonon de la direction c se ramollir à l'approche de la transition. On peut également essayer d'augmenter le rapport signal/bruit des mesures du spectre de phonons afin de détecter un couplage avec l'électromagnon à travers un transfert de poids spectral entre les deux types d'excitations.

Cette étude nous a permis de comprendre une partie des changements observés dans le spectre de phonons de $TbMnO_3$ dont la structure est plus complexe.

Dans ce travail nous avons aussi étudié l'influence des transitions magnétiques sur la dynamique du réseau de $TbMnO_3$ et $MnWO_4$ deux composés multiferroïques présentant un ordre spiral de spins. Cette étude nous a permis de montrer la très faible sensibilité du spectre de phonons de ces composés lors de la transition ferroélectrique en comparaison avec les ferroélectriques conventionnels tels que $BaTiO_3$ (Vogt *et al.*, 1982). Ces mesures ont confirmé le caractère non conventionnel de la ferroélectricité des multiferroïques de type II. Nous avons pu cependant montrer que la fréquence du phonon $B_{2u}(2)$ de $TbMnO_3$ présente un accident à



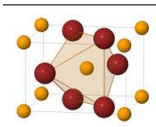
T_C suggérant que ce mode est susceptible de participer à la ferroélectricité. Comme les vibrations atomiques associées à ce mode ne font intervenir que les atomes de manganèse, on est amené à penser que ce sont ces atomes qui créent la polarisation ferroélectrique comme le montrent les calculs *ab initio* de Xiang *et al.* (2008). Ainsi, même s'il peut exister une contribution électronique à la polarisation électrique de $TbMnO_3$, nos mesures suggèrent que le réseau doit également intervenir.

En ce qui concerne $MnWO_4$, nous avons fait des mesures de diffraction de rayons X, de spectroscopie infrarouge et de spectroscopie Raman qui n'ont montré aucun effet des transitions de phases sur la dynamique du réseau. Le découplage total entre le réseau et la polarisation ferroélectrique tend à appuyer l'hypothèse d'une ferroélectricité purement électronique suggérée par les calculs *ab initio* de Shanavas *et al.* (2010).

Pour obtenir plus d'informations sur l'origine de la ferroélectricité dans ces deux matériaux on peut également essayer de faire des mesures de réflectivité infrarouge avec un pas très fin autour de la transition ferroélectrique afin de déterminer l'origine de la divergence de la constante diélectrique. En effet, la nature de l'excitation associée à cette divergence est reliée à l'origine microscopique de la ferroélectricité, et si on voit que cette divergence se retrouve dans la force d'oscillateur d'un phonon, alors on montrera que ce phonon joue un rôle dans l'apparition de la ferroélectricité. On peut aussi mesurer la réflectivité optique dans la gamme d'énergie des transitions électroniques, en effet, si la ferroélectricité est d'origine électronique, elle peut avoir une signature dans cette gamme.

Les mesures de spectroscopie infrarouge nous ont permis également d'étudier l'électromagnon de $TbMnO_3$ qui produit une absorption dans l'infrarouge lointain. Nous avons pu montrer par une analyse de poids spectral que l'électromagnon est couplé aux phonon $B_{1u}(1)$ et $B_{1u}(2)$. Le réseau joue donc un rôle primordial dans l'apparition de l'électromagnon. On peut également noter que nos mesures n'ont pas permis de mettre en évidence d'électromagnon dans le spectre infrarouge de $MnWO_4$. Si on met cette observation en parallèle avec le fait que le couplage spin-phonons est beaucoup plus faible dans $MnWO_4$ que dans $TbMnO_3$, on peut émettre l'hypothèse que le couplage spin-phonon joue un rôle important dans l'apparition d'électromagnons. Cette hypothèse est appuyée par le fait que dans MnF_2– qui n'est pas multiferroïque mais présente un fort couplage spin-phonon – on a pu mettre en évidence l'existence d'un double-magnon de bord de zone activé par le champ électrique de la lumière. Cela nous amène à penser que les électromagnons ne sont pas spécifiques aux multiferroïques et peuvent exister dans des composés uniquement antiferromagnétiques. De plus, les théories développées pour expliquer l'électromagnon de $TbMnO_3$ (Valdés Aguilar *et al.*, 2009; Miyahara et Furukawa, 2008) sont très proches de celles qui expliquent l'absorption due au double magnon de MnF_2 (Tanabe *et al.*, 1965). Dans les deux cas, une modulation des interactions d'échange magnétique par application d'un champ électrique est nécessaire, or c'est aussi ce type de modulation induite par les déplacements des atomes selon les modes normaux de vibration qui explique la renormalisation des fréquences de phonon observées à T_N dans MnF_2.

Pour pousser plus loin cette étude, il faudrait mesurer le spectre de phonons de ces matériaux en appliquant un champ magnétique afin de voir si l'électromagnon reste couplés aux mêmes phonons lorsque la polarisation bascule vers la direction a. La polarisation électrique de $MnWO_4$ est également ré-orientable en appliquant un champ magnétique, ce qui en fait également un bon candidat pour des mesures sous champ magnétique.



Bibliographie

Aliouane N, Argyriou D N, Strempfer J, Zegkinoglou I, Landsgesell S, et Zimmermann M V (2006). 'Field-induced linear magnetoelastic coupling in multiferroic $TbMnO_3$.' *Physical Review B*, 73, 020102. doi:10.1103/PhysRevB.73.020102

Aliouane N, Schmalzl K, Senff D, Maljuk A, Prokes K, Braden M, et Argyriou D N (2009). 'Flop of electric polarization driven by the flop of the Mn spin cycloid in multiferroic $TbMnO_3$.' *Physical Review Letters*, 102, 207205. doi:10.1103/PhysRevLett.102.207205

Allen S J, Loudon R, et Richards P L (1966). 'Two-magnon absorption in antiferromagnetic MnF_2.' *Physical Review Letters*, 16, 463–466. doi:10.1103/PhysRevLett.16.463

Anderson P W (1950). 'Antiferromagnetism. theory of superexchange interaction.' *Physical Review*, 79, 350–. doi:10.1103/PhysRev.79.350

Arima T, Goto T, Yamasaki Y, Miyasaka S, Ishii K, Tsubota M, Inami T, Murakami Y, et Tokura Y (2005). 'Magnetic-field-induced transition in the lattice modulation of colossal magnetoelectric $GdMnO_3$ and $TbMnO_3$ compounds.' *Physical Review B*, 72, 100102. doi:10.1103/PhysRevB.72.100102

Astrov D (1960). 'The magnetoelectric effect in antiferromagnetics.' *Soviet Physics Jetp-Ussr*, 11, 708–709

Baltensperger W et Helman J S (1968). 'Influence of magnetic order in insulators on the optical phonon frequency.' *Helv Phys Acta*, 41, 668

Benoit C et Giordano J (1988). 'Dynamical properties of crystals of MgF_2, ZnF_2 and FeF_2 .2. lattice-dynamics and infrared-spectra.' *Journal of Physics C-Solid State Physics*, 21, 5209–5227. doi:10.1088/0022-3719/21/29/016

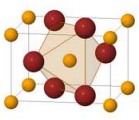
Bernstein T, Misetich A, et Lax B (1972). 'Effects of the spin-flop transition on the two-magnon absorption in MnF_2.' *Physical Review B*, 6, 979–986. doi:10.1103/PhysRevB.6.979

Blasco J, Ritter C, Garcia J, de Teresa J M, Perez-Cacho J, et Ibarra M R (2000). 'Structural and magnetic study of $Tb_{1-x}Ca_xMnO_3$ perovskites.' *Physical Review B*, 62, 5609–5618. doi:10.1103/PhysRevB.62.5609

Bridges F, Downs C, O'Brien T, Jeong I K, et Kimura T (2007). 'Limitations on the extent of off-center displacements in $TbMnO_3$ from EXAFS measurements.' *Physical Review B*, 76, 092109. doi:10.1103/PhysRevB.76.092109

Cano A (2009). 'Theory of electromagnon resonances in the optical response of spiral magnets.' *Physical Review B*, 80, 180416. doi:10.1103/PhysRevB.80.180416

Chu Y H, Martin L W, Holcomb M B, Gajek M, Han S J, He Q, Balke N, Yang C H, Lee D, Hu W, Zhan Q, Yang P L, Fraile-Rodriguez A, Scholl A, Wang S X, et Ramesh R (2008). 'Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic.' *Nature Materials*, 7, 478–482. doi:10.1038/nmat2184



Cottam M G, Gnezdilov V P, Labbe H J, et Lockwood D J (1994). 'Light-scattering from spin-waves in MnF_2.' *Journal Of Applied Physics*, 76, 6883–6885. doi:10.1063/1.358100

Curie P (1894). 'Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique.' *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, 3, 393

Duarte J L, Sanjurjo J A, et Katiyar R S (1987). 'Off-normal infrared reflectivity in uniaxial crystals : $\alpha-LiIO_3$ and α-quartz.' *Physical Review B*, 36, 3368–3372. doi:10.1103/PhysRevB.36.3368

Dzyaloshinskii I (1958). 'A thermodynamic theory of weak ferromagnetism of antiferromagnetics.' *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 4, 241 – 255. doi:10.1016/0022-3697(58)90076-3

Dzyaloshinskii I (1960). 'On the magneto-electrical effect in antiferromagnets.' *Soviet physics JETP-USSR*, 10, 628–629

Eerenstein W, Mathur N D, et Scott J F (2006). 'Multiferroic and magnetoelectric materials.' *Nature*, 442, 759–765. doi:10.1038/nature05023

Fleury P A et Loudon R (1968). 'Scattering of light by 1- and 2-magnon excitations.' *Physical Review*, 166, 514–&. doi:10.1103/PhysRev.166.514

Fleury P A, Porto S P S, et Loudon R (1967). '2-magnon light scattering in antiferromagnetic MnF_2.' *Physical Review Letters*, 18, 658–&. doi:10.1103/PhysRevLett.18.658

Gervais F et Piriou B (1974). 'Anharmonicity in several-polar-mode crystals : adjusting phonon self-energy of lo and to modes in Al_2O_3 and TiO_2 to fit infrared reflectivity.' *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 7, 2374. doi:10.1088/0022-3719/7/13/017

Giordano J et Benoit C (1988). 'Infrared-spectra of iron, zinc and magnesium fluorides .1. analysis of results.' *Journal of Physics C-Solid State Physics*, 21, 2749–2770. doi:10.1088/0022-3719/21/14/014

Goto T, Kimura T, Lawes G, Ramirez A P, et Tokura Y (2004). 'Ferroelectricity and giant magnetocapacitance in perovskite rare-earth manganites.' *Physical Review Letters*, 92, 257201. doi:10.1103/PhysRevLett.92.257201

Hagiwara M, Katsumata K, Yamada I, et Suzuki H (1996). 'Antiferromagnetic resonance in MnF_2 over wide ranges of frequency and magnetic field.' *Journal Of Physics-Condensed Matter*, 8, 7349–7354. doi:10.1088/0953-8984/8/39/011

Heisenberg W (1928). 'Zur theorie des ferromagnetismus.' *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 49, 619

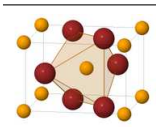
Homes C C, Carr G L, Lobo R P S M, LaVeigne J D, et Tanner D B (2007). 'Silicon beam splitter for far-infrared and terahertz spectroscopy.' *Applied Optics*, 46, 7884–7888. doi:10.1364/AO.46.007884

Hu C D (2008a). 'Relationship between ferroelectricity and Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroics and the effect of bond-bending.' *Physical Review B*, 77, 174418. doi:10.1103/PhysRevB.77.174418

Hu J (2008b). 'Microscopic origin of magnetoelectric coupling in noncollinear multiferroics.' *Physical Review Letters*, 100, 077202. doi:10.1103/PhysRevLett.100.077202

Hur N, Park S, Sharma P A, Ahn J S, Guha S, et Cheong S W (2004). 'Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields.' *Nature*, 429, 392–395. doi:10.1038/nature02572

Iliev M N, Gospodinov M M, et Litvinchuk A P (2009). 'Raman spectroscopy of $MnWO_4$.' *Physical Review B*, 80, 212302. doi:10.1103/PhysRevB.80.212302



Kajimoto R, Sagayama H, Sasai K, Fukuda T, Tsutsui S, Arima T, Hirota K, Mitsui Y, Yoshizawa H, Baron A Q R, Yamasaki Y, et Tokura Y (2009). 'Unconventional ferroelectric transition in the multiferroic compound $TbMnO_3$ revealed by the absence of an anomaly in c-polarized phonon dispersion.' *Physical Review Letters*, 102, 247602. doi:10.1103/PhysRevLett.102.247602

Katsura H, Balatsky A V, et Nagaosa N (2007). 'Dynamical magnetoelectric coupling in helical magnets.' *Physical Review Letters*, 98, 027203. doi:10.1103/PhysRevLett.98.027203

Katsura H, Nagaosa N, et Balatsky A V (2005). 'Spin current and magnetoelectric effect in noncollinear magnets.' *Physical Review Letters*, 95, 057205. doi:10.1103/PhysRevLett.95.057205

Kenzelmann M, Harris A B, Jonas S, Broholm C, Schefer J, Kim S B, Zhang C L, Cheong S W, Vajk O P, et Lynn J W (2005). 'Magnetic inversion symmetry breaking and ferroelectricity in $TbMnO_3$.' *Physical Review Letters*, 95, 087206. doi:10.1103/PhysRevLett.95.087206

Kida N, Ikebe Y, Takahashi Y, He J P, Kaneko Y, Yamasaki Y, Shimano R, Arima T, Nagaosa N, et Tokura Y (2008). 'Electrically driven spin excitation in the ferroelectric magnet $DyMnO_3$.' *Physical Review B*, 78, 104414. doi:10.1103/PhysRevB.78.104414

Kimura T, Goto T, Shintani H, Ishizaka K, Arima T, et Tokura Y (2003). 'Magnetic control of ferroelectric polarization.' *Nature*, 426, 55–58. doi:10.1038/nature02018

Kimura T, Lawes G, Goto T, Tokura Y, et Ramirez A P (2005). 'Magnetoelectric phase diagrams of orthorhombic $R\mathrm{MnO_3}$ (R=Gd, Tb, and Dy).' *Physical Review B*, 71, 224425. doi:10.1103/PhysRevB.71.224425

Kuzmenko A B (2005). 'Kramers-Kronig constrained variational analysis of optical spectra.' *Review of Scientific Instruments*, 76, 083108. doi:10.1063/1.1979470

Lautenschlager G, Weitzel H, Vogt T, Hock R, Bohm A, Bonnet M, et Fuess H (1993). 'Magnetic phase-transitions of $MnWO_4$ studied by the use of neutron-diffraction.' *Physical Review B*, 48, 6087–6098. doi:10.1103/PhysRevB.48.6087

Lawes G, Harris A B, Kimura T, Rogado N, Cava R J, Aharony A, Entin-Wohlman O, Yildirim T, Kenzelmann M, Broholm C, et Ramirez A P (2005). 'Magnetically driven ferroelectric order in $Ni_3V_2O_8$.' *Physical Review Letters*, 95, 087205. doi:10.1103/PhysRevLett.95.087205

Lax M (1974). *Symmetry Principles in Solid State and Molecular Physics*. Dover Publications Inc.

Lee J S, Kida N, Miyahara S, Takahashi Y, Yamasaki Y, Shimano R, Furukawa N, et Tokura Y (2009a). 'Systematics of electromagnons in the spiral spin-ordered states of $R\mathrm{MnO_3}$.' *Physical Review B*, 79, 180403. doi:10.1103/PhysRevB.79.180403

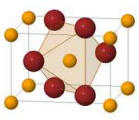
Lee J S, Kida N, Yamasaki Y, Shimano R, et Tokura Y (2009b). 'Lattice dynamics in the *ab* and *bc*-spiral spin-ordered states of perovskite manganites.' *Physical Review B*, 80, 134409. doi:10.1103/PhysRevB.80.134409

Lines M E et Glass A M (1977). *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford University Press

Lockwood D J (2002). 'Spin–phonon interaction and mode softening in NiF_2.' *Low Temperature Physics*, 28, 505–509. doi:doi :10.1063/1.1496657

Lockwood D J et Cottam M G (1987). 'Light-scattering from magnons in MnF_2.' *Physical Review B*, 35, 1973–1982. doi:10.1103/PhysRevB.35.1973

Lockwood D J et Cottam M G (1988). 'The spin-phonon interaction in FeF_2 and MnF_2 studied by Raman-spectroscopy.' *Journal of Applied Physics*, 64, 5876–5878. doi:10.1063/1.342186



Lockwood D J, Katiyar R S, et So V C Y (1983). 'B$_{1g}$ mode softening in FeF_2.' *Physical Review B*, 28, 1983–. doi:10.1103/PhysRevB.28.1983

Low G et Okazaki A (1964). 'Measurement of spin-wave dispersion in MnF_2 At 4.2 degrees K.' *Journal of Applied Physics*, 35, 998–&. doi:10.1063/1.1713575

Malashevich A et Vanderbilt D (2008). 'First principles study of improper ferroelectricity in $TbMnO_3$.' *Physical Review Letters*, 101, 037210. doi:10.1103/PhysRevLett.101.037210

Malashevich A et Vanderbilt D (2009a). 'Dependence of electronic polarization on octahedral rotations in $TbMnO_3$ from first principles.' *Physical Review B*, 80, 224407. doi:10.1103/PhysRevB.80.224407

Malashevich A et Vanderbilt D (2009b). 'First-principles theory of magnetically induced ferroelectricity in $TbMnO_3$.' *European Physical Journal B*, 71, 345–348. doi:10.1140/epjb/e2009-00208-2

Melcher R L (1970). 'Elastic properties of MnF_2.' *Physical Review B*, 2, 733–. doi:10.1103/PhysRevB.2.733

Miyahara S et Furukawa N (2008). 'Theory of electric field induced one-magnon resonance in cycloidal spin magnets.' *ArXiv*
URL: *http://arxiv.org/abs/0811.4082v1*

Moriya T (1960). 'Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism.' *Physical Review*, 120, 91–98. doi:10.1103/PhysRev.120.91

Moriya T (1966). 'Far infrared absorption by two magnon excitations in aniferromagnets.' *Journal of the Physical Society of Japan*, 21, 926–932. doi:10.1143/JPSJ.21.926

Moriya T (1968). 'Theory of absorption and scattering of light by magnetic crystals.' *Journal of Applied Physics*, 39, 1042–1049. doi:10.1063/1.1656160

Mostovoy M (2006). 'Ferroelectricity in spiral magnets.' *Physical Review Letters*, 96, 067601. doi:10.1103/PhysRevB.96.067601

Nagaosa N (2008). 'Theory of multiferroic behavior in cycloidal helimagnets.' *Journal of Physics-Condensed Matter*, 20, 434207. doi:10.1088/0953-8984/20/43/434207

Nicol M et Fong M Y (1971). 'Raman spectrum and polymorphism of titanium dioxide at high pressures.' *The Journal of Chemical Physics*, 54, 3167–3170. doi:10.1063/1.1675305

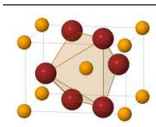
Peercy P S et Morosin B (1973). 'Pressure and temperature dependences of the Raman-active phonons in SnO_2.' *Physical Review B*, 7, 2779–. doi:10.1103/PhysRevB.7.2779

Perakis A, Lampakis D, Boulmetis Y C, et Raptis C (2005). 'High-pressure raman study of the ferroelastic rutile-to-$CaCl_2$ phase transition in ZnF_2.' *Physical Review B*, 72, 144108. doi:10.1103/PhysRevB.72.144108

Perakis A, Sarantopoulou E, Raptis Y S, et Raptis C (1999). 'Temperature dependence of Raman scattering and anharmonicity study of MgF_2.' *Physical Review B*, 59, 775–782. doi:10.1103/PhysRevB.59.775

Pimenov A, Loidl A, Mukhin A A, Travkin V D, Ivanov V Y, et Balbashov A M (2008). 'Terahertz spectroscopy of electromagnons in $Eu_{1-x}Y_xMnO_3$.' *Physical Review B*, 77, 014438. doi:10.1103/PhysRevB.77.014438

Pimenov A, Mukhin A A, Ivanov V Y, Travkin V D, Balbashov A M, et Loidl A (2006a). 'Possible evidence for electromagnons in multiferroic manganites.' *Nature Physics*, 2, 97–100. doi:10.1038/nphys212



Pimenov A, Rudolf T, Mayr F, Loidl A, Mukhin A A, et Balbashov A M (2006b). 'Coupling of phonons and electromagnons in $GdMnO_3$.' *Physical Review B*, 74, 100403. doi:10.1103/PhysRevB.74.100403

Poulet H et Mathieu J P (1970). *Spectres de vibration et symétrie des cristaux*. Gordon & Breach

Rimai D S (1977). 'Elastic properties of ZnF_2 between 4.2 and 300 K.' *Physical Review B*, 16, 4069–4077. doi:10.1103/PhysRevB.16.4069

Rousseau D, Bauman R, et Porto S P S (1981). 'Normal mode determination in crystals.' *Journal Of Raman Spectroscopy*, 10, 253

Rovillain P, Cazayous M, Gallais Y, Sacuto A, Measson M A, et Sakata H (2010). 'Magnetoelectric excitations in multiferroic $TbMnO_3$ by Raman scattering.' *Physical Review B*, 81, 054428. doi:10.1103/PhysRevB.81.054428

Samara G A et Peercy P S (1979). 'Pressure and temperature dependences of the ionic conductivities of cubic and orthorhombic lead fluoride (PbF_2).' *J Phys Chem Solids*, 40, 509. doi:10.1016/0022-3697(79)90079-9

Schleck R, Nahas Y, Lobo R P S M, Varignon J, Lepetit M, Nelson C, et Moreira R (2010). 'Elastic and magnetic effects on the infrared phonon spectra of MnF_2.' Accepté par PRB
URL: *http://arxiv.org/abs/0910.3137v2*

Schmid H (1994). 'Multi-ferroic magnetoelectrics.' *Ferroelectrics*, 162, 317–338. doi:10.1080/00150199408245120

Schmidt M, Kant C, Rudolf T, Mayr F, Mukhin A A, Balbashov A M, Deisenhofer J, et Loidl A (2009). 'Far-infrared optical excitations in multiferroic $TbMnO_3$.' *European Physical Journal B*, 71, 411–418. doi:10.1140/epjb/e2009-00215-3

Seehra M S, Helmick R E, et Srinivasan G (1986). 'Effect of temperature and antiferromagnetic ordering on the dielectric-constants of MnO and MnF_2.' *Journal of Physics C-Solid State Physics*, 19, 1627–1635. doi:10.1088/0022-3719/19/10/016

Senff D, Aliouane N, Argyriou D N, Hiess A, Regnault L P, Link P, Hradil K, Sidis Y, et Braden M (2008). 'Magnetic excitations in a cycloidal magnet : the magnon spectrum of multiferroic $TbMnO_3$.' *Journal of Physics-Condensed Matter*, 20, 434212. doi:10.1088/0953-8984/20/43/434212

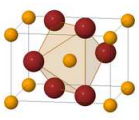
Senff D, Link P, Hradil K, Hiess A, Regnault L P, Sidis Y, Aliouane N, Argyriou D N, et Braden M (2007). 'Magnetic excitations in multiferroic $TbMnO_3$: Evidence for a hybridized soft mode.' *Physical Review Letters*, 98, 137206. doi:10.1103/PhysRevLett.98.137206

Sergienko I A et Dagotto E (2006). 'Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites.' *Physical Review B*, 73, 094434. doi:10.1103/PhysRevB.73.094434

Shanavas K V, Choudhury D, Dasgupta I, Sharma S M, et Sarma D D (2010). 'Origin of ferroelectric polarization in spiral magnetic structure of $MnWO_4$.' *Physical Review B*, 81. doi:10.1103/PhysRevB.81.212406

Shuvaev A M, Travkin V D, Ivanov V Y, Mukhin A A, et Pimenov A (2010). 'Evidence for electroactive excitation of the spin cycloid in $TbMnO_3$.' *Physical Review Letters*, 104, 097202. doi:10.1103/PhysRevLett.104.097202

Silvera I et Woods Halley J (1966). 'Infrared absorption in FeF_2 : Phenomenological theory.' *Physical Review*, 149, 415–422. doi:10.1103/PhysRev.149.415



Simon M C et Echarri R M (1990). 'Internal reflection in uniaxial crystals ii : Coefficients of transmission and reflection for an ordinary incident wave.' *Journal of Modern Optics*, 37, 131–144. doi:10.1080/09500349014550121

Stout J W et Reed S A (1954). 'The crystal structure of MnF_2, Fef_2, Cof_2, Nif_2 and Znf_2.' *Journal Of The American Chemical Society*, 76, 5279–5281. doi:10.1021/ja01650a005

Stuart R et Marshall W (1960). 'Direct exchange in ferromagnets.' *Physical Review*, 120, 353–357. doi:10.1103/PhysRev.120.353

Sun T, Allen P B, Stahnke D G, Jacobsen S D, et Homes C C (2008). 'Infrared properties of ferropericlase $Mg_{1-x}Fe_xO$: Experiment and theory.' *Physical Review B*, 77, 134303. doi:10.1103/PhysRevB.77.134303

Sushkov A B, Aguilar R V, Cheong S W, et Drew H D (2007). 'Electromagnons in multiferroic YMn_2O_5 and $TbMn_2O_5$.' *Physical Review Letters*, 98, 027202. doi:10.1103/PhysRevLett.98.027202

Takahashi Y, Kida N, Yamasaki Y, Fujioka J, Arima T, Shimano R, Miyahara S, Mochizuki M, Furukawa N, et Tokura Y (2008). 'Evidence for an electric-dipole active continuum band of spin excitations in multiferroic $TbMnO_3$.' *Physical Review Letters*, 101, 187201. doi:10.1103/PhysRevLett.101.187201

Takahashi Y, Yamasaki Y, Kida N, Kaneko Y, Arima T, Shimano R, et Tokura Y (2009). 'Far-infrared optical study of electromagnons and their coupling to optical phonons in $Eu_{1-x}Y_xMnO_3$ ($x = 0.1$, 0.2, 0.3, 0.4, and 0.45).' *Physical Review B*, 79, 214431. doi:10.1103/PhysRevB.79.214431

Tanabe Y, Moriya T, et Sugano S (1965). 'Magnon-induced electric dipole transition moment.' *Physical Review Letters*, 15, 1023–1025. doi:10.1103/PhysRevLett.15.1023

Taniguchi K, Abe N, Sagayama H, Ohtani S, Takenobu T, Iwasa Y, et Arima T (2008). 'Magnetic-field dependence of the ferroelectric polarization and spin-lattice coupling in multiferroic $MnWO_4$.' *Physical Review B*, 77, 064408. doi:10.1103/PhysRevB.77.064408

Taniguchi K, Abe N, Takenobu T, Iwasa Y, et Arima T (2006). 'Ferroelectric polarization flop in a frustrated magnet $MnWO_4$ induced by a magnetic field.' *Physical Review Letters*, 97, 097203. doi:10.1103/PhysRevLett.97.097203

Ure R (1957). 'Ionic conductivity of calcium fluoride crystals.' *The Journal of Chemical Physics*, 26, 1363–1373. doi:10.1063/1.1743547

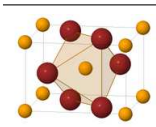
Valdés Aguilar R, Mostovoy M, Sushkov A B, Zhang C L, Choi Y J, Cheong S W, et Drew H D (2009). 'Origin of electromagnon excitations in multiferroic RMnO$_3$.' *Physical Review Letters*, 102, 047203. doi:10.1103/PhysRevLett.102.047203

Valdés Aguilar R, Sushkov A B, Zhang C L, Choi Y J, Cheong S W, et Drew H D (2007). 'Colossal magnon-phonon coupling in multiferroic $Eu_{0.75}Y_{0.25}MnO_3$.' *Physical Review B*, 76, 060404. doi:10.1103/PhysRevB.76.060404

Vogt H, Sanjurjo J A, et Rossbroich G (1982). 'Soft-mode spectroscopy in cubic $BaTiO_3$ by hyper-Raman scattering.' *Physical Review B*, 26, 5904–5910. doi:10.1103/PhysRevB.26.5904

Weaver J H, Ward C A, Kovener G S, et Alexander R (1974). 'IR lattice-vibration spectra of MnF_2.' *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 35, 1625–1628. doi:10.1016/S0022-3697(74)80174-5

Woods Halley J (1966). 'Microscopic theory of far-infrared two-magnon absorption in antiferromagnets. i. perturbation-theory search and application of fourth-order process to FeF_2.' *Physical Review*, 149, 423–433. doi:10.1103/PhysRev.149.423



Woods Halley J (1967). 'Microscopic theory of far-infrared 2-magnon absorption in antiferromagnets .2. 2nd-order process and application to MnF_2.' *Physical Review*, 154, 458–&. doi:10.1103/PhysRev.154.458

Woods Halley J et Silvera I (1965). 'Odd-exciton magnon interaction and explanation of anomalous far-infrared absorption in antiferromagnetic FeF_2.' *Physical Review Letters*, 15, 654–656. doi:10.1103/PhysRevLett.15.654

Xiang H J, Wei S H, Whangbo M H, et Da Silva J L F (2008). 'Spin-orbit coupling and ion displacements in multiferroic $TbMnO_3$.' *Physical Review Letters*, 101, 037209. doi:10.1103/PhysRevLett.101.037209

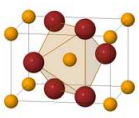
Yamaguchi M, Yagi T, Hamaya N, et Yagi T (1992). 'Brillouin-scattering study of pressure-induced phase-transition in MnF_2.' *Journal of the Physical Society of Japan*, 61, 3883–3886. doi:10.1143/JPSJ.61.3883

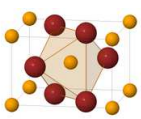
Yamasaki Y, Miyasaka S, Kaneko Y, He J P, Arima T, et Tokura Y (2006). 'Magnetic reversal of the ferroelectric polarization in a multiferroic spinel oxide.' *Physical Review Letters*, 96, 207204. doi:10.1103/PhysRevLett.96.207204

Yamasaki Y, Sagayama H, Abe N, Arima T, Sasai K, Matsuura M, Hirota K, Okuyama D, Noda Y, et Tokura Y (2008). 'Cycloidal spin order in the *a*-axis polarized ferroelectric phase of orthorhombic perovskite manganite.' *Physical Review Letters*, 101, 097204. doi:10.1103/PhysRevLett.101.097204

Yamasaki Y, Sagayama H, Goto T, Matsuura M, Hirota K, Arima T, et Tokura Y (2007). 'Electric control of spin helicity in a magnetic ferroelectric.' *Physical Review Letters*, 98, 147204. doi:10.1103/PhysRevLett.98.147204

Zhao T, Scholl A, Zavaliche F, Lee K, Barry M, Doran A, Cruz M P, Chu Y H, Ederer C, Spaldin N A, Das R R, Kim D M, Baek S H, Eom C B, et Ramesh R (2006). 'Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic bifeo3 films at room temperature.' *Nature Materials*, 5, 823–829. doi:10.1038/nmat1731





Annexe A

Détermination du nombre et de la symétrie des phonons d'un cristal

Dans cette annexe, nous allons montrer comment l'application de la théorie des groupes permet en pratique de déterminer le nombre et la symétrie des modes de vibrations d'un cristal. On commencera par exposer le principe de la méthode du *groupe facteur* en l'appliquant à MnF_2, puis on montrera comment la méthode du *groupe du site* permet une détermination rapide de la symétrie des modes à l'aide de tables. Le but de cette annexe est d'exposer comment trouver en pratique les modes normaux de vibration d'un cristal, on omettra donc la plupart des démonstrations qui pourront être trouvées dans les références (Poulet et Mathieu, 1970; Rousseau *et al.*, 1981).

A.1 Méthode du groupe facteur

A.1.1 rappels et définitions

Dans la partie 4.2.1 on a introduit la notion de groupe et de représentation de groupe. On a également montré qu'une représentation peut être réductible, et dans ce cas, elle est composée de plusieurs représentations irréductibles. Le caractère d'une matrice appartenant à une représentation est la trace de cette matrice. Comme la trace est indépendante de la base choisie, le caractère est une propriété intrinsèque d'une représentation, et on peut généralement définir une représentation uniquement par ses caractères.

Deux groupes sont *isomorphes* lorsque leurs éléments ont la même table de multiplication. Dans ce cas, les deux groupes ont la même structure, et leurs représentations (ainsi que leurs caractères) sont identiques.

Lorsqu'un groupe $\mathcal{G}$ possède un sous-groupe $\mathcal{H}$, on définit la *classe à gauche* suivant $\mathcal{H}$ d'un élément g de $\mathcal{G}$ comme l'ensemble

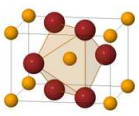
$$g\mathcal{H} = \{gh \;/\; h \in \mathcal{H}\}. \tag{A.1}$$

L'ensemble $\mathcal{Q} = \{g\mathcal{H} \;/\; g \in \mathcal{G}\}$ des classes à gauche du groupe $\mathcal{G}$ selon son sous-groupe $\mathcal{H}$ a une structure de groupe auquel on donne le nom de *groupe facteur* (ou *groupe quotient*) et que l'on note $\mathcal{Q} = \mathcal{G}/\mathcal{H}$.

A.1.2 Principe de la méthode

Considérons un cristal dont l'ensemble des opérations de symétrie forment le *groupe d'espace* $\mathcal{G}_E$, on peut décomposer $\mathcal{G}_E$ en classes à gauche par rapport à son sous groupe $\mathcal{T}$ composé des translations de la maille cristalline :

$$\mathcal{G}_E = (E,0)\mathcal{T} + (R_2,\tau_2)\mathcal{T} + \ldots + (R_g,\tau_g)\mathcal{T}, \tag{A.2}$$



où (R_i, τ_i) représente une rotation qui peut être impropre (avec une réflexion) suivie de la translation τ_i – obligatoirement sur une distance inférieure au paramètre de maille. Les ensembles $(R_i, \tau_i)\mathcal{T}$ ont ont une structure de groupe et forment le *groupe facteur* $\mathcal{G}_F = \mathcal{G}_E/\mathcal{T}$. On peut montrer que le groupe facteur est isomorphe au groupe ponctuel décrivant la classe de symétrie du cristal, il contient donc les mêmes représentations irréductibles. On peut également noter que toutes les opérations de symétrie d'un élément $(R_i, \tau_i)\mathcal{T}$ du groupe facteur ont le même effet sur les coordonnées des atomes de la maille élémentaire. En effet, les translations de la maille laissent ces coordonnées inchangées.

Pour déterminer les modes normaux de vibration d'un cristal, on a vu en 4.2.2 qu'il fallait réduire la représentation du groupe de symétries $\mathcal{G}_E$ du cristal engendrée par les déplacements $\{q_i\}$ des atomes de la maille élémentaire. Nous venons de montrer que cela revient à réduire la représentation Γ de $\mathcal{G}_F$ engendrée par les mêmes déplacements $\{q_i\}$ en représentations irréductibles.

Comme le groupe facteur est isomorphe au groupe ponctuel définissant la classe à laquelle appartient le cristal, on connait ses représentations irréductibles (notées $\Gamma^{(i)}(R)$) ainsi que leurs caractères (notés $\chi^{(i)}(R)$). On peut donc décomposer la représentation Γ en représentations irréductibles en utilisant l'orthogonalité des caractères. Le nombre de fois $n^{(i)}$ qu'une représentation irréductible $\Gamma^{(i)}$ est contenue dans la représentation Γ est donné par la formule (Poulet et Mathieu, 1970)

$$n^{(i)} = \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(i)}(R)^* \chi(R), \tag{A.3}$$

où g est l'ordre du groupe facteur (ou du groupe ponctuel isomorphe), R est une opération du groupe facteur ; $\chi^{(i)}(R)$ et $\chi(R)$ sont respectivement les caractères des représentations $\Gamma^{(i)}(R)$ et $\Gamma(R)$ du groupe. Il ne reste donc plus qu'à déterminer le caractère $\chi(R)$ pour toutes les opérations R du groupe $\mathcal{G}_F$.

L'application d'une opération de symétrie (R, τ) de $\mathcal{G}_F$ à la maille élémentaire peut être décomposée en deux effets :

- Chaque atome est transporté vers la position d'un autre atome du même type ou reste à sa place,
- Les déplacements $x = q_i$, $y = q_{i+1}$ et $z = q_{i+2}$ de chaque atomes sont transformées suivant la rotation R de l'opération de symétrie.

De sorte que l'effet de l'opération sur le vecteur total $\boldsymbol{q}$ des déplacements des atomes de la maille peut être mis sous la forme :

$$\boldsymbol{q}' = \Gamma(R)\boldsymbol{q} = \begin{pmatrix} R & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & R & 0 \\ 0 & R & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & R \end{pmatrix} \boldsymbol{q}, \tag{A.4}$$

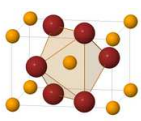
où dans cet exemple on a considéré une maille composée de quatre atomes, les atomes 1 et 4 restant inchangés par l'opération de symétrie et les atomes 2 et 3 échangent leurs positions. On voit clairement sur cet exemple que le caractère (la trace de $\Gamma(R)$) associé à l'opération R est égal au nombre $U(R)$ d'atomes dont la position reste inchangée multiplié par le caractère $\chi_T(R)$ de la rotation R (dans l'espace à 3 dimensions des coordonnées x,y,z). On peut montrer que le caractère associé à une rotation R d'angle θ est donné par :

$$\chi_T(R) = \pm 1 + 2\cos(\theta), \tag{A.5}$$

avec un signe plus dans le cas d'une rotation propre (sans réflexion) et un signe moins pour une rotation impropre. Il est évident que le caractère associé à une opération de symétrie (R, τ) est nul si τ est non nulle. En effet, une translation τ modifie la position de *tous* les atomes de la maille élémentaire et dans ce cas $U(R) = 0$.

A.1.3 Application à MnF_2

MnF_2 a une structure quadratique et son groupe de symétries est le groupe d'espace D_{4h}^{14}. Si on définit τ comme une translation de coordonnées réduites $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, ce groupe contient les 16 opérations de symétrie suivantes :



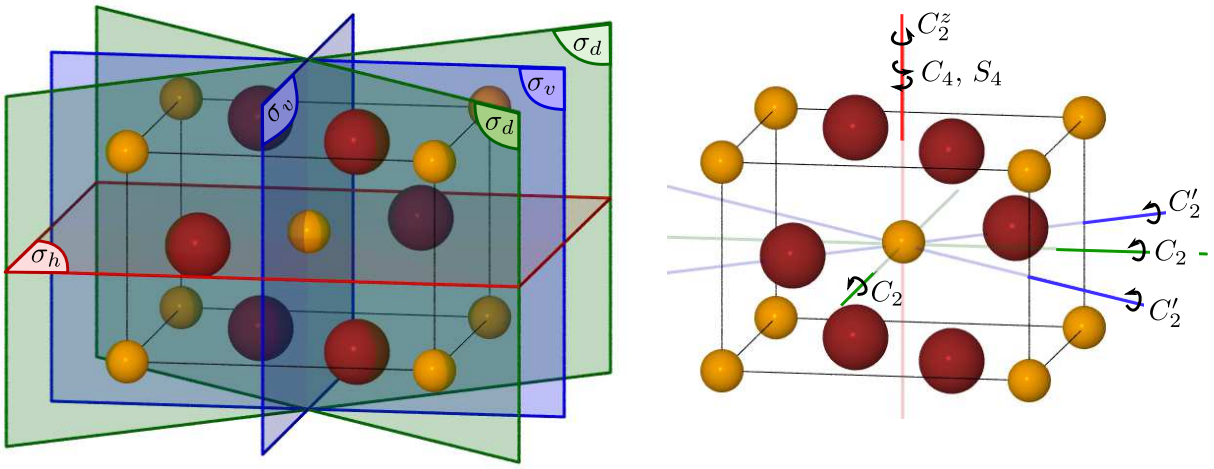


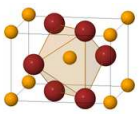
FIGURE A.1 – Opérations de symétries de la maille élémentaire de MnF_2. Les opérations C_4, S_4, C_2, S_4 et σ_v contiennent également une translation fractionnaire de vecteur $\tau = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ non représentée.

- (E, O) : identité,
- $2 \times (C_4, \tau)$: rotation de $\frac{\pi}{4}$ et $-\frac{\pi}{4}$ autour de l'axe z suivie de τ,
- $(C_2^z, 0)$: rotation de $\frac{\pi}{2}$ autour de l'axe z (axe principal du cristal),
- $2 \times (C_2, \tau)$: rotation de $\frac{\pi}{2}$ autour des axes x et y suivie de τ,
- $2 \times (C_2', 0))$: rotation $\frac{\pi}{2}$ autour des axes $x + y$ et $x - y$ (diagonales de la base carrée),
- $(i, 0)$: inversion,
- $2 \times (S_4, \tau)$: (C_4, τ) suivi d'une inversion,
- $(\sigma_h, 0)$: réflexion par rapport au plan $z = 0$,
- $2 \times (\sigma_v, \tau)$: réflexion par rapport aux plans $x = 0$ et $y = 0$ suivie de τ,
- $2 \times (\sigma_d, 0)$: réflexion par rapport aux plans $x + y = 0$ et $x - y = 0$ (diagonales de la base carrée),

On a représenté les éléments de symétrie associés sur la figure A.1. Il ne nous reste plus qu'à évaluer $U(R)$ et $\chi_T(R)$ pour chacune des opérations de symétrie pour trouver leur caractère. Les opérations incluant une translation τ changent la position de *tous* la atomes de la maille, et donc $U(R) = 0$ pour ces opérations. Pour les opérations restantes, on a :

- E laisse la position de tous les atomes inchangée, donc $U(E) = 6$ et dans ce cas $\theta = 0$, ce qui donne $\chi_T(E)$=3 et $\chi(E) = U(E) \times \chi_T(E) = 18$.
- C_2^z conserve la position des atomes de manganèse et modifie la position de tous les atomes de fluor, donc $U(C_2^z) = 2$. Comme on a une rotation propre de π, $\chi_T(C_2^z) = -1$, d'où $\chi(C_2^z) = -2$.
- C_2' conserve la position de deux atomes de fluor et des atomes de manganèse, donc $U(C_2') = 4$, $\chi_T(C_2') = \chi_T(C_2^z) = -1$ et $\chi(C_2') = -4$.
- l'inversion i ne laisse que la position des manganèses inchangée, donc $U(i) = 2$. L'inversion est équivalente à une rotation de π autour de z suivie d'une réflexion par rapport au plan $z = 0$, donc on a $\chi_T(i) = -3$ et $\chi(i) = -6$.
- σ_h conserve la position de tous les atomes de la maille, donc $U(\sigma_h) = 6$. C'est une rotation impropre d'angle nul, donc $\chi_T(\sigma_h) = 1$ et $\chi(\sigma_h) = 6$.
- σ_d conserve la position des atomes de manganèse et de deux atomes de fluor, donc $U(\sigma_d) = 4$. Comme pour σ_h, on a $\chi_T(\sigma_d) = 1$ et $\chi(\sigma_d) = 4$.

On obtient donc de cette manière les caractères associés à chaque opération de symétrie du groupe facteur. Pour effectuer la décomposition en représentations irréductibles, on utilise la relation A.3. Par exemple, on



trouve que le nombre $n^{(1)}$ de fois que la représentation $\Gamma^{(1)} = A_{1g}$ apparait dans la représentation Γ est

$$n^{(1)} = \frac{1}{16}\big[\underbrace{1\times 18}_{E} + \underbrace{2\times(0\times 1)}_{2\times C_4} + \underbrace{(-2)\times 1}_{C_2^z} + \underbrace{2\times(0\times 1)}_{2\times C_2} + \underbrace{2\times(-4\times 1)}_{2\times C_2'} + \underbrace{(-6)\times 1}_{i} + \underbrace{2\times(0\times 1)}_{2\times S_4} + \underbrace{6\times 1}_{\sigma_h} + \underbrace{2\times(0\times 1)}_{2\times\sigma_v} + \underbrace{2\times(4\times 1)}_{2\times\sigma_d}\big] = 1, \quad \text{(A.6)}$$

où les caractères des opérations de symétrie dans la représentation irréductible A_{1g} ont été pris dans la table A.1. On peut trouver de la même manière le nombre $n^{(i)}$ de fois que chacune des représentations irréductibles du groupe ponctuel D_{4h} apparait dans la représentation Γ. Cette analyse est résumée dans la table A.1. Dans la partie supérieure de cette table, on a indiqué les valeurs de $U(R)$ et $\chi(R)$ calculées précédemment qui permettent de trouver la valeur des caractères de la représentation Γ. Dans la partie inférieure de cette table, on montre la table de caractères du groupe ponctuel D_{4h} ainsi que les nombre $n^{(i)}$ obtenus par la formule A.3. Cette analyse nous donne pour MnF_2 la décomposition en représentations irréductible

$$\Gamma = A_{1g} + A_{2g} + 2A_{2u} + B_{1g} + 2B_{1u} + B_{2g} + E_g + 4E_u, \quad \text{(A.7)}$$

qui donne la symétrie des modes propres de vibration du cristal. Comme les représentations E_g et E_u sont de dimension 2, on obtient bien les 18 modes normaux de vibrations prévus pour MnF_2 qui possède 6 atomes par maille élémentaire.

Dans la colonne de droite de la table A.1, on a indiqué les fonctions de base de certaines représentations irréductibles. α_{ij} est la composante ij du tenseur de polarisabilité et R_i est une rotation autour de l'axe i. Ces fonctions de base indiquent certaines règles de sélection des modes normaux de vibration. Par exemple, si un mode de vibration a x, y ou z dans ses fonctions de base, c'est un mode polaire qui est actif en spectroscopie infrarouge et si une de ses fonctions de base est une composante du tenseur de polarisabilité, il est actif en spectroscopie Raman.

Dans cette table, on voit également comment sont notées les représentations irréductibles. La lettre est A ou B pour les représentations de dimension 1, E pour les représentations de dimension 2 et F pour les représentations tridimensionnelles. On utilise A lorsque la représentation a un caractère $+1$ par rapport à l'axe de plus haute symétrie (C_4 ici) et B si le caractère est -1. On ajoute ensuite un ou plusieurs indices traduisant la symétrie (caractère $+1$, indices g ou 1) ou l'anti-symétrie (caractère -1, indices u ou 2) par rapport aux autres opérations de symétrie. En particulier, les indices g (de l'allemand gerade – pair) et u (ungerade – impair) indiquent la symétrie et l'anti-symétrie par rapport à l'inversion spatiale.

A.2 Méthode du groupe du site

Dans la partie précédente nous avons vu un méthode permettant de trouver les modes normaux de vibration d'un cristal en étudiant les effets de ses opérations de symétrie sur la position des atomes. Cette méthode, relativement simple en principe, reste assez fastidieuse dans la pratique lorsque le nombre d'opérations de symétrie à prendre en compte augmente. Nous allons ici exposer le principe de la méthode du site qui permet d'arriver au même résultat à l'aide de tables.

A.2.1 Principe de la méthode

Dans un cristal de groupe d'espace $\mathcal{G}_E$, on peut définir pour chaque point de la maille cristalline le groupe $\mathcal{H}_E$ de symétries du site. Ce groupe est composé par les opérations de $\mathcal{G}_E$ qui laissent la position du site inchangée (ou qui le transforme en un site équivalent d'une autre maille). On peut partitionner le groupe $\mathcal{H}_E$ en classes par rapport au sous-groupe des translation $\mathcal{T}$, on obtient le groupe facteur (ou quotient) $\mathcal{H}_E/\mathcal{T}$. Ce groupe est un sous-groupe du groupe facteur $\mathcal{G}_E/\mathcal{T}$. On peut donc partitionner le groupe $\mathcal{G}_E/\mathcal{T}$, d'ordre

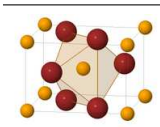


TABLE A.1 – Application de la méthode du groupe facteur à MnF_2. Dans la partie supérieur du tableau on a indiqué le nombre d'atomes $U(R)$ dont la position reste inchangée lorsqu'on applique l'opération de symétrie R, et $\chi_T(R)$ le caractère associé à cette opération pour chacun des atomes. $\chi(R)$ est le caractère de l'opération de symétrie R dans la représentation mécanique (engendrée par les $\{q_i\}$). Dans la partie inférieure, on montre comment décomposer la représentation Γ en représentations irréductibles du groupe D_{4h}. La colone de droite représente certaines fonctions de base des représentations irréductibles.

MnF_2	E	$2C_4$	C_2^z	$2C_2$	$2C_2'$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
$U(R)$	6	0	2	0	4	2	0	6	0	4		
$\chi_T(R)$	3	–	-1	–	-1	-3	–	1	–	1		
$\chi(R)$	18	0	-2	0	-4	-6	0	6	0	4		
D_{4h}	E	$2C_4$	C_2^z	$2C_2$	$2C_2'$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$n^{(i)}$	Règle de Selection
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$\alpha_{xx}+\alpha_{yy}$,α_{zz}
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	0	
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	R_z
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	2	z
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	$\alpha_{xx}-\alpha_{yy}$
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	2	
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	α_{xy}
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	0	
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	1	(R_x,R_y),$(\alpha_{xz},\alpha_{yz})$
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	4	(x,y)

g, en n classes par rapport au groupe $\mathcal{H}_E/\mathcal{T}$ d'ordre h, chacune des classe correspondant à un site homologue (un ensemble de sites homologues est obtenus lorsqu'on applique toutes les opérations de symétrie de $\mathcal{G}_E/\mathcal{T}$ à un site particulier). Les groupes du site des sites homologues sont isomorphes.

On détermine ensuite, pour chaque site, les représentations irréductibles du groupe du site qui déterminent les mouvements des atomes sur le site. Comme il n'y a qu'un atome dans chaque site, ces représentations seront celles définissant la transformation d'un vecteur (x,y,z), donc les représentations du groupe $\mathcal{H}_E/\mathcal{T}$ contenant x, y, ou z dans leurs vecteurs de base.

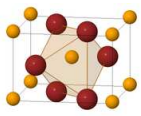
Puis il faut faire correspondre chaque représentation irréductible de $\mathcal{H}_E/\mathcal{T}$ à une ou plusieurs représentations irréductibles du groupe facteur $\mathcal{G}_E/\mathcal{T}$. En effet, comme $\mathcal{H}_E/\mathcal{T}$ est un sous-groupe de $\mathcal{G}_E/\mathcal{T}$, les représentations irréductibles de $\mathcal{G}_E/\mathcal{T}$ sont des représentations du groupe $\mathcal{H}_E/\mathcal{T}$ mais elles ne sont pas forcément irréductibles dans ce groupe. Les corrélations entre les représentations irréductibles des groupes ponctuels et celles de tous les groupes de site possibles ont été calculées et sont présentées dans des tables. Cela rend la détermination des symétries des modes normaux de vibration beaucoup plus rapide.

Nous allons maintenant montrer comment cette méthode permet de trouver rapidement les modes normaux de vibration de MnF_2.

A.2.2 Application à MnF_2

MnF_2 appartient au groupe d'espace D_{4h}^{14}, on peut trouver dans une première table quels sont les symétries de site possibles pour ce groupe d'espace, on lit la ligne :

$$D_{4h}^{14}(P4_2/m2_1/n2/m)\ :\ \infty[kC_1(16)]+\infty[jC_s^d(8)]+\infty[iC_s^h(8)]+\infty[hC_2^z(8)] + \infty[(g+f)C_{2v}'(4)]+\infty[eC_{2v}^d(4)]+dS_4(4)+cC_{2h}^z(4)+(b+a)D_{2h}'(2). \quad \text{(A.8)}$$



Cette ligne nous indique qu'il y a par exemple une infinité (∞) d'ensembles de sites k (appelés *positions de Wyckoff*) de symétrie C_1 possédant 16 sites homologues, ou un ensemble de sites dans les positions de Wyckoff d de symétrie S_4 avec 4 positions homologues. Comme MnF_2 possède 2 atomes de manganèse sur des sites homologues – ils se transforment l'un en l'autre par l'opération (C_4, τ) –, les manganèses sont forcément sur un site de symétrie D'_{2h} (le seul qui n'ait que 2 sites homologues). Il y a 4 fluors homologues dans MnF_2 qui peuvent donc être sur des sites de symétrie S_4, C^d_{2v} ou $C'_{2v}(4)$, il faut donc pousser l'analyse un peu plus loin. Si on se reporte à la figure A.1 on voit directement que les opérations qui conservent la position des fluors sont σ_d, σ_h, C'_2 et C^z_2, les fluors sont donc sur quatre sites de symétrie C'_{2v} dans une position de Wyckoff g ou f. Dans cet exemple simple, il est relativement facile de déterminer les symétries des sites des atomes de la maille élémentaire. Pour des systèmes plus compliqués, les positions de Wyckoff des atomes sont généralement données avec la structure du composé. On peut également trouver les coordonnées de toutes les positions de Wyckoff d'un groupe d'espace dans les tables de cristallographie. Par exemple, en consultant ces tables, on trouve que dans MnF_2, les atomes de fluor sont dans la position de Wyckoff f (et non dans la position g).

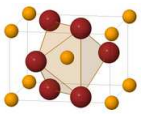
On consulte ensuite une seconde table qui donne la corrélation entre les représentations irréductibles des groupes de chaque site et celles du groupe facteur. Pour le groupe D_{4h}, on trouve que les deux atomes de manganèse sur les sites D'_{2h} engendrent les représentations irréductibles $A_{2u} + B_{1u} + 2E_u$. Et les 4 atomes de fluor sur les sites de symétrie C'_{2v} engendrent les représentations $A_{1g}+A_{2g}+A_{2u}+B_{1g}+B_{1u}+B_{2g}+E_g+2E_u$. On obtient donc pour MnF_2 la décomposition en représentations irréductibles

$$\Gamma = A_{1g} + A_{2g} + 2A_{2u} + B_{1g} + 2B_{1u} + B_{2g} + E_g + 4E_u, \tag{A.9}$$

qui est la même que celle obtenue par la méthode du groupe facteur. Il suffit ensuite de consulter la table de caractères du groupe D_{4h} pour déterminer les règles de sélection relatives à chacune des représentations irréductibles.

Cette exemple montre que l'utilisation de la méthode du groupe du site à l'aide de tables de donnant les symétries des sites, les corrélations entre les représentations irréductibles des groupes ponctuels et de leurs sous-groupe et les tables de caractère des groupes ponctuels rend la détermination de la symétrie des modes normaux de vibration beaucoup plus rapide.

Enfin, on peut mentionner que cette recherche de modes normaux de vibration peut-être faite automatiquement par un programme informatique, et notamment le site internet *bilbao crystallographic server* (http://www.cryst.ehu.es/) propose des outils qui simplifient énormément ce travail.



Annexe B

Reflectivité en incidence oblique d'un cristal birefringent

Dans cette annexe nous allons nous intéresser au cas particulier de la réflectivité en incidence oblique (non normale) à l'interface entre le vide et un cristal biréfringeant uniaxe. On montrera plus particulièrement comment un angle d'incidence non nul peut produire un creux dans un pic de phonon à la fréquence longitudinale d'un mode dans une direction orthogonale.

Dans le cas d'une incidence oblique, on décompose les champs électriques incident $\boldsymbol{E}_i$ et réfléchi $\boldsymbol{E}_r$ en ses composantes parallèle (E_{ip}, E_{rp}) et perpendiculaires (E_{is}, E_{rs}) au plan d'incidence. Les champs incidents et réfléchis sont reliés par la relation matricielle :

$$\begin{pmatrix} E_{rp} \\ E_{rs} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{ss} & r_{sp} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{ip} \\ E_{is} \end{pmatrix}. \tag{B.1}$$

Dans le cas où l'axe optique est perpendiculaire à l'interface, on peut montrer (Simon et Echarri, 1990) que la matrice de l'équation B.1 est diagonale et les coefficients diagonaux sont donnés par :

$$r_{pp} = \frac{n_0 n_e \cos\varphi - \sqrt{n_e^2 - \sin^2\varphi}}{n_0 n_e \cos\varphi + \sqrt{n_e^2 - \sin^2\varphi}}, \tag{B.2}$$

et

$$r_{ss} = \frac{\cos\varphi - \sqrt{n_0^2 - \sin^2\varphi}}{\cos\varphi + \sqrt{n_0^2 - \sin^2\varphi}} \tag{B.3}$$

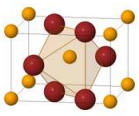
où n_0 est l'indice ordinaire (dans le plan de l'interface), n_e est l'indice extraordinaire (dans la direction perpendiculaire à l'interface) et φ est l'angle d'incidence (voir figure B.1). Si on considère une onde incidente polarisée uniquement dans le plan d'incidence (polarisation p), le coefficient de réflexion est $R = |r_{pp}|^2$.

Considérons maintenant l'exemple d'un matériau biréfringeant uniaxe dont la constante diélectrique dans le plan de l'interface est caractérisée par un unique oscillateur de Lorentz (phonon 1).

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon\Omega_{TO}^2}{\Omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \tag{B.4}$$

avec les paramètres : Ω_{TO}=150 cm^{-1}, $\Delta\varepsilon$=8, γ_{TO} = 5 cm^{-1}et $\varepsilon_\infty = 1$.

Dans la direction perpendiculaire à l'interface, on modélise la constante diélectrique par un autre oscillateur de Lorentz (équation B.4) pour lequel on prend Ω_{TO}=100 cm^{-1}, $\Delta\varepsilon$=8, γ_{TO} = 5 cm^{-1}et $\varepsilon_\infty = 1$. (phonon 2)



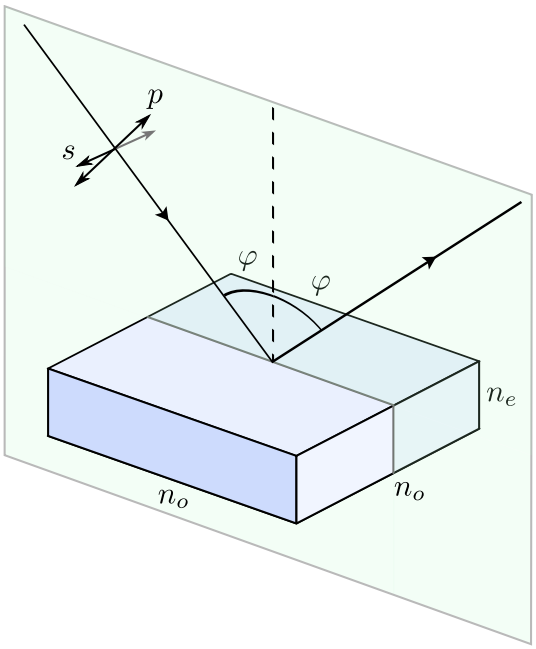


FIGURE B.1 – Réflexion en incidence non normale avec un angle d'incidence φ sur un matériau biréfringent d'indice ordinaire (n_o) et d'indice extraordinaire (n_e). On définit les polarisations p et s comme étant respectivement parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence.

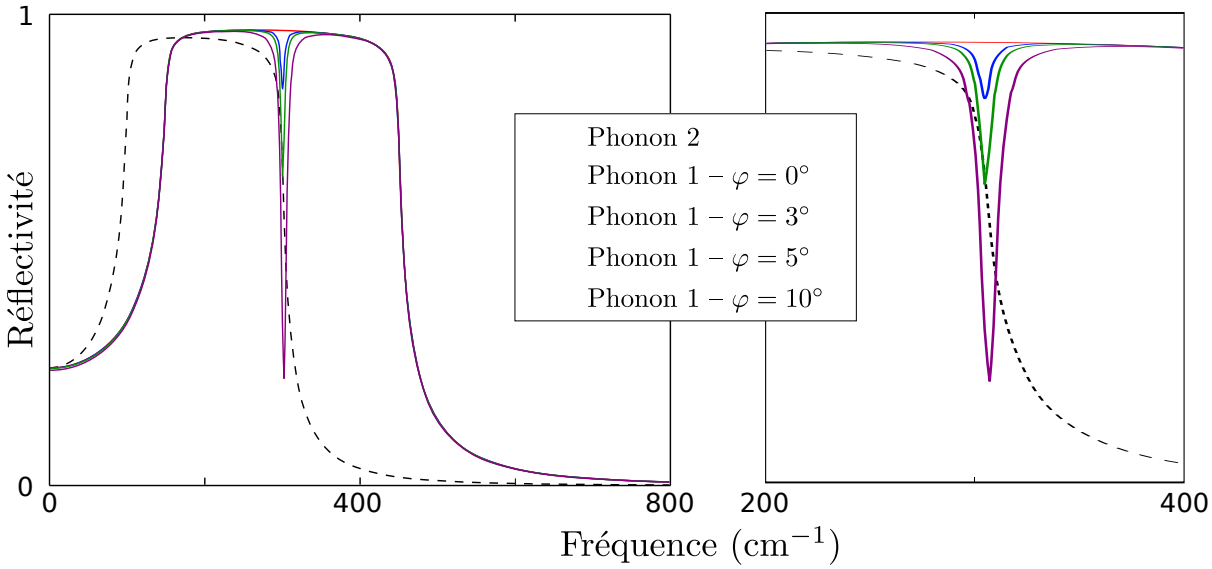
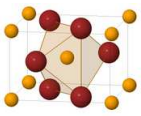
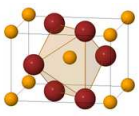
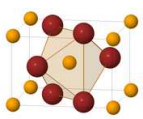


FIGURE B.2 – Simulation de la réflectivité d'un matériau biréfringeant uniaxe en incidence oblique. La ligne pointillée représente la réflectivité en incidence normale due au phonon polarisé perpendiculairement à l'interface et les lignes pleines sont la réflectivité en polarisation p du phonon polarisé dans le plan de l'interface pour plusieurs angles d'incidence.



La figure B.2 représente la réflectivité simulée à partir de l'équation B.2 (polarisation p) pour une onde incidente polarisée suivant l'axe extraordinaire (ligne pointillée) et pour plusieurs angles d'incidence lorsque l'axe ordinaire est dans le plan de l'interface. On remarque que même pour de faibles angles d'incidences (3°) un creux apparait dans le pic de réflectivité du phonon 1 à la fréquence longitudinale du phonon 2. En dehors d'une étroite gamme de fréquence autour de la fréquence longitudinale du phonon 2, la réflectivité du phonon 1 est la même que celle obtenue en incidence normale. Notons que ce mélange de polarisations n'existe que pour r_{pp} qui dépend de n_o et n_e, tandis que r_{ss} ne dépend que de n_o.





Annexe C

Diffraction de rayons X

Dans cette annexe, nous allons décrire les méthodes qui permettent de déterminer les paramètres de maille d'un cristal à partir de mesures de diffraction de rayons X.

C.1 Principe de la diffraction de rayons X

Les rayons X sont une onde électromagnétique dont la longueur d'onde est de l'ordre de l'angström, ce qui est de l'ordre de grandeur des distances inter-atomiques dans les cristaux. Les rayons X sont donc diffusés par chacun des atomes du cristal individuellement, et l'intensité observée en un point est déterminée par les interférences entre les ondes diffusées par tous les atomes. On peut montrer qu'il n'y a que quelques directions particulières dans lesquelles l'intensité diffusée est non nulle, et cette direction est donnée par la loi de Bragg :

$$2d \sin\theta = n\lambda. \tag{C.1}$$

d est la distance inter-réticulaire séparant deux plans cristallographiques perpendiculaires au vecteur de diffraction (bissectrice entre le faisceau incident et la direction de détection), θ est la moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur, λ est la longueur d'onde des rayon X et n est un nombre entier quelconque. La géométrie de diffraction est représentée sur la figure C.1.

Les plans cristallographiques intervenant dans la loi de Bragg sont définis à partir de trois nombres entiers h, k et l. Un ensemble de plans cristallographiques hkl est un ensemble de plans parallèles dont l'un d'eux passe par l'origine et le plan le plus proche intersecte les trois axes cristallographiques aux points de coordonnées a/h, b/k et c/l. On introduit le vecteur $\boldsymbol{H}_{hkl}$ qui est perpendiculaire aux plans hkl et dont le module est l'inverse de la distance d_{hkl} entre les plans.

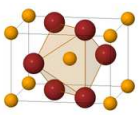
Pour un réseau cristallin de vecteurs de base $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$ et $\boldsymbol{c}$, on définit le réseau réciproque dont les vecteurs de base $\boldsymbol{a}^*$, $\boldsymbol{b}^*$ et $\boldsymbol{c}^*$ sont donnés par :

$$\boldsymbol{a}^* = \frac{\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}}{\boldsymbol{a}.(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})}, \qquad \boldsymbol{b}^* = \frac{\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a}}{\boldsymbol{b}.(\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a})} \quad \text{et} \quad \boldsymbol{c}^* = \frac{\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}}{\boldsymbol{c}.(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b})} \tag{C.2}$$

On peut montrer que le vecteur $\boldsymbol{H}_{hkl}$ s'exprime en fonction de $\boldsymbol{a}^*$, $\boldsymbol{b}^*$ et $\boldsymbol{c}^*$ comme $\boldsymbol{H}_{hkl} = h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*$. Cela nous permet d'exprimer l'espacement d_{hkl} qui intervient dans la loi de Bragg en fonction des indices hkl. En partant de la formule

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = |\boldsymbol{H}_{hkl}|^2 = |h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*|^2, \tag{C.3}$$

on peut trouver la formule générale de d_{hkl} en fonction des paramètres de mailles a, b et c et des angles α, β



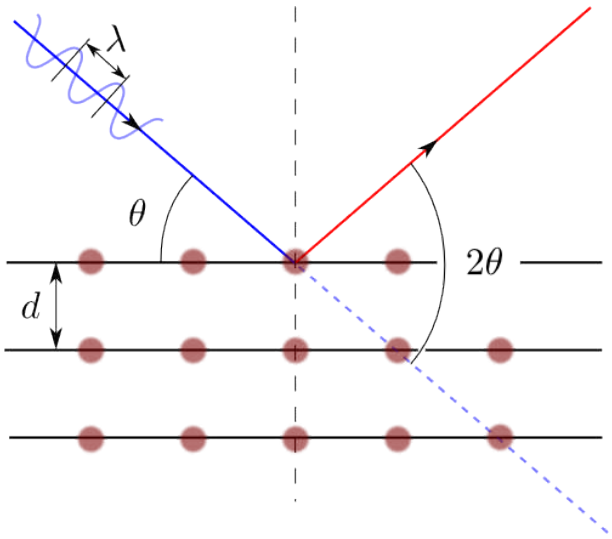


FIGURE C.1 – Définition des grandeurs intervenant dans la loi de diffraction de Bragg.

et γ d'un composé triclinique :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{1+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma}\times\left[\frac{h^2\sin^2\alpha}{a^2}+\frac{k^2\sin^2\beta}{b^2}+\frac{l^2\sin^2\gamma}{c^2}+\right.$$
$$\left.\frac{2hk}{ab}(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma)+\frac{2kl}{bc}(\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha)+\frac{2lh}{ac}(\cos\gamma\cos\alpha-\cos\beta)\right] \quad \text{(C.4)}$$

Cette formule se simplifie considérablement dans le cas d'un composé monoclinique ($\alpha=\gamma=90°$) comme $MnWO_4$:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2\beta}\left(\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2\sin^2\beta}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}-\frac{2hl\cos\beta}{ac}\right), \quad \text{(C.5)}$$

pour les composés orthorhombiques ($\alpha=\beta=\gamma=90°$) comme $TbMnO_3$, on a

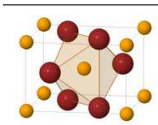
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}, \quad \text{(C.6)}$$

et pour les cristaux quadratiques ($a=b$, $\alpha=\beta=\gamma=90°$) comme MnF_2, cette équation devient

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}. \quad \text{(C.7)}$$

C.2 Mise en œuvre expérimentale

Ce travail de thèse ne porte pas sur les mesures de rayons X, cependant cette technique apporte des informations importantes sur le couplage du réseau cristallin aux ordres magnétiques et ferroélectrique dans les matériaux multiferroïques. Nous avons ainsi réalisé quelques mesures de diffraction de rayons X en collaboration avec C.S. Nelson du Brookhaven National Laboratory (BNL). Comme je n'ai contribué à ces mesures que pendant trois semaines au BNL, je ne présenterai ici qu'un aperçu superficiel de la méthode de mesure. Les mesures de diffraction de rayons X sont souvent faites sur des poudre qui permettent de mesurer simultanément toutes les orientations du cristal (la poudre est constituée de microcristaux orientés aléatoirement). Comme nous souhaitions mesurer les mêmes échantillons que ceux utilisés pour les mesures de réflectivité infrarouge, nous avons effectué ces mesures de diffraction sur des monocristaux.



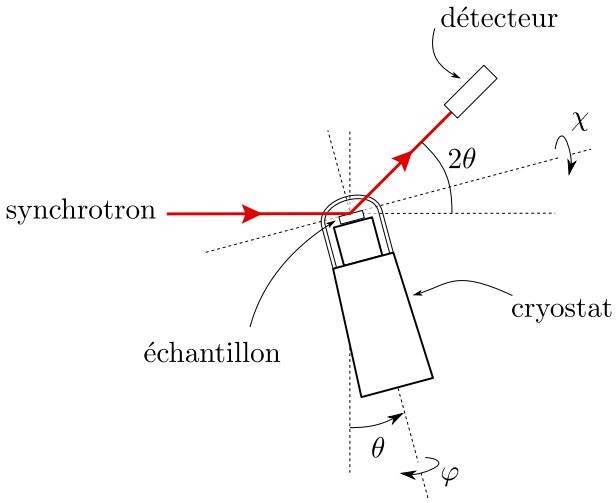


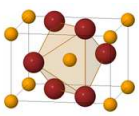
FIGURE C.2 – Schéma représentant les angles d'un diffractomètre 4 cercles. L' angle χ permet d'amener le plan de Bragg souhaité perpendiculairement au plan de diffraction (plan du dessin), puis on fait un scan θ-2θ pour déterminer l'angle theta de la relation C.1.

Les mesures de diffraction de rayons X que nous avons effectuées ont été menées au NSLS (National Synchrotron Light Source) du BNL. Le rayonnement synchrotron est produit en accélérant des électrons dans un anneau à l'aide d'un champ magnétique. Comme le rayonnement synchrotron contient une large gamme de longueurs d'ondes, on le rend quasiment monochromatique en sélectionnant une tâche de diffraction d'un cristal dont les paramètres de maille sont connus (par exemple du silicium). Ce *monochromateur* permet d'obtenir un faisceau de rayons X avec une longueur d'onde λ bien définie.

L'échantillon est placé dans un diffractomètre qui permet de l'orienter par rapport au faisceau incident, le diffractomètre utilisé sur la ligne X22C du NSLS est un diffractomètre *4 cercles* qui permet des mouvements de l'échantillon suivant les angles θ, χ, φ, et un mouvement du détecteur suivant l'angle 2θ ; tous ces mouvements sont représentés sur la figure C.2. On peut alors placer l'échantillon de manière à observer certaines taches hkl, et la valeur de θ pour ces taches de diffraction permet de connaître la distance d_{hkl} correspondante à l'aide de la formule C.1 (si on a une idée de la taille des paramètres de maille, on peut connaître n).

Dans la pratique, il faut commencer par trouver les axes cristallographiques de l'échantillon (par exemple par diffraction de Laue) puis avec une estimation des paramètres de maille, on peut trouver la position des pics de Bragg. On place ensuite les plans de Bragg perpendiculairement au plan de diffraction, défini par le faisceau incident et la position du détecteur (c'est la plan du dessin de la figure C.2) en modifiant χ. Enfin on effectue un scan de θ et 2θ autour de la position du pic de Bragg pour déterminer précisément sa position. La figure C.2 est une vue très schématique du dispositif expérimental. En réalité il y a des contraintes mécaniques qui imposent des valeurs limites aux angles θ, χ et 2θ, par exemple χ doit être compris dans l'intervalle [-10°—+10°]. L'angle θ, quant à lui, ne peut pas être négatif car le faisceau de rayons X passerait par le porte-échantillon. Ces contraintes impose une limitation dans les pics de Bragg observables.

Pour un cristal triclinique, il y a 6 paramètres de maille (3 angles et 3 longueurs), il faudra donc au minimum mesurer la position de 6 pics de Bragg pour les déterminer sans ambigüité. Dans les cristaux plus symétriques, il y a moins de paramètres indépendants, et on peut donc mesurer moins de pics. Par exemple pour mesurer les paramètres de maille de $MnWO_4$ qui est monoclinique, on n'a théoriquement besoin de ne mesurer que 4 taches de diffraction. En pratique, il faut mesurer une tache supplémentaire afin de corriger une erreur systématique sur la position du zéro de l'angle θ. Une fois les angles θ mesurés, on peut résoudre numériquement l'équation C.5 pour obtenir les paramètres de maille. Le choix des pics de Bragg mesurés ne doit pas être fait aléatoirement. On s'en rend compte facilement en examinant par exemple l'équation C.7, si on ne mesure que des taches de diffraction correspondant à $l = 0$, on ne pourra obtenir aucune information sur le paramètre c. Il faudra donc veiller à mesurer des pics de Bragg ayant des indices hkl *suffisamment différents*.



Résumé

Dans cette thèse, nous présentons une étude par spectroscopie infrarouge du couplage magnéto-électrique de matériaux multiferroïques. Nous avons commencé par mesurer la dépendance en température du spectre de phonons infrarouges du composé antiferromagnétique MnF_2 et nous avons montré que les fréquences des phonons sont sensiblement modifiées par la transition magnétique. Nous avons ensuite mesuré le spectre de phonons de $TbMnO_3$ et $MnWO_4$, deux matériaux multiferroïques. Ces deux matériaux ont des comportements très différents lorsqu'on passe les transitions de phase. D'un côté le spectre de phonons de $TbMnO_3$ subit une renormalisation similaire à celle observée dans MnF_2 à la transition antiferromagnétique. On observe également un effet de la transition ferroélectrique sur un phonon polarisé dans la direction de la polarisation spontanée indiquant un lien entre les déplacements atomiques et la ferroélectricité. De son côté, le spectre de phonons de $MnWO_4$, ne présente aucun changement aux transitions de phases magnétiques et ferroélectriques, ceci tend à appuyer l'hypothèse d'une ferroélectricité d'origine purement électronique dans ce matériau.

Nous avons également étudié les excitations magnétiques de ces matériaux. Dans le cas de MnF_2, des mesures de transmission infrarouge montrent une absorption due à l'activité dipolaire électrique d'un double magnon de bord de zone. Cette excitation est semblables aux *électromagnons* des matériaux multiferroïques car c'est une excitation magnétique sensible à un champ électrique oscillant. Dans $TbMnO_3$, nous avons mesuré l'absorption due à l'électromagnon le plus intense situé autour de 60 cm^{-1} et nous avons montré que la totalité de son poids spectral vient de deux phonons polarisés dans la direction a. L'absence d'électromagnon dans le spectre d'absorption de $MnWO_4$ semble indiquer que l'existence d'électromagnons dans les matériaux multiferroïques nécessite un fort couplage entre les phonons et l'ordre magnétique.

Abstract

In this thesis, we present an infrared spectroscopy study of the magneto-electric coupling of multiferroic materials. We first measured the temperature dependent infrared phonon spectrum of the antiferromagnetic compound MnF_2 in order to find the changes induced by the magnetic phase transition on the phonons parameters. Then we measured the phonon spectra of $TbMnO_3$ and $MnWO_4$, which are both multiferroic. These materials behave very differently across the phase transitions. On one hand, the phonon spectrum of $TbMnO_3$ undergoes a renormalisation which is similar to that of MnF_2 at the antiferromagnetic transition. In this material, there is also an observable effect of the ferroelectric transition on one phonon polarised in the direction of the spontaneous ferroelectric polarisation, indicating a link between the ferroelectricity and the atomic motions of this particular mode. On the other hand, the phonon spectrum of $MnWO_4$ does not exhibit any detectable change at the magnetic and ferroelectric phase transitions. This is possibly related to a purely electronic origin of the ferroelectricity in this material.

We have also studied the magnetic excitations of these materials. In MnF_2, the infrared transmission measurements show an absorption which is due to the electric activity of a zone edge bimagnon. This excitation is similar to the *electromagnons* of multiferroic materials because it is a magnetic excitation activated by an oscillating electric field. In $TbMnO_3$, we measured the infrared absorption of the most intense electromagnon around 60 cm^{-1} and we showed that its whole spectral weight comes from two phonons polarised in the a direction. The absence of electromagnon in the absorption spectrum of $MnWO_4$ indicates that the existence of an electromagnon in the specturm of multiferroÃ¯c materials is closely related to a strong coupling between the phonons and the magnetic order.