

Contents

1 Remerciements	1
2 Introduction	3
2.1 Introduction	3
3 Les multiferroiques RMn_2O_5	7
3.1 Intérêt des RMn_2O_5 ?	7
3.2 Propriétés multiferroiques des RMn_2O_5	7
3.2.1 Structure nucléaire	7
3.2.2 Couplages magnétiques et frustration	8
3.2.3 Polarisation électrique	9
3.2.4 Structure magnétique	10
3.3 Mécanismes microscopiques à l'origine de la ferroélectricité	11
3.4 Cas particulier de $GdMn_2O_5$	12
3.5 Effet Dynamique unique : l'électromagnon	13
4 Mesures de l'electromagnon par spectroscopie infrarouge	15
4.1 Introduction	15
4.1.1 Objectif	15
4.1.2 Principe de l'interféromètre de Michelson	15
4.1.3 Dispositif expérimental	17
4.2 Mesure des électromagnons	17
4.2.1 Mise en évidence d'une excitation de basse énergie	17
4.2.2 Mise en évidence de l'électroactivité de l'excitation	18
4.2.3 Mise en évidence d'un second électromagnon	18
4.2.4 Modélisation des excitations précédemment mesurées	18
4.2.5 Polarisation dans le plan (a,b)	21
4.2.6 Règles de sélections complètes	26
4.3 Mesures des phonons	28
4.3.1 Effet isotopique	28
4.3.2 Détermination de l'ensemble des phonons	29
4.4 Mesures sous champ	31
4.4.1 Mesures sous champ électrique	31
4.4.2 Mesures sous champ magnétique	32
4.5 Conclusion du chapitre	34
5 Mesures des ondes de spins et de l'electromagnon par diffusion inélastique de neutrons	37
5.1 Mesures des dispersions	37
5.1.1 Introduction	37

5.1.2	La diffusion des neutrons	38
5.1.3	Mesures des ondes de spins de moyenne énergie	40
5.1.4	Mesures basses énergies	43
5.1.5	Conclusion partielle	45
5.2	Simulations des ondes de spins	46
5.2.1	Structure magnétique	46
5.2.2	Simulations de la dispersion d'une chaîne 1D	46
5.2.3	Simulations de la dispersion des ODS dans $GdMn_2O_5$	49
5.2.4	Comparaison avec les mesures infra-rouge	52
5.2.5	Conclusion partielle	52
5.3	Mesures sous champ magnétique	53
5.3.1	Introduction	53
5.3.2	Diffusion de neutrons sous champ magnétique	53
5.3.3	Mesures XMCD	56
5.3.4	Mesures de diffusion inélastique sous champ	58
5.4	Conclusion	60
6	Conclusion	63
Liste des Figures		67
Bibliographie		71

Rapport-gratuit.com 
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

1

Remerciements

A mes encadrants, Pascale et Victor pour l'opportunité qu'ils m'ont donné de faire cette thèse et le soutien qu'ils m'ont apportés tout du long.

Aux rapporteurs et examinateurs de cette thèse, pour le temps qu'ils ont consacré à lire ce manuscrit, leurs présences le jour de la soutenance et les suggestions de correction qu'ils m'ont donné à l'oral comme à l'écrit.

A l'équipe MATRIX (Pascale, Gilles, Stéphane(s), Pierre-Antoine, Thomas ..) avec laquelle j'ai évolué au quotidien, pour les nombreuses discussions aux pauses midi.

A l'équipe de la ligne AILES du synchrotron SOLEIL (Marine, Pierre, Jean Blaise, Rebecca, Pierre..) pour l'accueil à chaque manip et l'aide apportée sur la partie spectroscopie infrarouge.

A l'équipe du Laboratoire Léon Brillouin (Dalila ,Yvan ..) et tout particulièrement à Sylvain Petit pour l'aide apportée pour l'étude des ondes de spins.

A Marie-Bernadette Lepetit pour les nombreuses conversations qui m'ont permises de comprendre plus en profondeur mon sujet.

Aux non permanents du labo (Léo, Antoine, Xavier, Helen, Brendan, Noémie, Suvam ..), et en particulier à Léo pour l'organisation des Cookies Club (entre autre), et Brendan et Noémie pour le séjour aux Houches.

Aux amis de l' « extérieur »(Djamel, David, Bach, Yann, Hisham, Paul, Mehdi, ..).

Et bien sûr à ma famille, avec une pensée toute particulière pour mon grand-père Albert.

2

Introduction

2.1 Introduction

Il est aujourd’hui établi que les corrélations électroniques sont à l’origine de bien des propriétés remarquables dans de nombreux systèmes en physique des solides. En effet lorsque l’on introduit suffisamment de corrélations entre électrons, le système s’écarte du comportement métallique et ne peut plus être décrit par la théorie de Landau des liquides de Fermi. Parmi les propriétés qui en résultent, on peut notamment citer la supraconductivité ou encore la magnétorésistance géante. Ces matériaux présentent un intérêt tant du point de vue fondamental et théorique qu’au niveau des applications technologiques potentielles. La liste de ce type de composés ne cesse de s’allonger comme le démontre la découverte récente des pnictides supraconducteurs à base de Fer [1, 2].

Des matériaux fonctionnels... Parmi les multiples matériaux fonctionnels, c’est à dire potentiellement utilisables dans une application, je m’intéresse à trois grands types. Utilisés un siècle avant J.C. dans les boussoles, les composés ferromagnétiques sont les premiers à avoir été découverts. Ceux-ci présentent une aimantation spontanée M , dont l’orientation dépend du champ magnétique extérieur H . La présence de cette aimantation est favorisée dans les éléments possédant des électrons d non appariés, tels que le fer. Le rôle du spin électronique y joue un rôle prépondérant. Une seconde classe de matériaux est liée aux ferroélectriques, dans lesquels la polarisation électrique P peut être contrôlée par un champ électrique E . L’origine microscopique de la polarisation peut être simplement expliquée par un barycentre des charges négatives différent du barycentre des charges positives tel que dans le cas de $BaTiO_3$ [3]. Ces matériaux sont utilisés dans les condensateurs ou dans les mémoires ferroélectriques. La troisième et dernière propriété est la ferroélasticité. Une contrainte σ sur ces matériaux ($SrTiO_3$ par exemple) permet alors de contrôler la déformation ϵ à l’instar du champ magnétique sur l’aimantation des ferromagnétiques. Les alliages à mémoire de forme en sont des exemples.

aux matériaux multifonctionnels... Plus intéressant encore, les matériaux multiferroïques présentant plusieurs de ces propriétés ferroïques (et antiferroïques par extension) ont un potentiel d’application énorme [5]. Le composé $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT) en est un exemple: la ferroélasticité et ferroélectricité sont simultanément présentes [6]. Le couplage entre ces deux propriétés donne

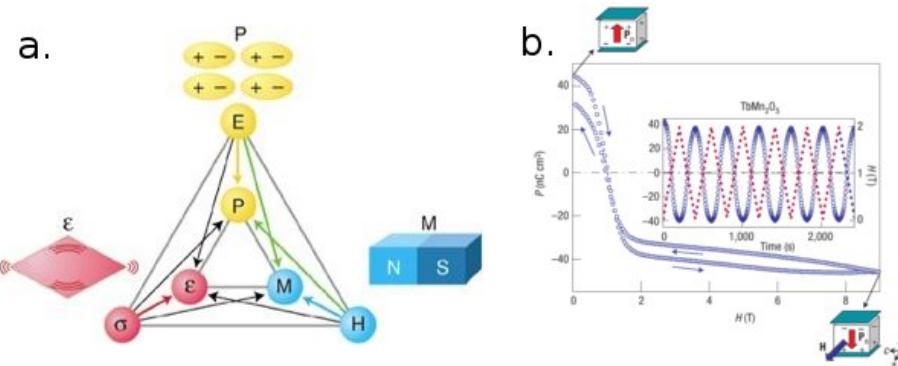


Figure 2.1 – a. Schéma des différents ordres susceptibles d'intervenir dans les systèmes multiferroïques (déformation ϵ , polarisation électrique P et aimantation M) ainsi que les champs agissant sur eux (contrainte σ , champ électrique E et magnétique H). Le couplage entre ces ordres est représenté par les flèches. b. Rotation de 180 degrés de la polarisation électrique suivant l'axe b par l'application d'un champ magnétique (2T) suivant l'axe a dans $TbMn_2O_5$ [4].

lieu à la piézoélectricité: l'application d'une contrainte σ agit sur la polarisation électrique P et inversement l'application d'un champ électrique E induit une déformation ϵ . Les applications sont nombreuses, parmi lesquelles les capteurs de pression, les sonars, ou les microphones. On peut envisager également la présence simultanée de (anti)ferromagnétisme et de ferroélectricité. Cela permettrait par exemple de stocker l'information sous forme quaternaire ($P_{\uparrow}M_{\uparrow}-P_{\uparrow}M_{\downarrow}-P_{\downarrow}M_{\uparrow}-P_{\downarrow}M_{\downarrow}$) et non plus binaire ($M_{\uparrow}-M_{\downarrow}$) comme actuellement dans les disques durs magnétiques [7]. D'autre part, le couplage entre l'aimantation M et la polarisation électrique P autoriserait un contrôle de P par un champ magnétique H . Cette possibilité a été démontrée dans les composés YMn_2O_5 et $TbMn_2O_5$ [5] où la polarisation est totalement renversée sous l'action d'un champ magnétique (voir Fig. 2.1b). La réciproque, c'est à dire le contrôle de l'aimantation par l'application d'un champ électrique, s'avère particulièrement intéressante pour l'électronique de spin et l'amélioration des caractéristiques des disques de stockage (réduction du temps d'accès, augmentation de la vitesse d'écriture, diminution de la puissance électrique nécessaire à l'écriture). C'est pour ces raisons que cette interaction fait l'objet d'intenses recherches [8–10]. On peut classer les multiferroïques en deux grands types:

- les multiferroïques propres (type I): les différents ordres ont chacun une origine différente. C'est le cas de $BiFeO_3$ où le magnétisme est porté par les électrons $3d$ des ions Fe^{3+} tandis que la polarisation électrique est induite par le déplacement des ions Bi^{3+} . Ces matériaux présentent par conséquent un faible couplage [8, 11].
- les multiferroïques impropre (type II): un des ordres est induit par l'autre. Le couplage magnéto-électrique y est par conséquent plus fort [12]. Les composés que je propose d'étudier dans cette thèse correspondent à des ferroélectriques induits par le magnétisme et appartiennent par conséquent à ce second type de multiferroïques.

Difficultés pour la stabilisation de la multiferroicité Les origines physiques très différentes du magnétisme et de la ferroélectricité peuvent expliquer la difficulté de les trouver au sein d'un même composé. Le magnétisme provient généralement de la mise en ordre des spins des électrons d non appariés des éléments de transition. La présence même de ces électrons défavorise l'hybridation avec le ligand. Or cette hybridation (liaison covalente) est nécessaire au déplacement cationique à l'origine de la ferroélectricité [14, 15]. C'est ce qu'on appelle le " d_0 ness". C'est

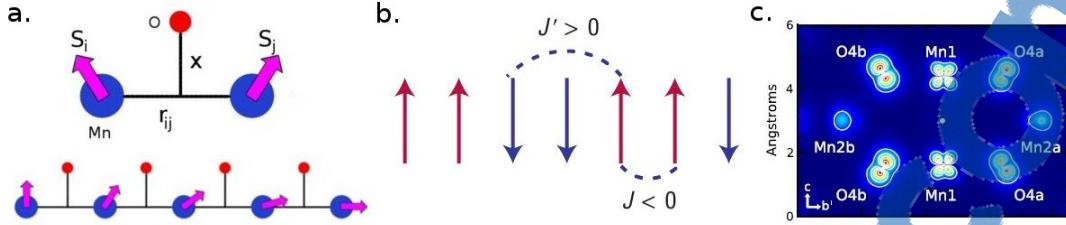


Figure 2.2 – Origines possibles du couplage magnéto-électrique: **a.** l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya. Le couplage spin-orbite à l'origine de cette interaction va engendrer un déplacement du ligand (oxygène) entre les deux ions *Mn*. Les explications sont données dans le texte. **b.** la magnétostricion illustrée dans le cas d'une chaîne ferromagnétique avec couplage antiferromagnétique entre second voisins. La minimisation de l'énergie d'échange induit une dimerisation permettant la relaxation du système. Ces petits déplacements donneraient alors naissance à la ferroélectricité. **c.** Simulation numérique (LDA+U) de la différence entre la densité de charge des états de valence polarisés en spin + et - [13].

pour cette raison qu'une des pistes suivies pour obtenir des propriétés magnéto-électriques est la fabrication d'hétéro-structures, alternances de couches ferromagnétiques et ferroélectriques. Ces multiferroïques artificiels dit "extrinsèques" font l'objet de nombreuses études [16].

Outre cette difficulté liée à leur coexistence, le couplage entre ferroélectricité et magnétisme requiert pour des raisons théoriques un ordre magnétique complexe. En effet, les équations de Maxwell n'autorisent un couplage linéaire entre aimantation et polarisation électrique (statiques) que lorsqu'ils varient à la fois dans l'espace et le temps[17]. Considérer un couplage quadratique (quatrième ordre du développement de Landau) apparaît défavorable à l'apparition de la ferroélectricité car le terme en P^2 sera bien supérieur au gain en énergie du terme $-P^2M^2$. Il reste alors le terme au troisième ordre ($PM\partial M$), nécessitant une variation spatiale de la structure magnétique. Parmi les propositions théoriques répondant à ces critères, je ne citerai que les 3 mécanismes de mécanismes suivants:

- **L'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya** [18] s'écrit sous la forme $D_{i,i+1}S_i \otimes S_{i+1}$, avec S_i le moment magnétique sur l'ion i , $D_{i,i+1} \propto x.r_{i,i+1}$, x le déplacement du ligand et r_i la distance entre deux ions magnétiques. Lorsque la frustration géométrique induit par exemple un ordre magnétique spiral, le produit $S_i \otimes S_{i+1}$ conserve un signe constant pour toutes les paires d'ions magnétiques. Afin de minimiser l'énergie, le déplacement du ligand situé entre ces deux ions se fera toujours dans le même sens: le système relaxe. Ce déplacement des charges négatives portées par le ligand perpendiculairement à la chaîne de spin est responsable de la ferroélectricité. Cette interaction est représentée sur la figure Fig.2.2a. Ce mécanisme semble être à l'origine du couplage magnéto-électrique dans les multiferroïques $RMnO_3$ hexagonaux. Cependant, il ne peut s'appliquer aux ordres magnétiques colinéaires tels que celui présent dans les composés RMn_2O_5 .
- **La Magnétostriction.** Lorsque les interactions ou la géométrie provoquent un ordre magnétique frustré, de petits déplacement des ions magnétiques peuvent permettre de relaxer cette frustration. Ces petits déplacements altèrent alors la répartition des charges positives et négatives, potentiellement responsable de l'apparition d'une polarisation macroscopique et donc de la ferroélectricité: c'est l'effet magnétostrictif [19, 20]. Prenons l'exemple d'une chaîne ferromagnétique avec un couplage antiferromagnétique entre second voisins illustré Fig.2.2b. La dimerisation de cette chaîne permet de minimiser l'énergie d'échange, brisant ainsi la symétrie d'inversion et provoquant l'apparition de la polarisation électrique. Nous verrons que c'est la magnétostricion qui est le mécanisme à l'origine de la multiferroicité dans les composés RMn_2O_5 .

-
- **L'hybridation dépendante du spin.** Ce scénario plus exotique suppose que les orbitales 2p du ligand se délocalisent vers les orbitales 3d vides de l'atome magnétique, créant une polarisation d'origine purement électronique (voir Fig.2.2c)[13].

Cette interaction entre le réseau (polarisation) et le spin (aimantation) révèle donc un intérêt fondamental tout aussi important que l'enjeu technologique présenté jusqu'alors. Cette problématique du couplage spin-réseau est bien un sujet central de la matière condensée, mettant à contribution aussi bien les expérimentateurs que les théoriciens. Ainsi que nous l'avons montré, les systèmes multiferroïques s'avèrent des matériaux de choix pour l'étude de cette problématique, où les fortes corrélations électroniques favorisent l'apparition de telles propriétés. Le cœur de mon travail de thèse concerne le couplage magnéto-électrique dynamique dans les multiferroïques de type II et plus précisément dans la série RMn₂O₅.

3

Les multiferroiques RMn_2O_5

Nous allons au cours de ce chapitre faire une brève introduction des différentes propriétés des composés multiferroïques RMn_2O_5 . Nous présenterons les propriétés générales structurales, magnétiques et diélectriques. Nous aborderons ensuite les propriétés dynamiques, en particulier celles qui concernent l'excitation inhabituelle observée dans ces systèmes : l'électromagnon.

3.1 Intérêt des RMn_2O_5 ?

La famille RMn_2O_5 ($R = Y, Bi, Re$) a été découverte en 1964 [16]. Cependant, ses propriétés multiferroïques n'ont été mises en évidence que récemment dans $TbMn_2O_5$ [4], où un fort couplage magnétoélectrique a été observé. Il a été par la suite établi la présence de comportements multiferroïques pour la quasi intégralité des composés de la famille.

Le composé $TbMn_2O_5$ a été le premier à attirer l'attention de la communauté scientifique car des mesures ont montré qu'il est possible de renverser la polarisation électrique par l'application d'un champ magnétique externe [4] (voir figure 3.1). Un fort effet magnéto-électrique a été également mesuré dans $DyMn_2O_5$ [5] puis dans $GdMn_2O_5$ [21] pour lequel une forte modification de la polarisation sous l'action d'un champ magnétique a été mesurée ($\Delta P = 5000 \mu C / m^2$). Cet effet magnéto-électrique de grande amplitude a rapidement été considéré comme prometteur pour de potentielles applications.

L'intérêt pour cette famille de composés réside également dans l'existence d'une excitation nouvelle, appelée électromagnon. Jusqu'au début de cette thèse cette excitation avait été observée uniquement dans les composés $R=Y,Tb$ [22] sans être décrite en détail. Celle-ci est pourtant supposée jouer un rôle important dans l'effet magnéto-électrique. La compréhension détaillée de cette excitation est au coeur de mon travail de thèse.

3.2 Propriétés multiferroïques des RMn_2O_5

3.2.1 Structure nucléaire

La famille de composés RMn_2O_5 cristallise dans un groupe d'espace ferroélectrique (et donc non centrosymétrique) Pm à température ambiante. Cette structure est en fait une faible distortion du

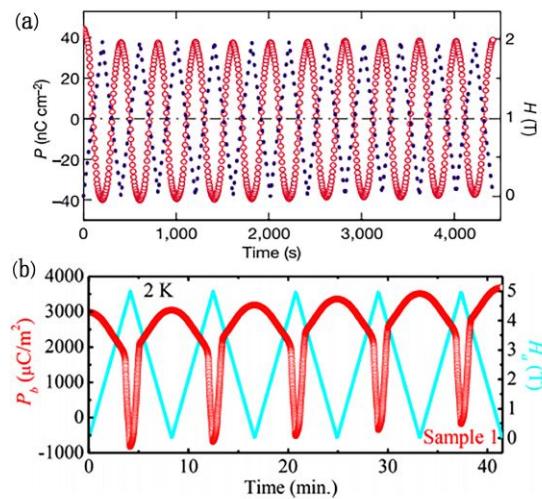


Figure 3.1 – Polarisation électrique observée dans TbMn_2O_5 [4] (a) et GdMn_2O_5 [21] en fonction d'un champ magnétique H alternant

groupe d'espace centrosymétrique $Pbam$. Cette distortion s'accentue lors de l'apparition de l'ordre magnétique par le biais de mécanismes de striction d'échange qui seront décrits plus en détails par la suite.

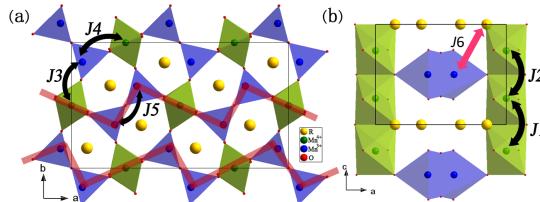


Figure 3.2 – Projection de la structure nucléaire des RMn_2O_5 le long de l'axe c (a) et b (b). Les cercles bleus représentent les ions Mn^{3+} , les cercles verts les ions Mn^{4+} , les rouges les oxygènes et les jaunes les ions R^{3+}

La structure des RMn_2O_5 est composée de chaînes d'octaèdres Mn^{4+}O_6 le long de l'axe cristallographique c , séparées par des plans de bipyramides Mn^{3+}O_5 (voir figure 3.2). Dans le plan (a,b), deux chaînes en zig-zag alternant des octaèdres Mn^{4+}O_6 et des pyramides Mn^{4+}O_6 se déploient le long de la direction a (voir lignes rouges figure 3.2a) et s'empilent dans la direction b . Les ions R^{3+} s'insèrent entre ces chaînes.

3.2.2 Couplages magnétiques et frustration

La présence de nombreux ions magnétiques dans la structure conduit à de nombreuses interactions d'échange. Ces interactions sont médiées par les oxygènes et sont principalement de type super-échange. De par la structure cristallographique, ces interactions de super-échanges sont principalement antiferromagnétique (AFM). Il y a 3 couplages de super-échange principaux dans le plan (a,b) qui relient les ions manganèse : J_3 et J_4 entre les couples $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$, et J_5 entre les Mn^{3+} comme indiqué sur la figure 3.3. Le long de l'axe c , deux couplages $\text{Mn}^{4+}\text{-Mn}^{4+}$ distincts existent : J_1 qui relie les Mn^{4+} séparés l'un de l'autre par un plan de R^{3+} , et J_2 entre Mn^{4+} séparés par des ions Mn^{3+} .

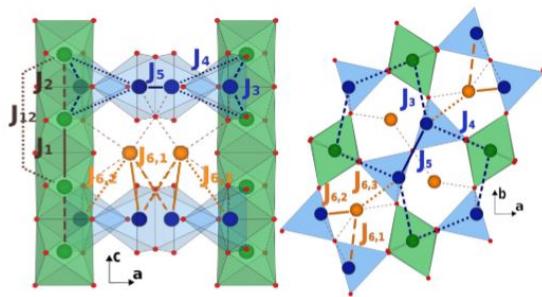


Figure 3.3 – Projection de la structure nucléaire des RMn₂O₅ le long de l'axe *b* (a) et *c* (b) indiquant les interactions d'échange *J*_{*i*}. Les atomes en vert et bleus sont les Mn⁴⁺ et Mn³⁺ respectivement.

De plus, il a été montré dans le cas de l'Yttrium [23] qu'il peut être nécessaire d'introduire un couplage second voisin noté *J*_{1,2}. Il relie deux ions manganèse Mn⁴⁺ second voisins le long de l'axe *c* et est nécessaire à la bonne description des structures magnétiques déterminées.

Un couplage 3d-4f entre les ions terres rares et les ions manganèse peut aussi exister. Il sera noté par la suite *J*₆. Il est bien sûr fortement dépendant de l'ion terre rare. Nous aborderons plus longuement cet aspect dans le cas particulier du Gadolinium lorsque nous présenterons les travaux menés lors de cette thèse.

Etant donnée la structure cristalline complexe, plusieurs interactions de super-échange sont frustrées. La principale frustration magnétique provient du couplage entre les chaînes AFM en zig-zag. En effet, les couplages *J*₃ ne peuvent pas être simultanément satisfaits. La transition structurale entraînant l'apparition de la polarisation est décrite comme venant principalement de la levée de cette frustration par un mécanisme de striction d'échange que nous décrirons dans la section 3.3. Il en découle que le couplage *J*₃ est subdivisé en deux couplages *J*_{3,+} et *J*_{3,-}, avec |*J*_{3,+}| > |*J*_{3,-}|.

Une autre source potentielle de frustration magnétique vient des couplages 3d – 4f reliant les ions R³⁺ aux manganèses. Elle dépend naturellement de la terre rare. Dans le cas R=Gd, le couplage 3d – 4f est particulièrement fort du fait de la grande amplitude du moment de l'ion Gd³⁺. Ceci crée une source supplémentaire de frustration. Cette frustration magnétique est à l'origine d'une contribution additionnelle à la polarisation électrique par de striction d'échange [24].

Comme nous l'avons dit précédemment il est parfois nécessaire de prendre en compte un couplage entre ions magnétiques Mn⁴⁺ second voisins J_{1,2} AFM. Dans un cas comme celui du composé au Gadolinium où nous verrons que les chaînes en zig-zag sont ordonnées ferromagnétiquement selon *c*, le couplage seconds voisins AFM n'est donc pas satisfait. Il y a ainsi un effet supplémentaire de frustration.

Pour lever cette frustration magnétique, le système par ce mécanisme de striction d'échange est soumis à une réorganisation de la structure magnétique. Cette réorganisation structurale nécessite de briser le groupe d'espace centrosymétrique *Pbam* pour aller vers le groupe d'espace non centrosymétrique *Pm*, entraînant par la même occasion l'apparition de la polarisation électrique, et mettant donc de facto cette famille dans la catégorie des multiferroïques de type II.

3.2.3 Polarisation électrique

Les comportements multiferroïques observés pour les RMn₂O₅ diffèrent selon la nature de R. Dans les cas où R correspond à une terre rare à fort rayon ionique comme par exemple pour La et Pr, aucune polarisation électrique n'a été mesurée, les composés sont paraélectriques [25–27]. Au contraire, pour les composés à terre rare R de faible rayon ionique (Z> 62 (Sm)), une polarisation

est mesurée le long de l'axe cristallographique b . Pour les cas intermédiaires (par exemple R=Bi), nous sommes en présence d'une polarisation, mais plus faible de deux ordres de grandeurs que pour les cas où $Z>62$. La dépendance de la polarisation par rapport au rayon ionique est résumée sur la figure 3.4(a). Quant à la température de transition T_c , elle dépend peu de la terre rare comme l'indique la figure 3.4(b).

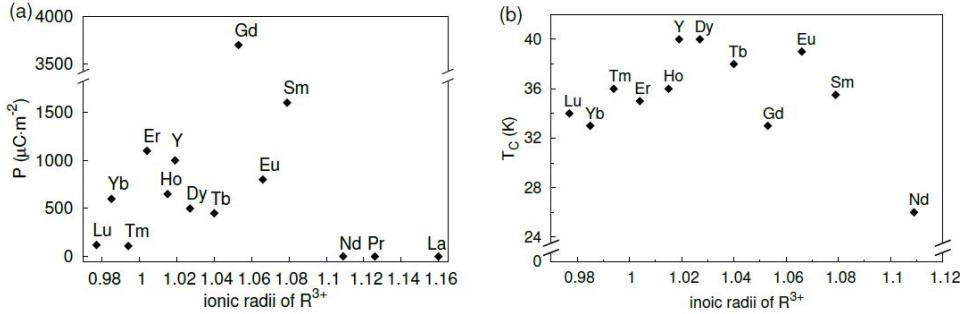


Figure 3.4 – (a) Dépendance de la polarisation électrique des RMn_2O_5 à pression ambiante en fonction du rayon ionique des R^{3+} . Ref : [5, 21, 27–35] (b) Lien entre la T_c des RMn_2O_5 et le rayon ionique des R^{3+} . Ref : [21, 27, 29–33, 36–38].

3.2.4 Structure magnétique

Des ordres magnétiques complexes sont observés dans cette série de composés en raison de la présence de frustration dans les interactions de super-échange. Nous allons brièvement décrire le diagramme de phases magnétique de cette famille.

Les membres de la famille à faible rayon ionique des terres rares ($Z>64$), qui sont ferroélectriques, subissent presque la même série de transitions de phases (voir figure 3.6). Une transition paramagnétique vers une transition magnétique incommensurable (HT-ICM) est observée à T_N . Elle est associée au vecteur de propagation incommensurable $\mathbf{q} = (0, 5-\delta, 0, 0.25+\varepsilon)$, qui varie avec la température et la nature de R^{3+} [25, 39–43]. En refroidissant, les valeurs de δ et de ε tendent vers 0 et la structure devient commensurable à $T_1 \sim 35$ K. La structure magnétique commensurable de différents composés de la série est donnée figure 3.5. Ceci est généralement associé à l'apparition de la ferroélectricité. La polarisation électrique augmente lorsque la température diminue. En dessous de $T_2 \sim 25$ K, une transition abrupte vers une structure incommensurable à basse température (LT-ICM) est observée et la polarisation électrique diminue fortement. À basse température ($T_R \sim 8$ K), une transition magnétique supplémentaire se stabilise dans certains composés de la série, et est généralement attribuée à la mise en ordre magnétique des moments R^{3+} . Le diagramme de phases magnétique est mal compris pour ces composés de la série RMn_2O_5 . En particulier la composante selon c du vecteur de propagation magnétique et son évolution thermique reste à élucider.

Pour les composés de la série avec R de grand rayon ionique, ils présentent généralement une phase magnétique principale commensurable. C'est le cas de R=La dont le vecteur de propagation magnétique est $\mathbf{q}_M = (0, 0, \frac{1}{2})$ [44], de Bi avec $\mathbf{q}_M = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ [45] et de Pr avec $\mathbf{q}_{M1} = (\frac{1}{2}, 0, 0)$ et $\mathbf{q}_{M2} = (0, 0, \frac{1}{2})$ [26]. La composante $\frac{1}{2}$ selon c du vecteur de propagation est liée à l'absence de couplage d'échange J_6 entre électrons 3d-4f.

Quant aux composés de la famille avec des valeurs intermédiaires de rayon ionique R=Gd, Sm, le vecteur de propagation magnétique de la phase commensurable est $\mathbf{q} = (0, 5, 0, 0)$ [21]. La composante FM selon c est due à la prédominance du terme d'échange impliquant le couplage $\text{Mn}^{4+} - \text{R}^{3+}$ du fait du grand spin des R^{3+} . Cela impose un ordre FM entre Mn^{4+} successifs malgré

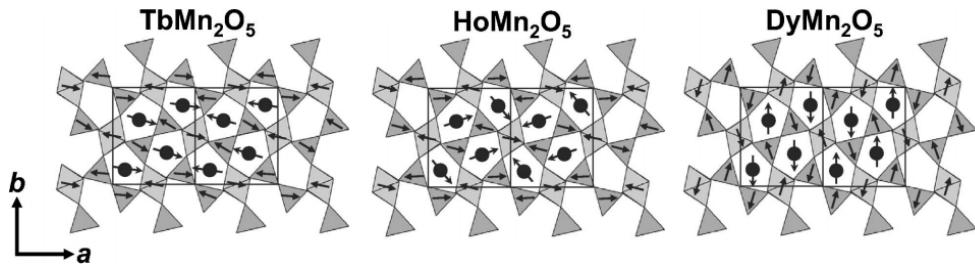


Figure 3.5 – Structures commensurables de TbMn_2O_5 (27 K), HoMn_2O_5 (26 K) et DyMn_2O_5 (2 K) dans le plan (a,b) [41]

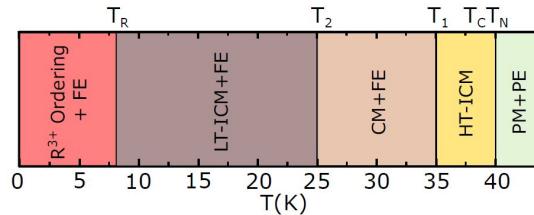


Figure 3.6 – Diagramme de phases des structures magnétiques et de l'ordre électrique de la famille des RMn_2O_5 . Notation: PM : paramagnétique, ICM : incommensurable, CM : commensurable, PE : paraelectrique, FE : ferroélectrique.

une interaction J_2 antiferromagnétique.

3.3 Mécanismes microscopiques à l'origine de la ferroélectricité

Plusieurs mécanismes sont proposés pour expliquer la ferroélectricité induite par le magnétisme dans les multiferroïques de type II comme les manganites RMn_2O_5 . Le mécanisme le plus répandu est associé à l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya inverse (DMI). Cependant celui-ci nécessite des spins non collinéaires. Or, dans le cas des RMn_2O_5 , les spins sont quasiment collinéaires, et donc ce mécanisme ne semble pas adapté. Le mécanisme invoqué pour expliquer la multiferroicité dans cette série de composés est plutôt un mécanisme de striction d'échange [37] [19]. Par ce mécanisme, un déplacement atomique polaire permet de relaxer les couplages magnétiques frustrés. Cela donne lieu à une polarisation électrique dont l'amplitude est proportionnelle au produit scalaire des spins impliqués dans l'interaction d'échange.

$$\mathbf{P} \propto \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (3.1)$$

- \mathbf{S}_i et \mathbf{S}_j les spins associés aux ions Mn^{3+} et Mn^{4+} reliés par les couplages J_3 sur lesquels se base le mécanisme initial de striction d'échange.

La polarisation nette de la maille est majoritairement selon b (voir figure 3.7b). Cependant le groupe d'espace réel du système étant Pm , la symétrie n'interdit pas qu'elle s'aligne dans le miroir m c'est-à-dire dans le plan (a,b). La dépendance en température de la polarisation a été calculée dans ce scénario et est en bonne accord avec les résultats expérimentaux comme montré sur la figure 3.7. Ces résultats confirment le mécanisme de striction d'échange pour décrire la multiferroelectricité des RMn_2O_5 , au moins pour le cas $R=Y$.

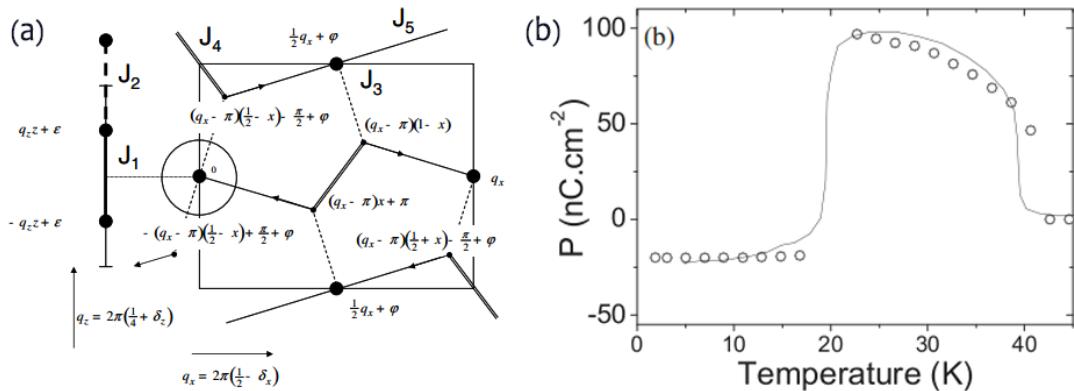


Figure 3.7 – a) Représentation schématique de la structure de YMn₂O₅. Les chemins d'échange magnétique sont indiqués. Les déphasages de l'onde de densité de spins associés à l'ordre magnétique sont indiqués afin de permettre le calcul de la polarisation électrique b) Polarisation électrique selon la direction *b* de ce composé d'après [19]

Cette hypothèse n'a été définitivement confirmée que récemment par une étude menée sur le composé SmMn₂O₅ [46]. Ce composé a pour particularité de présenter des spins parfaitement collinéaires les uns aux autres, avec un alignement le long de l'axe *c* (voir figure 3.8). Cet ordre de spins interdit toute contribution de l'interaction Dzyaloshinskii–Moriya à la polarisation, donc établit de manière claire la prédominance du mécanisme de striction d'échange.

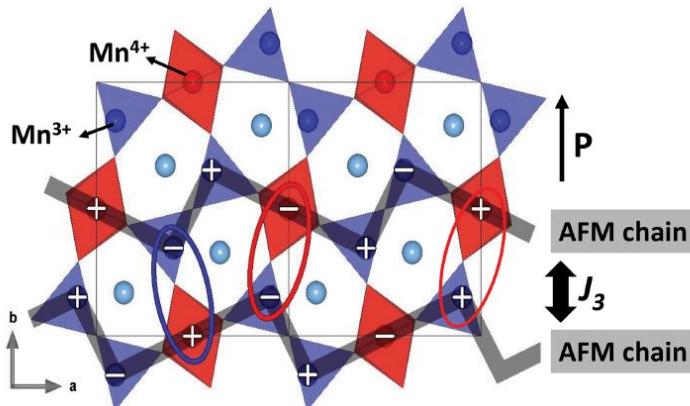


Figure 3.8 – Projection dans le plan *a*–*b* des moments magnétiques selon *c* représentés par les symboles + et -. Les lignes grises représentent les chaînes AFM couplées par J_3

3.4 Cas particulier de GdMn₂O₅

Des mesures de capacité calorifique effectuées sur GdMn₂O₅ ont mis en évidence une succession de trois transitions de phases, à $T_1=38 \pm 2$ K, $T_2=32 \pm 2$ K et $T_3=5$ K [47]. La transition à basse température n'est pas définie avec précision à cause de la largeur du pic de capacité thermique, qui s'étend de 10 K à 2 K. Les deux transitions à T_1 et T_2 correspondent à des transitions magnétiques observées en diffusion de neutrons [24]. Le vecteur de propagation entre T_1 et T_2 est incomparable et évolue avec la température. Il est du type $\mathbf{q}_{ICM}=(0.5-\delta_1, 0, 0.2-\delta_2)$ [21]. L'intensité des

raies magnétiques entre T_1 et T_2 est relativement faible. Au-dessous de T_2 , le vecteur de propagation devient commensurable $\mathbf{q}_{CM}=(0.5, 0, 0)$. L'intensité magnétique à basse température est beaucoup plus forte que celle généralement observée dans les autres composés de la série indiquant une forte contribution magnétique des spins Gd^{3+} .

Concomitamment aux transitions à T_2 et T_3 une anomalie de constante diélectrique est observée [40, 48]. De plus, des mesures de polarisation montrent qu'entre T_1 et T_2 , une polarisation avec une composante selon b apparait mais reste très faible. Elle commence à se développer seulement au-dessous de T_2 . Elle augmente encore légèrement en dessous de 10 K mais ne sature pas jusqu'à 2 K.

Rapelons que l'ion Gd^{3+} possède 7 électrons 4f et a donc un nombre quantique orbital $L=0$. Une conséquence de cela est l'absence de couplage spin-orbite et le caractère isotrope des orbitales de l'ion.

Le composé $GdMn_2O_5$ présente la plus grande polarisation électrique de la série ($P = 3600 \mu C/m^2$). Elle s'aligne le long de l'axe b . En outre, $GdMn_2O_5$ présente également une sensibilité géante de la polarisation au champ magnétique appliqué ($\Delta P = 5000 \mu C/m^2$). Par des mesures de diffusion magnétique des rayons X, N. Lee et al [21] ont été les premiers à proposer que le mécanisme de striction d'échange due à l'interaction J_6 entre Gd et Mn soit cruciale pour expliquer cette forte ferroélectricité. Récemment, grâce à une expérience de diffraction de neutrons sur poudre avec un cristal de $GdMn_2O_5$ enrichi en isotope (^{160}Gd), mes encadrants de thèse du LPS ont clairement montré que l'interaction de super-échange entre les spins Gd^{3+} et Mn^{3+} est effectivement présente dans le système. C'est ce couplage (J_6) qui est responsable de la forte amplitude de la polarisation électrique dans ce composé particulier [24]. L'importance de cette polarisation électrique associée aux caractéristiques de l'ion Gd^{3+} font de ce composé un système modèle pour étudier les mécanismes multiferroïques microscopiques tant d'un point de vue statique que dynamique.

3.5 Effet Dynamique unique : l'électromagnon

Les matériaux multiferroïques magnétoélectriques qui stabilisent simultanément des ordres statiques magnétiques et polaires sont supposés présenter également des effets magnétoélectriques dynamiques [49]. Théoriquement, l'amplitude de ces effets est attendue forte d'où une forte interaction avec les ondes électromagnétiques [50],[51]. Cette dernière propriété est intéressante pour des applications potentielles comme les mémoires multifonctionnelles à base de spin à basse consommation d'énergie. Cet effet magnéto-électrique dynamique, appelé électromagnon, est caractérisé par une excitation magnétique ayant un comportement électro-actif.

L'électroactivité d'un mode magnétique a été observée pour la première fois dans les multiferroïques de type II par spectroscopie THz dans la famille $RMnO_3$ [51–53] et ensuite par spectroscopie Raman dans les familles $RMnO_3$ [54] et RMn_2O_5 ($R=Tb, Y$) [22]. Le caractère magnétique a été mis en évidence par diffusion inélastique de neutrons [23, 55]. Des électromagnons ont également été rapportés dans des multiferroïques de type I tels que les $RMnO_3$ hexagonal [56], $BiFeO_3$ [57] et même dans un composé paraélectrique $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$ [58]. La définition d'un électromagnon a également été étendue à un magnon couplé à un champ cristallin de terre rare comme dans $ErMnO_3$, ce qui induit des propriétés électro-actives pour le magnon [59].

Différents mécanismes microscopiques ont été proposés pour expliquer l'origine des électromagnons dans les manganites notamment. Initialement un mécanisme impliquant l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya (DMI) a été tout d'abord proposé [60] dans des systèmes où cette interaction est déjà à l'origine du couplage magnéto-électrique statique. Cependant dans la famille RMn_2O_5 , le couplage statique provient d'un mécanisme de striction d'échange comme nous l'avons expliqué précédemment. L'interaction DM étant très faible dans ces composés dont les spins sont

quasi-collinéaires, elle peut difficilement expliquer le couplage magnéto-électrique dynamique. Par ailleurs, d'un point de vue vectoriel, si le couplage est de type DM , l'électromagnon ne serait électriquement actif que pour \mathbf{E} le long de l'axe perpendiculaire à la fois au vecteur de propagation k et à la polarisation statique \mathbf{P} . Cependant, dans la famille RMn_2O_5 , l'électromagnon est actif pour $\mathbf{E} \parallel \mathbf{P}$. Cette caractéristique favorise le mécanisme de striction d'échange. Différents autres modèles ont été proposés comme le couplage d'un magnon à un mode de réseau polaire [22, 49, 61].

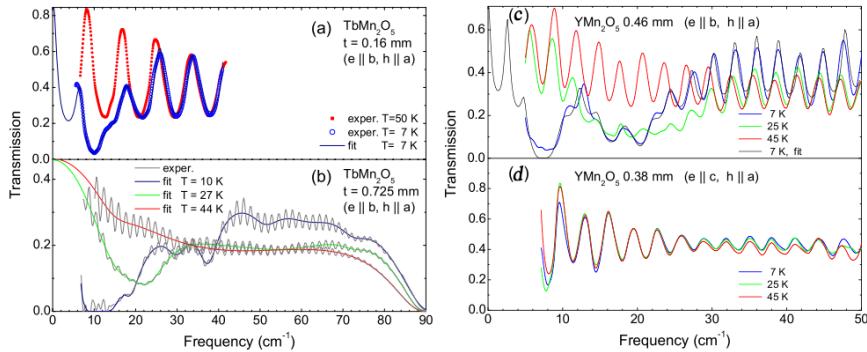


Figure 3.9 – Mesures infrarouges de $TbMn_2O_5$ et YMn_2O_5 . Les courbes représentant l'absorption selon différentes polarisations électromagnétiques sont tirées de [22]

Revenons sur le cas des RMn_2O_5 et en particulier de $TbMn_2O_5$ et YMn_2O_5 dont les propriétés dynamiques ont déjà été étudiées mais sont encore mal comprises. Il faut tout d'abord rappeler que les transitions magnétiques dans ces composés sont similaires. Quant aux spectres infrarouges, ils ont été mesurés et sont présentés figure 3.9. A basse énergie (à environ 10 cm^{-1}), lorsque le champ \mathbf{E} de l'onde électromagnétique est parallèle à la direction b du cristal et que \mathbf{H} est parallèle à la direction a de la maille, on note une forte absorption à basse température qui disparaît au-dessus de T_2 . A noter que quand \mathbf{E} est parallèle à c et que \mathbf{H} est maintenu selon a , cette absorption disparaît. L'absorption observée indique une excitation dont l'origine semble magnétique de par son comportement en température. Elle présente également des propriétés électro-actives puisqu'elle n'apparaît que lorsque le champ \mathbf{E} est selon b quel que soit la direction de \mathbf{H} . Cette excitation de basse énergie présente alors toutes les caractéristiques d'un électromagnon.

Notons que dans le cas de $EuMn_2O_5$, bien que Eu^{3+} soit non magnétique, le composé présente un spectre d'absorption similaire indiquant que l'électromagnon n'est pas sensible au spin de la terre rare. Ceci est confirmé par le comportement spectral similaire observé dans les composés $TbMn_2O_5$ et YMn_2O_5 . Par ailleurs, l'électromagnon apparaît dans la phase magnétique quel que soit l'ordre stabilisé : phase magnétique incommensurable ou commensurable. L'objectif de ma thèse est de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de l'électromagnon. Pour cela, nous avons choisi d'étudier le composé à plus forte polarisation électrique, $GdMn_2O_5$. En effet, dans ce composé le couplage magnéto-électrique statique est de forte amplitude puisqu'il donne lieu à une polarisation importante. Nous avons fait l'hypothèse que le couplage dynamique devait également être de grande amplitude et donc plus facile à étudier de façon détaillée.

4

Mesures de l'electromagnon par spectroscopie infrarouge

4.1 Introduction

4.1.1 Objectif

Comme nous l'avons vu lors de la partie précédente, l'electromagnon est décrit comme étant une onde de spin (ou plus généralement un magnon) qui est sensible au champ électrique, en d'autres termes une onde de spin electroactive. La spectroscopie infrarouge est donc une méthode expérimentale de premier choix pour l'étude de ces excitations, étant donné qu'elle nous permet de sélectionner la direction de la polarisation de la lumière incidente et donc de vérifier si les excitations mesurées y sont sensibles ou non. C'est pour cette raison que nous avons commencé notre étude par des mesures de ce type, que nous allons présenter au cours de cette partie.

Comme nous l'avons vu précédemment, la polarisation est principalement le long de l'axe b. Nous avons tout d'abord intuité que si électromagnon il y a, il devrait être principalement activé pour une polarisation de la lumière dans cette direction, ce qui est d'ailleurs le cas pour les autres RMn_2O_5 mesurés dans le passé ($R=Tb,Y$) [22, 23, 55]. Cependant, le groupe d'espace exact étant Pm, la polarisation peut être en théorie dans tout le plan (a,b), et le champ magnétique pouvant lui aussi avoir une influence sur le signal, il n'est pas à exclure que les règles de sélections soient plus complexes que prévu. Nous avons donc dans un premier temps mesuré un spectre en transmission pour l'ensemble des configurations possibles de la lumière incidente pour en tirer les règles de sélection complètes. S'en suivront des mesures sous champs électriques et magnétiques, la réponse de l'electromagnon à ces différentes contraintes nous permettant de caractériser plus en détail le ou les électromagnons mesurés.

4.1.2 Principe de l'interféromètre de Michelson

A contrario du Raman qui utilise une source monocromatique, la spectroscopie infrarouge utilise un rayonnement polychromatique dont la distribution en énergie dépend de la nature de la source utilisée. L'interféromètre de Michelson va nous permettre de restituer cette distribution. Il est composé de deux miroirs l'un fixe M_2 et l'autre mobile M_1 ainsi que d'une lame séparatrice semi-

réflechissante S (cf fig. 4.1). Une lumière polychromatique est envoyée sur la lame réflechissante, qui la redistribue équitablement sur les deux miroirs. La lumière revient ensuite à la séparatrice et est renvoyée sur le détecteur. La différence entre la distance $D(S, M_1)$ et $D(S, M_2)$, notée d , va induire une différence de marche entre la lumière issue de M_1 et celle issue de M_2 , et nous allons avoir une interférence entre ces deux faisceaux. L'intensité mesurée sur le détecteur va alors dépendre de la différence de marche et donc de la position de M_1 . Plus précisément, nous pouvons montrer que l'intensité s'écrit comme la transformée de Fourier inverse de la distribution en énergie de la source, notée $I_0(v)$. La mesure de l'interférogramme nous permet donc, par le biais de transformées de Fourier, de remonter directement à la distribution en énergie de la lumière incidente.

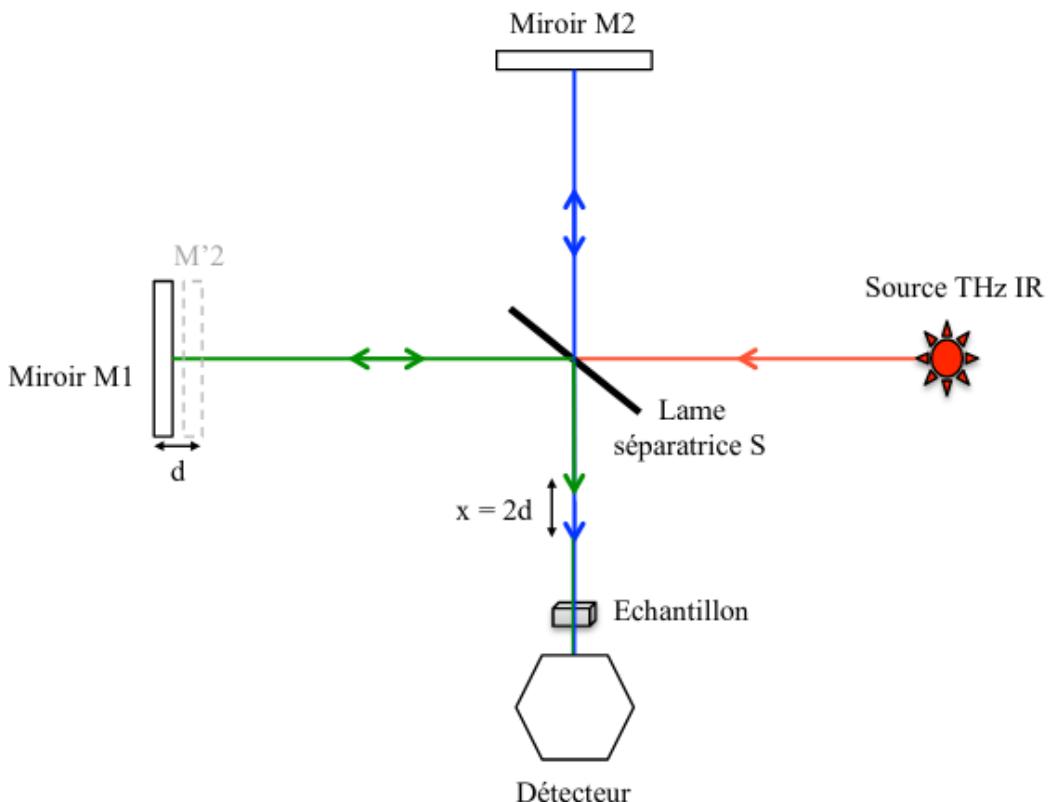


Figure 4.1 – Réprésentation schématique d'un interféromètre de Michelson.

Pour la mesure des excitations, il faudra alors dans un premier temps mesurer l'intensité de la source sans passage par l'échantillon puis avec passage par l'échantillon. La différence entre les deux spectres nous indique alors la présence d'excitation dans la gamme d'énergie mesurée. Plus précisément, la grandeur physique que nous allons étudier sera l'absorption. Dans le cas d'une mesure en transmission, elle s'écrit :

$$Abs(w, e) = -\ln\left(\frac{I(w, e)}{I_0(w)}\right) \quad (4.1)$$

Avec $I(w, e)$ l'intensité transmise par l'échantillon avec e l'épaisseur de ce dernier et $I_0(w)$ l'intensité de la source sans passage par l'échantillon (mesure référence).

4.1.3 Dispositif expérimental

Pour un descriptif de la technique expérimentale qu'est l'infrarouge, je me suis appuyé sur la référence [62]. Les mesures ont été faites sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL. Ce dispositif expérimental a un double intérêt; premièrement, celui de nous permettre d'accéder à des excitations de basses énergies avec une gamme spectrale descendant jusqu'à 10 cm^{-1} (1 meV). Deuxièmement, les excitations que nous cherchions à mesurer étant de nature magnétique nous nous attendions à ce que l'interaction avec la lumière soit bien plus faible que dans le cas de phonon. Il nous fallait donc pour compenser cela, utiliser des cristaux bien plus épais que ceux habituellement utilisés de manière à maximiser l'interaction lumière-matière. Le contre coup de ce choix impliquait alors une forte diminution du signal transmis. L'utilisation du rayonnement synchrotron et de son flux bien plus important que celui d'une source de laboratoire s'est donc avéré nécessaire pour compenser cette difficulté.

Le dispositif expérimental utilisé était constitué d'un spectromètre Bruker IFS125 (interféromètre de type Michelson) équipé d'un cryostat 4 K à l'Hélium en cycle fermé et d'un bolomètre à l'Helium pompé refroidi à 1.6 K de IRlabs. Nous avons utilisé une lame séparatrice qui nous donne accès à des énergies comprises entre 10 cm^{-1} et 45 cm^{-1} , et l'échantillon a été placé sur un disque percé dont le trou a un diamètre "x" variable selon l'expérience.

Nous avons dans un premier temps mesuré l'absorption à température ambiante en prenant comme I_0 l'intensité transmise à travers le trou à 300 K. Ce sera fait pour chacune des mesures présentées par la suite. Ceci nous permet de vérifier l'absence de possibles excitations sans lien avec le magnétisme (phonons, Champ cristallin ...) au-dessus de la température de Néel dans la gamme d'énergie étudiée ($10\text{-}50 \text{ cm}^{-1}$). Cette mesure faite, nous avons par la suite utilisé comme référence le spectre en transmission à 45 K de manière à limiter les différences purement thermiques (contraction du trou et de l'échantillon) entre le spectre en transmission basse température et le spectre de référence.

4.2 Mesure des électromagnons

4.2.1 Mise en évidence d'une excitation de basse énergie

Nous avons commencé par mesurer l'absorption pour $E||b$, car comme dit précédemment c'est dans cette configuration de polarisation que l'activation de l'électromagnon nous paraît la plus probable. Pour ce faire nous avons utilisé un cristal de forme cubique, d'environ 1 mm d'épaisseur, orienté dans le plan (a,b) et placé sur un porte échantillon en cuivre comportant un trou de 1 mm de diamètre. Le faisceau est coupé par le cuivre et la lumière transmise passe alors forcément par l'échantillon. Les mesures ont été effectuées de 6 K à 40 K avec un pas de 2 K, de manière à voir l'évolution des excitations mesurées à l'approche de la température de Néel.

La mesure à 6 K présente une bande d'absorption caractéristique d'une excitation (notée E_b dans la suite) à 4.3 meV, d'une largeur à mi-hauteur relativement importante de 0.5 meV (cf. fig. 4.2 a et b). La structure disparaît au-dessus de 30 K et donc à l'approche de la transition magnétique commensurable à T_2 . Étant donné que le passage de la transition magnétique s'accompagne de l'apparition d'une polarisation électrique basée sur une réorganisation de la structure nucléaire, il n'est cependant pas dit que l'excitation mesurée soit de nature magnétique. En effet il pourrait s'agir d'un phonon induit par cette réorganisation structurale. Cependant, si l'on regarde l'évolution de la position en énergie en fonction de la température, on observe une forte diminution de 4.3 meV à 3.6 meV sur une vingtaine de Kelvin. L'amplitude de ce changement ne semble pas compatible avec l'évolution thermique d'un phonon, qui n'a pas de raison de voir son énergie varier si brutalement sur cette gamme de température. Cependant, la présence d'un fort couplage magnétoélectrique pourrait

expliquer ce comportement. D'autres arguments seront présentés dans la suite de ce manuscrit en défaveur d'une origine phononique. Nos mesures montrent de façon sûre que l'excitation mesurée est en lien avec le magnétisme car elle n'est présente que dans la phase magnétique, et correspond donc partiellement à la définition d'un électromagnon.

4.2.2 Mise en évidence de l'électroactivité de l'excitation

Deux hypothèses s'offrent pour le moment à nous; soit E_b est activé par le champ électrique dans la direction b, et est donc électroactive, soit par le champ magnétique dans la direction a, comme pourrait par exemple l'être une onde de spin.

Dans le but de discriminer entre ces deux hypothèses, nous avons mesuré l'absorbtion en prenant un cristal d'une épaisseur similaire au précédent, orienté cette fois-ci dans le plan (a,c), avec le champ E le long de l'axe c. Nous avons gardé le champ magnétique H le long de l'axe a pour ne faire varier qu'un seul paramètre : la direction de E. Comme nous pouvons le voir sur la figure 4.2, aucune excitation n'est présente dans l'absorbtion mesurée. Ceci est donc une preuve que E_b n'est pas activée par le champ H suivant l'axe a, mais bien par le champ E le long de b c'est-à-dire selon la polarisation macroscopique du système. L'électroactivité de l'excitation associée au fait qu'elle soit reliée à l'ordre magnétique est l'indication que nous avons affaire à un électromagnon.

4.2.3 Mise en évidence d'un second electromagnon

Pour compléter l'étude de l'influence de la polarisation de la lumière sur notre excitation, nous avons mesuré l'absorption pour d'autres configurations du champ E et H de la lumière. Pour ce faire, nous avons repris le même cristal, que nous avons tourné de 90 degrés pour venir nous placer dans la configuration $E \parallel a$ et $H \parallel b$. Nous observons alors une excitation, notée dans la suite E_a (cf. fig. 4.3 a et b) avec une énergie et un comportement en température sensiblement identique à E_b , mais bien moins large et moins intense. Le cristal utilisé étant le même, l'épaisseur traversée l'est également, et la différence d'intensité entre les deux excitations est donc bien physique. En suivant le même raisonnement que pour E_b , nous avons cherché l'influence de la polarisation du champ E sur l'excitation et mesuré le signal en gardant le champ magnétique H suivant b mais en modifiant le champ E vers la direction c, ce qui nous a donné le spectre représenté sur la figure 4.3 (fig.b courbe bleue). Comme pour l'excitation E_b , nous voyons que l'excitation E_a disparaît dans cette configuration de polarisation. Cela montre que l'excitation est électroactive, et activée pour une polarisation dans la direction a. Il n'est pas étonnant de voir qu'un champ électrique le long de la direction a est susceptible d'activer une excitation, étant donné que le groupe d'espace Pm autorise une polarisation macroscopique dans tout le plan (a,b). Cependant, aucun des électromagnons rapportés dans la famille de RMn_2O_5 n'est activé par un champ électrique hors de l'axe b (cf R=Y,Tb RMn_2O_5) [22, 23, 55]. Par contre, des mesures de polarisation électrique récentes ont mis en évidence une polarisation électrique macroscopique supplémentaire hors de l'axe b [63].

4.2.4 Modélisation des excitations précédemment mesurées

Avant de compléter notre étude des règles de sélections, nous avons étudié de plus près les deux excitations précédemment mesurées, en les ajustant avec des Lorentziennes pour en extraire l'évolution des paramètres (largeur, intensité, position) en fonction de la température. Nous avons aussi tenté d'ajuster avec des Gaussiennes mais les résultats obtenus étaient moins satisfaisants. La pseudo-voigt n'a quant à elle pas montré d'améliorations par rapport à la Lorentzienne, d'où notre choix d'utiliser cette dernière.

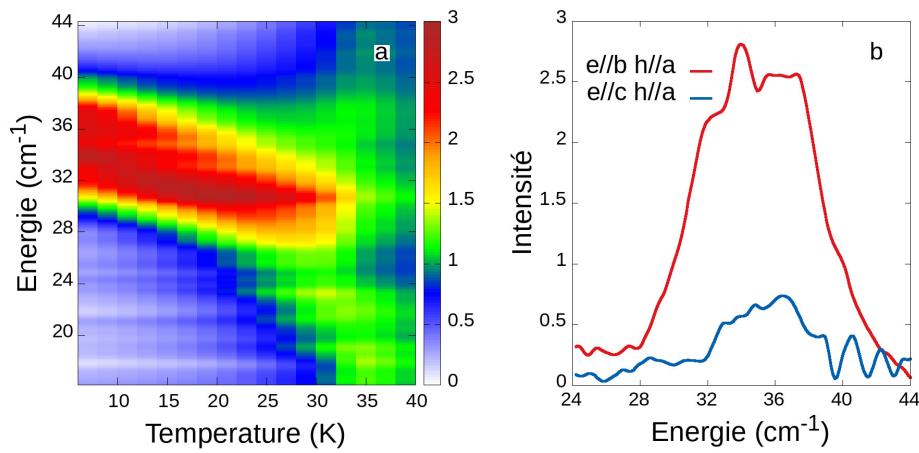


Figure 4.2 – a. Carte en couleur de l'évolution du spectre d'absorbance en fonction de la température dans la configuration $E\|b H\|a$. b. Spectres d'absorbance pour les configurations $E\|b H\|a$ et $E\|c H\|a$ à 6 K.

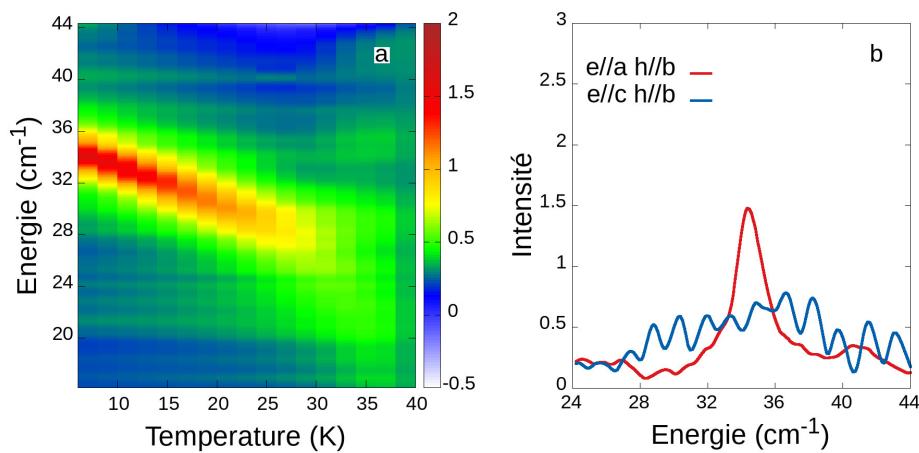


Figure 4.3 – a. Carte en couleur de l'évolution du spectre d'absorbance en fonction de la température dans la configuration $E\|a H\|b$. b. Spectres d'absorbance pour les configurations $E\|a H\|b$ et $E\|c H\|b$ à 6K.

Pour $E \parallel a$, il semble qu'une seule contribution, modélisée par une Lorentzienne, permette de bien rendre compte du spectre en énergie fig. 4.4. L'évolution des paramètres en fonction de la température fig. 4.5 nous montre que :

- L'intensité décroît quasi-linéairement jusqu'à devenir nulle à la température de Néel
- La position en énergie décroît quasi-linéairement en passant d'une valeur de 34 cm^{-1} pour $T=6 \text{ K}$ à 23 cm^{-1} juste avant la température de Néel
- La largeur croît au départ relativement lentement entre 6 K et 15 K , puis plus rapidement entre 15 K et 25 K et de nouveau plus lentement entre 25 K et 30 K . Elle finit par s'étaler rapidement entre 30 K et T_N .

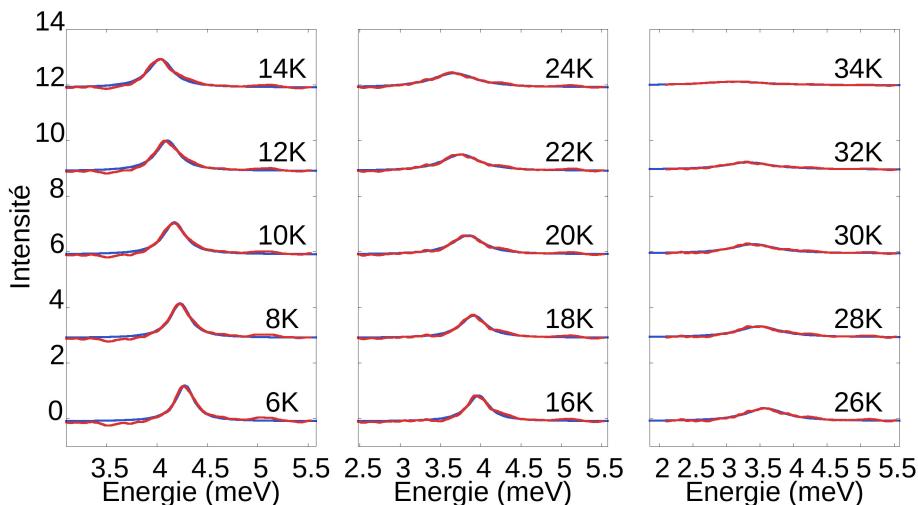


Figure 4.4 – Spectres d'absorption (en rouge) dans la configuration $E \parallel a$ $H \parallel b$ pour différentes températures de 6 à 40 K par pas de 2 K , en prenant comme spectre référence (I_0) le spectre obtenu à 45 K . Les courbes en bleu correspondent à un fit par une Lorentzienne unique.

Pour E_b , on obtient un signal plus compliqué à interpréter. Deux hypothèses sont possibles : soit l'excitation peut être décrite par une unique Lorentzienne comme pour l'excitation E_a , soit le signal observé est la somme de plusieurs excitations et donc doit être décrit par une somme de Lorentziennes. Dans le cas d'une seule contribution, les données et ajustements sont présentés sur les figures 4.6 et 4.7. Nous voyons alors clairement que l'ajustement à l'aide d'une seule Lorentzienne ne reproduit pas correctement le spectre.

L'ajustement à une Lorentzienne n'étant pas satisfaisant, nous avons complexifié notre modèle en y rajoutant une Lorentzienne supplémentaire. Les résultats superposés aux données sont présentés sur la figure 4.8, et donnent de bien meilleurs résultats que pour le modèle à une Lorentzienne. Ceci nous laisse penser qu'il y a au moins deux excitations distinctes, que nous noterons dans la suite E_b^h (resp. E_b^b) pour l'excitation de haute (resp. basse) énergie.

Nous avons ensuite tenté un ajustement à trois Lorentziennes, dont les résultats sont présentés sur la figure fig. 4.10, qui donne également des résultats satisfaisants. Cependant, la qualité des données a imposé de mettre des contraintes sur les fits. En effet, dans le permettre à l'algorithme d'ajustement de converger, l'écart en position entre les pics est constante (2.5 cm^{-1} et 6 cm^{-1}

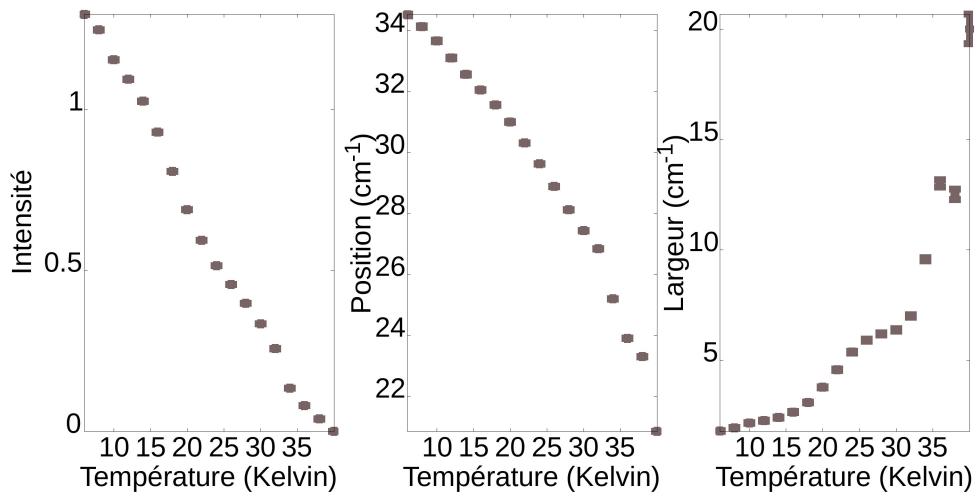


Figure 4.5 – Évolution des paramètres du fit de la Fig. 4.4 pour $E \parallel a$ $H \parallel b$ en fonction de la température : à gauche : intensité, au milieu : position en énergie et à droite : largeur à mi-hauteur. La barre d'erreur est dans la taille du point.

entre le premier pic et le second et entre le premier pic et le 3 ème respectivement), et la largeur est identique pour les 3 composantes. Les résultats de l'évolution de tous les paramètres sont représentés figure 4.11. En l'état actuel des choses il n'est pas évident de trancher sur le fait de savoir si le signal se décompose en deux ou trois excitations. Nous choisissons de conserver le modèle le plus simple à 2 Lorentziennes car il implique moins de contraintes et de variables et semble suffisant pour obtenir des résultats cohérents.

Regardons maintenant l'évolution des paramètres (largeur, position et intensité) des Lorentziennes en fonction de la température Fig. 4.9 pour le modèle à deux composantes. Dans un premier temps, nous voyons que les deux excitations suivent un comportement relativement similaire jusqu'à une température de 20 K : l'intensité diminue, la position en énergie également et la largeur reste globalement constante. Au-delà de 20 K, E_b^h voit son intensité devenir quasiment nulle et n'est donc plus définie, alors que E_b^b garde une intensité non négligeable jusqu'à 30 K.

Dans ce scénario, il est intéressant de comparer les deux modes E_b à l'excitation E_a .

Concernant E_b^h , on remarque rapidement qu'il ne peut pas être identifié à E_a pour deux raisons : ils ne sont pas à la même énergie (à 6 K, nous avons $E_b^h = 37.29\text{ cm}^{-1}$ et $E_a = 34.5\text{ cm}^{-1}$, soit un écart de 3 cm^{-1}). Par ailleurs les deux modes ne disparaissent pas aux mêmes températures.

Les choses sont par contre moins claires pour E_b^b . En effet, E_b^b et E_a ont des énergies sensiblement proches (à 6 K, nous avons $E_b^b = 33.5\text{ cm}^{-1}$ et $E_a = 34.5\text{ cm}^{-1}$, soit un écart de 1 cm^{-1}), et les deux excitations disparaissent toutes les deux aux alentours de 30 K. Cependant, nous pouvons voir que l'évolution de l'intensité n'est pas tout à fait la même, celle de E_b^b restant plus ou moins constante entre 6 K et 25 K puis s'éffondrant d'un coup, alors que celle de E_a décroît quasi-linéairement. Il semblerait donc à la vue de ces résultats que E_b^b et E_a soient bien deux excitations distinctes. Ceci conduirait à trois électromagnons mesurés.

4.2.5 Polarisation dans le plan (a,b)

Nous avons ensuite étudié ce qui se passait dans l'intervalle situé entre les configurations $E \parallel a$ $H \parallel b$ et $E \parallel b$ $H \parallel a$. Cette technique permet effectivement de voir si la contribution E_a est incluse dans les contributions de E_b , et plus précisément comment s'effectue le passage des deux excitations

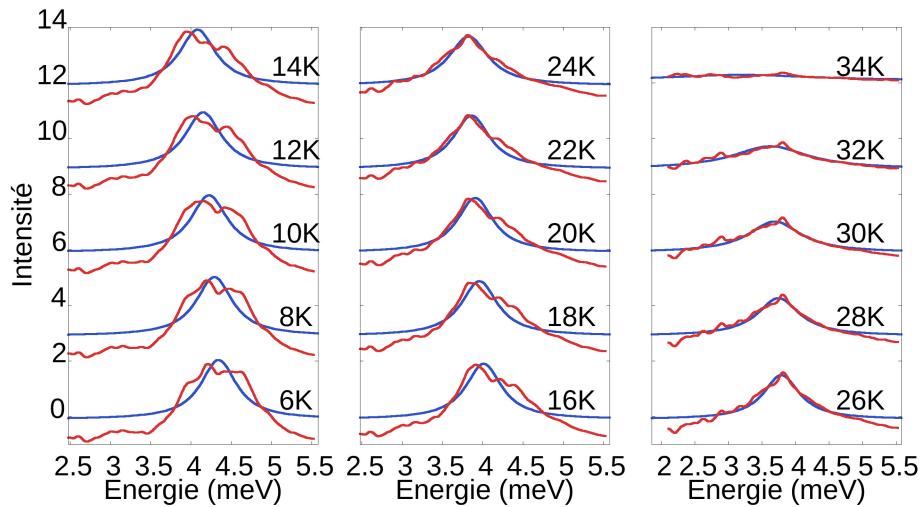


Figure 4.6 – Spectres d'absorption (en rouge) dans la configuration $E \parallel b$ $H \parallel a$ pour différentes températures de 6 à 40 K, en prenant comme référence (I_0) le spectre obtenu à 45 K. Les courbes en bleu correspondent à un fit par une Lorentzienne unique.

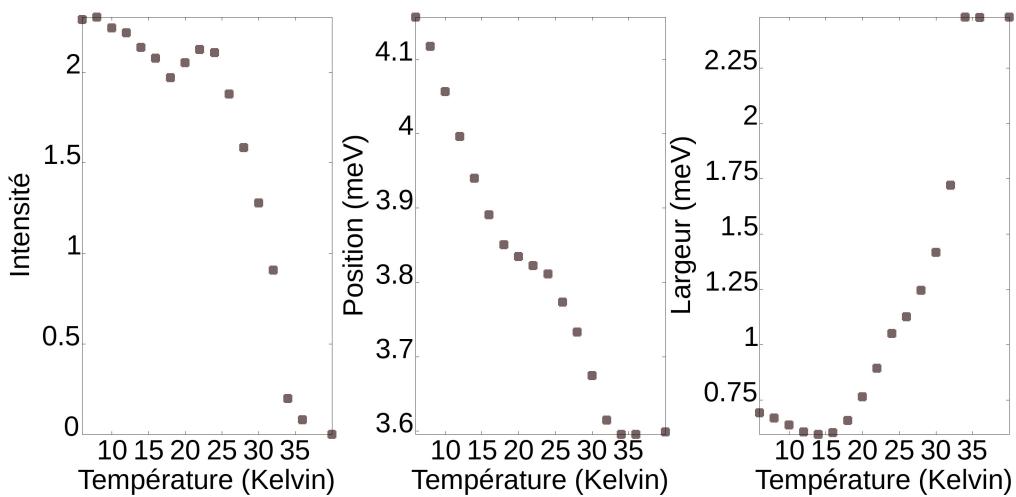


Figure 4.7 – Évolution des paramètres du fit de la Fig. 4.6 pour $E \parallel b$ $H \parallel a$ en fonction de la température : à gauche : intensité, au milieu : position en énergie et à droite : largeur à mi-hauteur. La barre d'erreur est dans la taille du point.

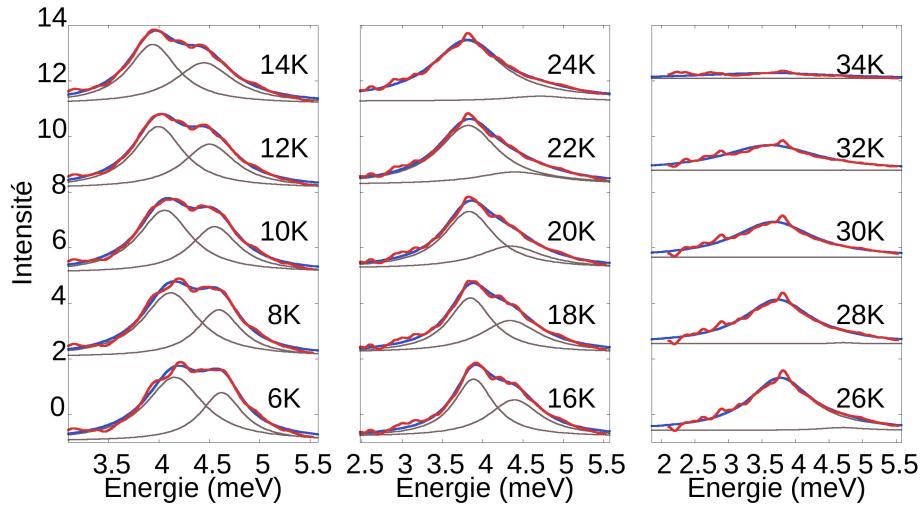


Figure 4.8 – Spectres d'absorption (en rouge) dans la configuration $E \parallel b$ $H \parallel a$ pour différentes températures de 6 à 40 K, en prenant comme référence (I_0) le spectre obtenu à 45 K. Les courbes en bleus correspondent à un fit par deux Lorentziennes dont chaque contribution est représentée ainsi que la somme.

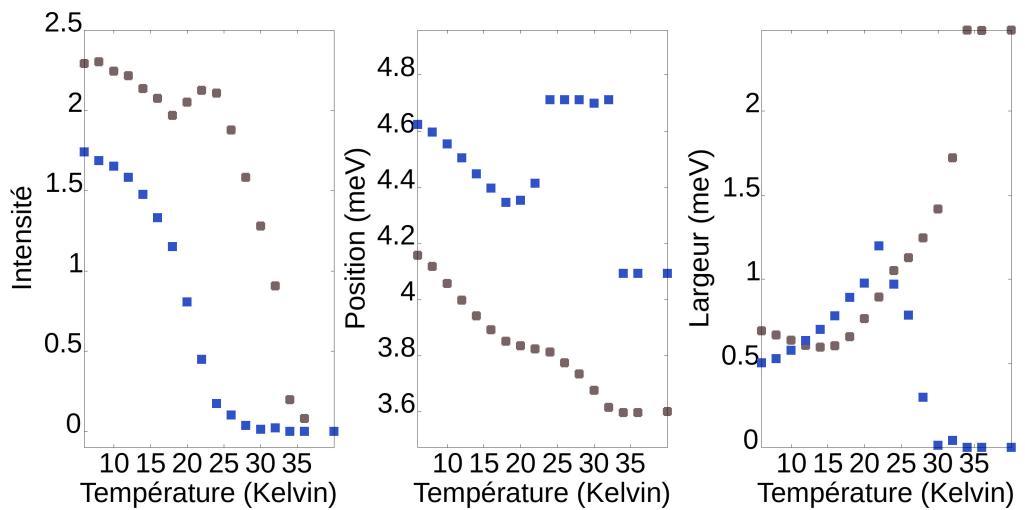


Figure 4.9 – Évolution des paramètres du fit de la Fig. 4.8 pour $E \parallel b$ $H \parallel a$ en fonction de la température : à gauche : intensité, au milieu : position en énergie et à droite : largeur à mi-hauteur. La barre d'erreur est dans la taille du point

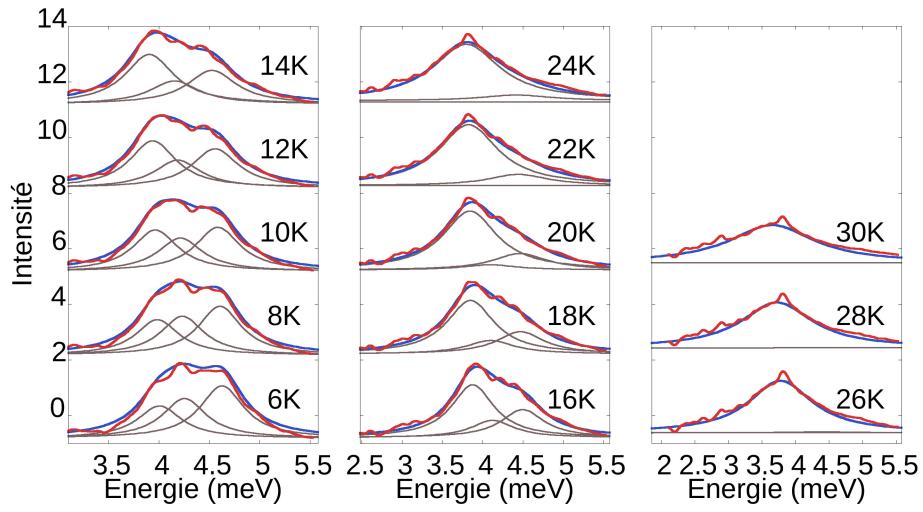


Figure 4.10 – Spectres d'absorption (en rouge) dans la configuration $E \parallel b$ $H \parallel a$ pour différentes températures de 6 à 40 K, en prenant comme référence (I_0) le spectre obtenu à 45 K. Les courbes en bleus correspondent à un fit par trois Lorentziennes dont chaque contribution est représentée ainsi que la somme.

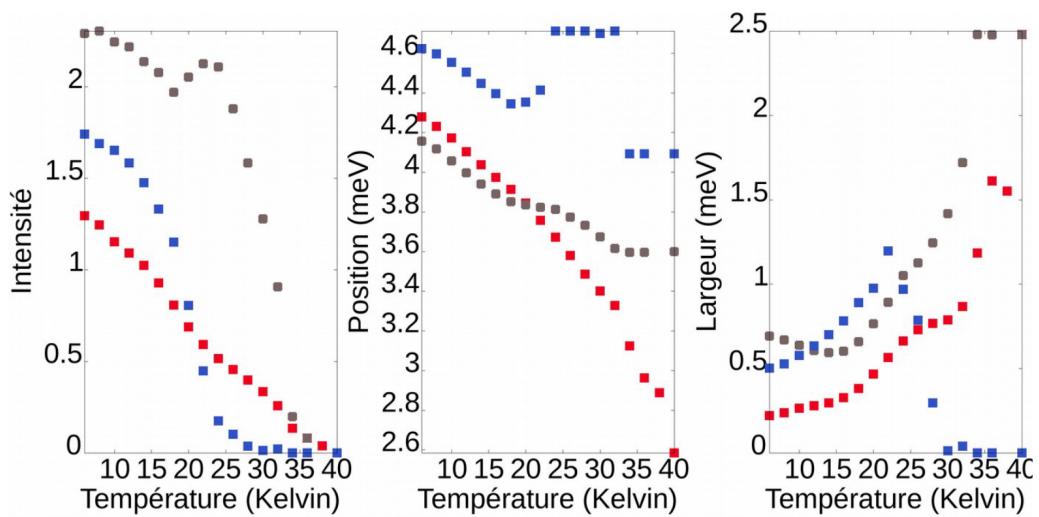


Figure 4.11 – Évolution des paramètres du fit de la Fig. 4.10 pour $E \parallel b$ $H \parallel a$ en fonction de la température : à gauche : intensité, au milieu : position en énergie et à droite : largeur a mi-hauteur. La barre d'erreur est dans la taille du point.

E_b^b et E_b^h vers E_a lorsque nous tournons progressivement le champ E dans le plan (a,b), pour passer de la configuration $E\parallel b$ $H\parallel a$ à $E\parallel a$ $H\parallel b$. Pour ce faire nous avons monté le même échantillon ayant servi aux mesures des trois excitations précédemment citées sur une roue capable de tourner continuement le plan de l'échantillon autour d'un axe perpendiculaire au faisceau incident. Nous avons ainsi mesuré les spectres d'absorption pour toute une série de polarisations comprises dans ce plan. Les résultats sont représentés sous forme de carte en couleur sur la figure 4.12.

Contrairement à ce que nous affirmions précédemment, il n'est ici pas clair que nous ayons affaire à trois excitations distinctes. En effet, il semblerait plutôt que l'excitation E_a soit activée pour toute polarisation dans le plan (a,b), et que la configuration particulière $E\parallel b$ vienne rajouter une voire plusieurs composantes au signal.

Nous avons ensuite procédé à des mesures similaires avec la roue, mais cette fois-ci en passant de la configuration $E\parallel a$ $H\parallel c$ à la configuration $E\parallel c$ $H\parallel a$. Lorsque la polarisation est dans la direction a, nous revoyons bien E_a comme déjà discuté précédemment, mais par contre nous voyons qu'il subsiste une excitation lorsque $E\parallel c$ et $H\parallel a$. Etant donné que le groupe d'espace Pm n'autorise pas de polarisation hors du plan (a,b), il est peu probable que ce soit la polarisation qui soit responsable de cette activation. Par contre, si nous avons affaire à des magnons, le champ magnétique (ici dans la direction a) peut jouer ce rôle, et donc venir apporter une contribution additionnelle. Cette composante serait présente dans le large signal mesuré pour la configuration $E\parallel b$ et $H\parallel a$ et serait seule à persister dans la configuration $E\parallel c$ et $H\parallel a$. Ceci expliquerait la complexité du mode avec $E\parallel b$ faisant intervenir les deux electromagnons E_b^h et E_b^l .

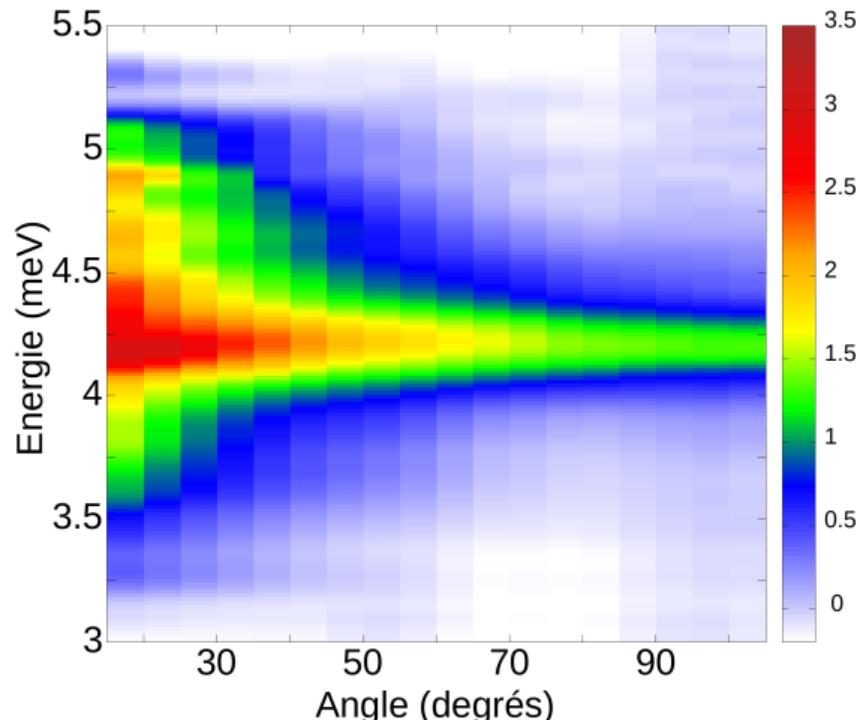


Figure 4.12 – Carte en couleur de l'absorbance à 6 K en fonction de l'angle de rotation de la roue : 15 degrés correspond à la configuration $E\parallel b$ $H\parallel a$ et 105 degrés à la configuration $E\parallel a$ $H\parallel b$.

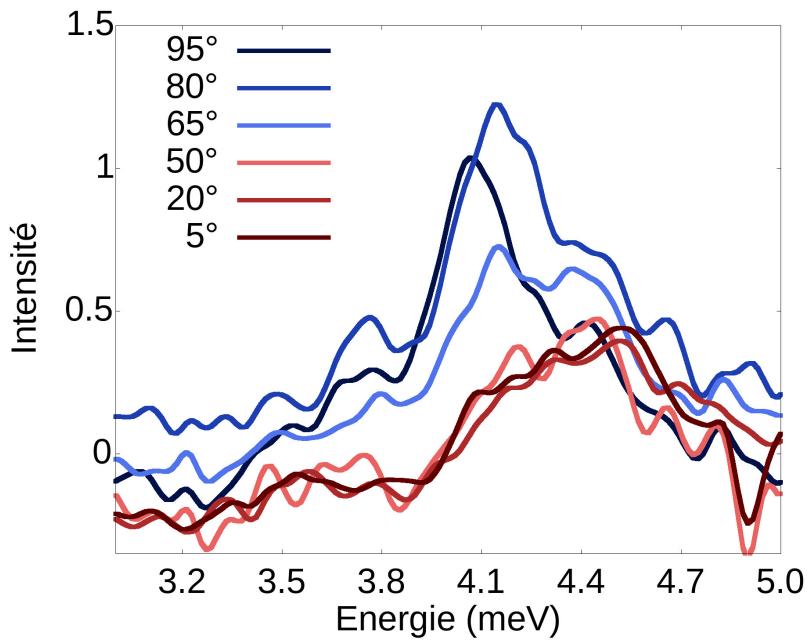


Figure 4.13 – Spectres d'absorption pour différents angles de la roue à 10 K, l'angle de 95° correspondant à la configuration $E \parallel a$ $H \parallel c$, celui à 5° à $E \parallel c$ $H \parallel a$.

4.2.6 Règles de sélections complètes

Nous proposons ici de présenter des mesures complémentaires dans le plan (b,c) pour avoir l'ensemble des règles de sélections. Nous résumerons ensuite l'ensemble des résultats pour établir clairement les excitations présentes et leurs modes d'activation.

Avant toute chose, il est à noter qu'il est délicat de comparer l'intensité des différentes configurations entre elles. En effet, elles ont été faites sur des cristaux différents, qui n'ont ni les mêmes états de surfaces, ni les mêmes épaisseurs moyennes. Ils ont tous une épaisseur de l'ordre du millimètre ce qui permet une analyse qualitative mais non quantitative. Il faut donc faire attention en particulier lorsque l'on travaille dans le plan (a,c) ou (b,c) où la forme des échantillons implique de traverser un volume en forme de losange, avec des faces incidentes et sortantes non parallèles. Il est cependant possible de comparer des signaux lorsque E et H sont dans le même plan ($E \parallel a$ $H \parallel c$, $E \parallel c$ $H \parallel a$ par exemple).

Commençons par compléter nos règles de sélections en mesurant l'absorption dans le plan (b,c): Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 4.14.

Nous remarquons l'absence de signal dans la configuration $E \parallel c$ $H \parallel b$, qui n'a rien d'étonnant car nous ne nous attendons pas à activer d'excitation pour une polarisation hors du plan (a,b). Par contre, nous observons avec surprise qu'alors que nous aurions pu nous attendre à retrouver les excitations E_b en nous plaçant en $E \parallel b$ $H \parallel c$, nous ne voyons qu'un large signal relativement faible. Cependant, le cristal utilisé pour ces deux mesures était d'une épaisseur bien plus faible que pour les mesures dans le plan (a,b), et donc la comparaison des intensités entre les deux séries de mesures n'est pas vraiment possible. Il se pourrait donc que la bande d'absorption que nous voyons ici corresponde à ce que nous avons vu précédemment dans la configuration $E \parallel b$ $H \parallel a$.

Essayons maintenant de résumer les règles de sélections obtenues en plaçant l'ensemble des absorptions mesurées dans un tableau: figure 4.15. Pour $E \parallel b$, nous voyons une large excitation, qui semble être présente pour $H \parallel a$ et $H \parallel c$, même s'il est difficile de se prononcer pour $H \parallel c$ pour les

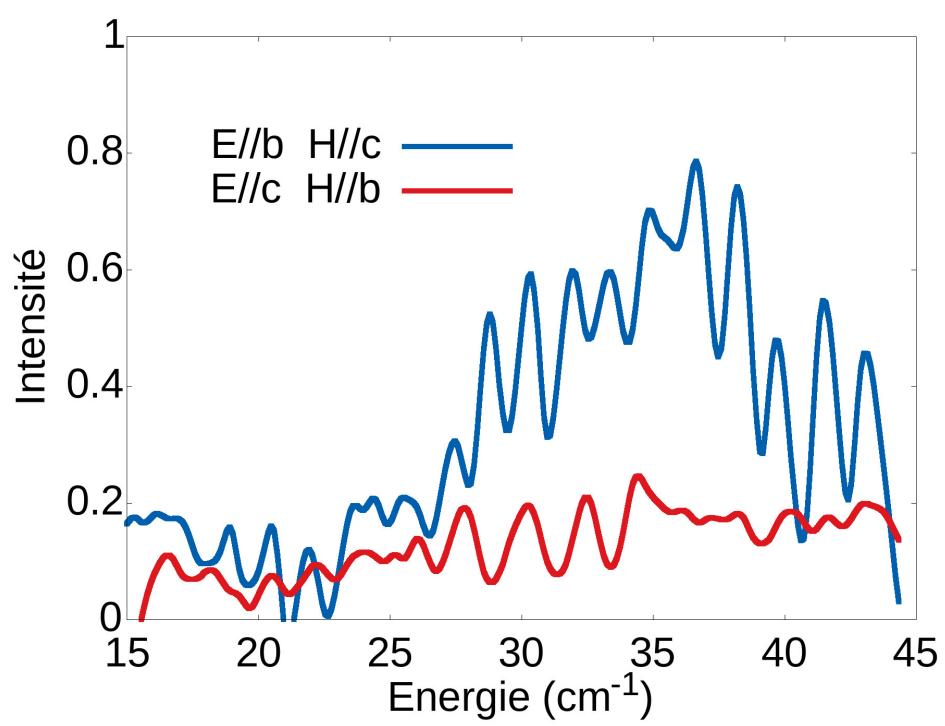


Figure 4.14 – Spectres d'absorption mesurés pour la configuration $E \parallel b$ $H \parallel c$ (courbe bleu) et $E \parallel c$ $H \parallel b$ (courbe rouge) à 10 K.

raisons évoquées précédemment. Pour $E \parallel a$, nous voyons une excitation relativement fine (E_a) quelque soit le champ H , mais il est à noter qu'elle semble se superposer à une autre structure plus large quand $H \parallel c$, peut être induite par le champ magnétique. Pour finir, pour $E \parallel c$, nous n'observons aucun signal lorsque $H \parallel b$, mais par contre il demeure une excitation relativement faible et large quand $H \parallel a$.

En résumé, une polarisation de la lumière $E \parallel a$ ou $E \parallel b$ active des excitations a priori d'origine magnétique puisque disparaissant à la température de Néel (E_b^h , E_b^l et E_a). D'après notre étude, il semble également que le champ magnétique active d'autres excitations voire les mêmes lorsqu'il est dans la direction a ou c . Ceci serait compatible avec un caractère magnonique des excitations. Pour avancer dans l'interprétation de toutes les excitations détectées, il est important d'étudier plus en détail les phonons de basse énergie pour voir le possible couplage des excitations mesurées avec des phonons.

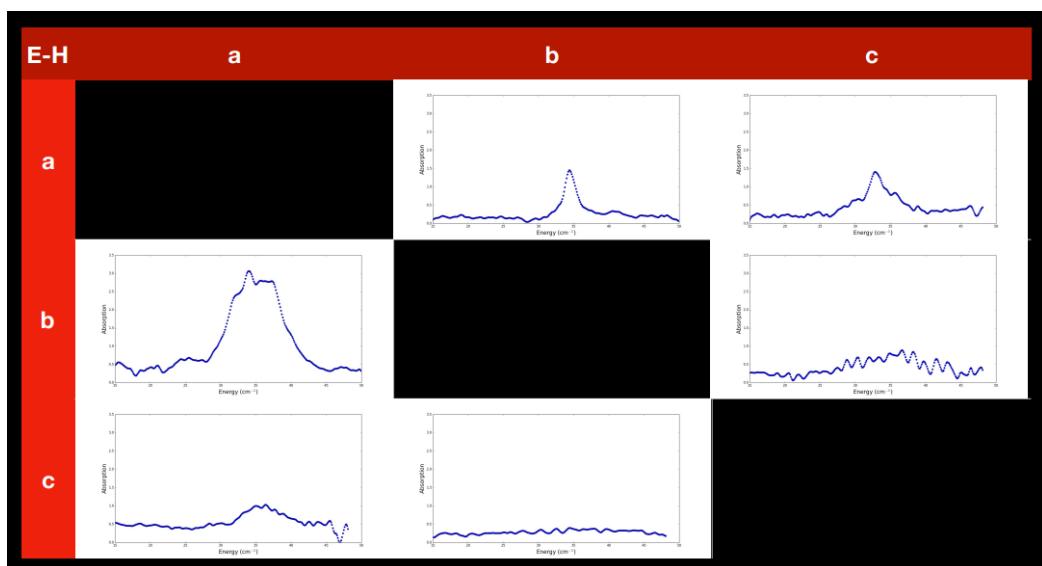


Figure 4.15 – Tableau des spectres d'absorption pour les différentes orientations de E (les lignes) et H (les colonnes) suivant les axes cristallographiques.

4.3 Mesures des phonons

Nous avons procédé à un ensemble de mesures spécifiques permettant de mettre en évidence la potentielle contribution d'un phonon aux excitations précédemment mises en évidence, dans le but de trouver une origine à leur électroactivité.

4.3.1 Effet isotopique

Afin de vérifier si les excitations observées sont liées aux phonons impliquant les ions de Gadolinium, nous avons refait les mesures de l'excitation E_a sur un cristal constitué de Gd isotopique de masse 160 qui sera appelé par la suite échantillon isotopique. Le gadolinium naturel est constitué de sept isotopes dont les masses sont comprises entre 152 et 160 m.A. et dont les abondances sont respectivement de 0,2 % pour 152Gd, 2,2 % pour 154Gd, 14,8 % pour 155Gd, 20,5 % pour 156Gd, 15,7 % pour 157Gd, 24,8 % pour 158Gd et 21,86 (19) % pour 160Gd. Son principal intérêt est qu'il est composé de Gadolinium ayant une masse différente que pour un échantillon non isotopique.

Si l'excitation est d'origine phononique l'énergie de l'excitation doit être modifiée pour un composé mono-isotopique. Concernant l'ordre de grandeur attendu, les phonons ont une énergie proportionnelle à l'inverse de la racine de la masse des ions en mouvement, et la masse de l'isotope=160 masses atomiques tandis que celle du non isotope est de 156 masses atomiques. La baisse d'énergie attendue avec l'isotope devrait être de 0.8%, donc 0.25 cm^{-1} . Ce calcul de variation d'énergie est fait dans l'hypothèse où les phonons impliqués sont uniquement liés aux ions Gd, et non pas aux manganèses. Cependant ce n'est pas une hypothèse déraisonnable étant donné que les phonons de plus basses énergies sont ceux liés aux ions les plus massifs.

Nous avons obtenu les résultats présentés sur la figure 4.16, où nous ne parvenons qu'à distinguer une faible différence d'énergie de 0.1 cm^{-1} , qui est donc inférieure à la différence attendue. Par ailleurs, le mode mesuré avec le composé isotopique se situe à plus haute énergie suggérant que si phonon il y a, il ne serait pas lié à un simple étirement impliquant le Gd. Par ailleurs, le fait que l'excitation, dans le composé non isotopique, soit plus large que dans le cas isotopique, pourrait être liée à la présence de plusieurs phonons d'énergies proches. Il est donc difficile de conclure sur l'origine phononique de l'excitation de type électromagnon avec cette simple mesure sur le composé isotopique.

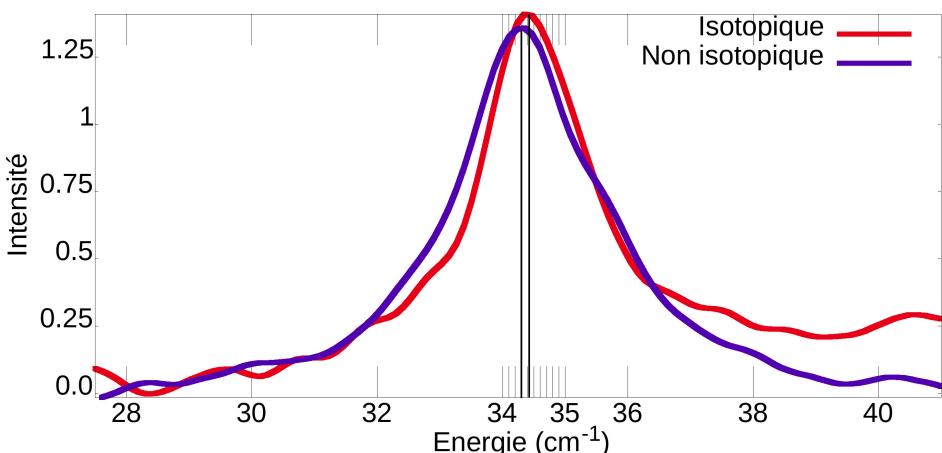


Figure 4.16 – Comparaison entre l'electromagnon Ea (configuration $E \parallel a H \parallel b$) mesurés à 6 K sur un cristal isotopique (courbe rouge) et non isotopique (courbe bleue).

4.3.2 Détermination de l'ensemble des phonons

Comme discuté précédemment, le comportement en température des excitations ne laisse pas penser que nous ayons affaire à des phonons. Cependant, il n'est pas impossible qu'il y ait un couplage avec un phonon de plus haute énergie impliquant les manganèses ou les oxygènes, qui pourrait entre autres se manifester par des transferts de poids spectral ou comportements anormaux à la transition magnétique de certains phonons polaires, visibles en infrarouge. Nous savons par ailleurs que la transition magnétique s'accompagne d'une réorganisation de la structure nucléaire ayant pour conséquence une polarisation électrique. Cette transition structurale peut, elle aussi, venir impacter les phonons.

Nous avons donc réalisé une série de mesures à plus haute énergie que dans les cas précédents c'est-à-dire entre 30 cm^{-1} et 650 cm^{-1} . L'étude de ces phonons a nécessité un changement de mode opératoire. En effet, l'absorption dans le cas des phonons est plus forte que dans le cas des excitations précédemment mesurées. Nous avons donc utilisé un cristal bien plus fin de $50 \mu\text{m}$ adapté à l'absorbance plus importante des phonons comparée à celle des électromagnons. Les mesures ont

étaient réalisées dans les configurations $E \parallel b$ $H \parallel a$ et $E \parallel a$ $H \parallel b$, entre 10 K et 100 K. Ces directions sont les plus adaptées à notre objectif car si un phonon se couple pour rendre l'excitation électroactive, il est très probable qu'il s'agisse d'un phonon polaire activé pour les mêmes directions du champ électrique.

Nous avons dans un premier temps mesuré les phonons à basse température. Nous avons pu les comparer à des calculs DFT faits par Marie-Bernadette Lepetit (ILL et Institut Néel) [64]. Les résultats sont représentés sur la figure 4.17, avec en rouge les mesures et en noir les calculs théoriques. Concernant les calculs, l'erreur sur les énergies est de 10 cm^{-1} , et les largeurs et intensités des pics ont été fixés de manière arbitraire, les simulations ne nous donnant que les énergies. De plus, seuls les phonons polaires ont été représentés, car ce sont les seuls visibles dans un système pseudo-centrosymétrique. En effet, bien que le groupe d'espace Pm soit polaire, la distortion par rapport au groupe d'espace centrosymétrique Pbam est trop faible pour que nous nous attendions à observer des phonons non polaires.

Les mesures montrent tout d'abord la présence d'oscillations venant des interférences liées aux deux faces parallèles de l'échantillon poli. Nous avons enlevé une partie de ces oscillations par transformée de Fourier mais il en reste tout de même. Pour finir, le signal sature au delà de 500 cm^{-1} , ce qui explique le profil anormal des pics visibles au-delà de cette énergie. La figure 4.17 montre que la qualité des données ne nous permet pas de conclure.

Nous avons suivi l'évolution de ces phonons en fonction de la température, les résultats étant présentés sur la figure 4.18. Les différences d'absorption sont tracées pour les différentes températures en prenant le spectre à 10 K comme référence. Comme nous pouvons le voir, nous n'observons pas de différences notables à la transition, soit parce qu'elles sont trop faibles soit parce qu'il n'y en a tout simplement pas.

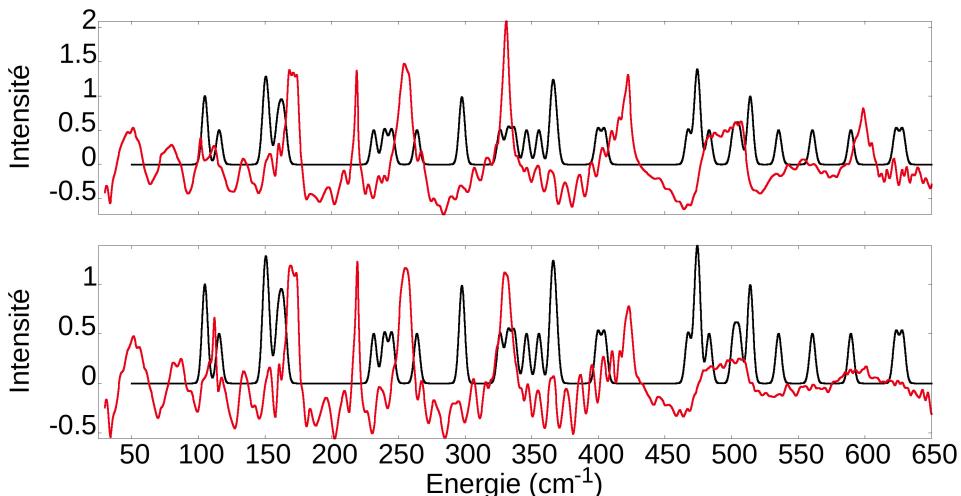


Figure 4.17 – Spectres d'absorption pour $E \parallel b$ (haut) et $E \parallel a$ (bas) en rouge. La courbe noire correspond à la position calculée des phonons pour chaque orientation, chaque phonon ayant une largeur fixe et une intensité de 0.5.

En conclusion, les deux expériences mises en œuvre ci-dessus ne nous ont pas permis de mettre en évidence de contributions phononiques au-dessous de 100 cm^{-1} . Cependant cela ne nous permet pas d'exclure totalement un origine de type phonon pour l'électromagnon car l'absorption mesurée n'était pas forte. Une piste pour améliorer ces mesures serait de travailler en réflectivité pour s'affranchir des problèmes liés à l'épaisseur des échantillons, donnant lieu aux oscillations et à la saturation.

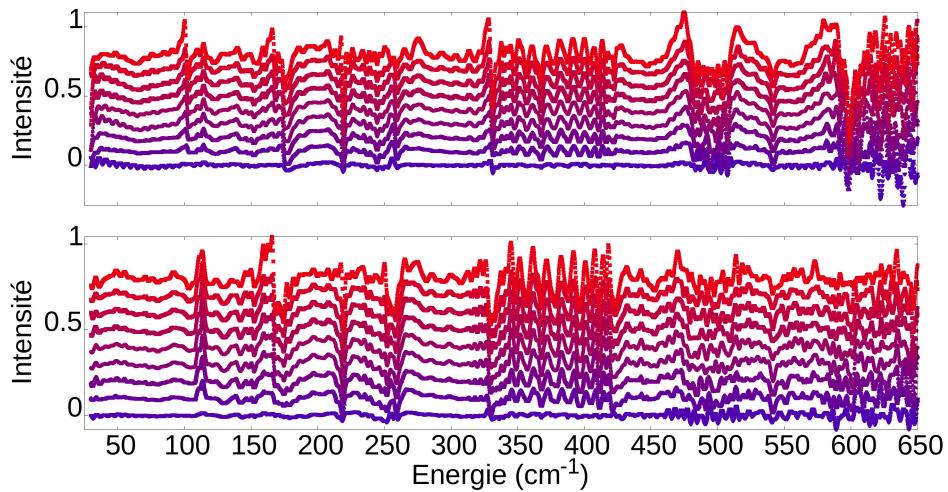


Figure 4.18 – Différence d'absorption pour différentes températures en prenant le spectre à 10 K comme référence pour $E \parallel b$ (haut) et $E \parallel a$ (bas)

4.4 Mesures sous champ

4.4.1 Mesures sous champ électrique

L'electromagnon est par définition une excitation à la fois de nature magnétique et électroactive. L'électroactivité est en général mise en évidence en jouant avec la polarisation de la lumière, mais il n'y a à première vue pas de raison que nous ne puissions pas jouer sur les propriétés de l'excitation en lui appliquant un champ électrique. Ce genre d'expérience a d'ailleurs déjà été entrepris avec succès dans le cas de BiFeO_3 par le biais de la spectroscopie Raman [57], où des electromagnons ont vu leurs énergies modifiées par un champ électrique appliqué.

Nous avons tenté de reproduire ce genre d'expériences avec le même dispositif que pour nos mesures précédentes, en adaptant notre porte-échantillon et notre cryostat de manière à pouvoir appliquer une différence de potentiel entre deux surfaces parallèles de notre échantillon.

Pour ce faire nous avons pris un cristal orienté dans le plan (a,b), dont la surface présente une forme de losange, et dont deux axes cristallographiques sont confondus avec les droites qui relient les arêtes opposées. Nous avons ensuite collé des fils d'or de $20 \mu\text{m}$ le long des arêtes en question. Les fils d'or ont été eux-mêmes reliés à un générateur (voir figure 4.20 pour une photographie du porte-échantillon).

Nous avons dans un premier temps isolé l'échantillon de son support par un film en capton, qui a pour triple avantage d'être un mauvais conducteur de courant, un bon conducteur de chaleur et de laisser passer le signal infrarouge. Cependant, il s'est avéré qu'il n'était pas suffisamment bon conducteur de chaleur pour nous permettre d'atteindre des températures suffisamment basses sur l'échantillon. Nous avons donc reitéré l'expérience en remplaçant la feuille de capton par une plaque en diamant, qui a les mêmes caractéristiques, à l'exception que le diamant reste un bon conducteur thermique à basse température. Nous sommes ainsi parvenus à voir les excitations avec ce montage.

Dans un premier temps, nous avons entrepris une série de mesures avec un générateur capable de délivrer des tensions pouvant atteindre 2 kV. Les résultats sont représentés sur la figure 4.19 pour la configuration $E \parallel a H \parallel b$, avec un champ électrique appliqué le long de l'axe b. Sur le haut de la figure sont tracées les absorptions brutes pour différentes tensions appliquées, et sur le bas les différences entre les absorptions aux différentes tensions et celles à tension nulle. Nous retrouvons à tension

nulle, le signal précédemment étudié. Par contre, aucune évolution en fonction de la tension n'est visible sur l'absorption brute jusqu'à la tension maximale. Par contre, si nous regardons maintenant les différences avec la tension nulle, nous voyons à partir de 1.85 kV un léger décalage une forme de "S" apparaître à la position du pic, signe d'un gain (resp. une diminution) de poids spectral à gauche (resp. droite), en d'autres termes un décalage à gauche de l'excitation semble être observé sous tension. Cependant, le signal sort à peine du bruit, et la limitation en tension du générateur ne nous permet pas de voir si le décalage augmente en énergie ou en intensité pour une tension appliquée plus importante.

En conclusion, malgré nos diverses tentatives nous n'avons pas réussi à observer de modifications notables de l'électromagnon sous l'action d'un champ électrique externe.

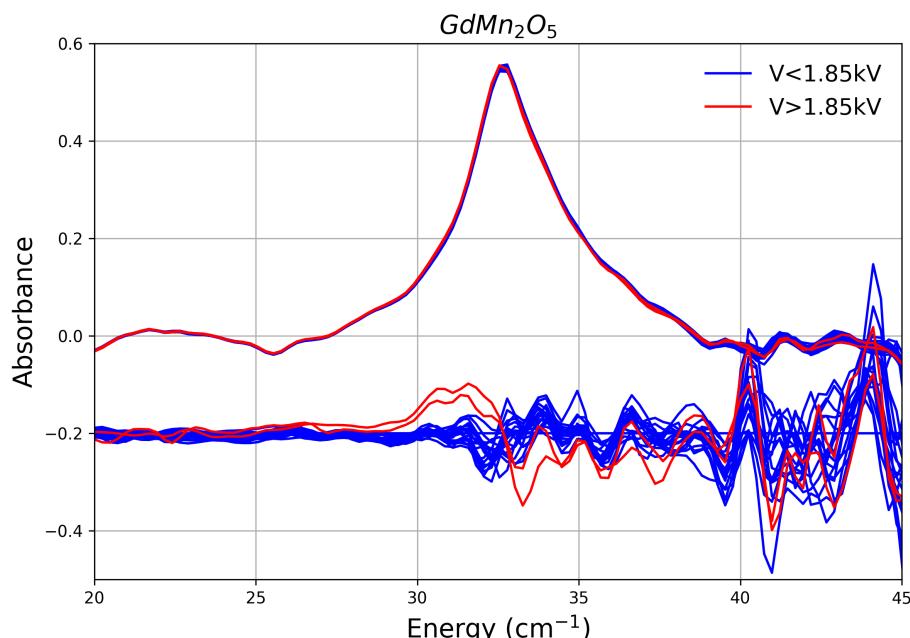


Figure 4.19 – Absorptions brutes pour différentes tensions appliquées, et sur le bas les différences entre les absorptions aux différentes tensions et celle à tension nulle

4.4.2 Mesures sous champ magnétique

4.4.2.1 Mesures d'aimantation

Avant de commencer à étudier l'influence du champ magnétique sur les électromagnons, nous avons entrepris des mesures d'aimantation sous champ magnétique pour observer de potentielles singularités, et voir pour quel champ critique elles apparaîtraient (figure 4.21). Les mesures ont été effectuées en champ pulsé jusqu'à 60 T à 1.5 K en utilisant les champs magnétiques pulsés disponibles au laboratoire des champs magnétiques intenses HLD de Dresde en collaboration avec S. Chattopadhyay. Des impulsions d'une durée de 20 ms ont été utilisées. La reproductibilité des données a été assurée en répétant les mesures pour chacune des directions.

Les résultats montrent clairement l'existence d'un champ critique H_c , dont la valeur dépend de la direction du champ appliqué : approximativement 5 T pour $H \parallel a$, 8 T pour $H \parallel b$ et 9 T pour $H \parallel c$. Au-delà de ces champs, nous avons un saut dans l'aimantation, signe d'un alignement ferromagnétique

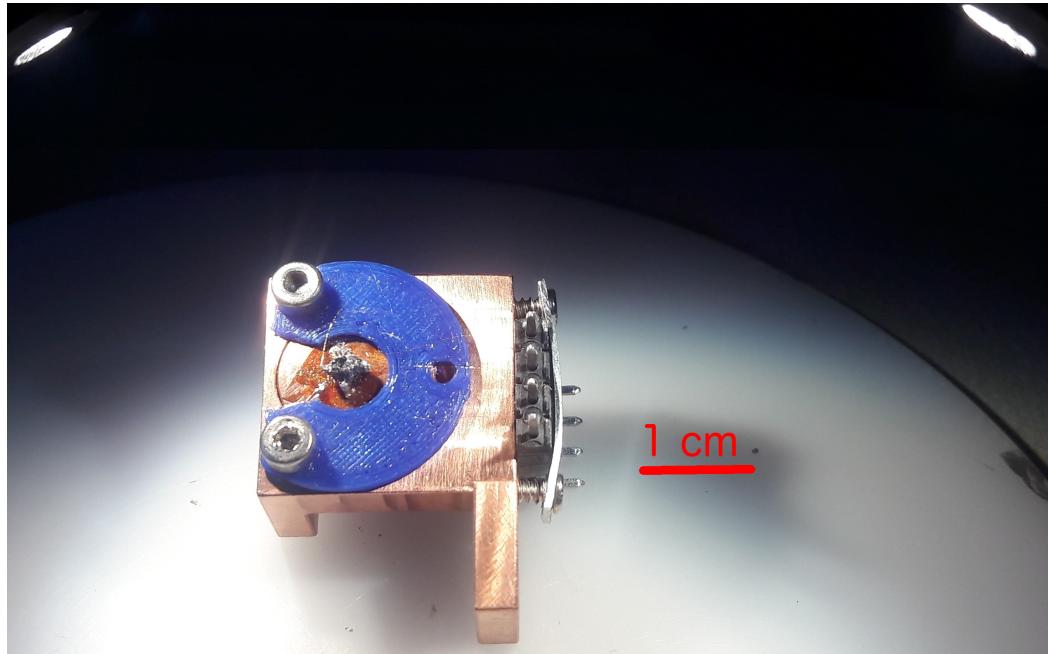


Figure 4.20 – Photographie du montage du porte échantillon ayant permis les mesures sous champ électrique.

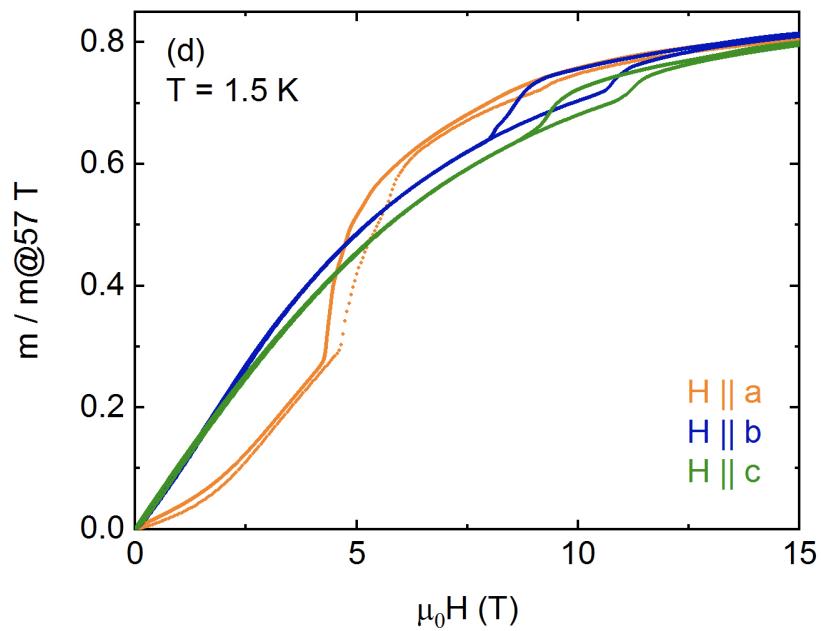


Figure 4.21 – Aimantation magnétique le long des trois axes cristallographiques, en fonction d'un champ magnétique appliqué dans la même direction. L'amplitude est normalisée par le moment mesuré à 57 T.

brusque d'une partie des spins de la structure. De plus, il y a présence d'un hysteresis au-delà de cette transition, qui nous informe que nous avons affaire à une transition du premier ordre.

4.4.2.2 Mesures IR sous champ magnétique

Si les modes IR que nous avons mesurés et identifiés à priori comme électromagnons sont rattachés à des magnons, nous devrions avoir une réponse de ces derniers à l'application d'un champ magnétique. De plus, les transitions sous champ H mises en évidence lors de nos mesures d'aimantation et caractéristiques d'une réorganisation de la structure magnétique devraient avoir une influence sur les électromagnons identifiés. Nous avons donc réalisé des mesures IR sous fort champ H . Les mesures ont été effectuées au LNCMI de Grenoble en collaboration avec Milan Orlita, qui possède une bobine supraconductrice associée à un spectromètre Bruker identique à celui utilisé lors de nos expériences sur la ligne AILES de SOLEIL, et d'une source infrarouge interne. L'ensemble permet d'étudier en transmission, des excitations jusqu'au meV à des champs magnétiques pouvant atteindre 18 Teslas.

Le cristal a été orienté de manière à avoir $E \parallel b$ et $H \parallel a$, correspondant à la configuration où l'électromagnon est le plus intense, et le champ magnétique a été appliqué le long de la direction b . Les résultats sont présentés sur la figure 4.22. Ayant été faites sur source interne, le signal mesuré est bien moins intense que celui que nous avons observé en infrarouge sur synchrotron et nous ne parvenons pas à distinguer E_b^h de E_b^b mais le mode que nous avons identifié précédemment comme électromagnon reste cependant visible. Comme nous pouvons le voir sur la figure 4.22, l'électromagnon réagit à l'application du champ H : son énergie décroît lorsque l'on augmente le champ. De plus, à partir d'une certaine valeur du champ, nous observons un comportement de type hystérisis similaire à celui observé dans les mesures d'aimantation. La sensibilité au champ appliqué de l'excitation mesurée confirme le caractère magnétique de cette dernière. Par ailleurs, la décroissance en énergie semble nous indiquer que nous n'avons pas affaire à un électromagnon associé à une onde de spin acoustique, car nous devrions nous attendre au contraire à une montée en énergie de l'onde de spin en centre de zone, le champ magnétique venant renforcer l'anisotropie et donc accentuer le gap (dans le cas où le champ est selon l'anisotropie). Nous reviendrons plus en détail sur ses considérations dans la partie qui suit, ou les mesures en diffusion de neutrons inélastiques nous permettront d'obtenir plus d'information sur la dispersion des ondes de spins.

4.5 Conclusion du chapitre

Nous sommes parvenus à mettre en évidence par spectroscopie infrarouge l'existence d'au moins deux, voire trois électromagnons, l'un étant activés pour $E \parallel b$, l'autre pour $E \parallel a$. Nous avons caractérisé l'évolution de ces excitations en fonction de la température, en montrant que l'une d'entre elles disparaît au-delà de 20 K tandis que les autres subsistent jusqu'à 30 K. Nous avons caractérisé l'ensemble de leurs règles de sélections en fonction de la polarisation de l'onde électromagnétique. Nous avons mis en évidence que bien qu'elles semblent être principalement activées par la polarisation de la lumière, le champ magnétique semble aussi jouer un rôle, ce qui semble indiquer que nous avons affaire à des magnons.

Nous avons caractérisé partiellement les phonons entre 30 cm^{-1} et 600 cm^{-1} , et tenté de voir sans succès un potentiel comportement anormal à la transition magnétique susceptible d'expliquer l'électroactivité des électromagnons, sans succès. Nous avons comparé les résultats obtenus entre un échantillon composé de Gd isotopique et l'autre de Gd naturel, de manière à voir une différence notable qui serait le signe d'un phonon.

Nous avons tenté des mesures sous champ électrique, qui peuvent laisser suggérer un léger effet

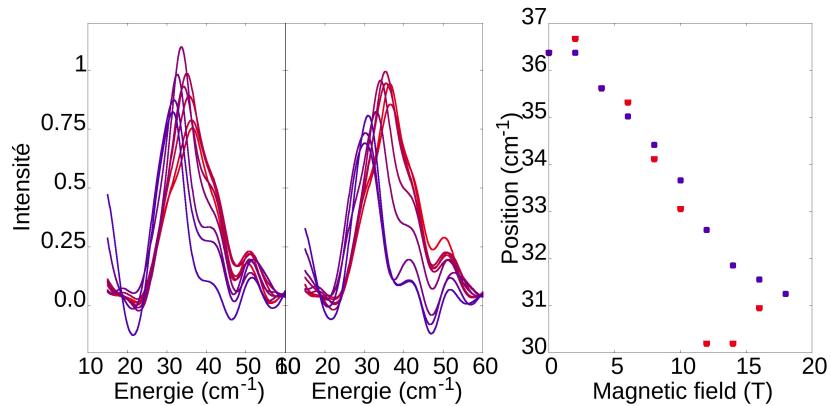


Figure 4.22 – Mesures de l'absorption à basse énergie en configuration $e//b$, $h//a$ pour un champ magnétique statique suivant c allant de 0 T à 18 T. Nous avons fig.a (resp. fig.b) les mesures faites lors de l'augmentation (resp. diminution) du champ, et sur la fig.c l'évolution de la position de l'excitation mesurée en fonction du champ, avec en bleu (resp. rouge) les mesures faites dans la phase ascendante (resp. descendante)

sur E_a au-dessus d'une tension de 1.8 kV. Ces mesures seraient à poursuivre pour vérifier cet effet à plus haute tension.

Nous avons procédé à des mesures d'aimantation sous champ magnétique qui ont mis en évidence des transitions du premier ordre pour un champ appliqué le long des 3 axes cristallographiques. Nous avons ensuite complété ces résultats par des mesures infrarouges sous champ magnétique avec $H \parallel b$, qui ont confirmé les mesures d'aimantation assurant ainsi le caractère magnétique de l'excitation. Ceci semble indiquer que l'electromagnon E_b^h n'est pas associé à une onde de spin acoustique. Une partie de ce travail a été publié [64].

5

Mesures des ondes de spins et de l'electromagnon par diffusion inélastique de neutrons

5.1 Mesures des dispersions

5.1.1 Introduction

Nous avons exposé dans la partie précédente, l'ensemble des mesures infrarouges qui ont été entreprises au cours de cette thèse. Nous allons maintenant nous pencher sur les résultats que nous avons obtenus en spectroscopie de neutrons, et plus particulièrement en diffusion inélastique. Pour comprendre et analyser les expériences de diffusion de neutrons, je me suis appuyé sur la référence [65].

De par l'interaction du spin du neutron avec les moments magnétiques de l'échantillon sondé, la diffusion de neutrons permet l'étude des propriétés magnétiques des systèmes, que ce soit en diffusion élastique dans le cadre de la détermination de la structure ou en diffusion inélastique pour la mesure des excitations. De plus nous ne sommes pas limités en diffusion de neutrons aux excitations de centre de zone comme en infrarouge. Par conséquent nous pouvons mesurer l'ensemble de la dispersion des excitations, ce qui nous donne de précieuses informations sur leur nature et sur les couplages magnétiques du système.

5.1.1.1 Objectifs

La détermination des ondes de spins nous permet tout d'abord de remonter aux constantes d'échange reliant les spins les uns aux autres. Au-delà de la considération de l'étude des électromagnons, leur connaissance nous donne accès à une meilleure compréhension de l'ensemble des propriétés magnétiques du composé étudié. Nous allons donc ici présenter l'ensemble des résultats de diffusion de neutrons obtenus au cours de cette thèse sans faire immédiatement le lien avec l'électromagnon en lui même, et nous aborderons cette question dans la partie concernant la connexion avec les résultats infrarouges. Vont être présentés dans la suite l'ensemble des résultats expérimentaux, les modélisations de ces derniers ainsi que des discussions sur les implications de l'ensemble de ces

travaux.

Le fil rouge de cette thèse portant sur l'étude de la dynamique du composé GdMn_2O_5 , nous allons ici principalement discuter de mesures en lien avec celui-ci. Cependant, ils seront ponctués de temps à autre de mesures complémentaires (diffraction, XMCD..) effectuées parfois sur d'autres composés de la série qui viendront apporter des informations utiles à la bonne compréhension des résultats inélastiques de GdMn_2O_5 .

5.1.2 La diffusion des neutrons

5.1.2.1 Les neutrons

Les neutrons sont des fermions massifs de charge nulle et de spin 1/2. Ses trois propriétés en font un outil de premier choix pour sonder la matière:

- Particules quantiques, ils peuvent être vu comme une onde plane et donc permet d'entreprendre des expériences de diffusion de manière analogue aux rayons X.
- L'absence de charge garantit que le neutron n'entre pas en interaction avec le cortège électronique mais avec les noyaux ce qui permet de sonder la matière en profondeur et donc d'étudier des échantillons relativement volumineux.
- Son moment magnétique fait qu'il interagit avec les spins des composés étudiés et en fait donc une sonde de premier choix pour la caractérisation de leurs propriétés magnétiques.

Les neutrons peuvent être produit de deux manières différentes: dans des sources à spallation ou en réacteur où il est produit par fission d'Uranium enrichi. Dans le cadre de cette thèse nous n'avons eu recours qu'aux réacteurs, principalement à Orphée (LLB) avant sa fermeture puis au RHF (ILL).

5.1.2.2 Diffusion inélastique de neutrons par spectromètre 3 axes.

Les résultats qui seront présentés dans la suite de ce chapitre ont essentiellement été obtenus par l'utilisation de spectromètres 3-axes et donc nous nous limiterons ici à la description de ce dispositif expérimental.

Un spectromètre 3-axes est utilisé pour des expériences de diffusion inélastique sur monocristal, par exemple pour obtenir la dispersion associée aux phonons ou aux ondes de spins ou mesurer des modes de champs cristallins, entre autre. Le principe est simple: bombarder une cible (l'échantillon) avec des neutrons dont le vecteur d'onde \mathbf{k}_i à été au préalable fixé par un monochromateur pour le module et un collimateur pour la direction. Les neutrons passent ensuite par un analyseur pour de nouveau sélectionner leur vecteur de propagation (\mathbf{k}_f) puis sont recueillis dans un détecteur pour mesurer les intensités des neutrons sélectionnés (fig. 5.1).

L'application des règles de conservation du moment cinétique et de l'énergie nous donne :

$$\hbar(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f) = \hbar\mathbf{Q} \left(\frac{\hbar^2 \mathbf{k}_i^2}{2M_n} - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_f^2}{2M_n} \right) = \hbar\omega$$

Avec M_n la masse d'un neutron. $\hbar\mathbf{Q}$ (resp. $\hbar\omega$) correspond donc à la quantité de mouvement (resp. l'énergie) cédée à l'échantillon.

L'ensemble monochromateur-échantillon-analyseur-détecteur est articulé par trois axes, qui nous permettent de choisir la valeur du couple \mathbf{k}_i , \mathbf{k}_f et chaque configuration donne accès à un binôme (\mathbf{Q} , ω). Nous pouvons alors mesurer des cartes (\mathbf{Q} , ω , Intensité), ou l'intensité sera non nulle si nous nous trouvons en une solution d'une relation de dispersion $\omega = f(\mathbf{q})$, et nulle autrement.

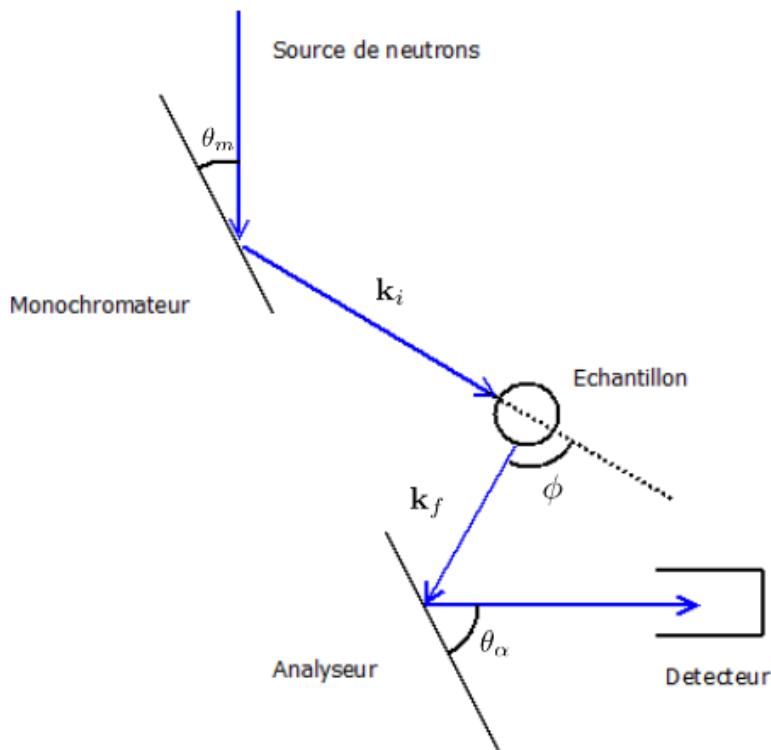


Figure 5.1 – Schéma illustrant le principe d'un spectromètre 3-axes

Le temps de mesure de chacun des points de cette carte dépend de plusieurs paramètres ;

- Du flux de neutrons incidents : Il dépend de la source de neutrons utilisée et de l'emplacement du spectromètre (plus il est proche de la source moins il y a de pertes). De plus, les spectromètres sont reliés à des sources froides (comme le spectromètre 4F du LLB) ou thermiques (comme le spectromètre 2T du LLB) fournissant des neutrons ayant une distribution en énergie bien différente. Les sources froides permettront d'obtenir plus de débit aux basses énergies et seront utilisées pour des valeurs de k_i inférieur à 2.5 \AA^{-1} . Ce sont elles que nous favorisons pour l'étude des excitations de basses énergies (<10meV). Les sources thermiques sont quant à elles utilisées pour des énergies supérieures à 10 meV.
- De la composition chimique de l'échantillon utilisé : certains noyaux absorbent plus ou moins les neutrons, ou produisent plus ou moins de signaux incohérents.
- Des dimensions de l'échantillon : En général plus il est gros plus on maximise les interactions neutrons/matière qui sont en général plus faibles pour un noyau unique que les interaction RX/matière

5.1.2.3 Echantillon utilisé

Le Gadolinium étant l'élément naturel ayant la plus forte capacité d'absorption de neutrons, nous avons dû faire nos mesures sur un échantillon de Gd isotopique relativement petit (1 mm^3) qui nous a été fourni par L. Chapon (Synchrotron Diamond). L'intégralité des mesures de neutrons qui seront présentées dans la suite ont été faites sur cet échantillon, car étant donné le coût du Gd isotopique il n'a pas été envisageable d'en synthétiser un plus volumineux.

5.1.3 Mesures des ondes de spins de moyenne énergie

5.1.3.1 Caractérisation des ondes de spins à basse température

Nous avons d'abord caractérisé la dispersion des ondes de spins au laboratoire Léon Brillouin (LLB), en combinant à la fois des mesures avec des neutrons thermiques (2T) et des neutrons froids (4F). Les faibles volumes et poids (80 mg) de l'échantillon ont rendu très difficile l'étude par diffusion inélastique des neutrons. En effet, cette technique requiert généralement des échantillons centimétriques de plusieurs grammes, ce qui explique la faiblesse des signaux mesurés.

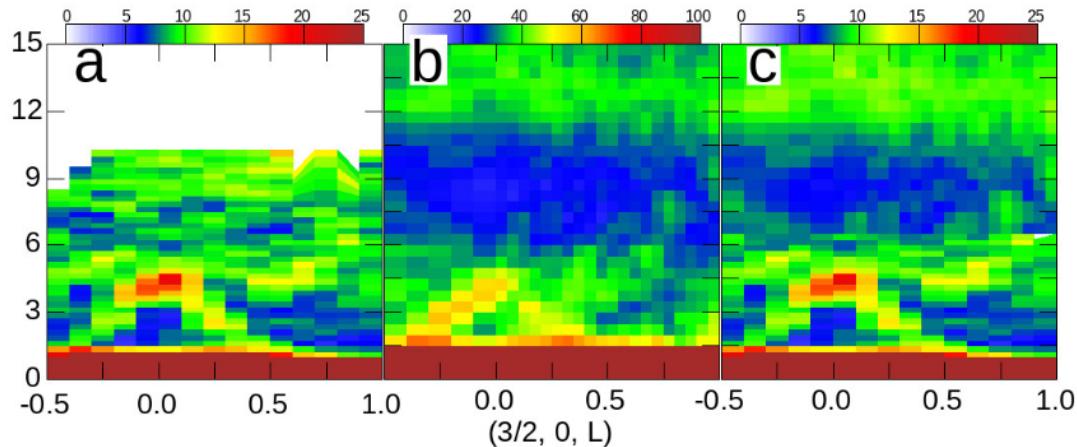


Figure 5.2 – Dispersion mesurées le long de la direction $(1.5, 0, L)$ pour $k_f = 2 \text{ \AA}^{-1}$ (2T@LLB) fig. a) et $k_f = 2.5 \text{ \AA}^{-1}$ (4F@LLB) fig. b). La figure c montre la synthèse des deux, en conservant les mesures à petit k_f pour les basses énergies et à grand k_f pour les hautes.

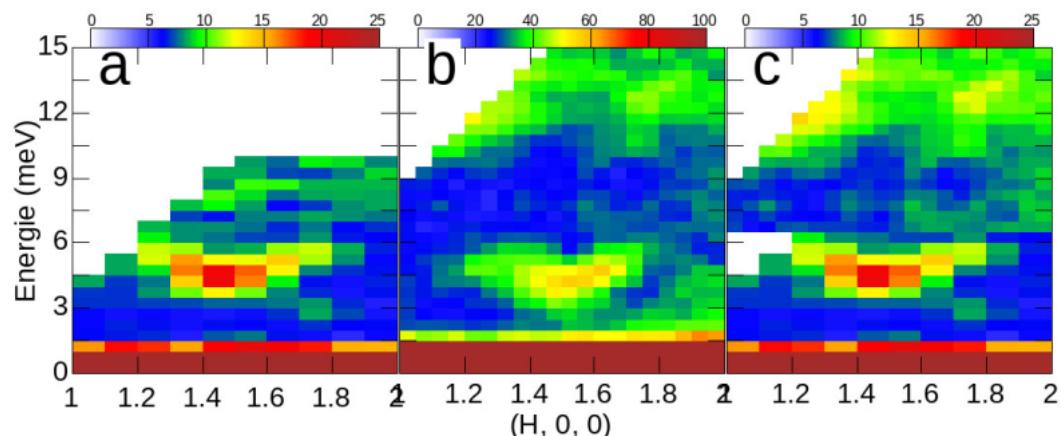


Figure 5.3 – Dispersion mesurées le long de la direction $(H, 0, 0)$ pour $k_f = 2.667 \text{ \AA}^{-1}$ (2T@LLB) fig. a) et $k_f = 1.97 \text{ \AA}^{-1}$ (4F@LLB) fig. b). La figure c montre la synthèse des deux, en conservant les mesures à petit k_f pour les basses énergies et à grand k_f pour les hautes.

Dans les deux cas, l'échantillon était orienté de façon à avoir (a^*, c^*) dans le plan de diffusion, placé dans un cryostat hélium à 15 K, et nous avons mesuré la dispersion le long de la direction $(1.5, 0, L)$ (fig. 5.2a et b) et $(H, 0, 0)$ (fig. 5.3 a et b). Nous avons ensuite synthétisé ces deux jeux de

résultats sur une figure (fig. 5.2 c et fig. 5.3 c), en conservant les neutrons froids pour les basses énergies (inférieures à 6 meV) et les thermiques pour les hautes énergies, en renormalisant l'intensité pour obtenir un ensemble cohérent.

D'un point de vue structural, nous savons que le cas R=Gd présente un intérêt principalement pour son organisation de spins dans la direction c . En effet, suivant l'axe a nous avons un ordre AFM et suivant l'axe b un vecteur de propagation $k = 0$ standard dans cette famille de composés. Par contre, la structure magnétique stabilisée selon la direction c est unique pour la série de composé, avec un vecteur de propagation $k = 0$ et des spins organisés ferromagnétiquement (voir le chapitre II pour plus de détails). Nous allons donc dans la suite nous focaliser en particulier sur la dispersion dans cette direction car nous nous attendons à ce que ce soit cette dernière qui présente les singularités les plus fortes notamment en comparaison des dispersions connues pour les autres composés $(Y,Tb)Mn_2O_5$. Nous mesurerons également la dispersion suivant H , qui nous sera utile dans la partie sur les simulations des dispersions d'ondes de spins et pour l'estimation des J_i .

Nos mesures INS dans la direction (1,5,0,L) nous montrent deux excitations de basses énergies qui dispersent (voir fig. 5.2). La première, qui sera notée $\Sigma_1(k)$ dans la suite, est relativement plate avec une énergie autour de 4.5 meV. La seconde, notée $\Sigma_2(k)$, a une forme de cloche, avec un maximum en centre de zone magnétique et un minimum pour $L = 0.4$, ce qui n'est pas le comportement standard d'une ODS prenant usuellement leurs minima en centre de zone magnétique. Il arrive parfois que certaines dispersions présentent ce type de comportement, mais c'est en général dans des cas où les spins sont fortement anisotropes. Or ici l'ion Gd³⁺ est complètement isotrope et l'ordre de grandeur des anisotropies des spins des manganèse est au grand maximum de 1 meV, ce qui est plutôt faible [Lepetit2022]. Les mesures à plus basses énergies présentées dans la suite éclaireront cette interprétation.

5.1.3.2 Mise en évidence d'un nouvel ordre magnétique à basse température

La présence d'un minimum de dispersion en dehors du centre de zone magnétique nous a conduit à sonder plus en détail l'espace réciproque aux alentours de $L \approx 0.4$, en mesurant en diffusion élastique l'espace réciproque dans la direction (1,5,0,L) (fig. 5.4). Les résultats montrent clairement l'apparition de pics de Bragg aux positions $k \pm 0.435$ en dessous de 3 K, température coincidant avec une anomalie de la constante diélectrique discutée dans le chapitre II. Nous noterons cette phase ICM2. Nous avons donc un ordre magnétique CM au-dessous $T_2=30$ K, puis au-dessous de 3 K, la superposition de cette phase avec la phase ICM2. Cependant, la dispersion des excitations magnétiques n'évolue pas en température et présente sur toute la gamme de température entre 2 K et $T_2=30$ K un minimum au centre de zone de la phase ICM2.

Cette ordre magnétique incommensurable sera discuté plus longuement lors de la partie sur les simulations et la présentation des résultats sous champ magnétique.

5.1.3.3 Evolution en température des excitations de moyenne énergie en centre de zone

Nous avons ensuite suivi l'excitation au centre de zone magnétique (1,5,0,0) en fonction de la température (fig. 5.5 a). Nous constatons qu'elle décroît plus ou moins linéairement en énergie lorsque l'on augmente la température, conformément à ce que l'on pourrait attendre pour une onde de spin (ODS) standard. En effet, l'énergie d'une ODS est proportionnelle au moment ordonné, et ce dernier décroît lorsque la température monte. Cette évolution est très similaire à celle observée en infrarouge figures 4.2 et 4.3. Cela indique que les excitations vues aux neutrons et en infrarouge ont le même comportement et sont probablement d'origine identique. De plus, l'évolution des moments ordonnés des différents spins dans GdMn₂O₅ a déjà été mesurée [24], et si nous comparons ces

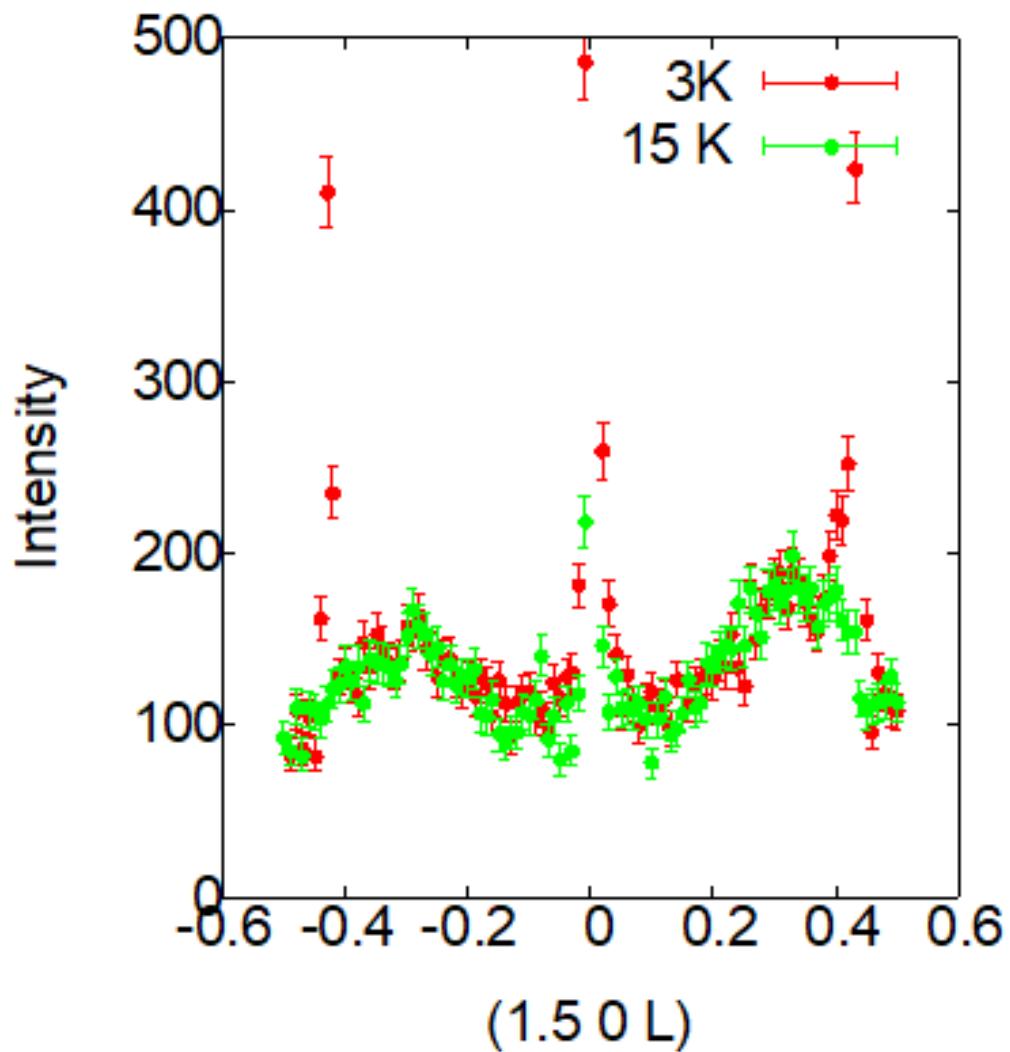


Figure 5.4 – Mesures de diffusion neutrons élastiques le long de l'axe $(1.5, 0, L)$, à 3 K (en rouge) et à 15 K (en vert), 3T@LLB.

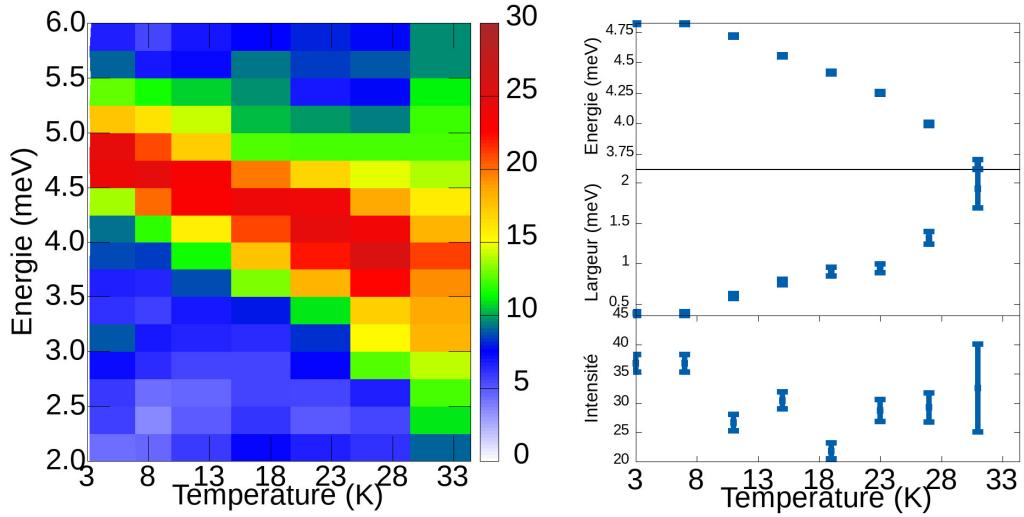


Figure 5.5 – Suivi en température du centre de zone (1.5,0,0) (3T@LLB) : carte en couleur (à gauche) et intensité, position et largeur du signal en fonction de la température (droite).

mesures avec l'évolution de l'énergie de l'electromagnon (fig. 5.5 b), nous pouvons voir que ce dernier est relié au moment ordonné des ions manganèse et non pas des ions gadolinium. Cette affirmation sera confortée par les simulations d'ondes de spins. Nous discuterons également plus en détail de la comparaison avec les mesures infrarouges par la suite. De plus, il est à noter que comme dans les mesures infrarouges, nous ne mesurons plus aucune excitation au-dessus de T_2 , ce qui indique qu'il s'agit d'excitations magnétiques et a priori pas de phonons.

5.1.3.4 Diffusion inélastique en neutrons polarisés

Dans le but de trancher définitivement sur la nature phononique de l'excitation, nous avons entrepris des mesures de diffusion inélastique des neutrons polarisés [66], qui vont nous permettre de discriminer la contribution nucléaire de la contribution magnétique de l'excitation en centre de zone.

Les mesures sont présentées sur la figure 5.6, avec en bleu la contribution magnétique (canal spinflip) et en rouge la contribution nucléaire. Nous voyons clairement que cette dernière est quasiment nulle, et ne contribue donc pas à l'excitation mesurée en centre de zone, ce qui semble par conséquent exclure l'hypothèse d'une contribution phononique.

5.1.4 Mesures basses énergies

Nous avons ensuite entrepris des mesures plus basses énergies, dans le but de comprendre si l'anomalie du minimum de la dispersion n'était qu'apparente ou s'il existait d'autres modes de plus basses énergies prenant bien leur minimum en centre de zone magnétique.

5.1.4.1 Mesure temps de vol sur poudre

Nous avons commencé avec des mesures temps de vol sur poudre, faites sur le spectromètre IN6 à l'ILL en collaboration avec Stéphane Raymond et Paul Steffens. Les résultats (fig. 5.7 a) montrent clairement l'existence de deux modes (notés dans la suite Σ_3 et Σ_4) aux alentours de 1 meV pour Σ_3 et 0.5 meV pour Σ_4 . Ils semblent ne quasiment pas disperser. Il est intéressant de voir que

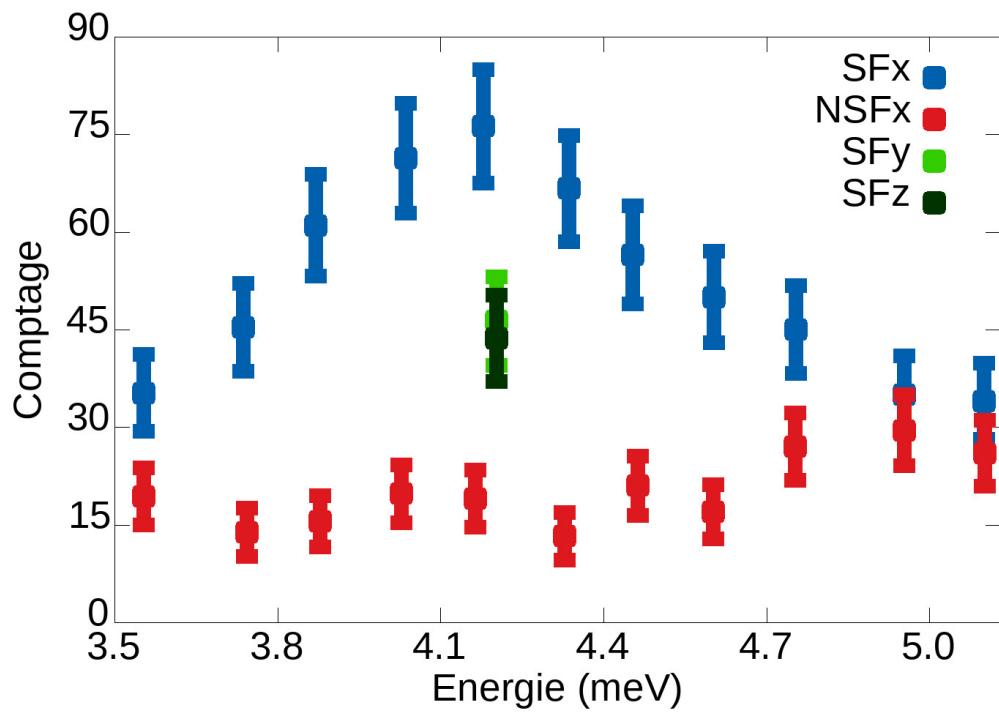


Figure 5.6 – Mesures de diffusion neutrons inélastiques, avec en bleu la contribution spinflip et en rouge la non spinflip (THALES@ILL)

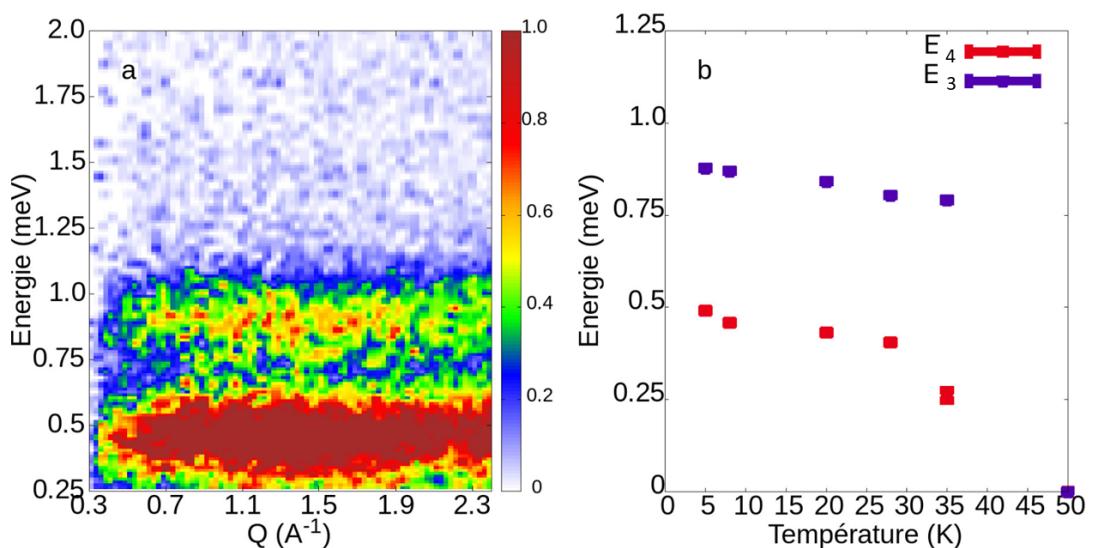


Figure 5.7 – Fig. a: mesures inélastiques en temps de vol sur poudre enregistré à 15 K. Fig. b: évolution de l'énergie des deux modes Σ_3 (violet) et Σ_4 (rouge) en fonction de la température. (IN6@ILL)

l'énergie de ces modes varie légèrement en fonction de la température. On observe un durcissement des modes à basse température et particulièrement pour Σ_4 . Les modes de plus haute énergie Σ_1 et Σ_2 discutés précédemment ne sont étonnamment pas visibles sur nos mesures. Pour Σ_1 , comme il est fortement dispersif, cela n'est pas étonnant car les mesures sur poudre moyennent dans l'espace réciproque le signal, et donc font ressortir plus fortement les modes plats, comme par exemple des modes de champs cristallins.

5.1.4.2 Mesure sur monocristal avec un spectromètre 3 axes

Pour vérifier le caractère non dispersif de ses deux modes et regarder la position de l'espace réciproque où ils prennent leurs minima, nous avons fait des mesures sur monocristal, toujours à l'ILL sur le spectromètre 3 axes à neutrons froid IN12, présentées sur la figure 5.8. Les résultats montrent que contrairement à ce que pouvait laisser penser les mesures sur poudres, nous avons bien affaire à des modes dispersifs, qui de plus prennent leurs minima en centre de zone magnétique. Le paradoxe du minimum de la relation de dispersion n'étant pas en centre de zone relevé lors des mesures à plus haute énergie, disparait. Nous reviendrons sur ce point lors de la présentation des simulations.

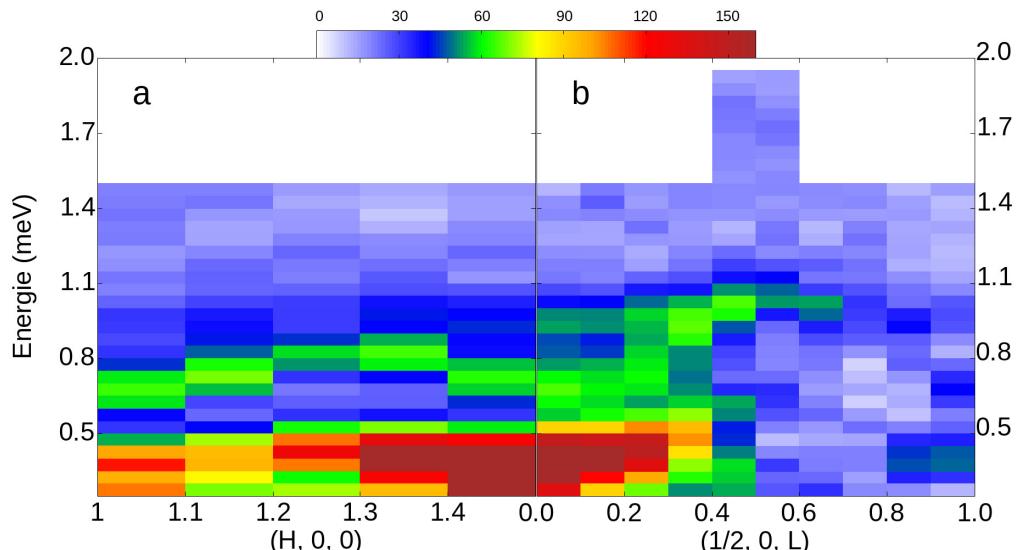


Figure 5.8 – Fig. dispersion à basse énergie mesurée sur le spectromètre 3 axes IN12@ILL sur monocristal suivant H (a) et L (b) à 5K.

5.1.5 Conclusion partielle

En conclusion, nous avons mesuré les dispersions des excitations présentes à des énergies inférieures à 15 meV, et nous les avons caractérisées en suivant leurs énergies en fonction de la température et en entretenant des mesures de neutrons polarisés. L'ensemble de ces résultats ne nous permet pas de savoir s'il s'agit d'ondes de spins standards. Nous ne sommes donc pas en mesure d'avancer une explication détaillée sur le mécanisme à l'origine des excitations et leurs possibles relations avec le(s) mode(s) observés en infrarouge. Par contre, nos résultats nous permettent d'avancer des arguments forts en défaveur d'une nature de type phonon ou niveau de champ cristallin pour ces excitations mesurées en diffusion de neutrons inélastiques.

5.2 Simulations des ondes de spins

Lorsque nous avons commencé à simuler les ondes de spins dont nous avions mesurées la dispersion en INS, nous nous sommes heurtés à deux obstacles principaux. Le premier était la différence à la fois de la structure magnétique et des dispersions mesurées par rapport aux cas connus $(Y,Tb)Mn_2O_5$, qui nous indiquait que les couplages magnétiques allaient être significativement différents de ceux des autres composés. Mais c'est aussi ce qui a rendu l'étude intéressante, car les conclusions que nous pourrons en tirer nous permettront d'élargir notre compréhension des mécanismes magnétiques à l'oeuvre dans la famille des RMn_2O_5 . Le second problème a été la forme particulière de la dispersion suivant \mathbf{k} , avec un minimum qui n'était pas en centre de zone magnétique. Cette difficulté a été levée à la fin de ma thèse avec la mesure des modes de plus basses énergies avec un minimum à $\mathbf{q}=0$. Mais nous n'avions initialement pas accès à ces mesures lorsque nous avons commencé à entreprendre la simulation des ondes de spins.

Pour finir, ces simulations présentent un intérêt dans le cadre de l'étude de l'électromagnon en permettant de répondre à la question suivante : est-il possible de décrire la dispersion de cette excitation uniquement à partir du formalisme des ondes de spins ?

5.2.1 Structure magnétique

Du point de vue de la structure magnétique, la principale singularité de ce composé par rapport aux autres membres des RMn_2O_5 est d'avoir une composante $k_z = 0$ du vecteur de propagation. Nous avons des chaînes de spins ordonnées ferromagnétiquement le long de la direction c . Ceci est très différent des ordres de spins cycloïdaux en général observés dans cette famille de composés. Nous nous sommes donc dans un premier temps intuitivement tournés vers des couplages ferromagnétiques premiers voisins dans cette direction. L'ordre de spins dans le plan (a,b) étant similaire à ceux des cas $(Y,Tb)Mn_2O_5$, nous sommes donc partis du principe que les couplages J_3 , J_4 et J_5 (figure 5.9) devraient donc être similaires à ceux estimés pour ces deux composés [23]. Concernant l'organisation des Gd, leurs ordres AFM avec les Mn^{3+} les plus proches voisins nous indiquait simplement que le couplages les reliant devaient eux aussi être AFM.

5.2.2 Simulations de la dispersion d'une chaîne 1D

5.2.2.1 Logiciel utilisé

Nous avons eu recours au logiciel Spinwave développé par Sylvain Petit (LLB, CEA Saclay). Il simule les excitations en se basant sur le formalisme d'Holstein-Primakov qui décrit les ondes de spins de manière semi-classique [67].

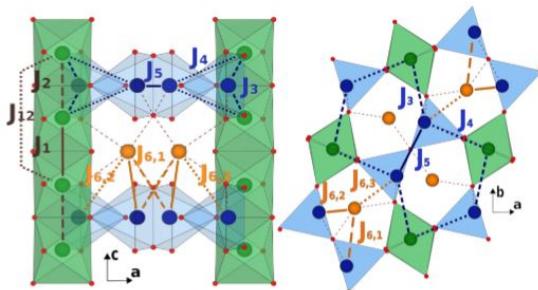


Figure 5.9 – Projection de la structure nucléaire des RMn_2O_5 le long de l'axe b (a) et c (b) indiquant les interactions d'échange J_i

5.2.2.2 Chaine 1D FM

Pour les raisons évoquées ci dessus, nous nous sommes dans un premier temps limités au cas simple d'une chaîne ferromagnétique 1D, pour essayer d'obtenir une dispersion qui ne prenne pas son minimum en centre de zone magnétique.

Rappel de notation : les couplages FM sont définis négatifs, ceux AFM positifs. Par ailleurs, la définition des interactions de super-échange est donnée dans le chapitre 2.

Le cas bien connu de la chaîne FM donne une dispersion sinusoidale, d'énergie maximale en bord de zone et minimale ($E=0$) en centre de zone (voir fig. 5.10). L'excitation d'énergie nulle de centre de zone correspond à une simple précession en phase de l'ensemble des spins de la chaîne et n'affecte pas l'angle entre les différents spins et donc l'énergie associée aux couplages magnétiques. De plus, en l'absence d'anisotropie magnétique les spins n'ont pas de direction privilégiée et donc cet état excité ne se distingue pas du fondamental, d'où son énergie nulle.

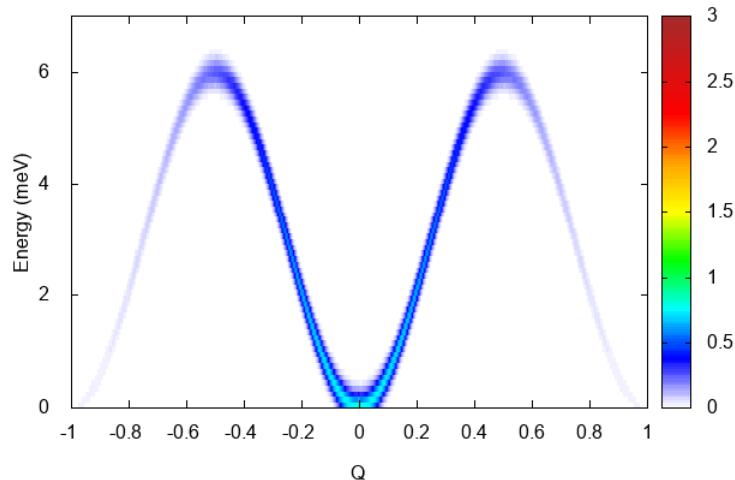


Figure 5.10 – Simulation de la dispersion des ODS sur une chaîne de spin 1D pour $J_1 = 1$ meV

Si nous rajoutons de l'anisotropie, ce mode de Goldstone acquiert un gap car nous avons maintenant un axe privilégié pour les spins. Nous obtenons donc une dispersion décalée vers le haut, avec un gap proportionnel à la racine carrée de l'énergie d'anisotropie.

5.2.2.3 Chaine 1D FM et couplage seconds voisins AFM

Si nous rajoutons maintenant un couplage second voisin AFM (noté J_{12}) à cette chaîne, la situation se complexifie légèrement ((voir fig. 5.11)). Tout d'abord, l'ordre magnétique stabilisé n'est FM que lorsque que $|J_{12}| < \frac{1}{4}|J|$. Quand $|J_{12}| > \frac{1}{4}|J|$, l'ordre magnétique change et devient incommensurable avec un vecteur de propagation q_M . En simulant la dispersion pour $J_{12} = 0.24J$, donc proche de la transition, nous voyons que la dispersion n'est plus un simple sinus mais s'aplatis en centre de zone.

Si nous regardons maintenant de l'autre côté de la transition, nous voyons que la dispersion ne prend plus son minimum en $k=0$ mais bien au vecteur de propagation q_M , ce qui correspond au comportement standard d'une onde de spin.

Si nous calculons analytiquement la dispersion des ODS en fixant artificiellement $k = 0$, nous voyons qu'elle prend la forme d'un double puits, où la partie de la dispersion comprise entre le

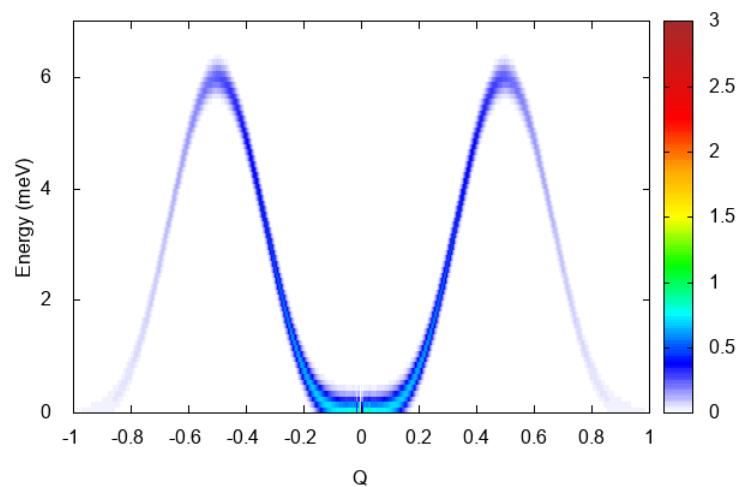


Figure 5.11 – Simulation de la dispersion des ODS sur une chaîne de spin 1D pour $J_1 = 1$ meV et $J_{1,2} = 0.24$ meV.

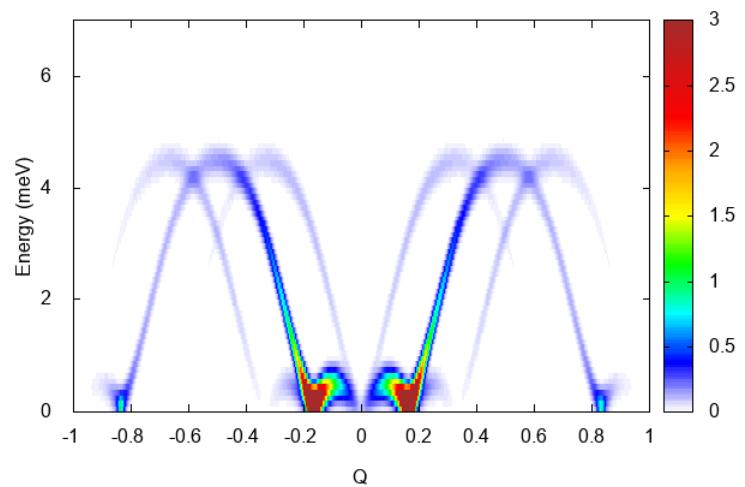


Figure 5.12 – Simulation de la dispersion des ODS sur une chaîne de spin 1D pour $J_1 = 1$ meV et $J_{1,2} = 0.5$ meV.

fond des puits et $E(k=0)$ est inférieure à zéro. Cette solution n'en est donc pas une étant donné qu'elle fait apparaître des valeurs propres négatives, mais elle pourrait le devenir si nous parvenions à accroître l'énergie de la dispersion, par exemple en ajoutant de l'anisotropie magnétique.

5.2.2.4 Chaine 1D FM, couplage second voisin AFM et anisotropie magnétique

En rajoutant une anisotropie magnétique Δ pour les spins des Mn et en fixant $k = 0$, nous obtenons la dispersion de la fig. 5.12 et 5.13. Nous retrouvons bien la structure en double puits discutée ci-dessus et des énergies positives. De plus l'objectif d'une dispersion qui ne prend pas son minimum en centre de zone est atteint.

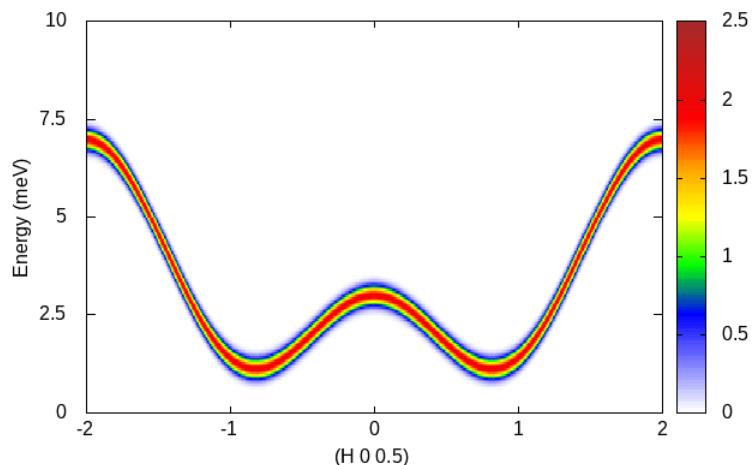


Figure 5.13 – Simulation de la dispersion des ODS sur une chaîne de spin 1D pour $J_1 = 1 \text{ meV}$, $J_{1,2} = 0.9 \text{ meV}$ et $\Delta = 2 \text{ meV}$.

5.2.3 Simulations de la dispersion des ODS dans GdMn_2O_5

Les meilleurs résultats finaux sont obtenus pour l'ensemble de couplages et d'anisotropies $J_1 = -1.5 \text{ meV}$, $J_2 = 0.65 \text{ meV}$, $J_3 = 0.15 \text{ meV}$, $J_4 = 2.05 \text{ meV}$, $J_5 = 0.12 \text{ meV}$, $J_{6,1} = J_{6,2} = 0.1 \text{ meV}$, $J_{7,1} = -J_{7,2} = 0.06 \text{ meV}$, $\Delta_{Mn^{3+}} = 0.75 \text{ meV}$ et $\Delta_{Mn^{4+}} = 0.18 \text{ meV}$.

Nous n'allons pas ici rentrer plus en détail dans les différentes étapes qui nous ont permis d'obtenir cette dispersion, mais nous allons brièvement discuter du rôle que joue chacun des paramètres introduits.

5.2.3.1 Influence du couplage 3d-3d le long de l'axe c

Comme montré par notre modèle de la chaîne FM 1D, les couplages premiers voisins vont avoir tendance, lorsque nous allons en réduire la valeur, à diminuer la profondeur de la dispersion en forme de cloche et à rapprocher de $k=0$ la position des minima en énergie. L'anisotropie joue un rôle assez similaire, en ayant tendance elle aussi à favoriser un ordre $k_z=0$. À contrario, l'augmentation de la valeur du couplage seconds voisins J_{12} a tendance à diminuer le minimum en énergie. Lorsque ce minimum devient plus petit que zéro nous ne stabilisons alors plus un ordre commensurable, mais incommeasurable avec une valeur de k_z égale à la position du minimum en énergie.

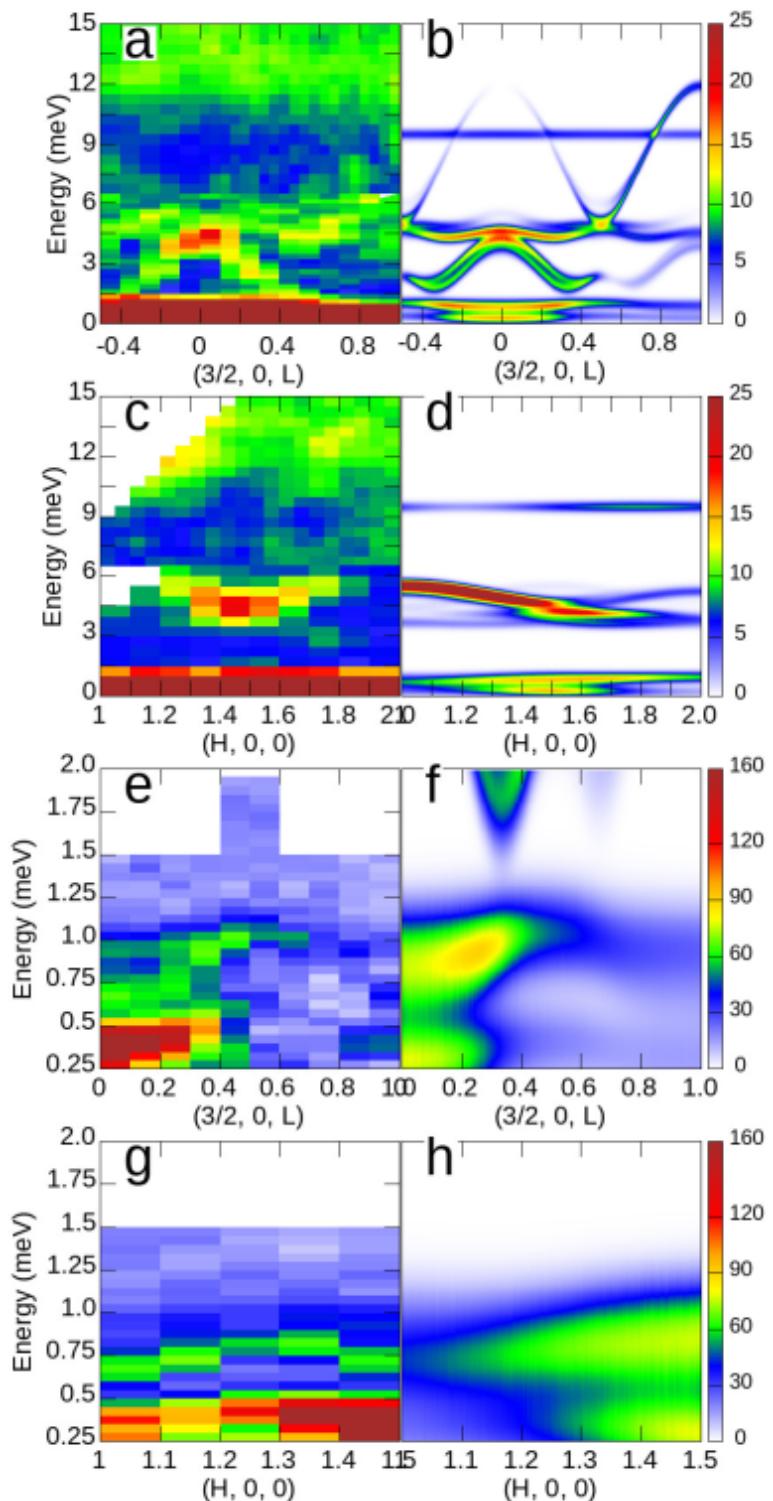


Figure 5.14 – Récapitulatif des résultats définitifs issus des simulations. Sur la colonne de gauche les mesures déjà présentées précédemment, sur la colonne de droite les simulations correspondantes

En somme, la dispersion suivant l est la conséquence d'un équilibre bien particulier entre l'ensemble (J_1, J_2, Δ) et le couplage seconds voisins. Une légère augmentation du couplage second voisin conduit rapidement à une transition magnétique vers un état incommensurable, ce qui explique certainement la complexité du diagramme de phases sous champ magnétique comme nous le verrons par la suite.

5.2.3.2 Influence du couplage 3d-3d dans le plan (a,b)

Le couplage J_5 à tendance, lorsqu'on le renforce, à séparer les deux branches de dispersion de plus haute énergie. Or nous devons avoir croisement de ces deux branches en centre de zone, et donc nous devons choisir une valeur de J_5 relativement faible pour se faire. Ici $J_5 = 0.12$ meV. Cela tranche avec les estimations qui avaient été faites de ce couplage pour $(Y,Tb)Mn_2O_5$, où il était alors vu, avec J_4 , comme prédominant. Cela était compris comme lié à la stabilité de l'ordre AFM entre les Mn^{3+} et globalement de la chaîne de Mn en zig-zag le long de a . La prise en compte des anisotropies directionnelles des Gd^{3+} et d'un faible couplage AFM J_5 s'avère suffisante pour stabiliser le bon ordre magnétique statique. Quand au couplage d'échange J_4 , il impacte l'énergie des deux dispersions associées aux manganèses sans en changer radicalement la forme, et a donc été choisi à une valeur permettant de reproduire au mieux les mesures.

Concernant les couplages $J_{3,1}$ et $J_{3,2}$, leurs inégalités, conséquence du mécanisme d'échange-striction, entraîne un dédoublement des deux dispersions associées aux manganèses. Ce dédoublement n'étant pas observé expérimentalement, nous avons fixé $J_{3,1} = J_{3,2}$. Nous pouvons donc en déduire que le mécanisme d'échange-striction ne vient que faiblement modifier les couplages et donc la structure nucléaire du système.

5.2.3.3 Influence du couplages 3d-4f

Dans l'ensemble, les interactions de super-échange 3d-4f reliant les Gd^{3+} aux Mn^{3+} viennent principalement impacter les deux modes de basse énergie. Cependant, nous pouvons voir qu'ils contribuent aussi à la stabilisation d'un ordre FM dans la direction c . En effet, si nous retirons les couplages de type J_6 ($J_{6,1}$, $J_{6,2}$ et $J_{6,3}$ sont définis fig.2.2) des simulations en gardant les mêmes valeurs pour les autres paramètres, nous voyons que la dispersion diverge lorsque nous essayons de fixer $k=0$.

Plus précisément, les couplages $J_{6,1}$ et $J_{6,2}$ modulent essentiellement l'énergie des modes de basse énergie, et $J_{6,3}$ le gap observé entre les deux branches. Nous avons donc choisi leurs valeurs de manière à coller au mieux avec les résultats expérimentaux.

Il est à noter que le fit des branches de basses énergies se faisant quasiment indépendamment de celui des deux autres branches associées aux manganèses, l'estimation des couplages de type J_6 est relativement fiable car nous n'avons que 3 variables d'ajustement.

5.2.3.4 Comparaison avec des calculs ab-initio

Nous avons collaboré avec M-B. Lepetit (Institut Néel et ILL) pour les calculs d'intégrales échange magnétique entre spins des manganèses et les énergies d'anisotropie magnétique. Elle a utilisé la méthode Selected Active Space + Single-exitations [68] (SAS+S). Cette méthode traite les corrélations électroniques. Les énergies d'anisotropie ont été calculées à partir de calculs spectroscopiques locaux. Le modèle CAS+DDCI (Complete Active Space (CAS) [69] + Difference Dedicated Configuration Interaction [70–72]) a été utilisé pour le calcul des états fondamentaux et excités sans spin-orbite. Cette méthode garantit que les corrélations électroniques dans les orbitales magnétiques sont traités rigoureusement. Les calculs d'interaction d'échange ont été effectués à l'aide des codes MOLCAS [73], CASDI [74] et RelaxSE [75] en utilisant le groupe Pbam à température ambiante

(après optimisation de la géométrie). Les résultats obtenus sont : $J_1 = -0,43\text{meV}$, $J_2 = -2,36\text{meV}$, $J_{3,1} = 1,13\text{meV}$, $J_4 = 3,98\text{meV}$, $J_5 = 0,62\text{meV}$. Comme on peut le constater, l'ordre de grandeur et les amplitudes relatives de toutes les interactions d'échange sont en bon accord avec ceux déduits de nos simulations d'ondes de spin. Certains faibles désaccords sont néanmoins présents et seront discutés en fin de chapitre.

5.2.4 Comparaison avec les mesures infra-rouge

En comparant les résultats obtenus en diffusion inélastique des neutrons avec ceux d'infrarouge, nous pouvons observer que l'énergie du mode $\Sigma_1(k)$ mesuré en diffusion de neutrons a la même valeur en bord de zone ($k=0$), 4 meV, que le mode électroactif détecté en infrarouge (E_b). Cette propriété ainsi que le fait que le mode E_b disparaît à la transition magnétique, correspond parfaitement à la définition d'un électromagnon : une excitation magnétique électroactive. Les mesures neutrons et Infrarouge que nous avons menées sur le même cristal nous ont permis d'aller plus loin dans l'analyse de cet électromagnon.

Nous avons tout d'abord remarqué que l'excitation mesurée à 4 meV par les deux techniques présente la même évolution en température. Ceci laisse penser qu'il s'agit de la même excitation. Nous avons montré que la contribution magnétique de cette excitation peut être expliquée et modélisée par la théorie linéaire standard des ondes de spin avec 11 paramètres (couplages d'échange et énergies d'anisotropie) déterminés grâce à nos simulations. Par ailleurs, à cette énergie de 4 meV, nous n'avons pas observé de mode de phonons et les calculs de champ cristallin effectués en collaboration avec M.B. Lepetit n'ont pas fait apparaître de niveau à si basse énergie. L'absence de toute contribution du réseau ou de champ cristallin, et la dépendance inhabituelle de l'électroactivité avec la polarisation de l'onde électromagnétique exclut une origine de cet électromagnon en terme de couplage entre un magnon et une autre excitation électroactive. Nous proposons que l'électromagnon dans GdMn_2O_5 soit une excitation purement électronique où les degrés de liberté orbitaux et de spin ne sont plus découplés. Cette image est corroborée par des mesures récentes mettant en évidence une composante électronique de la polarisation électrique [76, 77] dans cette famille.

En effet, la polarisation électrique totale résulte d'une combinaison de contributions : une composante ionique et une composante électronique. Dans le groupe d'espace Pm , quatre états ferroélectriques différents sont prédits dans la phase magnétique, correspondant aux quatre combinaisons de signes pour les composantes a et b de la polarisation totale. Un changement de structure magnétique modifie la densité électronique et les degrés de liberté de charge et de spin ne peuvent plus être traités indépendamment. Ainsi, l'excitation magnétique décrite ci-dessus comme une onde de spin modifie dynamiquement la partie orbitale de la fonction d'onde. L'intrication dans la fonction d'onde conduit à un changement de polarisation visible par spectroscopie IR. Ce scénario est compatible avec les règles de sélection observées en IR, car les composantes électroniques a et b existent toutes deux dans le groupe d'espace Pm .

Les différences d'amplitude des interactions d'échange entre les calculs ab-initio et nos résultats de simulations s'expliquent probablement par le fait que nous négligeons la contribution orbitale dans notre détermination des interactions d'échange et nous utilisons la structure Pbam moyenne[64].

5.2.5 Conclusion partielle

Nous avons étudié de manière qualitative au cours de cette partie le rôle que jouent les différents couplages sur la dispersion. Cela nous a permis d'émettre des hypothèses expliquant dans un premier temps la composante $k_z=0$ du vecteur de propagation, puis de la forme singulière de la dispersion en cloche d'un des modes. De plus, l'étude de la dispersion nous a montré que la structure magnétique est la conséquence d'un équilibre entre l'action contradictoire de différents couplages, et que de

faibles modifications de ces derniers peuvent rapidement conduire à changer la composante k_z du vecteur de propagation. Cela donnera un nouvel éclairage sur la présence d'un ordre ICM2 à basse température et la grande diversité des transitions observées sous l'action du champ magnétique comme nous le verrons par la suite. Pour finir, nous voyons qu'il est tout à fait possible de simuler la dispersion associée à l'électromagnon par le biais du formalisme d'Holstein-Primakov décrivant les ondes de spin d'un point de vue semi-classique.

5.3 Mesures sous champ magnétique

5.3.1 Introduction

5.3.1.1 Objectifs

Dans le cas de PrMn_2O_5 , des mesures de XMCD (X-Ray Magnetism circular Dichroism [78]) ont mis en évidence que le champ magnétique induit un moment ferromagnétique associé aux moments des ions Pr [79]. Ce phénomène s'explique par la faiblesse des couplages 3d-4f, qui sont un ordre de grandeur au-dessous des couplages entre les manganèses. Le champ magnétique vient donc les briser en premier, orientant alors les moments des ions Pr le long de la direction du champ et donnant alors naissance à une composante ferromagnétique.

Nous avons donc cherché à voir si des comportements similaires apparaissaient pour le cas R=Gd, tout en sachant que l'absence d'anisotropie de cette terre rare et son fort moment ordonné lui confère une forte sensibilité au champ appliqué, et que par conséquent il est probable d'y observer des comportements intéressants.

Pour ce faire, nous avons mené dans un premier temps des mesures élastiques sous champ magnétique pour sonder l'évolution de la structure magnétique sous champ. En particulier nous avons étudié l'apparition potentielle d'une composante ferromagnétique sous champ, mais aussi un potentiel changement de vecteur de propagation aux transitions de phases. S'en sont suivies ensuite des mesures inélastiques, où nous avons mesuré l'évolution des électromagnons en centre de zone magnétique en fonction du champ pour compléter les mesures infrarouges présentées précédemment. Cela nous a également permis d'avoir accès à l'ensemble des dispersions pour améliorer notre compréhension du comportement des ondes de spins sous champ.

5.3.1.2 Dispositif expérimental

Pour continuer notre investigation, nous avons alors mené des mesures de diffraction de neutrons élastiques sur le spectromètre 3 axes IN12@ILL. Le dispositif expérimental a contraint nos mesures au plan (a,c), avec un champ magnétique allant jusqu'à 14.9 T le long de la direction c.

5.3.2 Diffusion de neutrons sous champ magnétique

5.3.2.1 Evolution sous champ des différentes phases magnétiques

Nous rappelons qu'à champ nul et à basse température (sous 3 K), deux ordres magnétiques coexistent. Le premier, qui est celui relié aux pics de Bragg ayant la plus forte intensité, est associé à un vecteur de propagation $K_{CM} = (0.5,0,0)$, et le second, plus faible d'un facteur 10 en intensité, à un vecteur de propagation $k_{ICM} = (0.5,0,0.435)$. Nous avons donc dans un premier temps regardé l'évolution de ses deux phases en fonction du champ, et avons obtenus les résultats présentés sur les figures 5.15 et 5.16. Concernant la phase commensurable, nous voyons que cette dernière perd rapidement en intensité sous l'effet du champ H, et n'est plus présente que sous forme de trace

au-delà de 4 Teslas. La phase incommensurable se comporte tout autrement : son intensité croît progressivement jusqu'à 9 Teslas, et la position dans l'espace réciproque de la composante dans la direction c du vecteur de propagation diminue plus ou moins linéairement, en passant de 0.435 à 0 T à 0.37 pour 10 T. Au-dessus de 10 T, nous voyons que la raie magnétique disparaît au profit d'une autre au vecteur de propagation (0.5,0,0.25), dont la position n'évolue pas entre 10 T et 15 T.

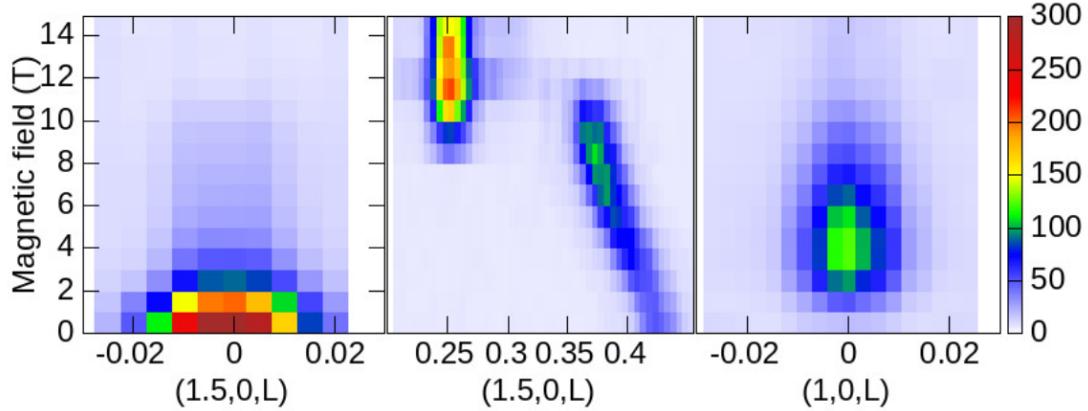


Figure 5.15 – Evolution des différents ordres magnétiques sous l'action d'un champ magnétique externe, le long de la direction (1.5,0,L) (fig.a et fig.b) et (1,0,L) (fig.c) (IN12@ILL).

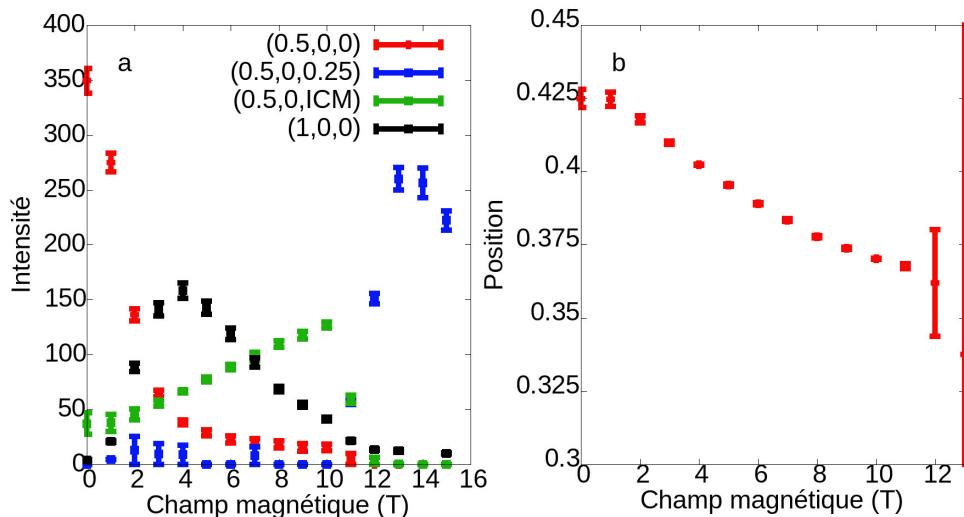


Figure 5.16 – Fig.a : Evolution de l'intensité des différents ordres magnétiques mesurés en fonction du champ. Fig.b : évolution de la position en L du vecteur de propagation K_{ICM} (IN12@ILL).

5.3.2.2 Apparition d'une composante ferromagnétique sous champ

Comme discuté précédemment, nous nous attendons à la naissance d'une composante ferromagnétique sous l'action du champ H . Nous avons donc suivi l'évolution en fonction de H d'une raie de

Bragg potentiellement associée à cette composante FM : par exemple la raie (1,0,0). Les mesures correspondantes sont présentées sur la figure 5.15. Nous voyons que conformément à nos attentes, un signal apparaît au point (1,0,0) à partir d'un champ relativement faible de 1 Tesla, jusqu'à atteindre un maximum pour $H=4$ T. Plus étonnamment, au-delà de ce champ, l'intensité du signal décroît progressivement jusqu'à sa disparition totale au-delà du champ critique $H_c = 9$ T mis en évidence par les mesures d'aimantation discutées précédemment (voir figure 4.21).

5.3.2.3 Diagramme de phase

Les résultats ont été synthétisés dans le diagramme de phases de la figure 5.17

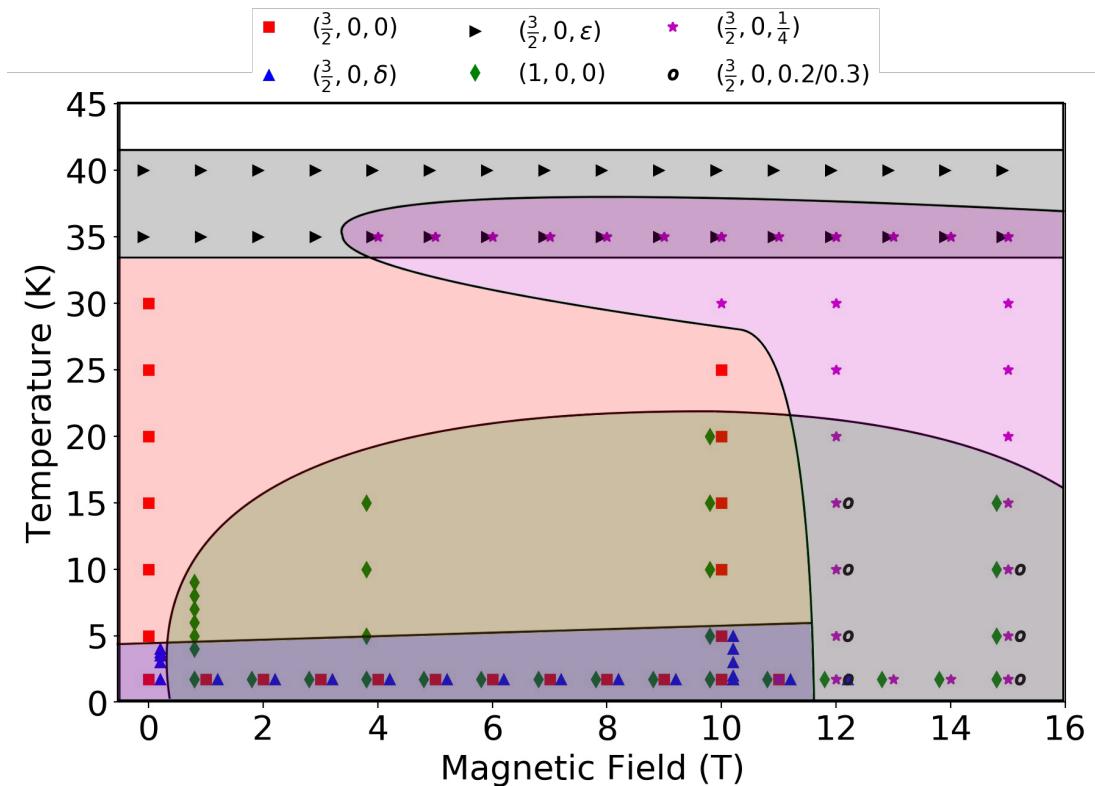


Figure 5.17 – Diagramme de phases résumant les domaines d'existence des différents ordres magnétiques observés en fonction de la température et du champ H . Les triangles noirs représentent la phase ICM1, les carrés rouges la phase CM, les triangles bleus la phase ICM2, les losanges verts la phase avec composante FM et les étoiles violettes la phase CM2

Concentrons nous d'abord sur les basses températures. Dès $H=1$ T, nous observons l'apparition de la composante FM, qui se renforce progressivement en intensité jusqu'à atteindre un maximum à 4 T, pour ensuite quasiment disparaître pour un champ $H=9$ T correspondant au champ critique $H_c = 9$ T. Parallèlement, l'intensité des raies associées à l'ordre ICM2 diminue, accompagnée d'une réduction de la composante selon c du vecteur de propagation jusqu'à $k_{IMC2} = 0.37$. L'ordre disparaît soudainement au-delà du champ H_c . La phase CM de vecteur de propagation (0.5,0,0), qui prédomine à champ nul, est rapidement déstabilisée et disparaît complètement au-delà de H_c . Une fois le champ critique dépassé, apparaît alors une phase de vecteur de propagation $k=(0.5,0,0.25)$, qui rappelle les ordres observés pour d'autres membres de la série à champ nul, comme RMn_2O_5

avec R=Y ou R=Tb [37].

Regardons maintenant le comportement de ses différents ordres en fonction de la température:

- La phase ICM2 basse température voit son domaine d'existence s'accroître légèrement sous l'action du champ. Elle disparaît au-dessus de 5 K pour H juste inférieur à H_c , alors qu'à champ nul elle disparaît à 3 K;
- La phase ICM, présente à haute température et champ nul, persiste sur la même gamme de température quelque soit le champ, et garde la même intensité. Elle se déplace par contre légèrement dans la direction c, en passant d'une composante 0.19 à 0.22;
- La phase où la composante FM apparaît voit son domaine d'existence en fonction de la température s'accroître avec le champ. Présente seulement jusqu'à 10 K pour $H=1$ T, elle reste présente jusqu'à 20 K au voisinage de la transition $H=H_c$;
- La phase (0.5,0,0) est présente sensiblement aux mêmes températures quel que soit le champ, tant que ce dernier est inférieure à H_c .
- Pour finir, les pics associés à la phase (0.5,0,0.25) induite par le champ apparaissent pour un champ bien plus faible à haute température. A 35 K, ils sont présents à partir d'un champ $H=4$ T et continuent d'être présents jusqu'au champ maximum mesuré.

Ce travail a été réalisé à la fin de ma thèse et nous n'avons pas complètement interprété le comportement. Je propose néanmoins une première explication mettant en évidence trois domaines de champ magnétique :

- De 0T à 4T, la phase de composante FM est dans sa phase ascendante. Ce sont les moments des terres rares qui répondent au champ magnétique, en s'alignant progressivement dans la direction de H. En effet, leurs faibles couplages avec les manganèses et l'absence d'anisotropie font que les ions Gd³⁺ réagissent immédiatement à l'action du champ, à contrario des spins des ions manganèses dont l'anisotropie est de l'ordre de 1 meV nécessitant un plus fort champ pour s'aligner. En parallèle, la phase CM=(0.5,0,0) décroît en intensité. Pour finir, la phase ICM2 est renforcée progressivement car elle est associée aux Mn. Par conséquence lorsque ces derniers ne sont plus influencés par les spins des Gd³⁺ déjà alignés par le champ, ils peuvent répondre à leur tour au champ H.
- De 4 T à 10 T, la phase FM commence à perdre en intensité jusqu'à disparaître complètement au-delà de 12 T.
- Au-dessus de H_c , dans une phase que nous noterons CM2, nous avons un vecteur de propagation magnétique (0.5,0,0.25) également observé pour TbMn₂O₅ et YMn₂O₅. La composante selon c de ce vecteur de propagation est encore difficile à interpréter pour l'ensemble des membres de cette série. Ce que nous pouvons noter c'est que l'observation de ce même ordre magnétique dans GdMn₂O₅ sous champ H, laisse supposer la présence de plusieurs instabilités magnétiques d'énergies comparables.

5.3.3 Mesures XMCD

5.3.3.1 Dispositif expérimental

Notre interprétation sur l'origine de l'apparition de la phase FM sous champ peut facilement être vérifiée expérimentalement par le même type de mesures XMCD (X-ray Magnetic Circular Dichroism) que celles réalisées dans PrMn₂O₅ [79]. En effet, les résultats obtenus en diffraction ne nous

permettent pas de distinguer si cette composante FM vient du retournement des ions Mn^{3+} ou des Gd^{3+} . En XMCD il est possible de choisir le seuil d'absorption et ainsi discriminer entre les deux.

Nous avons donc effectué ces mesures sur la ligne ODE au synchrotron SOLEIL, dédiée aux mesures d'absorption et de dichroïsme sous pression et à basse température. La poudre de $GdMn_2O_5$ a été placée dans une cellule à enclume diamant afin d'obtenir une poudre homogène et dans un support adapté au cryostat à disposition. La cellule a ensuite été placée dans un cryostat à circulation d'Helium permettant de descendre jusqu'à 6 K avec un champ magnétique maximal de 1.27 T.

5.3.3.2 Seuil du manganèse

Nous avons tout d'abord commencé par faire des mesures au seuil K du Mn à 6.5 K et 1.27 T. Ces dernières ne montrent qu'un très faible signal (voir la Fig. 5.18) dans la limite du bruit de fond. Ce signal correspond à une composante ferromagnétique de $0.05\mu_B$ maximum, si l'on compare au signal mesuré dans d'autres composés au manganèse [80].

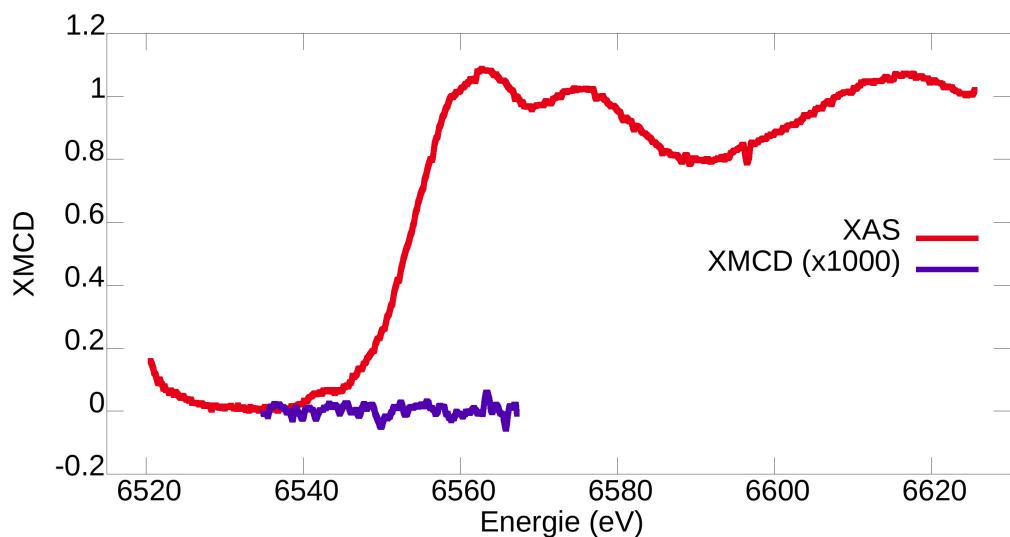


Figure 5.18 – Spectre d'absorption au seuil K du Mn (en rouge) et signal dichroïque (XMCD en bleu) correspondant à la différence entre l'absorption de rayons X polarisés circulairement gauche et droite (multiplié par 1000 pour être visible).

5.3.3.3 Seuil du gadolinium

Au seuil L_3 du Gd, le signal XMCD est plus important comme le montre la Fig. 5.19 en bas. Pour donner une estimation de l'amplitude de cette composante ferromagnétique, on compare au signal XMCD dans le Gd pur [81]. Le signal dichroïque est de l'ordre de 4% du saut à 10 K et 3 T pour le Gd pur. D'après la référence [82], le moment du Gd dans ces conditions est de l'ordre de $6.6\mu_B$. Ici nous observons un signal de 1.5% du saut mesuré, que l'on peut ainsi estimer à un moment d'environ $2.5\mu_B$.

Lorsque l'on suit ce signal en fonction de la température, on observe une diminution rapide jusqu'à environ 25 K, puis un signal faible et constant jusqu'à température ambiante. Nous interprétons cette trace à température ambiante par le fait que l'XMCD, à contraste des mesures de diffraction, est une sonde locale, et donc permet de voir du signal magnétique local bien qu'il ne coïncide pas avec un ordre longue portée. L'évolution du signal en fonction du champ magnétique

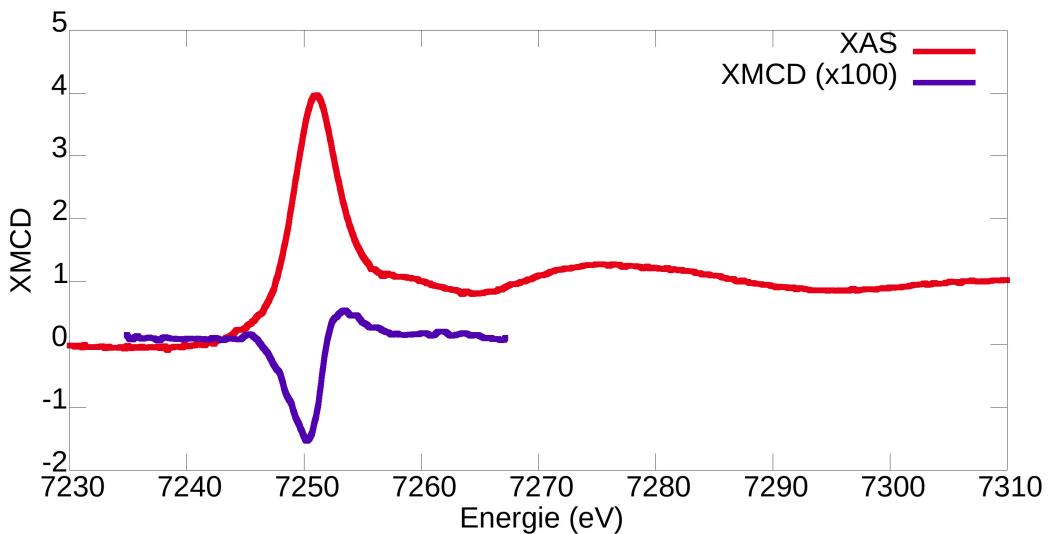


Figure 5.19 – Spectre d'absorption au seuil L₃ du Gd (en rouge) et signal dichroïque (XMCD en bleu) correspondant à la différence entre l'absorption de rayons X polarisés circulairement gauche et droite (multiplié par 100 pour être visible).

donne une relation linéaire dans la gamme de champ 0-1.3T, conforme à ce qui a été observé en susceptibilité magnétique.

5.3.3.4 Conclusion

En conclusion, cette série de mesures XMCD valide l'interprétation que nous avons faite de l'apparition de la raie (1,0,0) mesurée sous champ H. Elle provient en effet d'une composante ferromagnétique portée par les spins Gd. Il serait intéressant de pouvoir refaire la même série de mesures avec un champ plus intense (>10 T), pour pousser plus loin notre interprétation de la transition du premier ordre discutée précédemment. En effet, plusieurs questions restent en suspend : i) est-ce que les spin Mn s'orientent aussi à plus fort champ ? ii) Est-ce que le signal au seuil du Gd rediminue au-delà de 4 T comme attendu s'il est responsable du signal en (1,0,0).

5.3.4 Mesures de diffusion inélastique sous champ

5.3.4.1 Evolution de la dispersion sous champ

Dans la suite, nous allons aborder l'étude de la dynamique de spins sous champ, et plus particulièrement des modes identifiés comme électromagnon. En effet, comme nous avons pu le voir précédemment, ce dernier semble être la somme de multiples contributions, et l'application d'un champ magnétique nous permettrait potentiellement de les séparer. De plus, les transitions magnétiques induites sous champ magnétiques laisse suggérer de fortes modifications des excitations. Nous souhaitons en particulier voir si l'électromagnon recouvre une structure magnétique particulière. En effet, nous rappelons que dans le cas R=Y,Tb, l'électromagnon n'est présent que dans la phase ICM1, et disparait dans la phase CM.

Comme dans la partie précédente, nous avons utilisé de manière complémentaire des mesures de neutrons inélastiques et d'infrarouge.

Les mesures ont été effectuées sur le spectromètre 3 axes IN12, lors de la même série de mesures que pour l'étude de la diffraction sous champ, et donc avec la même configuration expérimentale.

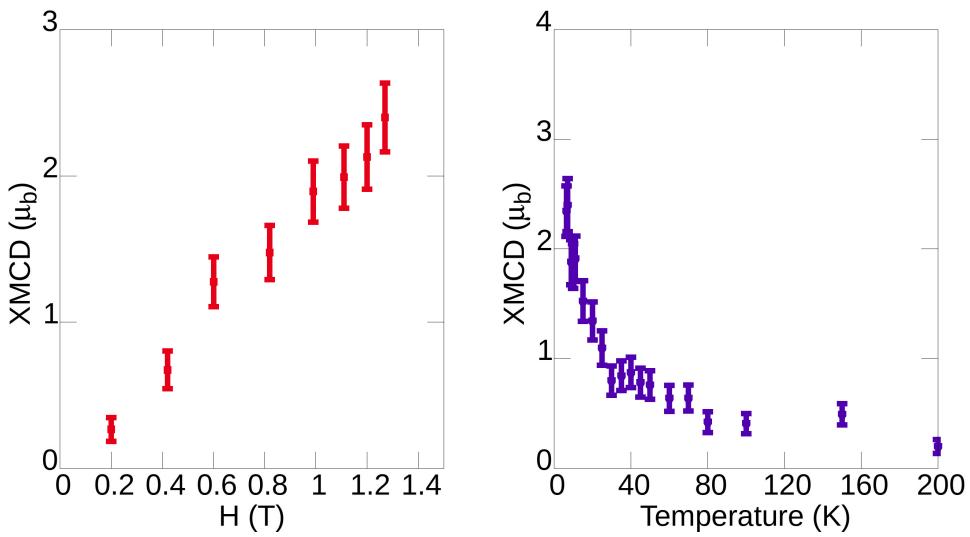


Figure 5.20 – Evolution du signal dichroïque au seuil L_3 du Gd (normalisé en μ_B) en fonction de la température (à 1.27 T) et du champ magnétique (à 6.5 K)

Nous avons pris un k_f intermédiaire de 1.5 Å pour accéder à toute la gamme des excitations au-dessous de 7 meV, et donc de pouvoir mesurer aussi bien les deux modes de basse énergie associés aux ions Gd^{3+} ainsi que la dispersion de l'électromagnon.

Nous avons procédé à deux types de mesures. Premièrement, des mesures de dispersions le long de la direction L aux valeurs de champ correspondant à des points pertinents du diagramme de phase, pour ensuite les comparer avec la dispersion à champ nul (voir fig. 5.21). Deuxièmement, nous avons suivi le centre de zone en fonction du champ H sur la fig. 5.22. Il s'agit de voir la potentielle séparation des différents modes de l'électromagnon, mais aussi de comparer à nos mesures infrarouges. Il est cependant à noter que le champ magnétique n'est ici pas appliqué dans la même direction que lors de nos mesures infrarouges ($H \parallel b$ en INS, $H \parallel c$ en IR).

Comme nous pouvons le voir sur la fig. 5.22, l'évolution du signal en centre de zone confirme la décroissance en énergie de l'électromagnon en fonction du champ. Par contre, nous pouvons voir ici avant la transition à 12 T une séparation de l'excitation à 4.5 meV en deux modes.

Du point de vue des modes de basse énergie en centre de zone, ces derniers voient leurs énergies s'accroître. Entre 0 T et 4 T, ce sont essentiellement eux qui sont modifiés par le champ, et non pas les modes de plus hautes énergies. Étant donné que lors de nos simulations nous avons mis en évidence que ces deux modes étaient principalement reliés aux moments des Mn, ceci vient renforcer l'hypothèse que ce sont les Gd qui induisent les modifications à bas champ.

Nous avons ensuite étudié les dispersions mesurées entre 10 T et à 14.9 T (fig. 5.21). Si nous comparons la mesure à 10 T avec celle à champ nul (faite à 15 K), nous voyons tout d'abord nettement la séparation en deux de l'électromagnon, le mode de plus haute énergie étant associé à une branche faiblement dispersive, l'autre à la branche en forme de cloche. La branche faiblement dispersive semble avoir légèrement augmenté en énergie, ce qui exclut la possibilité qu'elle soit associée à l'excitation observée en IR puisque celle-ci augmente sous champ. Au contraire, la branche en forme de cloche décroît en énergie en centre de zone, comme le mode observé en IR, et pourrait donc être associée à l'électromagnon. De plus, le minimum de la dispersion semble s'être déplacé vers le centre de zone, ce qui conforte notre idée que le minimum de la dispersion est relié à la structure ICM2. En effet, la position de la raie incommensurable au-dessous de 3 K se déplace aussi dans la même direction sous l'action du champ. Cependant, les mesures ne nous permettent

toujours pas de voir distinctement le bas de la dispersion : nous l'extrapolons des points à plus haute énergie.

Regardons maintenant la dispersion à basse énergie mesurée à 14.9 T. Nous remarquons tout d'abord qu'il ne subsiste qu'un des deux modes, celui de plus haute énergie. Cette observation est en apparence contradiction avec l'identification de la branche de l'électromagnon que nous venons de proposer. Cependant, l'infrarouge sondant le centre de zone magnétique et le vecteur de propagation ayant changé, il est probable qu'il faille non plus regarder la dispersion en (0.5,0,0) mais en (0.5,0,0.25) lors de nos comparaisons entre les mesures de diffusion de neutron et celles d'IR. En effet, à (0.5,0,0.25) nous observons bien un mode à plus basse énergie. Cependant son énergie n'est néanmoins pas assez basse pour correspondre au mode vu en IR.

Pour finir, signalons que nous remarquons de plus que la disparition de la dispersion en forme de cloche coincide avec la transition de la phase ICM2 vers la phase (0.5,0,0.25).

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons pu mettre en évidence la composante magnétique de l'excitation observé par spectroscopie infrarouge. L'onde de spin en centre de zone magnétique (0.5,0,0) se situe à la même énergie que le mode electroactif et son évolution en température suit la même courbe. De même son intensité croît en diminuant la température tout comme le mode observé en IR. Cet ensemble de résultats permet de qualifier ce mode d'électromagnon. Les mesures de neutrons polarisés ne montre aucun signal d'origine phononique, ouvrant la voie à une origine purement électronique de ce mode collectif. En voulant étudier le comportement sous champ de ce mode, nous avons découvert un diagramme de phase température-champ magnétique complexe et riche. Celui-ci est notamment marqué par une transition du premier ordre vers 12 T, où le vecteur de propagation est celui que l'on trouve communément dans de nombreux membres de la famille RMn₂O₅ : $k_m=(0.5,0,0.25)$. En regardant l'évolution de la dynamique de spin sous champ, nous avons pu observer l'évolution de l'onde de spin en centre de zone, associé à l'électromagnon. Nous avons également pu observer le déplacement du minimum de la dispersion sous champ, similaire au déplacement du vecteur de propagation de l'ordre magnétique statique. Cette découverte permet d'associer cette dispersion à un état fondamental magnétique sous-jacent qui n'apparaît qu'en dessous de 3K.

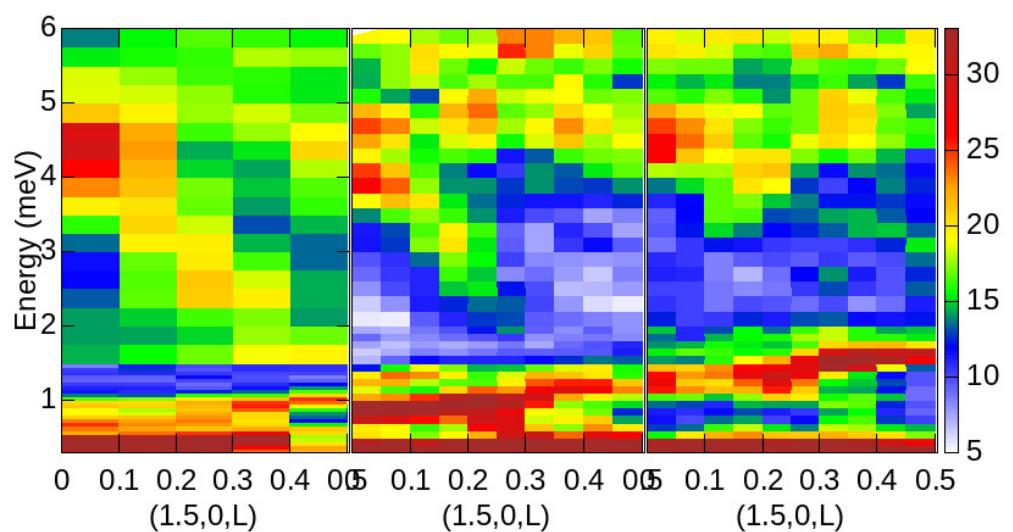


Figure 5.21 – Dispersion de l'onde de spin suivant L à 1.5 K et 0 T (figure de gauche), 12 T (figure du centre) et 15 T (figure de droite)

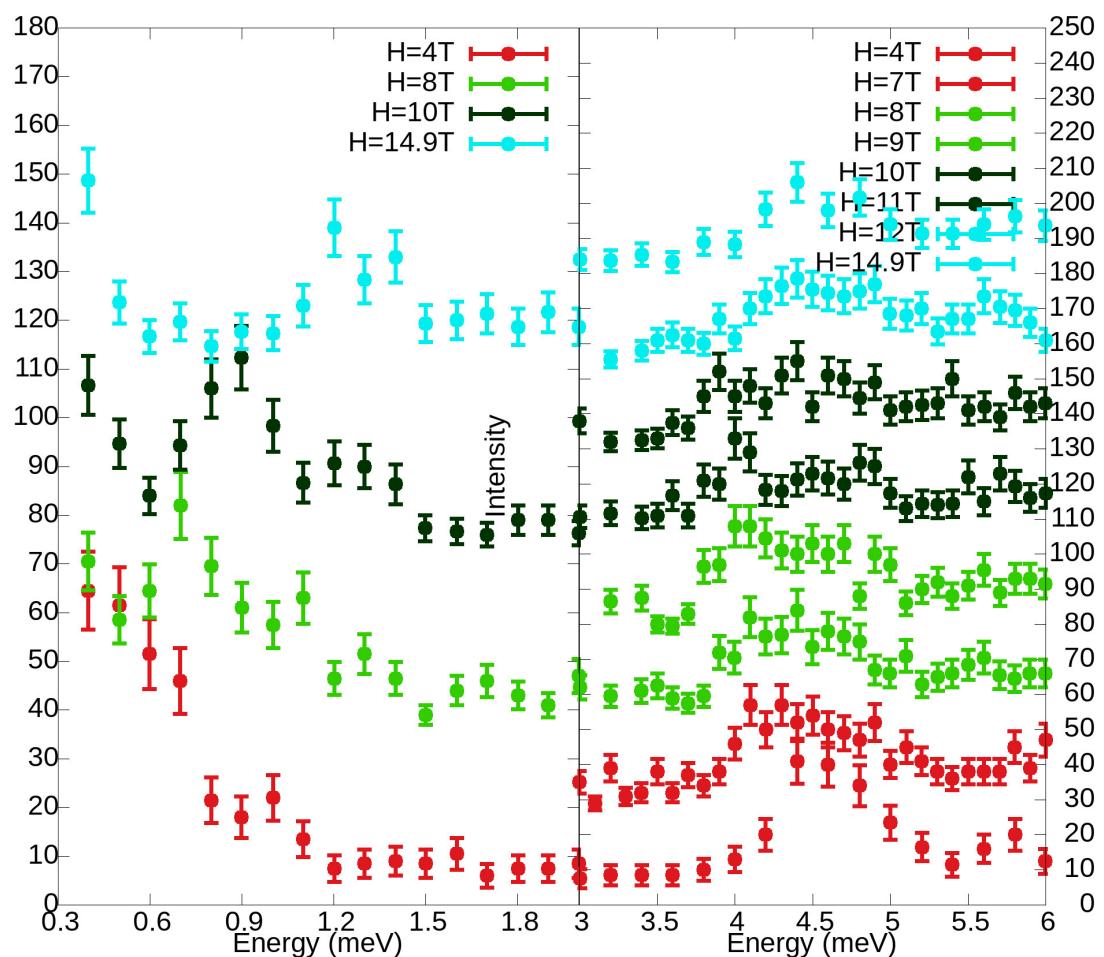


Figure 5.22 – Coupes en énergie en $q=(1.5,0,0)$ pour différentes valeurs de champ magnétique pour deux gammes d'énergies différentes (voir échelles d'énergie à gauche et à droite).

6

Conclusion

La famille des RMn_2O_5 a déjà été abondamment étudiée par le passé comme en atteste la conséquente bibliographie que nous avons succinctement listée au cours de ce manuscrit. Cependant, l'essentiel de ces recherches portent sur les propriétés statiques, que ce soit la détermination des structures nucléaires et magnétiques ou encore des mesures de grandeurs macroscopiques. Seuls, quelques publications se penchent sur l'étude de la dynamique de spin pour les cas $(\text{Tb},\text{Y})\text{Mn}_2\text{O}_5$, et leurs nombres est encore plus restreint concernant la mise en évidence et la caractérisation d'électromagnons [23]. Cette thèse a donc eu pour objectif de compléter ces études sur la dynamique de spin en se focalisant sur le composé GdMn_2O_5 . Ce dernier ayant la plus forte polarisation électrique de la famille des RMn_2O_5 et le seul membre avec un vecteur de propagation de composante $k_z = 0$, nous nous attendions à y observer des comportements différents de ceux des autres composés étudiés jusque là.

Pour cela nous avons dans un premier temps entrepris des mesures de spectroscopie infrarouge, qui nous ont permis de mettre en évidence plusieurs excitations électroactives de basse énergie autour de 4.5 meV. De plus, nous avons déduit de l'étude de leurs comportements en température qu'elles ont une origine magnétique car stabilisées dans la phase où l'ordre de spin est à longue portée. Ces deux informations nous ont permis de proposer que nous sommes en présence d'électromagnons.

L'excitation la plus intense est activée pour un champ électrique dans la direction de la polarisation spontannée, c'est à dire le long de l'axe cristallographie *b*.

Nous avons de plus caractérisé l'ensemble des règles de sélections de l'électromagnon. Nous avons observé qu'un champ électrique dans le plan (a,b) active une excitation, ce qui n'avait été mis en évidence ni dans le cas de l'Ytrium ni dans celui du Terbium, et semble selon nous attester d'une composante de la polarisation hors de l'axe *b*.

Des mesures sous champ magnétique ont aussi été entreprises. Elles ont mis en évidence que l'évolution de l'énergie de l'électromagnon sous l'action du champ change au-dessus d'environ 10 Teslas, attestant d'une transition magnétique. De plus, les mesures effectuées à champ décroissant montrent une hystérésis, laissant penser qu'il s'agit d'une transition du premier ordre.

L'influence du champ électrique sur l'électromagnon, pourtant particulièrement intéressante en vue de potentielles applications, n'ont pas pu être menées à bien malgré de nombreuses tentatives.

Une seconde partie très conséquente de mon travail de thèse a permis de compléter les résultats infrarouges par des mesures de diffusion inélastique de neutrons. Nous avons trouvé un mode à la

même énergie que celle de la plus intense excitation mesurée en infrarouge. Il présente également la même largeur et la même évolution en température.

Des mesures de neutrons polarisés nous ont permis de montrer qu'il n'y a pas de contribution du réseau nucléaire et que cette excitation est purement magnétique. Il ne s'agit donc apparemment pas d'un couplage avec un phonon.

Les mesures de diffusion inélastique nous ont permis d'obtenir la dispersion associée à cette excitation, dispersion que nous sommes parvenu à simuler en nous plaçant dans le formalisme d'Holstein-Primakov qui sert à décrire les ondes de spins d'un point de vu semi-classique. Nous pouvons donc en conclure que cette excitation est associée à une onde de spin. Ces simulations nous ont de plus donné accès à une approximation des nombreux couplages d'échange, mettant en évidence une différence importante avec ceux estimés pour les cas du Terbium et de l'Yttrium.

Une phase magnétique basse température ($T < 5K$) de vecteur de propagation $k_{ICM} = (0.5, 0, 0.435)$ coexistant avec la phase $k_{CM} = (0.5, 0, 0)$ a été également mise en évidence. L'étude de sa dispersion à basse énergie a fait apparaitre 4 branches distinctes. Les deux de plus basse énergie ont été attribuées aux Gadolinium. Les deux autres, l'une en forme de cloche centrée en k_{CM} et l'autre relativement plate, se croisent en un point qui correspond à l'électromagnon. Les simulations nous ont mis en évidence que ces excitations étaient principalement décrites par les couplages magnétiques reliant les manganèses. De plus, la position de leurs minimum en énergie ne coïncide pas avec le vecteur de propagation associé à l'ordre magnétique du fondamental mais à la phase incommensurable basse température que nous avons découverte. Nous avons expliqué ce comportement atypique par le biais d'une compétition subtile entre les compétitions de couplages premiers et second voisins et la présence d'anisotropie des spin.

Pour finir, des mesures sous champs magnétique ont complété celles faites en infrarouge. Du point de vu statique, nous avons observé une étonnante diversité de transitions et de coexistence d'ordre magnétiques. En particulier, nous avons observé qu'une contribution ferromagnétique apparaît à bas champ (entre 1 T et 10 T) que nous avons attribué à l'alignement des spins du Gd le long de la direction du champ. Cette hypothèse a été confirmée par des mesures XMCD aux seuil du Gd et du Mn. Nous n'avons pas encore interprété la grande diversité des ordres magnétiques observés, et n'avons pas non plus pu déterminer les structures magnétiques qui y sont associées, ce qui laisse de belles perspectives d'études pour l'avenir. Ces résultats sont en cours de publication [83]

Les mesures dynamiques sous champs magnétique ont confirmé celles faites en infrarouge, en y ajoutant l'évolution des modes de basses énergies et la mesure des dispersions à différents champs.

Concernant l'électromagnon, son électroactivité et la complexité de ses règles de sélections ne semblent pas pouvoir être expliquées par un couplage avec un phonon ou avec un mode de champ cristallin comme ce qui est habituellement vu dans les multiferroiques à base de terre rare. Nous faisons donc l'hypothèse d'un mécanisme purement électronique, qui serait le pendant dynamique de celui qui a été utilisé dans certaines publications pour décrire la polarisation spontanée pour les cas R=Y,Gd,Tb [84]. Nous notons de plus que l'électromagnon survit à l'application d'un champ magnétique alors que ce dernier apporte de nombreux changements sur l'organisation des spins et donc de l'état fondamental. Ceci laisse à penser que l'électroactivité n'est pas la conséquence d'un ordre de spins particulier mais bien de propriétés purement électroniques.

De nombreuses pistes d'études restent ouvertes, la première d'entre elles étant de parvenir à mesurer l'électromagnon sous champ électrique en infrarouge avec un dispositif expérimental suffisamment éprouvé sur des cas plus simples. Si ces mesures portent leurs fruits, il serait aussi envisageable de les faire en diffusion inélastique des neutrons pour accéder aux dispersions complètes. En effet nous avons utilisé des échantillons de même taille dans les deux cas et donc le dispositif expérimental devrait être sensiblement le même.

Des mesures infrarouges sous pression pourraient aussi conduire à des résultats intéressants,

étant donné que le composé GdMn_2O_5 , comme tous les autres membres de la famille des RMn_2O_5 , présente une transition magnétique induite sous pression vers un vecteur de propagation magnétique $\mathbf{k}_{CM} = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$. Il serait donc intéressant de voir si l'électromagnon survit au passage de cette transition, et si oui dans quelles conditions. Pour finir, il serait essentiel de venir compléter nos études sous champ magnétique, avec en priorité l'étude des structures magnétiques associées aux nombreux vecteurs de propagation que nous avons mis en évidence. Du point de vue de la dynamique (que ce soit en infrarouge ou en neutron), des mesures complémentaires pourraient être faites pour d'autres directions du champ appliqué.

List of Figures

2.1	a. Schéma des différents ordres susceptibles d'intervenir dans les systèmes multiferroïques (déformation ϵ , polarisation électrique P et aimantation M) ainsi que les champs agissant sur eux (contrainte σ , champ électrique E et magnétique H). Le couplage entre ces ordres est représenté par les flèches. b. Rotation de 180 degrés de la polarisation électrique suivant l'axe b par l'application d'un champ magnétique (2T) suivant l'axe a dans $TbMn_2O_5$ [4]	4
2.2	Origines possibles du couplage magnéto-électrique: a. l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya. Le couplage spin-orbite à l'origine de cette interaction va engendrer un déplacement du ligand (oxygène) entre les deux ions Mn . Les explications sont données dans le texte. b. la magnétostriction illustrée dans le cas d'une chaîne ferromagnétique avec couplage antiferromagnétique entre second voisins. La minimisation de l'énergie d'échange induit une dimerisation permettant la relaxation du système. Ces petits déplacements donneraient alors naissance à la ferroélectricité. c. Simulation numérique (LDA+U) de la différence entre la densité de charge des états de valence polarisés en spin + et - [13].	5
3.1	Polarisation électrique observée dans $TbMn_2O_5$ [4] (a) et $GdMn_2O_5$ [21] en fonction d'un champ magnétique H alternant	8
3.2	Projection de la structure nucléaire des RMn_2O_5 le long de l'axe c (a) et b (b). Les cercles bleus représentent les ions Mn^{3+} , les cercles verts les ions Mn^{4+} , les rouges les oxygènes et les jaunes les ions R^{3+}	8
3.3	Projection de la structure nucléaire des RMn_2O_5 le long de l'axe b (a) et c (b) indiquant les interactions d'échange J_i . Les atomes en vert et bleus sont les Mn^{4+} et Mn^{3+} respectivement.	9
3.4	(a) Dépendance de la polarisation électrique des RMn_2O_5 à pression ambiante en fonction du rayon ionique des R^{3+} . Ref : [5, 21, 27–35] (b) Lien entre la T_C des RMn_2O_5 et le rayon ionique des R^{3+} . Ref : [21, 27, 29–33, 36–38].	10
3.5	Structures commensurables de $TbMn_2O_5$ (27 K), $HoMn_2O_5$ (26 K) et $DyMn_2O_5$ (2 k) dans le plan (a,b) [41]	11
3.6	Diagramme de phases des structures magnétiques et de l'ordre électrique de la famille des RMn_2O_5 . Notation: PM : paramagnétique, ICM : incommensurable, CM : commensurable, PE : paraélectrique, FE : ferroélectrique.	11
3.7	a) Représentation schématique de la structure de YMn_2O_5 . Les chemins d'échange magnétique sont indiqués. Les déphasages de l'onde de densité de spins associée à l'ordre magnétique sont indiqués afin de permettre le calcul de la polarisation électrique b) Polarisation électrique selon la direction b de ce composé d'après [19]	12
3.8	Projection dans le plan $a - b$ des moments magnétiques selon c représentés par les symboles + et -. Les lignes grises représentent les chaînes AFM couplées par J_3	12
3.9	Mesures infrarouges de $TbMn_2O_5$ et YMn_2O_5 . Les courbes représentant l'absorption selon différentes polarisations électromagnétiques sont tirées de [22]	14
4.1	Réprésentation schématique d'un interféromètre de Michelson.	16

4.2	a. Carte en couleur de l'évolution du spectre d'absorbance en fonction de la température dans la configuration $E\parallel b H\parallel a$. b. Spectres d'absorbance pour les configurations $E\parallel b H\parallel a$ et $E\parallel c H\parallel a$ à 6 K	19
4.3	a. Carte en couleur de l'évolution du spectre d'absorbance en fonction de la température dans la configuration $E\parallel a H\parallel b$. b. Spectres d'absorbance pour les configurations $E\parallel a H\parallel b$ et $E\parallel c H\parallel b$ à 6K	19
4.4	Spectres d'absorption (en rouge) dans la configuration $E\parallel a H\parallel b$ pour différentes températures de 6 à 40 K par pas de 2 K, en prenant comme référence (I_0) le spectre obtenu à 45 K. Les courbes en bleu correspondent à un fit par une Lorentzienne unique.	20
4.5	Évolution des paramètres du fit de la Fig. 4.4 pour $E\parallel a H\parallel b$ en fonction de la température : à gauche : intensité, au milieu : position en énergie et à droite : largeur a mi-hauteur. La barre d'erreur est dans la taille du point.	21
4.6	Spectres d'absorption (en rouge) dans la configuration $E\parallel b H\parallel a$ pour différentes températures de 6 à 40 K, en prenant comme référence (I_0) le spectre obtenu à 45 K. Les courbes en bleu correspondent à un fit par une Lorentzienne unique.	22
4.7	Évolution des paramètres du fit de la Fig. 4.6 pour $E\parallel b H\parallel a$ en fonction de la température : à gauche : intensité, au milieu : position en énergie et à droite : largeur a mi-hauteur. La barre d'erreur est dans la taille du point.	22
4.8	Spectres d'absorption (en rouge) dans la configuration $E\parallel b H\parallel a$ pour différentes températures de 6 à 40 K, en prenant comme référence (I_0) le spectre obtenu à 45 K. Les courbes en bleus correspondent à un fit par deux Lorentziennes dont chaque contribution est représentée ainsi que la somme.	23
4.9	Évolution des paramètres du fit de la Fig. 4.8 pour $E\parallel b H\parallel a$ en fonction de la température : à gauche : intensité, au milieu : position en énergie et à droite : largeur a mi-hauteur. La barre d'erreur est dans la taille du point	23
4.10	Spectres d'absorption (en rouge) dans la configuration $E\parallel b H\parallel a$ pour différentes températures de 6 à 40 K, en prenant comme référence (I_0) le spectre obtenu à 45 K. Les courbes en bleus correspondent à un fit par trois Lorentziennes dont chaque contribution est représentée ainsi que la somme.	24
4.11	Évolution des paramètres du fit de la Fig. 4.10 pour $E\parallel b H\parallel a$ en fonction de la température : à gauche : intensité, au milieu : position en énergie et à droite : largeur a mi-hauteur. La barre d'erreur est dans la taille du point.	24
4.12	Carte en couleur de l'absorbance à 6 K en fonction de l'angle de rotation de la roue : 15 degrés correspond à la configuration $E\parallel b H\parallel a$ et 105 degrés à la configuration $E\parallel a H\parallel b$	25
4.13	Spectres d'absorption pour différents angles de la roue à 10 K, l'angle de 95° correspondant a la configuration $E\parallel a H\parallel c$, celui a 5° à $E\parallel c H\parallel a$	26
4.14	Spectres d'absorption mesurés pour la configuration $E\parallel b H\parallel c$ (courbe bleu) et $E\parallel c H\parallel b$ (courbe rouge) à 10 K.	27
4.15	Tableau des spectres d'absorption pour les différentes orientations de E (les lignes) et H (les colonnes) suivant les axes cristallographiques.	28
4.16	Comparaison entre l'electromagnon Ea (configuration $E\parallel a H\parallel b$) mesurés à 6 K sur un cristal isotopique (courbe rouge) et non isotopique (courbe bleue).	29
4.17	Spectres d'absorption pour $E\parallel b$ (haut) et $E\parallel a$ (bas) en rouge. La courbe noire correspond à la position calculée des phonons pour chaque orientation, chaque phonon ayant une largeur fixe et une intensité de 0.5.	30

4.18	Différence d'absorption pour différentes températures en prenant le spectre à 10 K comme référence pour $E \parallel b$ (haut) et $E \parallel a$ (bas)	31
4.19	Absorptions brutes pour différentes tensions appliquées, et sur le bas les différences entre les absorptions aux différentes tensions et celle à tension nulle	32
4.20	Photographie du montage du porte échantillon ayant permis les mesures sous champ électrique.	33
4.21	Aimantation magnétique le long des trois axes cristallographiques, en fonction d'un champ magnétique appliqué dans la même direction. L'amplitude est normalisée par le moment mesuré à 57 T.	33
4.22	Mesures de l'absorption à basse énergie en configuration $e \parallel b$, $h \parallel a$ pour un champ magnétique statique suivant c allant de 0 T à 18 T. Nous avons fig.a (resp. fig.b) les mesures faites lors de l'augmentation (resp. diminution) du champ, et sur la fig.c l'évolution de la position de l'excitation mesurée en fonction du champ, avec en bleu (resp. rouge) les mesures faites dans la phase ascendante (resp. descendante)	35
5.1	Schéma illustrant le principe d'un spectromètre 3-axes	39
5.2	Dispersions mesurées le long de la direction (1.5,0,L) pour $k_f = 2 \text{ \AA}^{-1}$ (2T@LLB) fig. a) et $k_f = 2.5 \text{ \AA}^{-1}$ (4F@LLB) fig. b. La figure c montre la synthèse des deux, en conservant les mesures à petit k_f pour les basses énergies et à grand k_f pour les hautes.	40
5.3	Dispersions mesurées le long de la direction (H,0,0) pour $k_f = 2.667 \text{ \AA}^{-1}$ (2T@LLB) fig. a et $k_f = 1.97 \text{ \AA}^{-1}$ (4F@LLB) fig. b. La figure c montre la synthèse des deux, en conservant les mesures à petit k_f pour les basses énergies et à grand k_f pour les hautes.	40
5.4	Mesures de diffusion neutrons élastiques le long de l'axe (1.5,0,L), à 3 K (en rouge) et à 15 K (en vert), 3T@LLB.	42
5.5	Suivi en température du centre de zone (1.5,0,0) (3T@LLB) : carte en couleur (à gauche) et intensité, position et largeur du signal en fonction de la température (droite).	43
5.6	Mesures de diffusion neutrons inélastiques, avec en bleu la contribution spinflip et en rouge la non spinflip (THALES@ILL)	44
5.7	Fig. a: mesures inélastiques en temps de vol sur poudre enregistré à 15 K. Fig. b: évolution de l'énergie des deux modes Σ_3 (violet) et Σ_4 (rouge) en fonction de la température. (IN6@ILL)	44
5.8	Fig. dispersion à basse énergie mesurée sur le spectromètre 3 axes IN12@ILL sur monocristal suivant H (a) et L (b) à 5K.	45
5.9	Projection de la structure nucléaire des RMn_2O_5 le long de l'axe b (a) et c (b) indiquant les interactions d'échange J_i	46
5.10	Simulation de la dispersion des ODS sur une chaîne de spin 1D pour $J_1 = 1 \text{ meV}$	47
5.11	Simulation de la dispersion des ODS sur une chaîne de spin 1D pour $J_1 = 1 \text{ meV}$ et $J_{1,2} = 0.24 \text{ meV}$	48
5.12	Simulation de la dispersion des ODS sur une chaîne de spin 1D pour $J_1 = 1 \text{ meV}$ et $J_{1,2} = 0.5 \text{ meV}$	48
5.13	Simulation de la dispersion des ODS sur une chaîne de spin 1D pour $J_1 = 1 \text{ meV}$, $J_{1,2} = 0.9 \text{ meV}$ et $\Delta = 2 \text{ meV}$	49
5.14	Récapitulatif des résultats définitifs issus des simulations. Sur la colonne de gauche les mesures déjà présentées précédemment, sur la colonne de droite les simulations correspondantes	50

5.15 Evolution des différents ordres magnétiques sous l'action d'un champ magnétique externe, le long de la direction (1.5,0,L) (fig.a et fig.b) et (1,0,L) (fig.c) (IN12@ILL).	54
5.16 Fig.a : Evolution de l'intensité des différents ordres magnétiques mesurés en fonction du champ. Fig.b : évolution de la position en L du vecteur de propagation K_{ICM} (IN12@ILL).	54
5.17 Diagramme de phases résumant les domaines d'existence des différents ordres magnétiques observés en fonction de la température et du champ H. Les triangles noirs représentent la phase ICM1, les carrés rouges la phase CM, les triangles bleus la phase ICM2, les losanges verts la phase avec composante FM et les étoiles violettes la phase CM2	55
5.18 Spectre d'absorption au seuil K du Mn (en rouge) et signal dichroïque (XMCD en bleu) correspondant à la différence entre l'absorption de rayons X polarisés circulairement gauche et droite (multiplié par 1000 pour être visible).	57
5.19 Spectre d'absorption au seuil L_3 du Gd (en rouge) et signal dichroïque (XMCD en bleu) correspondant à la différence entre l'absorption de rayons X polarisés circulairement gauche et droite (multiplié par 100 pour être visible).	58
5.20 Evolution du signal dichroïque au seuil L_3 du Gd (normalisé en μ_B) en fonction de la température (à 1.27 T) et du champ magnétique (à 6.5 K)	59
5.21 Dispersion de l'onde de spin suivant L à 1.5 K et 0 T (figure de gauche), 12 T (figure du centre) et 15 T (figure de droite)	61
5.22 Coupes en énergie en $q=(1.5,0,0)$ pour différentes valeurs de champ magnétique pour deux gammes d'énergies différentes (voir échelles d'énergie à gauche et à droite).	62

Bibliography

- [1] Y. Uemura. "Energy-Scale Phenomenology and Pairing via Resonant Spin-Charge Motion in FeAs, CuO, Heavy-Fermion and Other Exotic Superconductors." In: *Physica B Condens. Matter* 404 (2009), pp. 3195–3201 (cit. on p. 3).
- [2] H. Chen, Y. Ren, Y. Qiu, et al. "Coexistence of the Spin-Density Wave and Superconductivity in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$." In: *EPL* 85 (2009), p. 17006 (cit. on p. 3).
- [3] R. E. Cohen. "Origin of ferroelectricity in perovskite oxides." In: *Nature* 358.6382 (1992), pp. 136–138. doi: [10.1038/358136a0](https://doi.org/10.1038/358136a0) (cit. on p. 3).
- [4] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, et al. "Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic field." In: *Nature* 429.6990 (2004), pp. 392–395. doi: [10.1038/nature02572](https://doi.org/10.1038/nature02572) (cit. on pp. 4, 7, 8).
- [5] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, et al. "Colossal Magnetodielectric Effects in DyMn_2O_5 ." In: *Phys. Rev. Lett.* 93.10 (2004), p. 107207. doi: [10.1103/PhysRevLett.93.107207](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.107207) (cit. on pp. 3, 4, 7, 10).
- [6] J. Rouquette, J. Haines, V. Bornand, et al. "Pressure tuning of the morphotropic phase boundary in piezoelectric lead zirconate titanate." In: *Phys. Rev. B* 70 (1 2004), p. 014108. doi: [10.1103/PhysRevB.70.014108](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.014108) (cit. on p. 3).
- [7] M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, et al. "Tunnel junctions with multiferroic barriers." In: *Nature Materials* 6 (2007), p. 296 (cit. on p. 4).
- [8] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, et al. "Magnetic control of ferroelectric polarization." In: *Nature* 426.6962 (2003), pp. 55–58. doi: [10.1038/nature02018](https://doi.org/10.1038/nature02018) (cit. on p. 4).
- [9] M. Fiebig. "Revival of the magnetoelectric effect." In: *J. Phys. D. Appl. Phys.* 38.8 (2005), R123–R152. doi: [10.1088/0022-3727/38/8/R01](https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/8/R01) (cit. on p. 4).
- [10] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott. "Multiferroic and magnetoelectric materials." In: *Nature* 442.7104 (2006), pp. 759–765. doi: [10.1038/nature05023](https://doi.org/10.1038/nature05023) (cit. on p. 4).
- [11] G. Catalan and J. F. Scott. "Physics and Applications of Bismuth Ferrite." In: *Adv. Mater.* 21 (2009), p. 2463 (cit. on p. 4).
- [12] T. Katsufuji, S. Mori, M. Masaki, et al. "Dielectric and magnetic anomalies and spin frustration in hexagonal $R\text{MnO}_3$ ($R = \text{Y}, \text{Yb}$, and Lu).". In: *Phys. Rev. B* 64 (10 2001), p. 104419. doi: [10.1103/PhysRevB.64.104419](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.104419) (cit. on p. 4).
- [13] S Partzsch, S. B. Wilkins, J. P. Hill, et al. "Observation of electronic ferroelectric polarization in multiferroic YMn_2O_5 ." In: *Physical Review Letters* 107.5 (2011), p. 057201. doi: [10.1103/PhysRevLett.107.057201](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.057201) (cit. on pp. 5, 6).
- [14] B. T. Matthias. "New Ferroelectric Crystals." In: *Phys. Rev.* 75 (11 1949), pp. 1771–1771. doi: [10.1103/PhysRev.75.1771](https://doi.org/10.1103/PhysRev.75.1771) (cit. on p. 4).

-
- [15] N. A. Hill. "Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?" In: *J. Phys. Chem. B* 104.29 (2000), pp. 6694–6709. doi: [10.1021/jp000114x](https://doi.org/10.1021/jp000114x) (cit. on p. 4).
- [16] W. Prellier, M. P. Singh, and P. Murugavel. "The single-phase multiferroic oxides: from bulk to thin film." In: *J. Phys. Condens. Matter* 17.30 (2005), R803. doi: [10.1088/0953-8984/17/30/R01](https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/30/R01) (cit. on pp. 5, 7).
- [17] S. W. Cheong and M. Mostovoy. "Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity." In: *Nat. Mater.* 6.1 (2007), pp. 13–20. doi: [10.1038/nmat1804](https://doi.org/10.1038/nmat1804) (cit. on p. 5).
- [18] I. A. Sergienko, C. Şen, and E. Dagotto. "Ferroelectricity in the magnetic E-phase of orthorhombic perovskites." In: *Phys. Rev. Lett.* 97.22 (2006), pp. 3–6. doi: [10.1103/PhysRevLett.97.227204](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.227204) (cit. on p. 5).
- [19] L. C. Chapon, P. G. Radaelli, G. R. Blake, et al. "Ferroelectricity induced by acentric spin-density waves in YMn₂O₅." In: *Physical Review Letters* 96.9 (2006), pp. 1–4. doi: [10.1103/PhysRevLett.96.097601](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.097601) (cit. on pp. 5, 11, 12).
- [20] N. Aliouane, D. N. Argyriou, J. Strempfer, et al. "Field-induced linear magnetoelastic coupling in multiferroic TbMnO₃." In: *Phys. Rev. B* 73 (2 2006), p. 020102. doi: [10.1103/PhysRevB.73.020102](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.020102) (cit. on p. 5).
- [21] N. Lee, C. Vecchini, Y. J. Choi, et al. "Giant tunability of ferroelectric polarization in GdMn₂O₅." In: *Phys. Rev. Lett.* 110.13 (2013), pp. 2–5. doi: [10.1103/PhysRevLett.110.137203](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.137203) (cit. on pp. 7, 8, 10, 12, 13).
- [22] A. B. Sushkov, R. V. Aguilar, S. Park, et al. "Electromagnons in multiferroic YMn₂O₅ and TbMn₂O₅." In: *Phys. Rev. Lett.* 98.2 (2007), p. 27202. doi: [10.1103/PhysRevLett.98.027202](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.027202) (cit. on pp. 7, 13–15, 18).
- [23] J. H. Kim, M. A. Van Der Vegte, A. Scaramucci, et al. "Magnetic excitations in the low-temperature ferroelectric phase of multiferroic YMn₂O₅ using inelastic neutron scattering." In: *Phys. Rev. Lett.* 107.9 (2011), pp. 1–4. doi: [10.1103/PhysRevLett.107.097401](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.097401) (cit. on pp. 9, 13, 15, 18, 46, 63).
- [24] G. Yahia, F. Damay, S. Chattopadhyay, et al. "Experimental evidence for the microscopic mechanism of the unusual spin-induced electric polarization in GdMn₂O₅." In: *Phys. Rev. B* 97.8 (2018), p. 085128. doi: [10.1103/PhysRevB.97.085128](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.085128) (cit. on pp. 9, 12, 13, 41).
- [25] P. G. Radaelli and L. C. Chapon. "A neutron diffraction study of RMn₂O₅ multiferroics." In: *J. Phys. Condens. Matter* 20.43 (2008), p. 434213. doi: [10.1088/0953-8984/20/43/434213](https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/43/434213) (cit. on pp. 9, 10).
- [26] C. Doubrovsky, G. André, A. Gukasov, et al. "Magnetic phase transitions in PrMn₂O₅: Importance of ion-size threshold size effects in RMn₂O₅ compounds (R=rare earth)." In: *Phys. Rev. B* 86.17 (2012), p. 174417. doi: [10.1103/PhysRevB.86.174417](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.174417) (cit. on pp. 9, 10).
- [27] S. Chattopadhyay, V. Balédent, F. Damay, et al. "Evidence of multiferroicity in NdMn₂O₅." In: *Phys. Rev. B* 93.10 (2016), p. 104406. doi: [10.1103/PhysRevB.93.104406](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.104406) (cit. on pp. 9, 10).
- [28] Y. Koyata and K. Kohn. "Low-temperature phase transition in ErMn₂O₅." In: *Ferroelectrics* 204.1 (1997), pp. 115–124. doi: [10.1080/00150199708222193](https://doi.org/10.1080/00150199708222193) (cit. on p. 10).

-
- [29] I. Kagomiya and K. Kohn. "Ferroelectric transitions of LuMn_2O_5 ." In: *Ferroelectrics* 219.1 (1998), pp. 169–176. doi: [10.1080/00150199808213513](https://doi.org/10.1080/00150199808213513) (cit. on p. 10).
- [30] T. Fujita and K. Kohn. "Ferroelectricity of SmMn_2O_5 ." In: *Ferroelectrics* 219.1 (1998), pp. 155–160. doi: [10.1080/00150199808213511](https://doi.org/10.1080/00150199808213511) (cit. on p. 10).
- [31] D. Higashiyama, S. Miyasaka, and Y. Tokura. "Magnetic-field-induced polarization and depolarization in HoMn_2O_5 and ErMn_2O_5 ." In: *Phys. Rev. B* 72.6 (2005), p. 064421. doi: [10.1103/PhysRevB.72.064421](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.064421) (cit. on p. 10).
- [32] S. Kobayashi, H. Kimura, Y. Noda, et al. "Neutron Diffraction Study of Magnetic Ordering Associated with Ferroelectricity in TmMn_2O_5 ." In: *J. Phys. Soc. Japan* 74.1 (2005), pp. 468–472. doi: [10.1143/JPSJ.74.468](https://doi.org/10.1143/JPSJ.74.468) (cit. on p. 10).
- [33] R. P. Chaudhury, C. R. dela Cruz, B. Lorenz, et al. "Pressure-induced polarization reversal in multiferroic YMn_2O_5 ." In: *Phys. Rev. B* 77.22 (2008), p. 220104. doi: [10.1103/PhysRevB.77.220104](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.220104) (cit. on p. 10).
- [34] M. Fukunaga, Y. Sakamoto, H. Kimura, et al. "Magnetic phase transitions and magnetic-field-induced polarization flops in multiferroic YbMn_2O_5 ." In: *J. Phys. Soc. Japan* 80.1 (2011), pp. 1–5. doi: [10.1143/JPSJ.80.014705](https://doi.org/10.1143/JPSJ.80.014705) (cit. on p. 10).
- [35] Z. Y. Zhao, M. F. Liu, X. Li, et al. "Experimental observation of ferrielectricity in multiferroic DyMn_2O_5 ." In: *Sci. Rep.* 4.1 (2015), p. 3984. doi: [10.1038/srep03984](https://doi.org/10.1038/srep03984) (cit. on p. 10).
- [36] T. Doi and K. Kohn. "Magnetoelectric effect and simultaneous electric and magnetic transition in EuMn_2O_5 ." In: *Phase Transitions* 38.4 (1992), pp. 273–284. doi: [10.1080/01411599208213207](https://doi.org/10.1080/01411599208213207) (cit. on p. 10).
- [37] L. C. Chapon, G. R. Blake, M. J. Gutmann, et al. "Structural anomalies and multiferroic behavior in magnetically frustrated TbMn_2O_5 ." In: *Phys. Rev. Lett.* 93.17 (2004), pp. 10–13. doi: [10.1103/PhysRevLett.93.177402](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.177402) (cit. on pp. 10, 11, 56).
- [38] W. Ratcliff, V. Kiryukhin, M. Kenzelmann, et al. "Magnetic phase diagram of the colossal magnetoelectric DyMn_2O_5 ." In: *Phys. Rev. B* 72.6 (2005), p. 60407. doi: [10.1103/PhysRevB.72.060407](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.060407) (cit. on p. 10).
- [39] P. P. Gardner, C. Wilkinson, J. B. Forsyth, et al. "The magnetic structures of the rare-earth manganates ErMn_2O_5 and TbMn_2O_5 ." In: *J. Phys. C Solid State Phys.* 21.33 (1988), pp. 5653–5661. doi: [10.1088/0022-3719/21/33/009](https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/33/009) (cit. on p. 10).
- [40] E. Golovenchits and V. Sanina. "Magnetic and magnetoelectric dynamics in RMn_2O_5 ($\text{R} = \text{Gd}$ and Eu).". In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 16.24 (2004), pp. 4325–4334. doi: [10.1088/0953-8984/16/24/014](https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/24/014) (cit. on pp. 10, 13).
- [41] G. R. Blake, L. C. Chapon, P. G. Radaelli, et al. "Spin structure and magnetic frustration in multiferroic RMn_2O_5 ." In: *Phys. Rev. B* 71.21 (2005), p. 214402. doi: [10.1103/PhysRevB.71.214402](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.214402) (cit. on pp. 10, 11).
- [42] C. R. dela Cruz, F. Yen, B. Lorenz, et al. "Structural anomalies at the magnetic and ferroelectric transitions in RMn_2O_5 ($\text{R}=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$).". In: *Phys. Rev. B* 73.10 (2006), p. 100406. doi: [10.1103/PhysRevB.73.100406](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.100406) (cit. on p. 10).
- [43] Y. Noda, H. Kimura, M. Fukunaga, et al. "Magnetic and ferroelectric properties of multiferroic RMn_2O_5 ." In: *J. Phys. Condens. Matter* 20.43 (2008), p. 434206. doi: [10.1088/0953-8984/20/43/434206](https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/43/434206) (cit. on p. 10).

-
- [44] A. Muñoz, J. A. Alonso, M. T. Casais, et al. "A Study of the Magnetic Structure of LaMn₂O₅ from Neutron Powder Diffraction Data." In: *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005.4 (2005), pp. 685–691. doi: [10.1002/ejic.200400548](https://doi.org/10.1002/ejic.200400548) (cit. on p. 10).
- [45] A. Muñoz, J. A. Alonso, M. Casais, et al. "Magnetic structure and properties of BiMn₂O₅." In: *Phys. Rev. B* 65.14 (2002), p. 144423. doi: [10.1103/PhysRevB.65.144423](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.144423) (cit. on p. 10).
- [46] G. Yahia, F. Damay, S. Chattopadhyay, et al. "Recognition of exchange striction as the origin of magnetoelectric coupling in multiferroics." In: *Phys. Rev. B* 95.18 (2017), p. 184112. doi: [10.1103/PhysRevB.95.184112](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.184112) (cit. on p. 12).
- [47] M. Tachibana, K. Akiyama, H. Kawaji, et al. "Lattice effects in multiferroic RMn₂O₅ (R = Sm-Dy,Y)." In: *Phys. Rev. B* 72.22 (2005), p. 224425. doi: [10.1103/PhysRevB.72.224425](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.224425) (cit. on p. 12).
- [48] B. K. Khannanov, E. I. Golovenchits, and V. A. Sanina. "Giant polarization and magnetic dynamics in GdMn₂O₅." In: *J. Phys. Conf. Ser.* 572.1 (2014), pp. 2–7. doi: [10.1088/1742-6596/572/1/012046](https://doi.org/10.1088/1742-6596/572/1/012046) (cit. on p. 13).
- [49] G. A. Smolenskii and I. E. Chupis. "Ferroelectromagnets." In: *Soviet Physics - Uspekhi* 25.7 (1982), pp. 415–448. doi: [10.1070/PU1982v025n07ABEH004570](https://doi.org/10.1070/PU1982v025n07ABEH004570) (cit. on pp. 13, 14).
- [50] A Cano. "Theory of electromagnon resonances in the optical response of spiral magnets." In: *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 80.18 (2009), pp. 1–4. doi: [10.1103/PhysRevB.80.180416](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.180416) (cit. on p. 13).
- [51] A Pimenov, a. M. Shubaev, a. a. Mukhin, et al. "Electromagnons in multiferroic manganites." In: *J. Phys. Condens. Matter* 20.43 (2008), p. 434209. doi: [10.1088/0953-8984/20/43/434209](https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/43/434209) (cit. on p. 13).
- [52] A. Pimenov, A. A. Mukhin, V. Y. Ivanov, et al. "Possible evidence for electromagnons in multiferroic manganites." In: *Nat. Phys.* 2.2 (2006), pp. 97–100. doi: [10.1038/nphys212](https://doi.org/10.1038/nphys212) (cit. on p. 13).
- [53] Y. Takahashi, R. Shimanou, Y. Kaneko, et al. "Magnetoelectric resonance with electromagnons in a perovskite helimagnet." In: *Nature Physics* 8.2 (2012), pp. 121–125. doi: [10.1038/nphys2161](https://doi.org/10.1038/nphys2161) (cit. on p. 13).
- [54] P. Rovillain, J. Liu, M. Cazayous, et al. "Electromagnon and phonon excitations in multiferroic TbMnO₃." In: *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 86.1 (2012), pp. 1–6. doi: [10.1103/PhysRevB.86.014437](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.014437) (cit. on p. 13).
- [55] S. Petit, V. Balédent, C. Doubrovsky, et al. "Investigation of the electromagnon excitations in the multiferroic TbMn₂O₅." In: *Phys. Rev. B* 87.14 (2013), p. 140301. doi: [10.1103/PhysRevB.87.140301](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.140301) (cit. on pp. 13, 15, 18).
- [56] S. Pailhès, X. Fabrèges, L. P. Régnault, et al. "Hybrid Goldstone modes in multiferroic YMnO₃ studied by polarized inelastic neutron scattering." In: *Phys. Rev. B* 79 (13 2009), p. 134409. doi: [10.1103/PhysRevB.79.134409](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.134409) (cit. on p. 13).
- [57] P. Rovillain, R. D. Sousa, Y. Gallais, et al. "Electric-field control of spin waves at room temperature in multiferroic BiFeO₃." In: *Nature Materials* 9.12 (2010), pp. 975–979. doi: [10.1038/nmat2899](https://doi.org/10.1038/nmat2899) (cit. on pp. 13, 31).
- [58] N. Kida, Y. Ikebe, Y. Takahashi, et al. "Electrically driven spin excitation in the ferroelectric magnet DyMnO₃." In: *Phys. Rev. B* 78 (10 2008), p. 104414. doi: [10.1103/PhysRevB.78.104414](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.104414) (cit. on p. 13).

-
- [59] L. Chaix, S. de Brion, S. Petit, et al. "Magneto- to Electroactive Transmutation of Spin Waves in ErMnO_3 ." In: *Phys. Rev. Lett.* 112 (13 2014), p. 137201. doi: [10.1103/PhysRevLett.112.137201](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.137201) (cit. on p. 13).
- [60] H. Katsura, A. V. Balatsky, and N. Nagaosa. "Dynamical magnetoelectric coupling in helical magnets." In: *Phys. Rev. Lett.* 98.2 (2007), pp. 1–4. doi: [10.1103/PhysRevLett.98.027203](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.027203) (cit. on p. 13).
- [61] A. B. Sushkov, M Mostovoy, R Valdés Aguilar, et al. "Electromagnons in multi-ferroic RMn_2O_5 compounds and their microscopic origin." In: *J. Phys. Condens. Matter* 20.43 (2008), p. 434210. doi: [10.1088/0953-8984/20/43/434210](https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/43/434210) (cit. on p. 14).
- [62] L. Chaix. "Couplage magnéto-électrique dynamique dans les composés multiferroïques : langasites de fer et manganites hexagonaux." In: *Thèse* (2016) (cit. on p. 17).
- [63] E. I. M. P. S. B.Kh.Khannanov V.A. Sanina. "Room-temperature electric polarization induced by phase separation in multiferroic GdMn_2O_5 ." In: *JETP Lett.* 103.4 (2016), p. 248. doi: [10.7868/s0370274x1604007x](https://doi.org/10.7868/s0370274x1604007x) (cit. on p. 18).
- [64] A. Vaunat, V. Balédent, S. Petit, et al. "Evidence for an electromagnon in GdMn_2O_5 : A multiferroic with a large electric polarization." In: *Phys. Rev. B* 103 (17 2021), p. 174434. doi: [10.1103/PhysRevB.103.174434](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.174434) (cit. on pp. 30, 35, 52).
- [65] C. Boullier. "Couplage magnéto-électrique dynamique dans les composés multiferroïques : langasites de fer et manganites hexagonaux." In: *Thèse* (2006) (cit. on p. 37).
- [66] B. Roessli and P. Böni. "Chapter 2.8.5 - Polarised Neutron Scattering." In: *Scattering*. Ed. by R. Pike and P. Sabatier. London: Academic Press, 2002, pp. 1242–1263. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-012613760-6/50067-X> (cit. on p. 43).
- [67] S. Petit. "Les ondes de spins." In: *Collection SFN* 10 (2010), p. 449. doi: [10.1051/sfn/2010008](https://doi.org/10.1051/sfn/2010008) (cit. on p. 46).
- [68] A. Gellé, J. Varignon, and M.-B. Lepetit. "Accurate evaluation of magnetic coupling between atoms with numerous open shells: An ab initio method." In: *EPL (Euro-physics Letters)* 88.3 (2009), p. 37003 (cit. on p. 51).
- [69] B. O. Roos, P. R. Taylor, and P. E. Sigbahn. "A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-Cl approach." In: *Chemical Physics* 48.2 (1980), pp. 157–173. doi: [10.1016/0301-0104\(80\)80045-0](https://doi.org/10.1016/0301-0104(80)80045-0) (cit. on p. 51).
- [70] J. Miralles, J. P. Daudey, and R. Caballol. In: *Chem. Phys. Lett.* 198 (1992), p. 555 (cit. on p. 51).
- [71] V. M. García and *et al.* In: *Chem. Phys. Lett.* 238 (1995), p. 222 (cit. on p. 51).
- [72] V. M. García, M. Reguero, and R. Caballol. In: *Theor. Chem. Acc.* 98 (1997), p. 50 (cit. on p. 51).
- [73] F. Aquilante, J. Autschbach, R. K. Carlson, et al. In: *J. Comp. Chem.* 37 (2016), p. 506 (cit. on p. 51).
- [74] D. Maynau. In: *private communication* (2020) (cit. on p. 51).
- [75] E Rebolini and M. Lepetit. In: *private communication* (2020) (cit. on p. 51).

-
- [76] J.-Q. Dai, J. Yuan, and C. Ke. "Multiple-valued electric polarization in multiferroic GdMn₂O₅ from first principles." In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 516 (2020), p. 167373. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167373> (cit. on p. 52).
- [77] S. Partzsch, S. B. Wilkins, J. P. Hill, et al. "Observation of Electronic Ferroelectric Polarization in Multiferroic YMn₂O₅." In: *Phys. Rev. Lett.* 107 (5 2011), p. 057201. doi: <10.1103/PhysRevLett.107.057201> (cit. on p. 52).
- [78] J. Stöhr. "Exploring the microscopic origin of magnetic anisotropies with X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) spectroscopy." In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 200.1 (1999), pp. 470–497. doi: [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00407-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00407-2) (cit. on p. 53).
- [79] S. Chattopadhyay, V. Balédent, S. K. Panda, et al. "4f spin driven ferroelectric-ferromagnetic multiferroicity in PrMn₂O₅ under a magnetic field." In: *Phys. Rev. B* 102 (9 2020), p. 094408. doi: <10.1103/PhysRevB.102.094408> (cit. on pp. 53, 56).
- [80] A. Y. Ramos, H. C. N. Tolentino, M. M. Soares, et al. "Emergence of ferromagnetism and Jahn-Teller distortion in LaMn_{1-x}Cr_xO₃." In: *Phys. Rev. B* 87 (22 2013), p. 220404. doi: <10.1103/PhysRevB.87.220404> (cit. on p. 57).
- [81] C. Sorg, A. Scherz, K. Baberschke, et al. "Detailed fine structure of x-ray magnetic circular dichroism spectra: Systematics for heavy rare-earth magnets." In: *Phys. Rev. B* 75 (6 2007), p. 064428. doi: <10.1103/PhysRevB.75.064428> (cit. on p. 57).
- [82] M. Mito, K. Matsumoto, Y. Komorida, et al. "Volume shrinkage dependence of ferromagnetic moment in lanthanide ferromagnets gadolinium, terbium, dysprosium, and holmium." In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70.9 (2009), pp. 1290–1296. doi: <10.1016/j.jpcs.2009.07.013> (cit. on p. 57).
- [83] A. Vaunat, V. Balédent, S. Petit, et al. "Magnetic field induced novel multiferroic phase in GdMn₂O₅." In: *In preparation* (2022) (cit. on p. 64).
- [84] T. A. Beale, S. B. Wilkins, R. D. Johnson, et al. "Antiferromagnetically spin polarized oxygen observed in magnetoelectric TbMn₂O₅." In: *Physical Review Letters* 105.8 (2010), pp. 3–6. doi: <10.1103/PhysRevLett.105.087203> (cit. on p. 64).