

Habilitation à diriger les recherches
Neutron et Dynamique de spin

Sylvain Petit
LLB CE-Saclay F-91191 Gif sur Yvette
`sylvain.petit@cea.fr`

8 Novembre 2010

Table des matières

1	Introduction, guide de lecture	3
2	La théorie des ondes de spin	6
2.1	Les hypothèses	6
2.2	Représentation de Holstein-Primakov	8
2.3	Transformation de Fourier	9
2.4	Transformation de Bogolubov	10
2.5	Structure de la matrice de changement de base	12
2.6	Aimantation sur chaque site	13
2.7	Lien avec les mesure de diffusion des neutrons	14
2.8	Etude de quelques exemples	18
2.8.1	La chaîne ferromagnétique	19
2.8.2	La chaîne antiferromagnétique	19
2.8.3	Le cas d'une hélice	20
2.8.4	Premiers pas vers les systèmes frustrés : le cas du réseau triangulaire	22
2.8.5	Plus de frustration : le cas du réseau kagomé	24
2.8.6	Un cas réel : les ondes de spin dans $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$	30
2.8.7	Un exemple en chantier : les ondes de spin dans $TbMn_2O_5$	36
2.8.8	Conclusion	38
3	Multiferroïques	45
3.1	Introduction	45
3.2	Les mécanismes microscopiques	50
3.3	L'exemple des delafossites	52
3.4	Les $RMnO_3$ hexagonaux	53
3.5	Modes hybrides	60
3.5.1	Neutrons polarisés - détails expérimentaux	64
3.5.2	Mise en évidence d'un mode hybride	67
3.5.3	Dispersion du mode hybride	68
3.5.4	Discussion	70
3.6	Perspectives	72

4	Dynamique de spin dans les manganites à CMR	73
4.1	Introduction	73
4.2	La dynamique de spin dans les manganites	77
4.2.1	<i>LaMnO₃</i> pur [126] et faiblement dopé [131]	77
4.2.2	L'état quasi-métallique au voisinage de $x \approx 1/8$	79
4.2.3	L'état ferromagnétique métallique	82
4.3	Perspectives	87
5	Perspectives et projets	88
5.1	Vers l'étude de nouveaux systèmes magnétiques quasi-unidimensionnels . . .	90
5.1.1	Introduction	90
5.1.2	chaîne quasi-1d frustrées : la dynamique de spin dans β - <i>CaCr₂O₄</i> . .	91
5.2	Dynamique de spin dans les réseaux pyrochlores	97
5.2.1	Introduction	97
5.2.2	Champ moyen, dynamique de spin	100
5.2.3	Dynamique de spin dans <i>Er₂Ti₂O₇</i>	101
6	Conclusion	103
I	Annexe I : Excitations magnétiques et champ cristallin	105
6.1	Approximation de champ moyen, equations auto-cohérentes	107
6.1.1	Changement de base	107
6.1.2	Calcul de valeur moyenne	109
6.2	Etats excités, équation du mouvement	109
6.2.1	Fonction réponse	109
6.2.2	Etape 1	110
6.2.3	Etape 2	112
6.2.4	Etape 3	113
6.2.5	Système d'équations final	113
6.2.6	Fonction de corrélation spin-spin	114
6.2.7	Approximations	115

Chapitre 1

Introduction, guide de lecture

C'est de 1994 à 1997 que j'ai effectué ma thèse de doctorat au LLB, dans le domaine de la supraconductivité à haute température critique. Il s'agissait de l'une des premières études de la dynamique de spin dans $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ par diffusion inélastique des neutrons et s'inscrivait dans la suite des travaux entrepris sur $YBa_2Cu_3O_6$ à Grenoble et à Saclay. A l'époque, il fallait tenter de comprendre les spécificités de ce composé, détecter d'éventuels gap et pseudo-gap de spin, tenter de déterminer l'origine des fluctuations incommensurables, leur comportement à haute énergie et l'impact de l'instabilité de type "stripes" sur la supraconductivité ... Les résultats, en partie publiés dans des proceedings de conférence, sont malheureusement peu cités dans la littérature. Pourtant, grâce au soutien indéfectible et à la tenacité de Bernard Hennion (chef du groupe 3 axes à l'époque), nous avons pu faire des observations intéressantes, qui me paraissent d'actualité encore aujourd'hui : existence d'un gap de spin au dopage optimum [1, 3, 8] et d'un gap sur-amorti pour les régimes sous et sur-dopé [2, 7], évolution du spectre avec le dopage et l'énergie [2, 9]. Toutefois, une de nos observations, en l'occurrence l'existence de fluctuations de très basse fréquence apparaissant à basse température pourrait malheureusement être le résultat d'un artéfact expérimental [3]. Par ailleurs, sous la direction de Flora Onufrieva et en collaboration avec Yvan Sidis, nous avons eu l'occasion d'aborder ces questions d'un point de vue plus théorique, avec une étude de l'émergence de la supraconductivité dans le modèle t-J [4, 5, 6]. Ce "détour" par le calcul et la théorie m'a paru tout à fait enrichissant.

Par la suite, en janvier 1998, j'ai eu l'opportunité d'entrer directement au CEA, au sein de la Direction des Applications Militaires, dans un service de conception et d'interprétation des expériences nucléaires menées par le CEA. J'ai donc découvert un monde totalement différent, et surtout une physique que l'on ne rencontre pour ainsi dire jamais sauf dans le coeur des étoiles : l'hydrodynamique, le transfert radiatif, le transport des neutrons et des particules chargées, ainsi que les réactions nucléaires et thermo-nucléaires y jouent un rôle de tout premier plan. Pendant ces années, j'ai été chargé de développer et d'examiner l'opportunité d'intégrer différents modèles dans le programme "Simulation" de la DAM. Il s'agissait essentiellement d'améliorer la description de phénomènes physiques tels que le transport des neutrons ou des particules très énergétiques ("suprathermiques")

dans un plasma thermonucléaire, éventuellement turbulent (siège d'instabilités hydrodynamiques). Ainsi formé à différents codes de simulation, j'ai participé à la définition de procédures de calcul que l'on appelle "standards", ainsi qu'à leur validation globale en tant que responsable de l'interprétation de plusieurs expériences nucléaires.

Depuis la fin de l'année 2005, grâce là encore au soutien constant de Bernard Hennion, j'ai ré-intégré le groupe 3 axes au LLB. L'accueil chaleureux de Fernande Moussa et de Martine Hennion m'a permis de me replonger instantanément dans la physique de la matière condensée, en travaillant avec elles sur plusieurs sujets.

Le LLB est en fait une unité mixte du CEA et du CNRS (UMR 12), dont la mission consiste à tirer parti au mieux des instruments installés autour d'Orphée, la source nationale de neutrons. Aujourd'hui, mon activité de recherche se partage entre une activité de recherche "propre" et l'accueil de visiteurs venant réaliser leurs expériences au laboratoire (activité de "service"). Dans ce cadre, l'investissement nécessaire au bon déroulement des expériences, notamment sur les spectromètres 3 axes, permet d'établir de solides collaborations. Voici quelques exemples :

- Avec Agnès Barthélémy et ses étudiants (CNRS-Thalès), nous avons mené une série de caractérisations de couches minces, dans le cadre de l'étude de composés multiferroïques [10, 11, 12, 13].
- Avec Pascale Foury et Jean-Paul Pouget (LPS, Université d'Orsay), nous menons une série d'études sur les conducteurs organiques unidimensionnels du type sels de Bechgaard [14].
- Nous poursuivons également, avec Olivier Mentré (Université de Lille) et Etienne Janod (Université de Nantes) l'étude de systèmes unidimensionnels originaux formés d'échelles de spins 1/2 frustrées [15].
- En collaboration avec Catherine Dufour et Karine Dumesnil (IJL, Université de Nancy), nous avons entrepris des mesures de la dynamique de spin dans des super-réseaux et films minces de terres rares. En dépit de la difficulté purement technique (les mesures inélastiques se font normalement sur des composés "bulk"), l'étude sur ces systèmes artificiels est tout à fait intéressante car la croissance par épitaxie permet de varier à loisir les conditions physiques : phénomènes de confinement magnétique dans les super-réseaux, applications de contraintes via le type de substrat dans les films...

Mon activité de recherche propre est elle aussi centrée sur l'utilisation des moyens expérimentaux du laboratoire, notamment des spectromètres 3 axes, et s'inscrit dans la continuité des études proposées par Fernande Moussa et Martine Hennion. Ces activités s'insèrent dans le cadre général des systèmes électroniques fortement corrélés, et comportent deux volets, avec d'une part l'étude des systèmes à magnéto-résistance géante [16, 17, 18, 19] et d'autre part l'étude de systèmes multiferroïques [20, 21, 22, 23, 24, 25]. Cette seconde partie se poursuit aujourd'hui en collaboration avec Isabelle Mirebeau et Loreynne Pinsard ; elle a donné lieu au travail de thèse de Xavier Fabrèges.

Ce document dresse un panorama de ces activités, avec comme dénominateur commun l'étude de la dynamique de spin par diffusion inélastique des neutrons. Dans ce contexte, la théorie des excitations collectives de type ondes de spin (ou magnon) joue un rôle de tout premier plan. Elle permet dans de nombreux cas, d'orienter la réflexion, comme le déroulement des expériences. La première partie de ce document lui est donc consacrée, avec ses aspects théoriques et numériques¹. Elle est agrémentée d'exemples didactiques comme d'exemples empruntés à des sujets actuels. Les parties 3 et 4 sont ensuite consacrées aux multiferroïques et aux systèmes à magnéto-résistance géante ; la dernière partie décrit nos perspectives, essentiellement tournées vers l'étude de systèmes frustrés, de basse dimension (chaîne zig-zag de spin demi entier), mais aussi tridimensionnels, avec l'étude de réseaux pyrochlores.

1. Ce texte est une compilation de cours donnés dans le cadre des Journées de la Neutronique en 2009 à Rémuzat (Drôme), et en 2007 à Albé (Bas Rhin)

Chapitre 2

La théorie des ondes de spin

La théorie des ondes de spin est l'une des pierres angulaires du magnétisme [27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34]. Bien que développée dans les années 50, son importance reste fondamentale même si de nouveaux concepts ont été proposés depuis, notamment pour décrire la physique des systèmes de basse dimension. Le modèle des ondes de spin est basé sur le Hamiltonien de Heisenberg :

$$H = \sum_{m,n,i,j} \vec{S}_{m,i} J_{m,i,n,j} \vec{S}_{n,j} + \sum_{m,i} D_i (\vec{S}_{m,i} \cdot \vec{n}_i)^2$$

et tient compte d'un terme d'échange $J_{m,i,n,j}$ entre spins situés sur les sites (m, i) et (n, j) . Ici, i est un indice qui repère la position d'un spin dans la maille élémentaire m . Le second terme est un terme d'anisotropie axiale ou planaire¹.

2.1 Les hypothèses

Les deux hypothèses fondamentales du modèle sont les suivantes :

- Tout d'abord, on suppose que le champ moléculaire induit une transition vers une phase magnétique ordonnée, avec une maille élémentaire magnétique comportant L ions. En conséquence, on peut définir L repères locaux, notés (e_i^1, e_i^2, e_i^3) , où e_i^3 correspond à la direction du i ème moment ordonné (avec $1 \leq i \leq L$). Du fait de la symétrie de translation, il est clair que ces bases ne dépendent pas de l'indice m . Nous pouvons aussi définir un ensemble de matrices de passage connectant l'espace cartésien global à chacune de ces bases locales :

$$S_i^{\alpha=x,y,z} = \sum_{\mu=1,2,3} R_i^{\alpha,\mu} S_i^\mu$$

1. Comme nous voulons minimiser l'énergie, il est clair que si D est négatif, \vec{n}_i est un axe de facile aimantation (sur le site i) : les spins préfèrent s'aligner le long de cette direction. Si D est positif, alors la perpendiculaire à \vec{n}_i définit un plan de facile aimantation, et le système gagne de l'énergie si les spins sont couchés dans ce plan.

ainsi que les vecteurs suivants, utiles par la suite :

$$\begin{aligned} z_i^\alpha &= R_i^{\alpha,1} + R_i^{\alpha,2} \\ \eta_i^\alpha &= R_i^{\alpha,3} \end{aligned}$$

En fait, η_i^α est la direction du i ème moment ordonné en coordonnées cartésiennes.

- La seconde hypothèse consiste à ne considérer que de petites déviations autour de cet état de champ moyen.

Comme nous le verrons par la suite, la théorie des ondes de spin est une théorie du champ, dont les quasi-particules sont appelées ondes de spin ou magnons. Ces excitations portent un spin 1 et correspondent physiquement à des modes de précession des spins autour de la direction locale du moment ordonné, et caractérisées par un déphasage de site en site (figure 2.1). Les paragraphes suivants détaillent le formalisme mathématique du modèle.

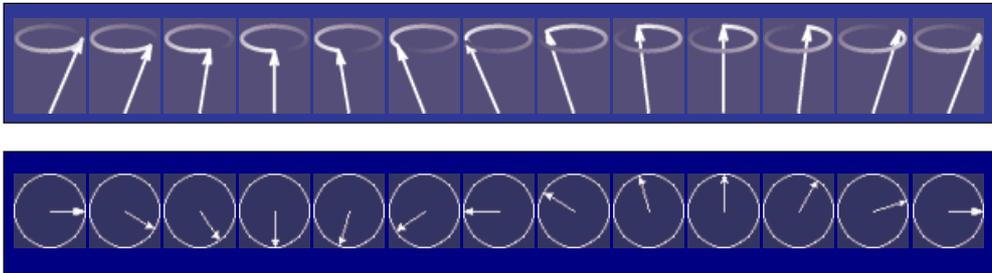


FIGURE 2.1 – Diagramme schématique d'une onde de spin dans un ferromagnétique

2.2 Représentation de Holstein-Primakov

Du fait de notre seconde hypothèse, nous devons décrire de petites déviations autour de la configuration magnétique ordonnée. Dans ce but, nous utilisons une représentation des opérateurs de spin, proposée par Holstein et Primakov. Introduisant un opérateur de type boson $b_{m,i}$ par site, nous écrivons :

$$\begin{aligned} S_{m,i}^+ &= \sqrt{2S_i - b_{m,i}^+ b_{m,i}} b_{m,i} \\ S_{m,i}^- &= b_{m,i}^+ \sqrt{2S_i - b_{m,i}^+ b_{m,i}} \\ S_{m,i}^3 &= S_i - b_{m,i}^+ b_{m,i} \end{aligned}$$

En développant à l'ordre le plus bas :

$$\begin{aligned} S_{m,i}^1 &\approx \frac{\sqrt{2S_i}}{2} (b_{m,i} + b_{m,i}^+) \\ S_{m,i}^2 &\approx \frac{\sqrt{2S_i}}{2i} (b_{m,i} - b_{m,i}^+) \\ S_{m,i}^3 &\approx S_i - b_{m,i}^+ b_{m,i} \end{aligned}$$

on peut écrire les coordonnées cartésiennes du spin au site (m, i) :

$$S_{m,i}^{\alpha=x,y,z} = \frac{\sqrt{2S_i}}{2} \bar{z}_i^\alpha b_{m,i} + \frac{\sqrt{2S_i}}{2} z_i^\alpha b_{m,i}^+ + \eta_i^\alpha (S_i - b_{m,i}^+ b_{m,i})$$

Dans cette représentation "bosonique", la quantité physique intéressante est le nombre de bosons par site, $b_{m,i}^+ b_{m,i}$, qui en seconde quantification peut prendre des valeurs entières comprises entre zéro et l'infini. Cette remarque permet d'interpréter simplement l'équation pour $S_{m,i}^3$. En effet, plus $b_{m,i}^+ b_{m,i}$ est grand, et plus la projection selon l'axe local e_i^3 est petite. $\vec{S}_{m,i}$ est alors essentiellement perpendiculaire à e_i^3 . Il faut noter, mais ceci est bien connu, que ce développement des opérateurs de spin n'est valable que si le nombre de bosons reste faible, de sorte que les composantes de spin perpendiculaires à e_i^3 restent petites. Bien entendu, "petites", s'entend par comparaison à la longueur du spin S_i .

Notre problème est maintenant écrit dans le langage de la seconde quantification :

$$H = \sum_{m,n,i,j,\alpha,\beta} \left\{ \frac{\sqrt{2S_i}}{2} \bar{z}_i^\alpha b_{m,i} + \frac{\sqrt{2S_i}}{2} z_i^\alpha b_{m,i}^+ + \eta_i^\alpha (S_i - b_{m,i}^+ b_{m,i}) \right\} J_{m,i,n,j}^{\alpha\beta} \left\{ \frac{\sqrt{2S_j}}{2} \bar{z}_j^\beta b_{n,j} + \frac{\sqrt{2S_j}}{2} z_j^\beta b_{n,j}^+ + \eta_j^\beta (S_j - b_{n,j}^+ b_{n,j}) \right\}$$

Définissant les vecteurs X_m à $2L$ composantes :

$$X_m = \begin{pmatrix} b_{m,1} \\ \dots \\ b_{m,i} \\ \dots \\ b_{m,L} \\ b_{m,1}^+ \\ \dots \\ b_{m,i}^+ \\ \dots \\ b_{m,L}^+ \end{pmatrix}$$

et en ne gardant que les termes d'ordre 2, nous obtenons finalement une écriture compacte du Hamiltonien :

$$H = \sum_{m,n} X_m^+ h_{m,n} X_n$$

$h_{m,n}$ est une matrice $2L \times 2L$ dont les éléments sont donnés par :

	$j = 1, \dots, L$	$j = L + 1, \dots, 2L$
$i = 1, \dots, L$	$-\Omega_{m,n,i,j} + \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} z_i J_{m,i,n,j} \bar{z}_j$	$+\frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} z_i J_{m,i,n,j} z_j$
$i = L + 1, \dots, 2L$	$+\frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} \bar{z}_i J_{m,i,n,j} \bar{z}_j$	$-\Omega_{m,n,i,j} + \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} \bar{z}_i J_{m,i,n,j} z_j$

et

$$\Omega_{m,n,i,j} = \delta_{m,n} \delta_{i,j} \left(\sum_{\nu,\ell} S_\ell \eta_i J_{m,i,\nu,\ell} \eta_\ell \right)$$

Bien entendu, il n'y a rien de nouveau ici, mais cette formulation met en évidence le fait que nous avons affaire à une forme quadratique. Nous sommes donc certains de trouver une solution exacte, ce que nous allons détailler maintenant.

2.3 Transformation de Fourier

La "diagonalisation" de cette forme quadratique peut être effectuée en partie par une transformation de Fourier. Définissant les vecteurs $X_k = \sum_m e^{ikR_m} X_m$ à $2L$ composantes, nous obtenons :

$$H = \sum_k X_k^+ h_k X_k$$

et h_k est une matrice $2L \times 2L$ d'éléments :

$$\begin{array}{c|cc}
& j = 1, \dots, L & j = L + 1, \dots, 2L \\
\hline
i = 1, \dots, L & -\Omega_{i,j} + \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} z_i J_{k,i,j} \bar{z}_j & +\frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} z_i J_{k,i,j} z_j \\
i = L + 1, \dots, 2L & +\frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} \bar{z}_i J_{k,i,j} \bar{z}_j & -\Omega_{i,j} + \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} \bar{z}_i J_{k,i,j} z_j
\end{array}$$

avec

$$\Omega_{i,j} = \delta_{i,j} \left(\sum_{\nu,\ell} S_\ell \eta_i J_{m,i,\nu,\ell} \eta_\ell \right)$$

2.4 Transformation de Bogolubov

Nous devons maintenant diagonaliser pour chaque vecteur k une matrice $2L \times 2L$; en fait il ne s'agit pas à proprement parler d'une diagonalisation ; nous devons bien définir une transformation de base P :

$$X_k = P_k Y_k$$

telle que le Hamiltonien H devienne diagonal

$$H = \sum_k Y_k^+ E_k Y_k$$

mais les opérateurs $y_{k,\ell}$ du vecteur Y_k doivent toujours décrire des opérateurs de type boson. Cette transformation est appelée transformation de Bogolubov.

Dans le langage de la théorie des champs, l'état fondamental du modèle est le vide de ces opérateurs et les états excités contiennent un certain nombre de quasi-particules. Physiquement, ces particules, que l'on appelle ondes de spin ou magnons, correspondent à des modes de précession autour de la structure ordonnée. Comme nous l'avons mentionné plus haut, la validité du modèle est contrôlée par la valeur de la projection du spin le long de e_i^3 , c'est-à-dire $S_i - b_{m,i}^+ b_{m,i}$ quantité qui doit restée finie (et positive). De plus, un calcul simple montre que si il y a L ions magnétiques, il y a aussi L branches d'onde de spin et le problème est maintenant de trouver cette matrice P (l'indice k est omis dans un souci de lisibilité).

Nous reproduisons ci-dessous la formulation explicite de la transformation de Bogolubov [34] ; on la trouve fréquemment pour quelques ions par maille, mais pour ainsi dire jamais dans le cas général. Elle est basée sur les relations de commutation canoniques des opérateurs b :

$$[X_s, X_{s'}^+] = X_s X_{s'}^+ - X_{s'}^+ X_s = g_{s,s'}$$

où g est une matrice $2L \times 2L$:

$$g = \begin{pmatrix} I & \\ & -I \end{pmatrix}$$

La démonstration s'effectue en quatre étapes, en introduisant de nouvelles variables Z_1 , Z_2 et Z_3 . La première étape est une diagonalisation classique de h :

$$\begin{aligned} X &= V Z_1 \\ [Z_1, Z_1^+] &= V^+ g V \end{aligned}$$

qui transforme le Hamiltonien en :

$$H = Z_1^+ T Z_1$$

où T est une matrice diagonale. La deuxième étape fait intervenir les opérateurs Z_2 définis comme :

$$Z_1 = T^{-1/2} Z_2$$

avec les relations de commutation :

$$[Z_2, Z_2^+] = T^{1/2} V^+ g V T^{1/2} = R$$

Le Hamiltonien devient donc :

$$H = Z_2^+ Z_2$$

La troisième étape consiste à diagonaliser la matrice R :

$$W^+ R W = E$$

où W désigne la matrice des vecteurs propres et E est la matrice diagonale des valeurs propres. On introduit alors les opérateurs Z_3 :

$$Z_2 = W Z_3$$

assortis des relations de commutation

$$[Z_3, Z_3^+] = W^+ R W = E \tag{2.1}$$

La solution est maintenant claire, puisque les opérateurs Y ne sont qu'une version normalisée des opérateurs Z_3 (quatrième étape) :

$$Z_3 = A Y$$

avec A une matrice diagonale qui reste à expliciter. Comme on impose que les opérateurs Y soient des bosons et donc vérifient $[Y, Y^+] = g$, on obtient :

$$[Z_3, Z_3^+] = A [Y, Y^+] A^+ = A g A^+$$

Compte tenu de l'équation 2.1, on obtient le résultat final suivant :

$$A_i = \sqrt{|E_i|} \operatorname{sign}(E_i)$$

et la matrice de changement de base s'écrit :

$$P = V T^{-1/2} W A$$

Si nous sommes capables de mener à bien ces différentes étapes, le problème initial est résolu. D'un point de vue numérique, le modèle des ondes de spin ne requiert en fait que des sous-programmes classiques d'algèbre linéaire, et donc aucune difficulté fondamentale.

Il est important de noter que les matrices V et R sont des matrices orthogonales :

$$\begin{aligned} W^+ &= W^{-1} \\ V^+ &= V^{-1} \end{aligned}$$

On en déduit donc :

$$\begin{aligned} g h P &= g h V T^{-1/2} W A \\ &= g h T^{1/2} W A \\ &= V T^{-1/2} R W A \\ &= V T^{-1/2} W E A \\ &= P A^{-1} E A \\ &= P E \end{aligned}$$

Ce résultat montre que les énergies des ondes de spin E sont en fait les valeurs propres de la matrice $g h$ (et non de h).

2.5 Structure de la matrice de changement de base

Examinons maintenant plus en détails la structure de la matrice $P_{\mathbf{k}}$. La formule de changement de base donne :

$$b_{\mathbf{k},i} = \sum_{\ell=1,L} P_{\mathbf{k},i,\ell} y_{\mathbf{k},\ell} + \sum_{\ell=1,L} P_{\mathbf{k},i,\ell+L} y_{-\mathbf{k},\ell}^+$$

et

$$b_{-\mathbf{k},i}^+ = \sum_{\ell=1,L} P_{\mathbf{k},i+L,\ell} y_{\mathbf{k},\ell} + \sum_{\ell=1,L} P_{\mathbf{k},i+L,\ell+L} y_{-\mathbf{k},\ell}^+$$

En prenant l'adjoint de la première de ces deux relations et en changeant k en $-k$, on obtient :

$$b_{-\mathbf{k},i}^+ = \sum_{\ell=1,L} P_{-\mathbf{k},i,\ell}^* y_{-\mathbf{k},\ell}^+ + \sum_{\ell=1,L} P_{-\mathbf{k},i,\ell+L}^* y_{\mathbf{k},\ell}$$

En identifiant avec la première équation, on constate que la matrice $P_{\mathbf{k}}$ possède une structure par blocs :

$$P_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} U_{\mathbf{k}} & V_{-\mathbf{k}}^* \\ V_{\mathbf{k}} & U_{-\mathbf{k}}^* \end{pmatrix} \text{ et } U_{\mathbf{k},i,\ell} = P_{\mathbf{k},i,\ell}, \quad V_{\mathbf{k},i,\ell} = P_{\mathbf{k},i+L,\ell}$$

La relation entre les vecteurs $X_{\mathbf{k}}$ et $Y_{\mathbf{k}}$ peut donc se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} b_{\mathbf{k},i} &= \sum_{\ell} U_{\mathbf{k},i,\ell} y_{\mathbf{k},\ell} + V_{-\mathbf{k},i,\ell}^+ y_{-\mathbf{k},\ell}^+ \\ b_{-\mathbf{k},i}^+ &= \sum_{\ell} V_{\mathbf{k},i,\ell} y_{\mathbf{k},\ell} + U_{-\mathbf{k},i,\ell}^+ y_{-\mathbf{k},\ell}^+ \end{aligned}$$

Remarque : si M est une matrice d'éléments $M_{i,j}$, alors M^T a pour éléments $M_{i,j}^T = M_{j,i}$ tandis que M^+ a pour éléments $M_{i,j}^+ = M_{j,i}^*$.

2.6 Aimantation sur chaque site

Pour mieux comprendre ce que représente physiquement une onde de spin, il est utile de calculer la valeur moyenne de $S_{m,i}^3$. On sait que par définition :

$$S_{m,i}^3 = S_i - b_{m,i}^+ b_{m,i}$$

et la quantité intéressante est donc le nombre $b_{m,i}^+ b_{m,i}$, qui représente l'écart ou la déviation par rapport à l'aimantation maximale possible S_i . En fait, on calcule plutôt :

$$\begin{aligned} n_{k,i} &= b_{k,i}^+ b_{k,i} \\ &= \sum_{\ell,\ell'} (V_{-k,i,\ell} y_{-k,\ell} + U_{k,i,\ell}^* y_{k,\ell}^+) (U_{k,i,\ell'} y_{k,\ell'} + V_{-k,i,\ell'}^* y_{-k,\ell'}^+) \end{aligned}$$

dont on prend la valeur moyenne :

$$\langle n_{k,i} \rangle = \sum_{\ell} V_{-k,i,\ell} V_{-k,i,\ell}^* (1 + n(E_{-k,\ell})) + U_{k,i,\ell} U_{k,i,\ell}^* n(E_{k,\ell})$$

pour obtenir :

$$\langle S_{m,i}^3 \rangle = S_i - \sum_{k,\ell} V_{-k,i,\ell} V_{-k,i,\ell}^* (1 + n(E_{-k,\ell})) + U_{k,i,\ell} U_{k,i,\ell}^* n(E_{k,\ell})$$

Cette formule permet en premier lieu de s'assurer de l'auto-cohérence de l'approximation des ondes de spin : il faut en effet que la structure magnétique reste ordonnée et par conséquent que $\langle S_{m,i}^3 \rangle$ garde une valeur finie au moins à température nulle. On remarque en particulier qu'il existe des fluctuations de point zéro qui réduisent la valeur de l'aimantation même à $T = 0$:

$$\langle S_{m,i}^3(T=0) \rangle = S_i - \sum_{k,\ell} V_{k,i,\ell} V_{k,i,\ell}^*$$

A température finie, cette formule permet aussi de déterminer la température de transition, définie comme la température pour laquelle $\langle S_{m,i}^3 \rangle = 0$. Elle montre enfin que le mode propre d'énergie $E_{k,\ell}$ contribue à accroître l'écart $S_i - \langle S_{m,i}^3 \rangle$ avec un poids :

$$V_{-k,i,\ell} V_{-k,i,\ell}^* + U_{k,i,\ell} U_{k,i,\ell}^*$$

Une onde de spin est donc un état excité dans lequel le spin de chacun des ions de la maille tourne autour de sa direction privilégiée (excitation transverse) avec une même énergie (ou une même fréquence) $E_{k,\ell}$. En revanche, pour un mode donné, l'écart par rapport à l'aimantation maximale S_i n'est pas le même pour tous les ions i du motif : certains spins seront faiblement déviés tandis que d'autres au contraire présenteront une déviation beaucoup plus forte.

2.7 Lien avec la mesure de diffusion des neutrons

Nous savons que la diffusion de neutrons permet de mesurer un ensemble de fonctions de corrélations spin-spin du type :

$$\langle S_{m,i}^\alpha S_{n,j}^\beta(t) \rangle$$

avec $\alpha, \beta = x, y, z$. La section efficace s'écrit en effet :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E_f}(Q, \omega) &= \frac{k_f}{k_i} (\gamma r_o)^2 \mathcal{S}(Q, \omega) \\ \mathcal{S}(Q, \omega) &= \sum_{m,n,i,j} e^{iQ(R_m + u_i - R_n - u_j)} f_i(Q) f_j(Q)^* e^{-(W_i(Q) + W_j(Q))} \\ &\quad \times \int dt e^{-i\omega t} \sum_{a,b=x,y,z} \left(\delta_{a,b} - \frac{Q^a Q^b}{Q^2} \right) \langle S_{m,i}^\alpha S_{n,j}^\beta(t) \rangle \end{aligned}$$

Dans cette expression, la position du i ème ion dans la cellule élémentaire m est définie par $R_m + u_i$, γr_o désigne le rayon classique de l'électron, W_i le facteur de Debye-Waller, et enfin f_i le facteur de forme magnétique de l'ion i . La présence de ces deux facteurs provient du fait que les électrons sont liés à des ions qui ne cessent de se déplacer du fait des fluctuations thermiques, et du fait que les électrons occupent des orbitales d'extension finie dans l'espace réel. Le facteur $\left(\delta_{a,b} - \frac{Q^a Q^b}{Q^2} \right)$ est dû à la nature dipolaire de l'interaction magnétique entre spin du neutron et spin de l'électron. Cet opérateur extrait les composantes de spin perpendiculaire au vecteur de diffusion \vec{Q} .

Dans le cadre du modèle des ondes de spin, et de la représentation de Holstein-Primakov, ces fonctions de corrélation peuvent se calculer facilement :

$$\begin{aligned} \langle S_{m,i}^\alpha S_{n,j}^\beta(t) \rangle &= \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} \langle X_{m,i}^+ \begin{pmatrix} z_i^\alpha & \bar{z}_j^\beta & z_i^\alpha & z_j^\beta \\ \bar{z}_i^\alpha & \bar{z}_j^\beta & \bar{z}_i^\alpha & z_j^\beta \end{pmatrix} X_{n,j}(t) \rangle + \\ &\quad \eta_i^\alpha \eta_j^\beta (S^2 - S \langle b_{m,i}^+ b_{m,i} + b_{n,j}^+ b_{n,j} \rangle) \end{aligned}$$

Nous laisserons de côté, dans la toute la suite de cet exposé, le troisième terme de cette expression. Celui-ci décrit principalement la partie élastique de la fonction de corrélation. Il comporte également une contribution dynamique complexe, en fait un continuum, qui décrit les excitations longitudinales. La suite du calcul fait alors intervenir différentes étapes que nous allons décrire pas à pas :

1. le facteur géométrique n'agissant que sur les indices α et β , on voit que son effet peut être pris en compte en remplaçant la matrice

$$\begin{pmatrix} z_i^\alpha & \bar{z}_j^\beta & z_i^\alpha & z_j^\beta \\ \bar{z}_i^\alpha & \bar{z}_j^\beta & \bar{z}_i^\alpha & z_j^\beta \end{pmatrix}$$

par :

$$\begin{pmatrix} z_i M \bar{z}_j & z_i M z_j \\ \bar{z}_i M \bar{z}_j & \bar{z}_i M z_j \end{pmatrix}$$

où M est une matrice définie par $M^{\alpha\beta} = \delta_{ab} - \frac{Q_a Q_b}{Q^2}$.

2. On fait ensuite apparaitre les opérateurs transformés de Fourier :

$$\langle S_{m,i}^\alpha S_{n,j}^\beta(t) \rangle = \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} \sum_{q,q'} e^{i q R_m + i q' R_n} \langle X_{-q}^+ \begin{pmatrix} z_i M \bar{z}_j & z_i M z_j \\ \bar{z}_i M \bar{z}_j & \bar{z}_i M z_j \end{pmatrix} X_{q'}(t) \rangle$$

3. puis les nouvelles variables y_k :

$$\langle S_{m,i}^\alpha S_{n,j}^\beta(t) \rangle = \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} \sum_{q,q',\ell,\ell'} e^{i q R_m + i q' R_n} \langle Y_{-q}^+ P_{-q}^+ \begin{pmatrix} z_i M \bar{z}_j & z_i M z_j \\ \bar{z}_i M \bar{z}_j & \bar{z}_i M z_j \end{pmatrix} P_{q'} Y_{q'}(t) \rangle$$

4. Compte tenu du fait que seules les valeurs moyennes suivantes sont non nulles :

$$\begin{aligned} \langle y_{k,\ell}^+ y_{k',\ell'}(t) \rangle &= \delta_{k,k'} \delta_{\ell,\ell'} n(E_{k,\ell}) e^{-iE_{k,\ell}t} \\ \langle y_{k,\ell} y_{k',\ell'}^+(t) \rangle &= \delta_{k,k'} \delta_{\ell,\ell'} (1 + n(E_{k,\ell})) e^{+iE_{k,\ell}t} \end{aligned}$$

où $n(E)$ désigne la distribution de Bose à la température T :

$$n(E) = \frac{1}{e^{E/T} - 1}$$

il ne subsiste que les termes pour lesquels $q' = -q$, $\ell = \ell'$, correspondant aux éléments diagonaux du produit de matrice :

$$P_{-q}^+ \begin{pmatrix} z_i M \bar{z}_j & z_i M z_j \\ \bar{z}_i M \bar{z}_j & \bar{z}_i M z_j \end{pmatrix} P_{q'}$$

soit pour le premier avec $k = q' = -q$:

$$A_{i,j,\ell} = \begin{pmatrix} U_{k,i,\ell}^* & V_{k,i,\ell}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z_i M \bar{z}_j & z_i M z_j \\ \bar{z}_i M \bar{z}_j & \bar{z}_i M z_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{k,j,\ell} \\ V_{k,j,\ell} \end{pmatrix}$$

et pour le second avec $k = -q' = q$:

$$B_{i,j,\ell} = (V_{k,i,\ell} \ U_{k,i,\ell}) \begin{pmatrix} z_i \ M \ \bar{z}_j & z_i \ M \ z_j \\ \bar{z}_i \ M \ \bar{z}_j & \bar{z}_i \ M \ z_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_{k,j,\ell}^* \\ U_{k,j,\ell}^* \end{pmatrix}$$

de sorte que :

$$\langle S_{m,i}^\alpha S_{n,j}^\beta(t) \rangle = \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} \sum_{k,\ell} \left(e^{-i k (R_m - R_n)} n(E_{k,\ell}) e^{-i E_{k,\ell} t} A_{i,j,\ell}(k) + e^{+i k (R_m - R_n)} (1 + n(E_{k,\ell})) e^{+i E_{k,\ell} t} B_{i,j,\ell}(k) \right)$$

5. On utilise alors les résultats suivants

$$\int dt e^{-i\omega t} e^{iEt} = \delta(\omega - E)$$

$$\sum_{m,n,k} e^{iQ(R_m - R_n)} e^{i k (R_m - R_n)} = \sum_{k,\tau} \delta(Q + k - \tau)$$

pour obtenir finalement :

$$\mathcal{S}(Q, \omega) = \sum_{k,\tau} \delta(Q + k - \tau) \sum_{\ell} n(E_{-k,\ell}) \delta(\omega + E_{-k,\ell}) \left(\sum_{i,j} \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} e^{iQ(u_i - u_j)} A_{i,j,\ell}(-k) \right) + (1 + n(E_{k,\ell})) \delta(\omega - E_{k,\ell}) \left(\sum_{i,j} \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} e^{iQ(u_i - u_j)} B_{i,j,\ell}(k) \right)$$

où τ est un vecteur du réseau réciproque associé au réseau magnétique. On pourra également vérifier que :

$$B_{i,j,\ell}^* = A_{j,i,\ell}$$

A et B sont des quantités qu'il nous faut calculer numériquement et qui dépendent des matrices de changement de base P_k . On remarque que la position exacte des spins u_i à l'intérieur de la maille élémentaire intervient explicitement dans les formules. Le point important est que la section efficace contient une série de pics de Dirac, centrés sur $\omega = \pm E_{k,\ell}$, et qui traduisent physiquement la création ou l'annihilations de magnons. Le reste n'est rien d'autre qu'un facteur de structure dynamique. En d'autres termes, dès lors que ce facteur de structure n'est pas trop petit, une expérience de diffusion des neutrons donne accès à la dispersion de ces quasi-particules.

La théorie des ondes de spin est donc une théorie de bosons libres, où les fonctions de corrélation peuvent être calculées sans réelle difficulté. Disposer d'un outil de calcul numérique valable dans le cas le plus général possible, constitue bien entendu un atout de premier plan. Cette remarque vaut pour le physicien, qui pourra aborder dans un

temps court de nombreux problèmes, mais aussi pour le neutronicien, qui pourra savoir rapidement dans quelle zone de Brillouin chercher telle ou telle branche de dispersion, voire même identifier différentes branches dans le cas d'un grand nombre d'atomes par maille. Mais, bien sûr, le modèle des ondes de spin n'est pas la panacée. En fait, un grand nombre de systèmes magnétiques ne s'ordonnent pas, du fait de fortes fluctuations quantiques, des effets de basse dimensionalité ou de la frustration, et les excitations élémentaires y sont qualitativement différentes des ondes de spin. Ceci ne veut pas dire pour autant que le modèle des ondes de spin soit obsolète ou que ces développements soient inutiles. Au contraire, ces calculs sont bien utiles dans de nombreux problèmes, comme nous allons le voir dans la prochaine section, à l'aide d'exemples.

2.8 Etude de quelques exemples

Nous avons donc mis au point un code de calcul, baptisé "spinwave", qui calcule dans le cas général de L ions par maille élémentaire magnétique et pour un Hamiltonien de Heisenberg, la relation de dispersion ainsi que différentes fonctions de corrélation dépendant de la fréquence ω , notamment :

- la fonction de corrélation entre composantes de spin perpendiculaires à \vec{Q} :

$$\langle \sum_{a,b} S_Q^a \left(\delta_{a,b} - \frac{Q^a Q^b}{Q^2} \right) S_{-Q}^b \rangle$$

où on a défini les transformés de Fourier des opérateurs de spin :

$$S_Q^a = \sum_{m,i} e^{iQ(R_m + u_i)} S_{m,i}^a$$

- les fonctions de corrélation entre composantes de spin selon les axes du réseau ortho-normé sous-jacent : $\langle S_Q^x S_{-Q}^x \rangle$, $\langle S_Q^y S_{-Q}^y \rangle$ et $\langle S_Q^z S_{-Q}^z \rangle$.
- les fonctions accessibles par des mesures de diffusion de neutrons polarisés. Dans ce cas, le repère intéressant est celui défini par un axe ξ parallèle au vecteur de diffusion \vec{Q} et les axes perpendiculaires à celui-ci, η et ζ , respectivement dans le plan, et perpendiculaire au plan de diffusion :

1. les fonctions de corrélations entre composantes de spin selon η et ζ :

$$\begin{aligned} M_\eta &= \langle S_Q^\eta S_{-Q}^\eta \rangle \\ M_\zeta &= \langle S_Q^\zeta S_{-Q}^\zeta \rangle \end{aligned}$$

2. et le terme "chiral" qui fait intervenir le produit vectoriel des composantes selon η et selon ζ :

$$M_{ch} = i \int \langle S_Q^\eta S_{-Q}^\zeta - S_Q^\zeta S_{-Q}^\eta \rangle$$

Le lien avec les mesures de diffusion inélastique des neutrons est alors immédiat, puisque la section efficace est proportionnelle à l'une de ces fonctions. Par exemple, pour les mesures de neutrons non polarisés, on a :

$$\mathcal{S}(Q, \omega) \approx \langle \sum_{a,b} S_Q^a \left(\delta_{a,b} - \frac{Q^a Q^b}{Q^2} \right) S_{-Q}^b \rangle$$

Nous allons donc étudier dans cette section quelques exemples, des plus simples aux plus complexes. Certains sont tirés d'études bien réelles, d'autres ont une valeur plus pédagogique.

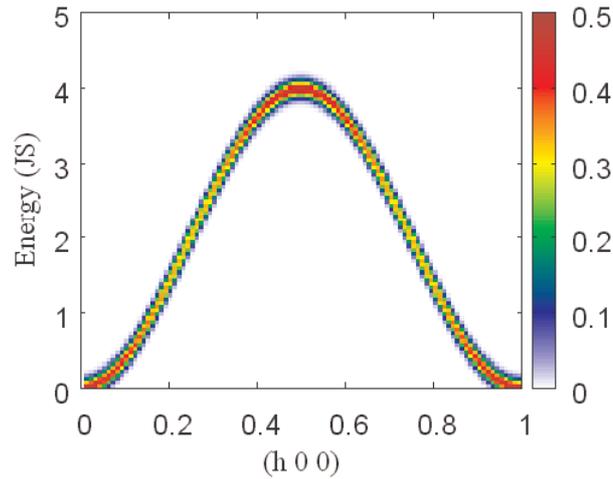


FIGURE 2.2 – Facteur de structure dynamique dans le cas d’une chaîne ferromagnétique

2.8.1 La chaîne ferromagnétique

L’exemple de la chaîne ferromagnétique est un cas d’école. Avec un atome magnétique par maille élémentaire, la dispersion des ondes de spin se calcule facilement :

$$\omega_k = 2JS(1 - \cos ka)$$

Comme le montre la figure 2.2, le facteur de structure dynamique est partout le même, quel que soit le transfert d’énergie et le vecteur d’onde. En effet, si l’on se remémore les formules vues plus haut, on peut constater que les variations de l’intensité le long de la courbe de dispersion sont dues à un phénomène d’interférence entre les différents ions magnétiques de la maille. Avec un seul ion, il n’y a pas d’interférences et donc pas de modulation.

2.8.2 La chaîne antiferromagnétique

L’exemple de la chaîne antiferromagnétique fait aussi partie des grands classiques. L’état fondamental est dans ce cas l’état de Néel et la maille magnétique comporte deux

ions de spins opposés; nous savons qu'il ne s'agit que d'une approximation "grossière", et que la physique d'un tel système unidimensionnel est plus complexe, mais cet exemple n'est là que pour des raisons didactiques.

Nous avons maintenant deux modes d'ondes de spin dégénérés, avec un doublement de la période fondamentale. Comme le montre la figure 2.3-a, l'énergie de ces branches tend vers zéro en $k = 0$ et $k = \pi/a$, ce qui correspond à l'existence de deux modes de Goldstone (contrairement au cas ferromagnétique où il n'y en avait qu'un seul). Le premier, en $k = 0$ est associé à la brisure de la symétrie de rotation, le second, en $k = \pi/a$, est associé à la brisure de la symétrie de translation. Pour mieux se convaincre de ce résultat, et comprendre de quel type de mode il s'agit, il est commode d'introduire une petite anisotropie planaire, par exemple dans le plan (xy) (figure 2.3-b). Dans ces conditions, les deux modes ne sont plus dégénérés. Il y a toujours deux modes de Goldstone, mais on les identifie bien mieux, puisque la dispersion présente maintenant un gap, en $k = \pi/a$ pour le premier et en $k = 0$ pour le second. Les figures 2.3-c et 2.3-d présentent respectivement le calcul des fonctions de corrélation $\langle S_y S_y \rangle$ et $\langle S_z S_z \rangle$ pour ce même exemple. Elles permettent de bien visualiser que le mode de Goldstone en $k = 0$ est associé à des corrélations selon l'axe z , et inversement, que le mode de Goldstone en $k = \pi/a$ est associé à des corrélations dans le plan d'anisotropie. Il faut bien voir que les mouvements individuels de chaque spin sont toujours des mouvements de précession autour de la direction du moment ordonné; cependant, les différentes branches, par le biais des interférences qui interviennent dans la définition des quantités A et B , acquièrent un caractère planaire ou axial selon le cas.

2.8.3 Le cas d'une hélice

Poursuivons l'étude de ce modèle en y ajoutant l'effet d'un couplage antiferromagnétique entre seconds voisins J_2 (J_1 désigne le couplage entre premiers voisins). Si nous envisageons une structure ordonnée planaire, de vecteur de propagation q , alors, un calcul très simple de champ moyen montre que l'énergie classique s'écrit :

$$\mathcal{E} = 2J_1 \cos qa + 2J_2 \cos 2qa$$

Minimisant par rapport à q , on trouve :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial q} &= 0 \\ &= -2J_1 \sin qa - 4J_2 \sin 2qa \\ &= -2 \sin qa (J_1 + 4J_2 \cos qa) \end{aligned}$$

ce qui nous donne deux solutions, en fonction du rapport $j = \frac{J_2}{J_1}$ (par hypothèse J_1 et J_2 sont positifs) :

$$\left\{ \begin{array}{l} q = \pi, \dots \\ \cos qa = -\frac{1}{4j} \end{array} \right. \quad \mathcal{E} = -\frac{J_1^2}{2J_2} + 2J_2 \left(2\frac{J_1^2}{16J_2^2} - 1 \right) = -\frac{J_1^2}{4J_2} - 2J_2$$

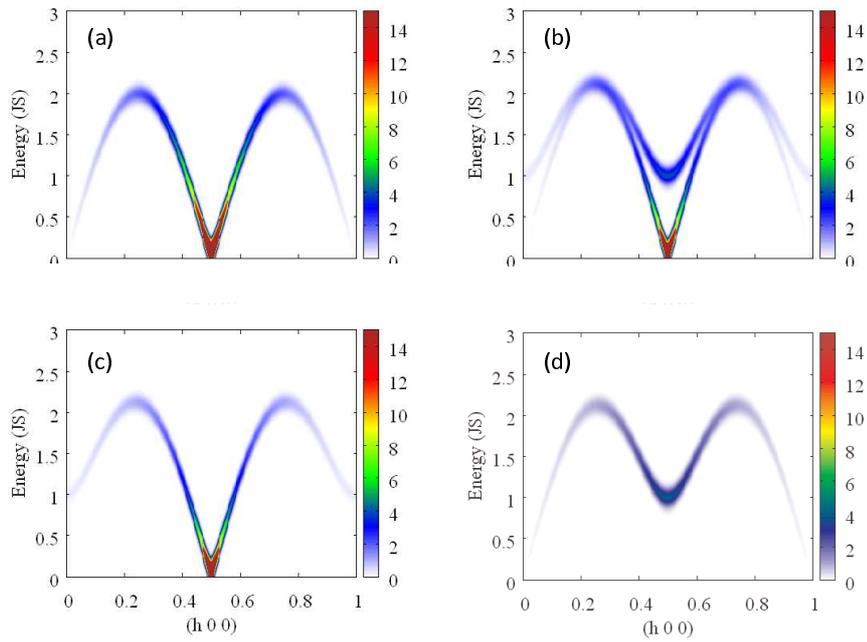


FIGURE 2.3 – (a) Facteur de structure dynamique dans le cas d’une chaîne antiferromagnétique. les spins sont alignés selon l’axe a de la chaîne. (b) Même calcul en tenant compte d’une anisotropie planaire en DS_z^2 . (c) et (d) Calcul de $\langle S_y S_y \rangle$ et de $\langle S_z S_z \rangle$ pour les mêmes conditions que (b)

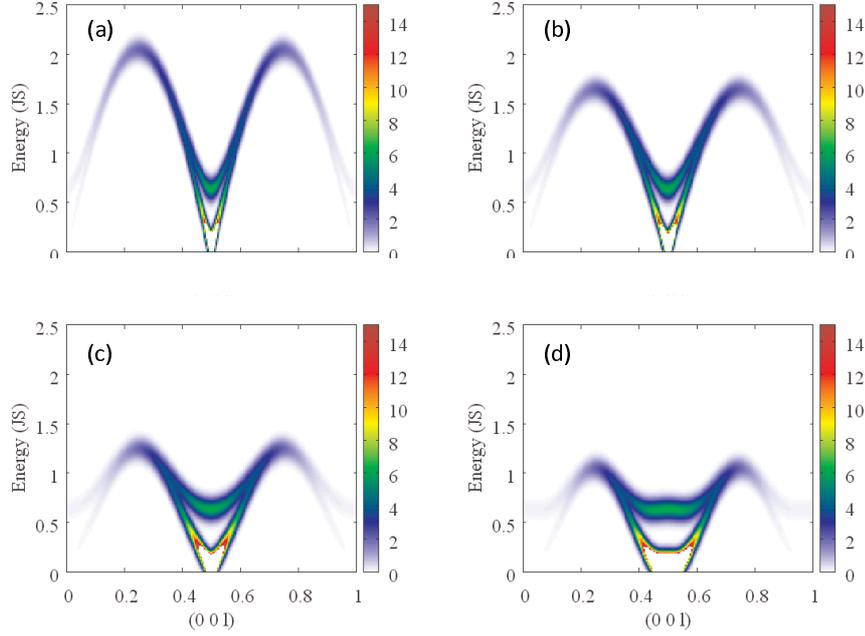


FIGURE 2.4 – Facteur de structure dynamique dans le cas d’une chaîne antiferromagnétique, avec couplages premiers et second voisins. On tient compte d’une anisotropie plane. Les valeurs de J_2 sont telles que la structure antiferromagnétique est toujours stable. (a) $J_2 = 0$, (b) $J_2/J_1 = 0.1$, (c) $J_2/J_1 = 0.2$ et (d) $J_2/J_1 = 1/4$

La première correspond à une phase antiferromagnétique, et la seconde à une phase hélicoïdale de vecteur de propagation tel que $\cos qa = -\frac{1}{4j}$. Celle-ci devient la plus stable pour $J_2/J_1 \geq 1/4$. Les figures 2.4 et 2.5 présentent le calcul du facteur de structure dynamique pour différentes valeurs du paramètre j , de part et d’autres de la valeur critique $j = 1/4$. On retrouve ici encore deux modes de Goldstone, le premier en $k = 0$ associé à la brisure de la symétrie de rotation, et le second, pour le vecteur $\vec{k} = (0, 0, q)$ tel que $\cos qa = -\frac{1}{4j}$, associé à la brisure de la symétrie de translation.

2.8.4 Premiers pas vers les systèmes frustrés : le cas du réseau triangulaire

La notion de frustration magnétique apparaît lorsque les moments magnétiques ne sont pas capables de minimiser leur énergie classique en minimisant les interactions d’échange paire par paire. L’exemple standard où ceci se produit est le cas de spins situés aux noeuds d’un réseau triangulaire, et couplés par un échange antiferromagnétique (voir la figure 2.6). La coordination de ce réseau empêche les spins d’adopter une configuration classique antiparallèle ; on obtient ainsi une structure non colinéaire où les spins s’orientent à 120

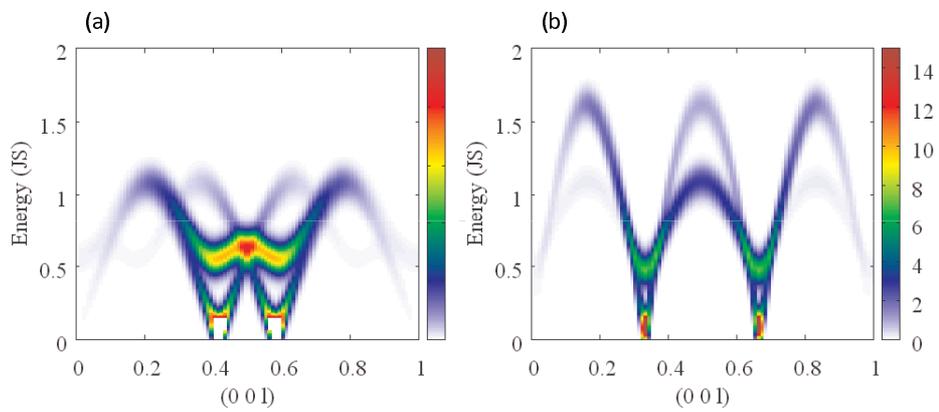


FIGURE 2.5 – Facteur de structure dynamique dans le cas d’une chaîne antiferromagnétique. avec couplages premiers et second voisins. On tient compte d’une anisotropie planaire. Les valeurs de J_2 sont telles que l’hélice est stabilisée. (a) $J_2/J_1 = 0.288$ soit un angle de 150 degrés entre spins voisins. (b) $J_2/J_1 = 0.5$, soit un angle de 120 degrés entre spins voisins.

degrés les uns des autres. Plus généralement, du fait de cette structure particulière, le champ moléculaire est plus faible que dans un antiferromagnétique classique, de sorte que ce système frustré présente des fluctuations quantiques accrues, ouvrant la voie vers des états fondamentaux exotiques.

Dans le cadre du modèle des ondes de spin, l'état fondamental à température nulle est un état de Néel particulier où les spins adoptent cette configuration à 120 degrés. Nous avons donc trois spins pour décrire la maille élémentaire magnétique, et donc a priori trois branches d'ondes de spin. La figure 2.7-a montre une cartographie du facteur de structure dynamique pour un vecteur d'onde choisi le long de la direction réciproque a^* . On observe bien la dispersion de plusieurs branches, avec des intensités différentes, comme on s'y attend du fait des effets d'interférences.

Si nous tenons compte d'un terme d'anisotropie planaire, à l'image de ce que nous avons fait dans le cas de la chaîne antiferromagnétique, le réseau triangulaire étant le plan de facile aimantation, on obtient les résultats de la figure 2.7-b. On identifie là encore les deux types de modes de Goldstone, qui se partagent l'espace des phases comme dans les cas précédents. Le mode qui s'annule en $k = (0, 0)$ ou $k = (3, 0)$ est associé aux corrélations selon l'axe z et inversement les modes qui s'annulent en $k = (1, 0)$ ou $k = (2, 0)$ correspondent à des corrélations planaires (figures 2.7-d et figure 2.7-c respectivement). Le gap qui apparaît pour les trois branches, en des points toutefois différents de l'espace réciproque, est bien entendu induit par l'anisotropie, puisque les spins doivent maintenant franchir une nouvelle barrière énergétique pour sortir du plan triangulaire.

Ces caractéristiques sont importantes du point de vue de la compréhension du modèle, mais elles le sont aussi du point de vue de l'expérimentateur. En effet, si on les utilise à bon escient, et si on combine l'ensemble avec la propriété fondamentale selon laquelle les neutrons ne permettent d'observer que les corrélations des composantes de spin perpendiculaires au vecteur d'onde \vec{Q} , il devient possible de bien distinguer les différentes branches. Etudions par exemple ce que l'on obtient en effectuant (ou en mesurant) les mêmes dispersions non plus autour de (000) mais autour du centre de zone (006) (figure 2.8). Dans ces conditions, le vecteur \vec{Q} est essentiellement orienté selon l'axe z et l'expérience va donc mettre en évidence les branches associées aux corrélations planaires, internes aux plans (xy) .

2.8.5 Plus de frustration : le cas du réseau kagomé

Dans ce modèle, la coordination est différente du réseau triangulaire, car les triangles ne se touchent maintenant que par leur sommets (figure 2.9-a). L'état fondamental est macroscopiquement dégénéré : le système fluctue jusqu'à température nulle et ne trouve jamais le moyen de s'ordonner. En fait, on peut distinguer deux régimes ; à haute température, on trouve un régime "exponentiel" liquide de spin, avec des corrélations qui décroissent exponentiellement avec la distance entre ions. A plus basse température, on trouve un régime coplanaire avec des corrélations algébriques (qui décroissent par conséquent en loi

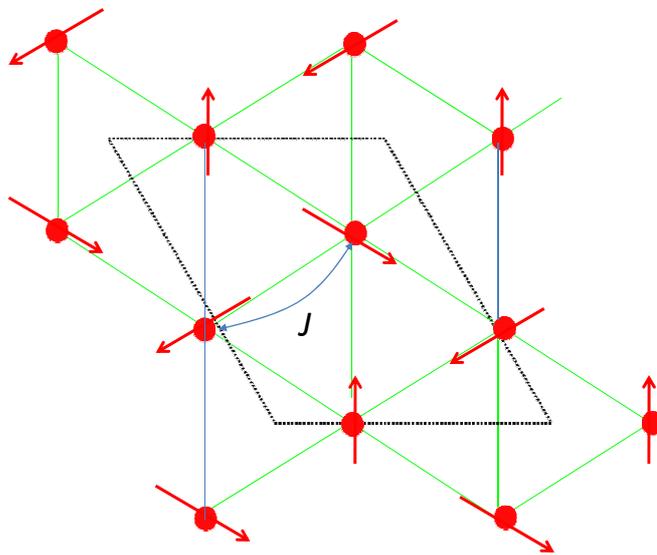


FIGURE 2.6 – Assemblée de spins sur un réseau triangulaire. La ligne pointillée figure la maille magnétique ; les spins sont orientés à 120 degrés.

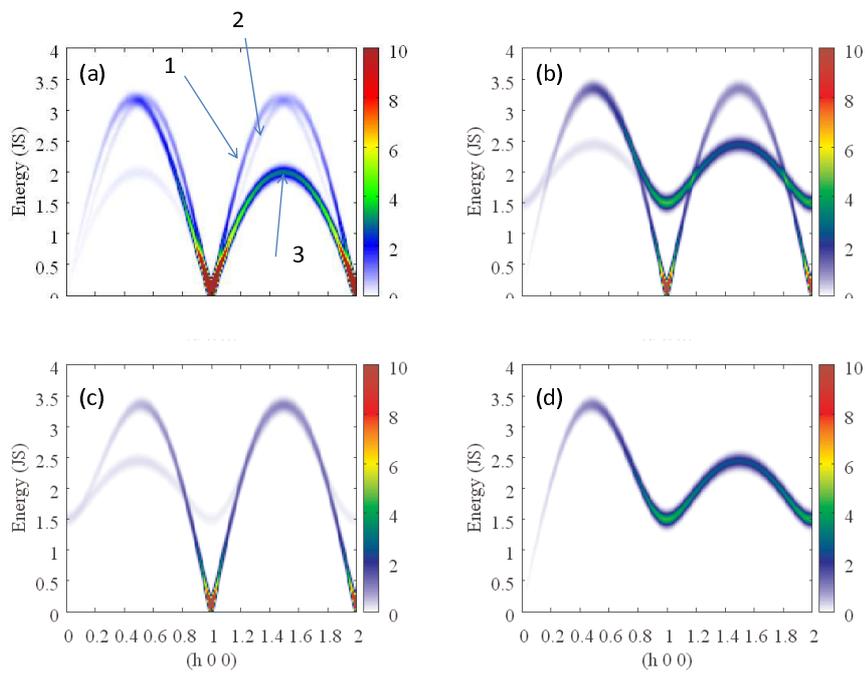


FIGURE 2.7 – Facteur de structure dynamique sans (a) et avec (b) anisotropie planaire en DS_z^2 . Les figures (c) et (d) présentent les fonctions de corrélation $\langle S_y S_y \rangle$ et $\langle S_z S_z \rangle$.

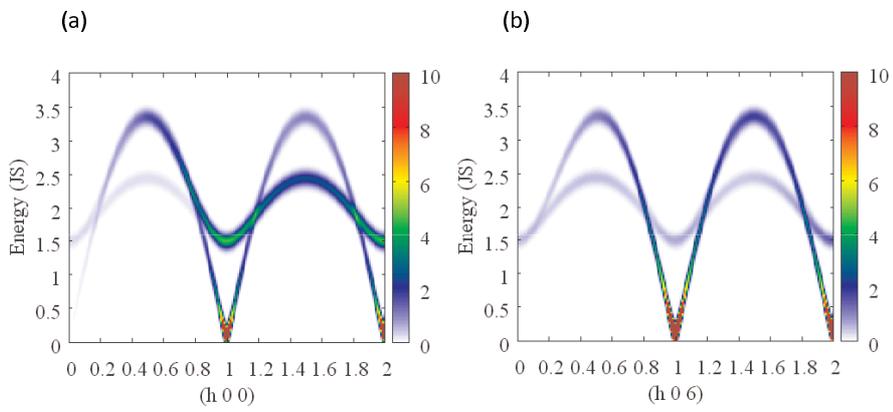


FIGURE 2.8 – Facteur de structure dynamique avec anisotropie planaire en DS_z^2 , calculé selon (a) $(h, 0, 0)$ et (b) $(h, 0, 6)$. Sur la figure (b), pour $h \approx 0$, le vecteur de diffusion est approximativement selon l'axe c , de sorte qu'on ne voit que les modes correspondant à des corrélations planaires.

puissance) [44]. L'émergence de ce régime s'explique par un mécanisme d'ordre par le désordre : même si l'état fondamental est dégénéré, le système peut minimiser son énergie libre à température finie en faisant en sorte que les spins s'orientent tous dans un même plan. C'est dans ces conditions que l'entropie est la plus grande.

L'étude de ce modèle dépasse donc très largement le cadre de la théorie des ondes de spin ; de nouveaux outils sont nécessaires, comme par exemple les calculs de simulation Monte-Carlo de dynamique classique [44, 45, 46, 47]. Dans ce type d'approche, le spin est une variable classique, de sorte que l'équation du mouvement s'écrit :

$$\frac{d}{dt}\vec{S}_i = \vec{S}_i \times \sum_j J_{i,j}\vec{S}_j$$

On intègre ces équations différentielles, à l'image des méthodes de dynamique moléculaire, avant de calculer les observables physiques telle que les fonctions de corrélation spin-spin et donc le facteur de structure dynamique, par un algorithme Monte-Carlo. Ces calculs exacts dans la limite classique permettent d'aller bien plus loin que le champ moyen : aucune hypothèse n'est faite sur l'état fondamental et la méthode permet d'inclure les effets non linéaires dans la dynamique de spin (l'ensemble est détaillé dans la thèse de Julien Robert). La figure 2.9-b présente une carte de $\mathcal{S}(q, \omega)$ pour q le long de a^* , à basse température, dans la phase coplanaire. On observe des modes propagatifs, et ce même si le système n'est pas ordonné. A très basse énergie, on observe des modes supplémentaires qui sont la signature de ce qu'il est convenu d'appeler les "modes mous". Ces modes traduisent la dégénérescence du modèle et correspondent à des mouvements de rotation des spins appartenant à un même hexagone (figure 2.9-a). Une carte réalisée à énergie constante (figure 2.9-c) permet d'observer une coupe à travers la dispersion acoustique, de forme conique, qui émane des noeuds du réseau réciproque. On constate que certains d'entre eux (par exemple pour $Q = (1, 0, 0)$ et $Q = (0, 1, 0)$) présentent des variations remarquables de leur poids spectral, en forme de demi-lune, et qui sont dues à un phénomène d'interférence typique de la géométrie du réseau Kagomé.

A ce stade, il est intéressant de se demander ce que nous aurions obtenu dans le cadre de la théorie des ondes de spin. Bien entendu, puisque le système ne s'ordonne pas, c'est a priori impossible. Toutefois, parmi toutes les configurations de spin explorées par le système, il se trouve que celle que l'on nomme $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (voir la figure 2.10-a) est très sensiblement favorisée. En d'autres termes, le système se trouve la plupart du temps dans cette configuration particulière même s'il continue de fluctuer. Nous allons donc supposer que le système s'ordonne dans cette configuration et calculer le spectre des ondes de spin associé. Les résultats obtenus selon a^* sont présentés sur les figures 2.10-b (facteur de structure dynamique), 2.10-c (corrélations planaires) et 2.10-d (corrélations selon l'axe c). Les branches d'onde de spin ressemblent trait pour trait aux modes propagatifs des simulations Monte-Carlo. Par ailleurs, une coupe à énergie constante finie (non nulle) montre que certaines des branches d'onde de spin acoustiques, en fait celles qui partent des noeuds du réseau réciproque, présentent également cette même variation de leur poids spectral, en forme de demi-lune (figure 2.11). Ces branches sont associées aux corrélations selon c

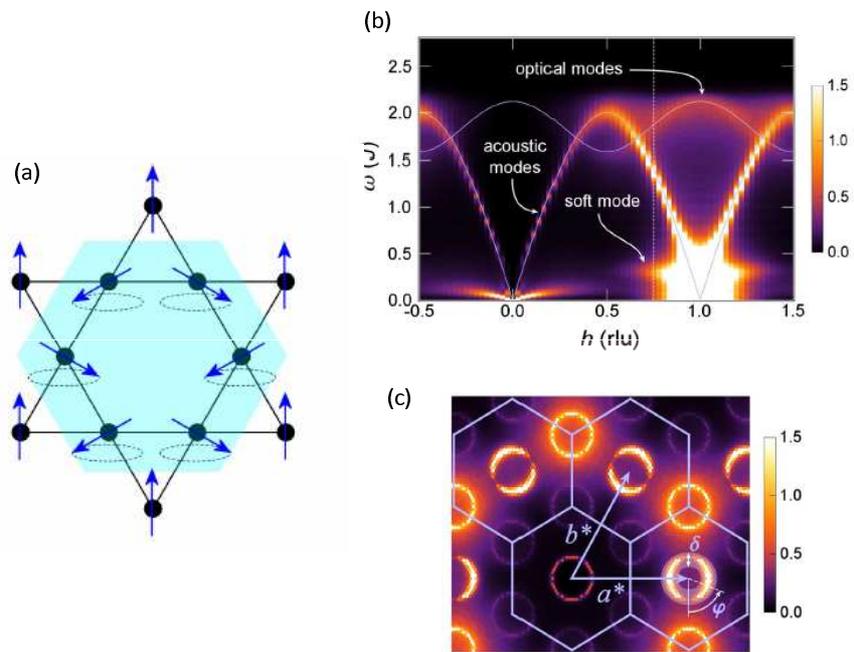


FIGURE 2.9 – (a) Schéma du réseau Kagomé. Les modes mous correspondent à des mouvements de rotation dans un hexagone défini par des triangles adjacents. (b) Facteur de structure dynamique calculé à partir de simulations Monté-Carlo le long de la direction a^* [44]. (c) Coupe à énergie constante issue de ces mêmes calculs.

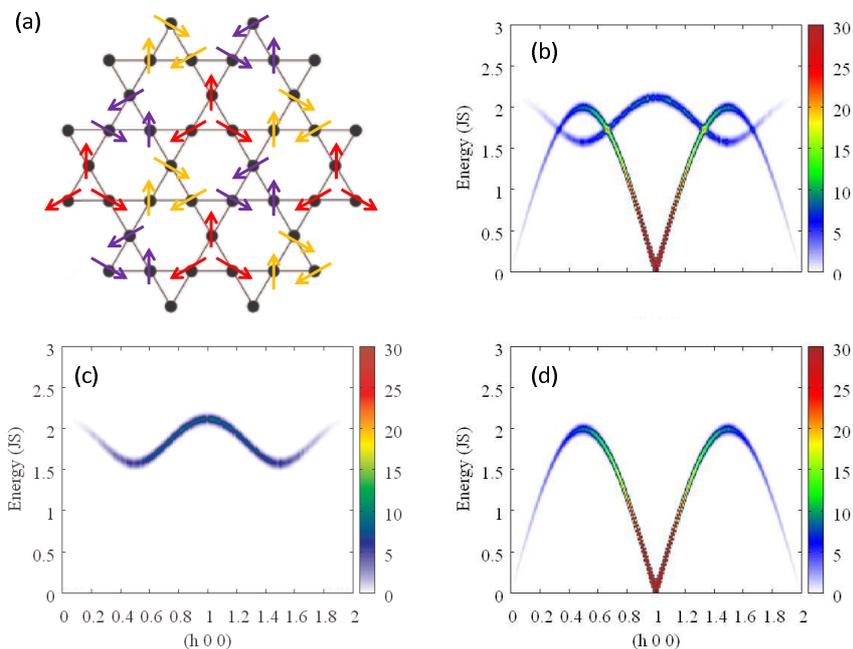


FIGURE 2.10 – (a) Structure $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ dans le réseau Kagomé (b) Facteur de structure dynamique dans le cadre du modèle des ondes de spin, dans l’hypothèse où la structure $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ est l’état fondamental. (c) et (d) correspondent respectivement aux fonctions de corrélation planaire et selon l’axe c , pour cette direction a^* de l’espace réciproque.

(figure 2.11-b). Ce n’est pas le cas des branches issues des points du type (1,1) et (2,2), qui présentent un poids spectral uniforme, et qui sont associées à des corrélations planaires (figure 2.11-a). En fait, la situation est encore plus complexe, car le modèle prévoit l’existence d’un mode d’énergie nulle : il s’agit en fait de la signature des modes mous observés dans les simulations Monte-Carlo. Une coupe à énergie constante nulle (figure 2.12) montre que le poids spectral correspondant présente des variations très particulières en forme de ”pinch-point”. Dans le modèle des ondes de spin, cet effet de ”pincement” du facteur de structure est d’origine purement géométrique, lié aux termes d’interférence déjà évoqués.

2.8.6 Un cas réel : les ondes de spin dans $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$

Dans cette série de calculs du spectre des ondes de spin, nous allons maintenant aborder un exemple plus réaliste, étudié en collaboration avec Virginie Simonet, Rafik Ballou et Michaël Loire de l’Institut Néel à Grenoble [48, 49].

On s’intéresse au cas de langasites au fer, de formule $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ qui ont la

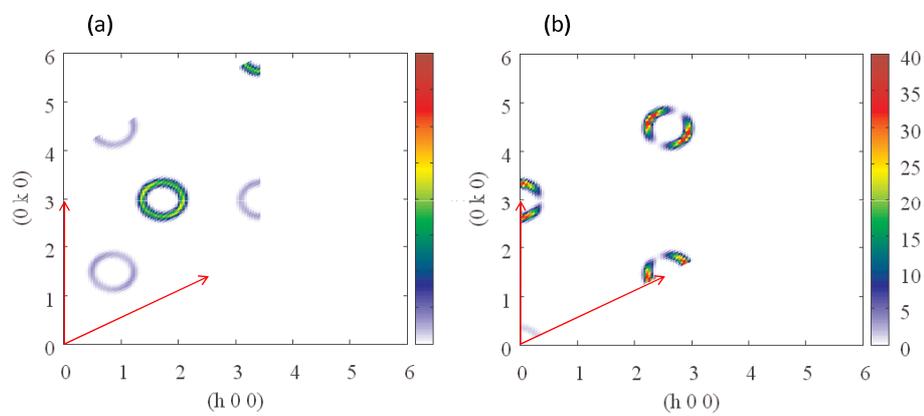


FIGURE 2.11 – Coupes à énergie constante finie du facteur de structure présenté sur la figure 2.10. (a) corrélations planaires et (b) selon l'axe c . On visualise ainsi les variations de poids spectral. Les flèches représentent les vecteurs a^* et b^*

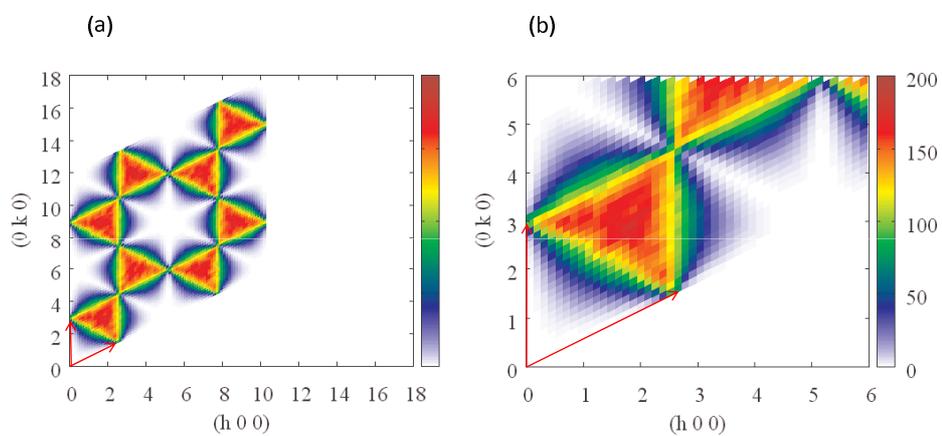


FIGURE 2.12 – Coupes à énergie nulle du facteur de structure présenté sur la figure 2.10. (b) est un zoom de (a). On visualise ainsi les effets de pincements autour de certains pics de Bragg. Les flèches représentent les vecteurs a^* et b^*

particularité de cristalliser en formant un "énantiomère chiral" [48]. Rappelons que la chiralité caractérise les relations de symétrie qu'entretiennent un objet et son image dans un miroir [50]. Les mains sont un exemple bien connu d'objets chiraux, non superposables à leur image dans un miroir. Pour un système magnétique, la chiralité caractérise le sens de rotation des moments le long d'une ligne orientée, typiquement dans un arrangement hélicoïdal, ou le long d'une boucle orientée, typiquement dans un triangle.

Dans $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$, les moments des ions Fe^{+3} sont distribués sur un réseau triangulaire perpendiculaire à l'axe c (axe trigonal), comme le montre la figure 2.13. Un ordre magnétique apparaît au-dessous de $T_N=27K$, les moments adoptant la même configuration sur chaque triangle de la structure. Cet arrangement "ferrochiral" forme une hélice le long de l'axe c avec une période $1/\tau \approx 7$. L'analyse de champ moyen réalisée par les collègues de l'Institut Louis Néel montre que cinq interactions d'échange sont nécessaires pour expliquer cette structure : J_1 entre spins d'un même triangle, J_2 entre spins de triangles adjacents, et trois intégrales (J_3, J_4, J_5) reliant chaque spin d'un triangle aux 3 spins voisins du triangle supérieur ou inférieur le long de l'axe c . Du fait du groupe d'espace P321, J_3 et J_5 ne sont pas équivalents, et s'enroulent le long de ce même axe. Cette particularité reflète la chiralité structurale, que nous noterons ϵ_T , du composé étudié. Elle peut prendre deux valeurs, $+1$ et -1 , respectivement pour les énantiomères droits et gauches. Il se trouve que l'échantillon étudié, synthétisé par P. Lejay, est l'énantiomère gauche $\epsilon_T = -1$.

L'ordre magnétique possède lui aussi des propriétés chirales, en l'occurrence son hélicité, notée $\epsilon_H = \pm 1$, associée au sens d'enroulement droit ou gauche de l'hélice. Le produit vectoriel entre deux spins consécutifs le long de cette hélice s'écrit en effet :

$$\vec{m} \times \vec{m}' = m^2 \sin 2\pi\tau \epsilon_H \vec{c}$$

La chiralité magnétique est également caractérisée par le sens de rotation des moments au sein d'un même triangle :

$$\vec{m}_1 \times \vec{m}_2 + \vec{m}_2 \times \vec{m}_3 + \vec{m}_3 \times \vec{m}_1 = \frac{3\sqrt{3}}{2} m^2 \epsilon_S \vec{c}$$

ϵ_S peut prendre là aussi 2 valeurs, ± 1 , mais V. Simonet et ses collègues ont montré que cette quantité est directement liée à l'hélicité et à la chiralité structurale [48] :

$$\epsilon_S = \epsilon_T \epsilon_H$$

Les mesures de diffraction des neutrons montrent que l'hélicité réalisée dans ce composé est l'hélicité droite, $\epsilon_H = +1$, ce qui veut donc dire que l'hélice magnétique s'enroule dans le sens direct et que compte tenu de $\epsilon_T = -1$, les spins dans un triangle tournent dans le sens rétrograde. Il est vraisemblable que l'interaction Dzyloshinskii-Moryia soit responsable de ce choix ultime de la chiralité magnétique. Il suffit en effet de considérer un vecteur \vec{D} perpendiculaire au plan triangulaire pour se persuader que les deux configurations pour ϵ_S , et donc pour ϵ_H , ne sont pas dégénérées et que l'une sera plus stable que l'autre.

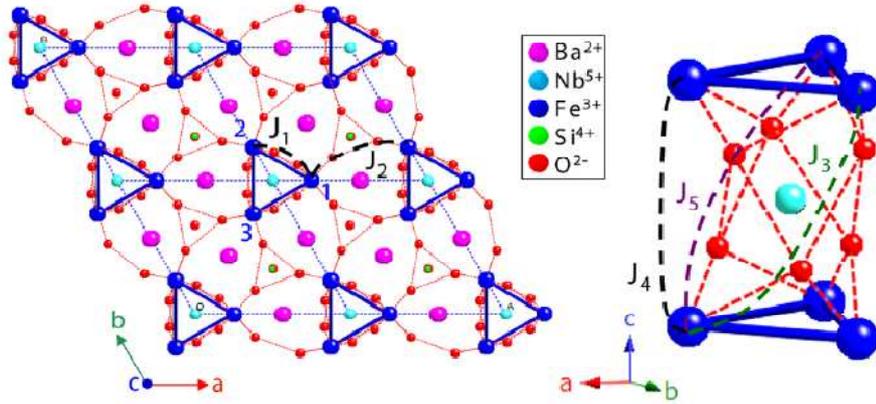


FIGURE 2.13 – Structure de $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$

En fait, des exemples de structures ordonnées présentant une hélicité magnétique ou une chiralité triangulaire ont déjà été reportés dans la littérature [51, 52, 48, 53]. Il en va de même du caractère chiral des excitations magnétiques, mais à notre connaissance, il n'a été observé que dans des cas "triviaux" où l'invariance par renversement du temps est brisée en appliquant un champ magnétique [54, 55, 56, 57, 58]. L'exemple de ces langasites au fer est plus subtil, car la chiralité est liée à la brisure de la symétrie par renversement des coordonnées de l'espace. Dans ce contexte, les mesures de diffusion inélastique des neutrons vont naturellement permettre de mesurer les cinq paramètres d'échange qui expliquent la stabilité de cet ordre magnétique si original. Mais plus encore, elles permettent d'étudier la manière dont les excitations magnétiques héritent des propriétés chirales de l'état fondamental.

Deux types de mesure ont donc été réalisés. D'une part, afin d'obtenir une vue globale du facteur de structure dynamique, une première série a été obtenue sur le spectromètre à temps de vol IN5, à l'ILL, dans son nouveau mode "monocristal". Puis, des mesures de neutrons polarisés ont été effectuées sur IN20, afin d'accéder notamment au terme dit "chiral". Afin d'éviter toute perturbation par un champ magnétique externe, ces mesures ont été réalisées en champ nul grâce au dispositif CRYOPAD. La figure 2.14 résume les résultats expérimentaux obtenus sur IN5. Deux branches d'onde de spin (notées 1 et 2) émergent des satellites incommensurables caractéristiques de l'hélice magnétique. On

constate immédiatement que leurs intensités sont différentes et que cette propriété dépend de la position dans le réseau réciproque. Elles possèdent en outre des maxima différents, l'une est clairement gappée (la branche 2), avec un minimum autour de 0.4 meV, tandis que l'autre non, du moins dans la limite de la résolution expérimentale (soit environ 0.1 meV). Des modes moins intenses sont également visibles et dispersent à partir des noeuds du réseau réciproque cristallographique (ils sont particulièrement visibles le long de la ligne $k=0$ sur la coupe en énergie à 2 meV).

Pour mieux comprendre ces excitations, nous avons effectué des calculs d'ondes de spin à l'aide du programme spinwave, en tenant compte des cinq couplages d'échange ainsi que, le cas échéant d'un couplage de type Dzyaloshinskii-Moryia intra-triangulaire, avec un vecteur \vec{D} orienté selon l'axe c . Les résultats sont présentés sur la figure 2.15 et il est clair qu'un excellent accord calcul-mesure est obtenu avec les paramètres retenus, soit :

$$\begin{aligned} J_1 &= 0.85 \pm 0.1 \text{meV} \\ J_2 &= 0.24 \pm 0.05 \text{meV} \\ J_3 &= 0.053 \pm 0.03 \text{meV} \\ J_4 &= 0.017 \pm 0.03 \text{meV} \\ J_5 &= 0.24 \pm 0.05 \text{meV} \end{aligned}$$

La définition des couplages entre spins, ainsi que leurs valeurs sont naturellement contraintes de telle sorte que la phase de période $1/\tau = 7$ soit stabilisée et de telle sorte que l'on ait bien $\epsilon_T = -1$. La température de Curie-Weiss correspondante est de 191 K, en accord avec les mesures de susceptibilité. Un terme Dzyaloshinskii-Moryia, (environ 1 centième de J_1) stabilise la chiralité observée expérimentalement $\epsilon_H \epsilon_T = -1$ et explique le gap sur l'une des branches. Ces calculs nous permettent en outre de montrer que la branche 1 est associée à des corrélations planaires tandis que la branche 2 est associée à des corrélations entre composantes de spin le long de l'axe c .

La figure 2.16 résume maintenant les mesures de neutrons polarisés. Des scans en énergie ont été réalisés pour différents vecteurs d'onde choisis le long de $(0, 1, \ell)$, pour ℓ de $-\tau$ à 1.7. Ces mesures confirment la nature magnétique des modes déjà indentifiés, même si la résolution plus faible ne permet pas de les séparer aussi bien que sur IN5. Elles permettent en outre d'extraire la fonction de corrélation chirale. Comme on pouvait s'y attendre, la branche 2 ne contribue pas, puisqu'elle correspond à des corrélations entre composantes de spin le long de c . À l'inverse, le mode 1 donne une contribution dans le terme chirale. Qui plus est, cette contribution change de signe pour des valeurs négatives de ℓ (voir la carte de la figure 2.16-e). Aux grandes valeurs de ℓ (typiquement $\ell = 1.3$), son intensité est identique à celle du terme magnétique standard. Cette propriété montre que le mode est purement chirale, autrement dit, qu'il hérite intégralement des propriétés chirales de l'état fondamental. Ces caractéristiques sont reproduites par les calculs d'onde de spin, à condition de choisir les valeurs correctes de ϵ_H et de ϵ_T .

On peut même grâce aux calculs, réaliser des expériences de pensée et étudier tous les cas $\epsilon_H \pm 1$, $\epsilon_T \pm 1$. Il suffit pour cela de redéfinir les couplages entre spins (ϵ_T), de définir les structures magnétiques (ϵ_H) et d'imposer le signe du couplage Dzyaloshinskii-Moryia correspondant au bon sens de rotation des spins dans un triangle ($\epsilon_H \epsilon_T$). Les résultats pour les quatre configurations ($\epsilon_H, \epsilon_H \epsilon_T$) sont présentés sur la figure 2.17. On constate tout d'abord que selon le signe de ϵ_T , l'intensité des excitations issues des pics de Bragg incommensurables $\pm\tau$ s'interchange. Ensuite, pour un ϵ_T donné, on constate que le signe du terme chiral est contrôlé par le signe de ϵ_H . En principe, une mesure par diffusion inélastique de neutrons polarisés permet donc de distinguer sans ambiguïté ces quatre configurations.

En résumé, l'assymétrie du poids spectral entre les différents pics de Bragg incommensurables est une signature directe de la chiralité cristallographique. Par ailleurs, seules les ondes de spin associées aux corrélations entre composantes de spin situées dans les plans triangulaires contribuent au terme chiral. Le signe de ce terme dépend du sens d'enroulement de l'hélice magnétique.

2.8.7 Un exemple en chantier : les ondes de spin dans $TbMn_2O_5$

Pour clore cette section consacrée aux ondes de spin, nous voudrions détailler un exemple emprunté à la physique des composés multiferroïques. Dans ce petit groupe de composés, sur lequel nous reviendrons en détails dans le prochain chapitre, le magnétisme et la ferro-électricité coexistent et interagissent de sorte qu'il est possible d'agir par exemple sur la polarisation électrique en appliquant un champ magnétique. Bien entendu, ces composés ont des applications potentielles très importantes en électronique.

Ces propriétés ont été récemment mises en évidence dans des perovskites distordues du type $TbMnO_3$ et $DyMnO_3$, mais également dans d'autres oxides de manganèse de formule RMn_2O_5 (R est une terre rare) [59, 60]. Tous ces systèmes possèdent des structures magnétiques complexes, le plus souvent incommensurables et non colinéaires, et dont l'origine est vraisemblablement liée à une forme de frustration magnétique induite par la compétition entre plusieurs interactions d'échange. Ces systèmes sont connus depuis les années 60, mais ce n'est que récemment qu'ont été découvertes leurs propriétés ferroélectriques. La polarisation électrique apparaît en fait juste au-dessous de la température de Néel. Bien que très faible, de l'ordre de deux à trois ordres inférieure à celle mesurée dans un composé ferro-électrique traditionnel, il est cependant certain que cette polarisation est couplée au paramètre d'ordre magnétique. Tout le problème est de comprendre l'origine du couplage entre spin et réseau.

Du point de vue magnétique, ces systèmes ($TbMn_2O_5$, $HoMn_2O_5$ et $DyMn_2O_5$) ont été étudiés en détails par le groupe de LC Chapon et de P. Radaelli, à ISIS [61, 62]. Les mesures de diffraction des neutrons montrent une série de transitions de phase, impliquant des modifications du vecteur de propagation $Q = (k_x \approx 1/2, 0, k_z)$. Les spins des Mn adoptent essentiellement une configuration planaire, au sein des plans (ab), et ce, quelle que soit la terre rare. Plus précisément, les moments forment un empilement de sandwiches

composés de plan d'ions Mn^{4+} (spin $S = 3/2$), Mn^{3+} (de spin $S = 2$) et à nouveau d'ions Mn^{4+} . Entre ces sandwichs viennent s'intercaler les plans contenant la terre rare (voir la figure 2.18). Les interactions d'échange dont on doit a priori tenir compte sont les suivantes :

- au sein d'un même sandwich, on identifie les couplages dénommés J_3 et J_4 entre Mn^{4+} et Mn^{3+} (figure 2.18),
- dans une couche Mn^{3+} , les spins proches voisins sont couplés par J_5 ,
- enfin, les spins Mn^{4+} de deux plans distincts sont couplés par une intégrale J_2 si le plan intermédiaire est un plan de Mn^{3+} , et par un terme J_1 si le plan intermédiaire contient les terres rares.

Avec les échanges ainsi définis, on constate que les spins des Mn proches voisins forment des boucles à cinq éléments en enchainant (J_5, J_4, J_3, J_4, J_3). Du fait du nombre impair de spin, combiné à des intégrales d'échange antiferromagnétique, on constate que la série des RMn_2O_5 constitue un ensemble de composés géométriquement frustrés. Les mesures de diffraction des neutrons montrent que $TbMn_2O_5$ subit une succession de transitions de phases magnétiques au-dessous de 42K. Une première transition stabilise une structure incommensurable de vecteur de propagation $k \approx (0.5, 0, 0.25)$, juste au dessus de la température de Curie ferro-électrique $T_c = 38K$.

Bien que les structures cristallographiques se doivent d'être polaires dans la phase ferro-électrique, les données de diffraction ne permettent pas de mettre en évidence un abaissement de la symétrie (groupe d'espace Pbam), ni de pics de sur-structure, sans doute en raison de signaux trop faibles. En revanche, compte tenu d'une analyse de la symétrie par la théorie des groupes, les structures magnétiques observées sont compatibles avec un abaissement de la symétrie, de Pbam vers Pb21m. Selon [61], l'apparition de la polarisation électrique serait liée à un effet de striction d'échange. Ce modèle implique de petits déplacements des cations Mn^{4+} et/ou Mn^{3+} afin de lever la dégénérescence magnétique, déplacements toutefois trop faibles pour être observés.

Du fait de ses propriétés magneto-électriques, $TbMn_2O_5$ possède en outre des excitations fondamentales d'un type nouveau, appelées électromagnons, que l'on peut exciter à l'aide du champ électrique associé au rayonnement électro-magnétique. Des mesures de conductivité optique montrent en effet à très basse fréquence, environ $7cm^{-1} \sim 1meV$ un pic d'absorption caractéristique de ces électro-magnons [63, 64]. Toutefois, à notre connaissance, aucune mesure de diffusion inélastique de neutrons n'a été reportée sur ces systèmes, probablement du fait de la complexité des phases magnétiques. Ces mesures pourraient pourtant permettre de mettre en évidence l'existence d'ondes de spin dans la gamme d'énergie de l'électro-magnon, et dévoiler ainsi leur véritable visage "magnétique", à la manière de l'argumentation développée par Senff et al dans le cas de $TbMnO_3$ [65]. Grâce au code de calcul d'ondes de spin, la simulation du spectre des magnons dans cette structure horriblement complexe à 64 atomes devient possible. La figure 2.18 présente les résultats numériques obtenus pour deux directions importantes a^* et c^* . Il reste bien sûr à réaliser cette mesure, et à affiner les paramètres d'échange. Ce projet est actuellement en cours avec Pascale Foury (LPS).

2.8.8 Conclusion

On voit ici tout l'intérêt d'un outil numérique tel que le programme "spinwave". Il permet d'aborder un problème a priori complexe, de prévoir la dispersion des ondes de spin, et inversement, de trouver les constantes d'échange.

Il guide également l'expérimentateur en indiquant les régions intéressantes de l'espace (Q, ω) , où les effets d'interférence vont par exemple mettre en évidence une branche plutôt qu'une autre.

Il permet enfin de prendre conscience des effets d'un terme d'anisotropie, ainsi que du type de corrélations, typiquement entre composantes de spin contenues dans un plan ou selon un axe particulier de la structure.

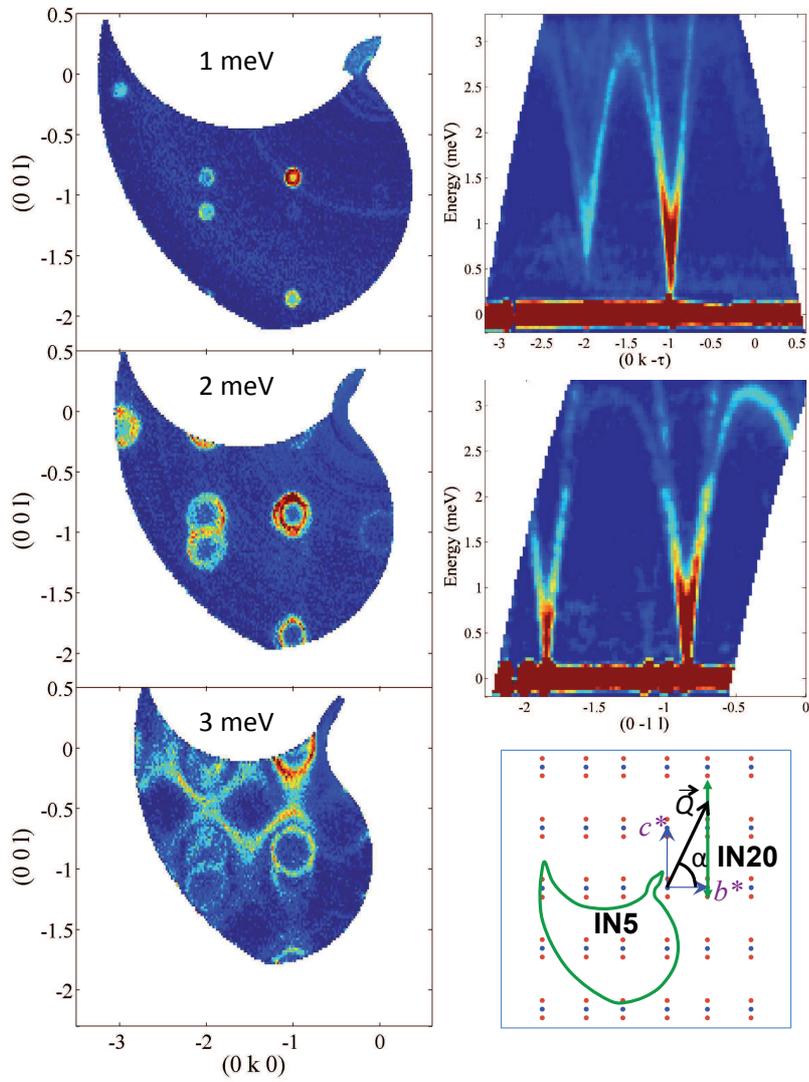


FIGURE 2.14 – Facteur de structure dynamique observé par l'équipe de l'Institut Néel sur IN5. A gauche, sont présentées des coupes à énergie constante, et à droite des cartographies en fonction de l'énergie et de Q dans deux directions orthogonales.

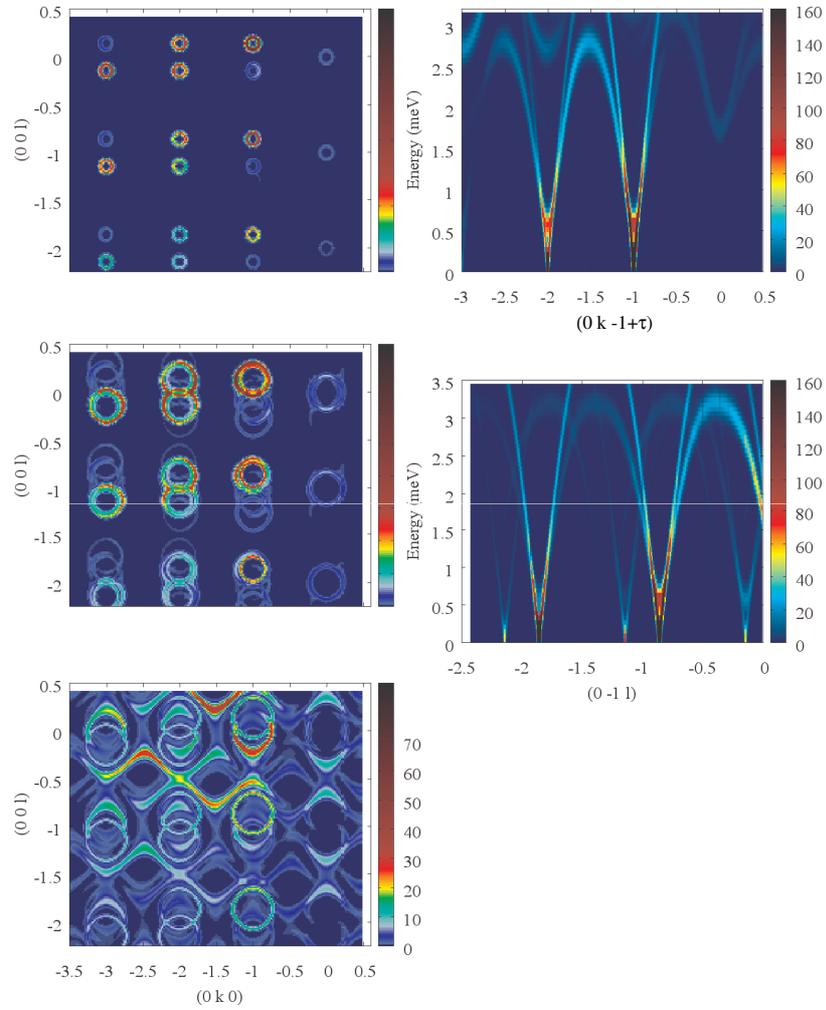


FIGURE 2.15 – Calcul du facteur de structure dynamique à l’aide du modèle d’ondes de spin. Les cartographies de cette figure et de la figure 2.14 se correspondent pour faciliter la lecture.

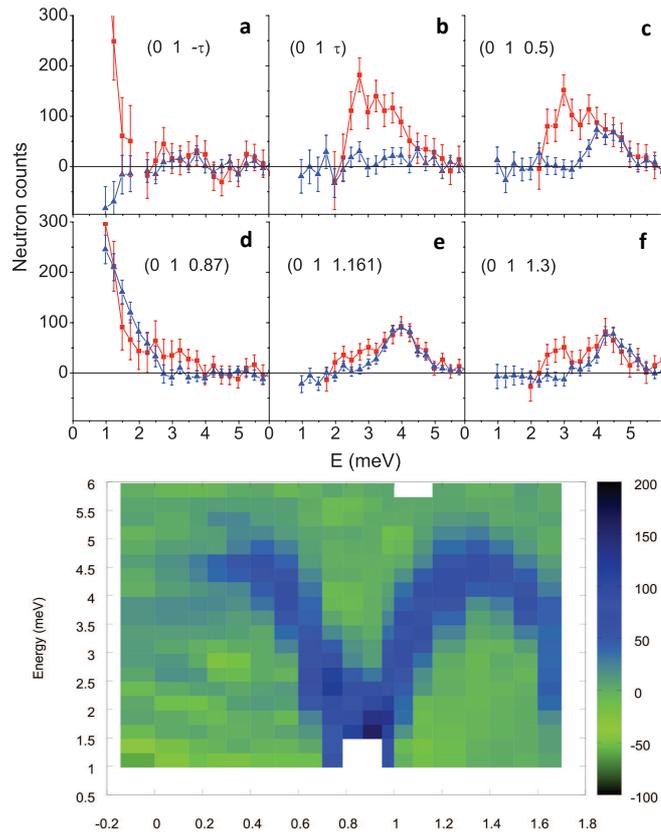


FIGURE 2.16 – Mesures par diffusion inélastique de neutrons polarisés : en bleu, le terme chirale et en rouge le facteur de structure dynamique magnétique, en fonction du transfert d'énergie pour différents vecteurs d'onde. En bas, on présente une cartographie du terme chirale. On constate bien que seul le mode supérieur possède une contribution chirale.

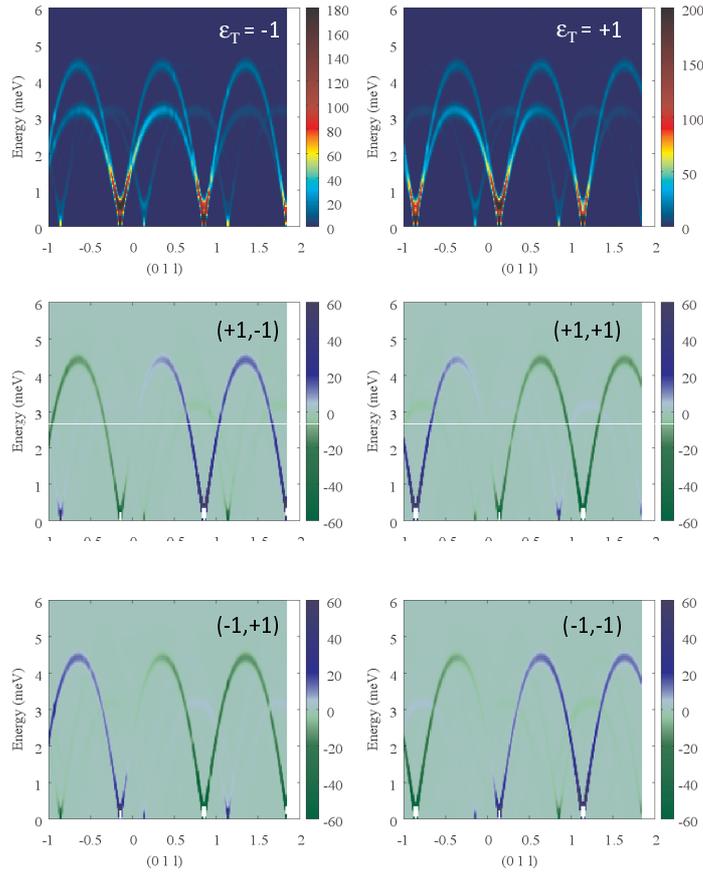


FIGURE 2.17 – En haut, facteur de structure dynamique calculé pour les deux chiralités structurales. En bas, terme chiral calculé pour les quatre structures magnétiques possibles en fonction des valeurs de $(\epsilon_H, \epsilon_H \epsilon_T)$. le calcul obtenu pour $(+1, -1)$ se compare remarquablement à l'expérience (figure 2.16).

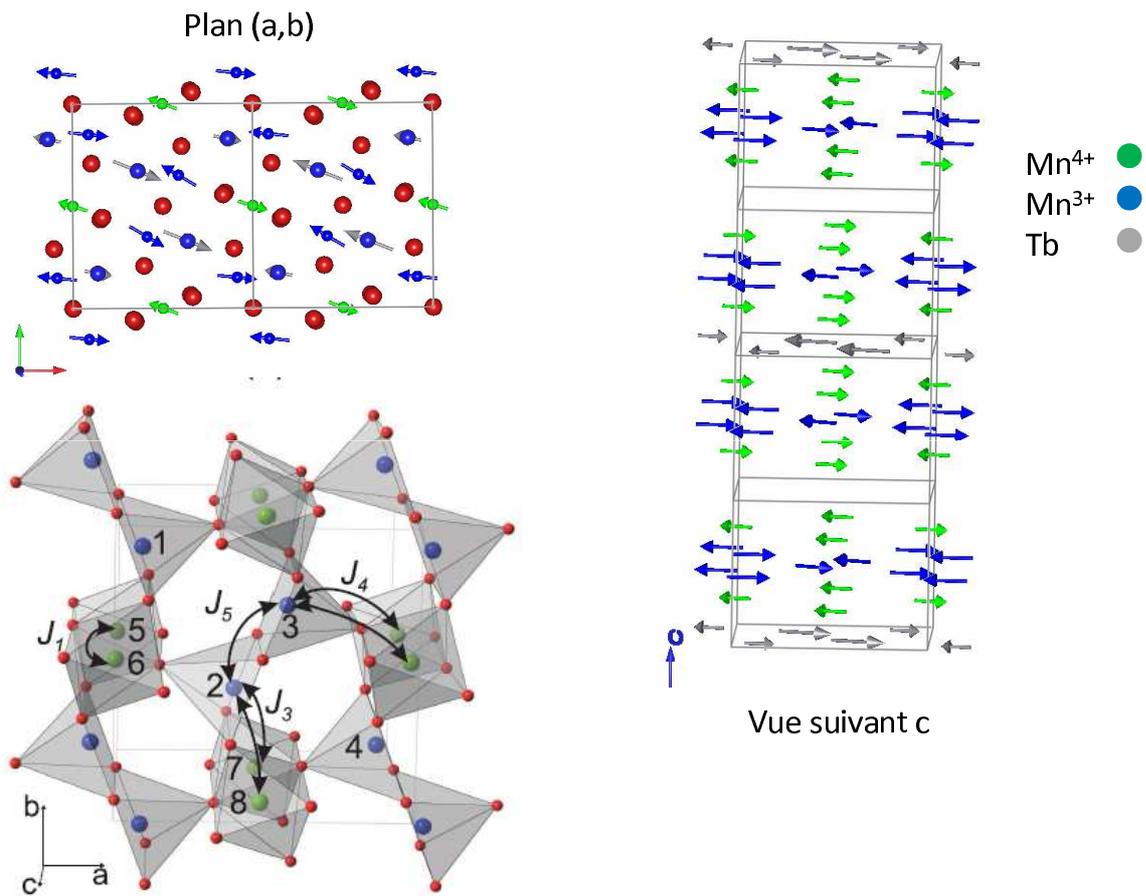


FIGURE 2.18 – Structure cristalline et magnétique des RMn_2O_5

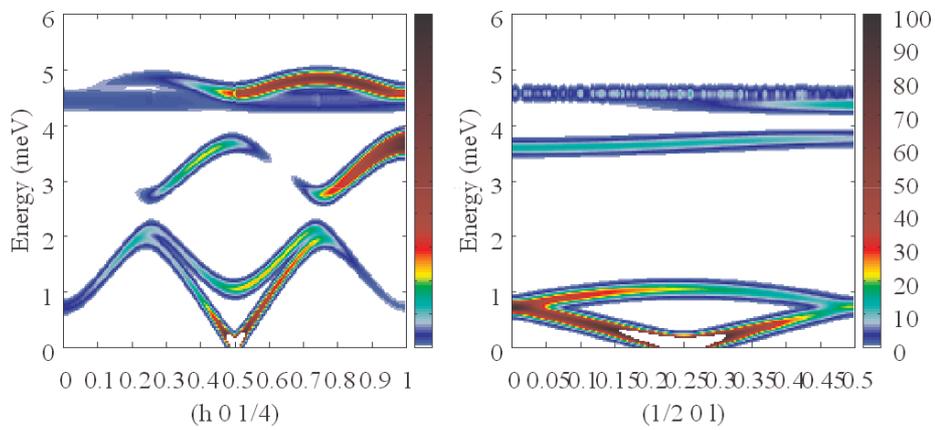


FIGURE 2.19 – Facteur de structure dynamique pour deux directions a^* et c^* . Il s’agit d’une prédiction pour une structure magnétique colinéaire à 64 atomes et un vecteur de propagation $(1/2, 0, 1/4)$. Il reste à affiner les intégrales d’échange, et le cas échéant à tenir compte d’une variation de ces paramètres en fonction d’une distorsion.

Chapitre 3

Multiferroïques

Dans les trois dernières années, nous avons étudié, par diffusion de neutrons, une série de composés multiferroïques de structure hexagonale. Cette étude constitue en partie le travail de thèse de Xavier Fabrèges. Ce chapitre est un résumé de ces travaux.

3.1 Introduction

La propriété fondamentale des systèmes "multiferroïques" est d'être à la fois (anti-ferro)magnétique et ferroélectrique [59, 66].

C'est par exemple le cas de $TbMnO_3$ [67, 70] : comme le montre la figure 3.1, on observe tout d'abord l'apparition à $T_N=42K$ d'une phase magnétique complexe, de vecteur de propagation incommensurable, puis une transition de lock-in sur une valeur commensurable à $T_{lock}=27K$, qui correspond à l'apparition de la polarisation P , dans une direction bien particulière, en l'occurrence la direction c . Les deux paramètres d'ordre sont en outre couplés entre eux : ils sont liés par l'effet magnéto-électrique, ce qui permet en principe de maîtriser la polarisation à l'aide d'un champ magnétique ou inversement, l'aimantation à partir d'un champ électrique. Les multiferroïques, et plus généralement les composés magnéto-électriques, présentent de ce fait un intérêt tout particulier pour les applications technologiques, notamment dans le domaine de la spintronique ou du stockage de l'information.

Pour s'en convaincre, examinons la figure 3.2, qui présente le schéma de principe de l'une de ces applications [68]. Il s'agit d'un dispositif qui allie une jonction constituée de couches de composés à magnéto-résistance géante (GMR), en bleu, et d'un isolant (en mauve), à un matériau multiferroïque, représenté ici en vert. En appliquant la tension V , on y contrôle le sens de la polarisation électrique, et du fait de "l'exchange bias", on contrôle également l'aimantation dans la couche GMR inférieure. De ce fait on contrôle aussi l'état de la résistance de la jonction (faible si les aimantations sont parallèles, et infinie si les aimantations sont antiparallèles). Par rapport aux mémoires actuelles qui nécessitent un "fort" courant électrique pour être lues, ce dispositif a une consommation très réduite, et

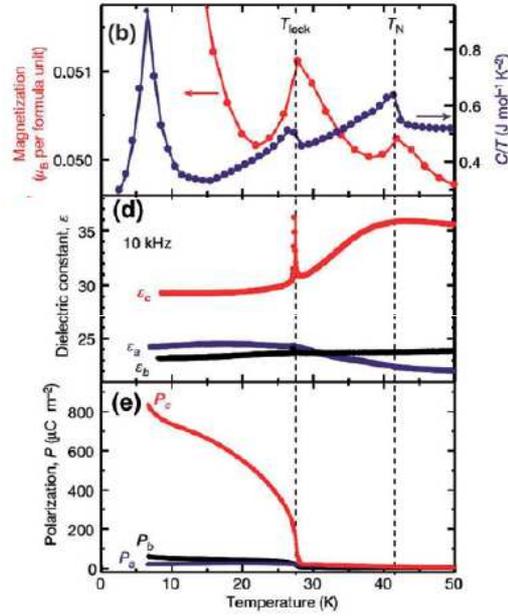


FIGURE 3.1 – Aimantation, constante dielectrique et polarisation dans $TbMnO_3$ [67]

c'est ce qui fait son avantage.

Les multiferroïques posent également un certain nombre de problèmes fondamentaux et ce sont ces questions qui nous intéressent ici. Si l'on tente d'inventorier les composés étudiés jusqu'à ce jour, on peut constater que tous possèdent une structure magnétique en général complexe, souvent incommensurable et non colinéaire. Cette propriété est systématiquement liée à des effets de frustration magnétique, qu'il s'agisse de frustration géométrique, ou de compétition entre interactions. Bon nombre de multiferroïques sont en effet bâtis sur un réseau triangulaire; c'est le cas des $RMnO_3$ hexagonaux, de $RbFe(MoO_4)_2$, mais aussi des delafossites $CuCrO_2$, $CuMnO_2$ et $CuFeO_2$.

Par ailleurs, ces systèmes présentent un fort couplage, on s'y attend bien, entre degrés de liberté de spin et de réseau. A titre d'illustration, examinons là encore le cas de $TbMnO_3$. La structure magnétique est en fait une spirale, dont le plan contient l'axe orthorhombique c . Cette spirale est caractérisée par un sens de rotation, repéré par le vecteur \mathcal{C} sur la figure 3.3. Kimura et al ont montré qu'en renversant le sens de la polarisation électrique, en appliquant une tension, il est possible de changer le sens de rotation de la spirale [69]. Ce résultat remarquable montre clairement que les paramètres d'ordre sont intimement couplés, et que la chiralité de la structure magnétique est l'un des ingrédients

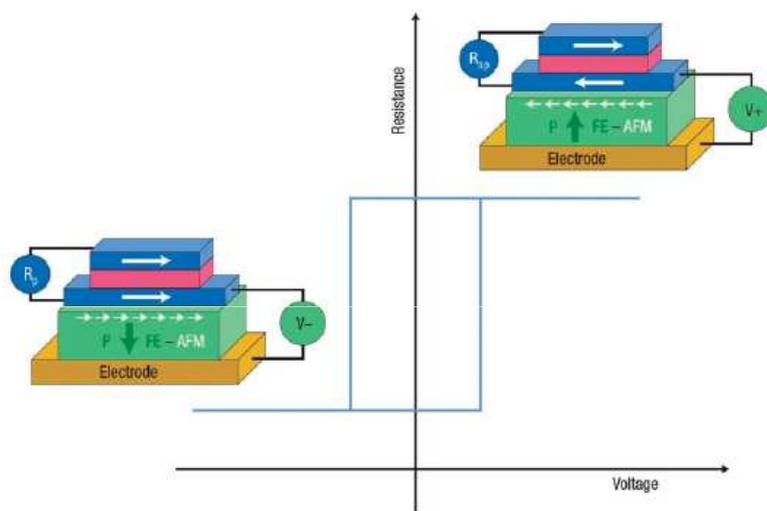


Figure 38. A possible multiferroic random-access memory element using antiferromagnetic multiferroic materials. (Reproduced with permission from [214]. Copyright © 2008 Macmillan Publishers Ltd/Nature Materials.)

FIGURE 3.2 – Schéma de principe d'une RAM à multiferroïque

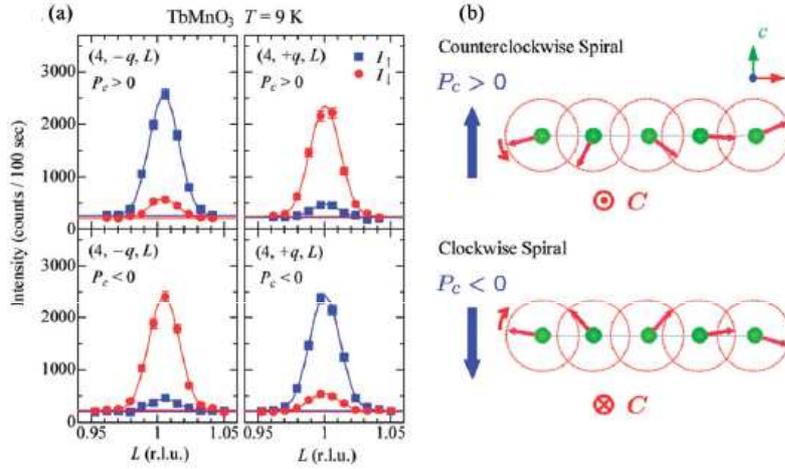


Figure 33. (Colour online) Reversal of electric polarization P_c and spiral spin order induced by external electric field along the c -axis in TbMnO_3 . (a) Scattering intensities and (b) spin configurations of the spin-order states with different polarization P_c . See the text for details. (Reproduced with permission from [180]. Copyright © 2007 American Physical Society.)

FIGURE 3.3 – (a) Intensité des pics de Bragg magnétiques mesurés par diffraction de neutrons polarisés en $(4, \pm q, L)$. En inversant la polarisation, on peut faire apparaître ou disparaître l’un des deux satellites associés à $\pm q$ c’est-à-dire en fait contrôler le sens de rotation de la spirale.

du mécanisme sous-jacent.

Les RMnO_3 hexagonaux nous offrent un autre exemple de ce couplage. A la différence de leur cousins orthorhombiques, ces composés deviennent ferro-électriques à très haute température (environ 1000K) [71], et magnétiques à seulement environ 80 K (de 70 à 120 selon la terre rare R) [72, 73]. On pourrait donc penser qu’ils sont moins intéressants que ceux pour lesquels les ordres magnétiques et ferroélectriques sont quasi-simultanés. Il s’avère que ce raisonnement est trop simple. En fait, la transition magnétique s’accompagne d’anomalies [74, 75], notamment de la constante diélectrique [76, 77, 78], preuve d’un couplage entre les paramètres d’ordre. Plus récemment, des mesures de diffraction haute résolution [79, 80], ont montré que cette transition induit, sans changement du groupe d’espace cristallin, des déplacements très significatifs des positions atomiques au sein de la maille. Ces déplacements sont de l’ordre de 0.05 à 0.1 Å, c’est-à-dire aussi importants que ceux observés dans les ferroélectriques classiques. La figure 3.4 présente les résultats obtenus par Lee et al, c’est-à-dire l’évolution des distances Mn-O en fonction de la température pour LuMnO_3 et YMnO_3 . On observe effectivement des variations très significatives de ces distances au passage de la T_N .

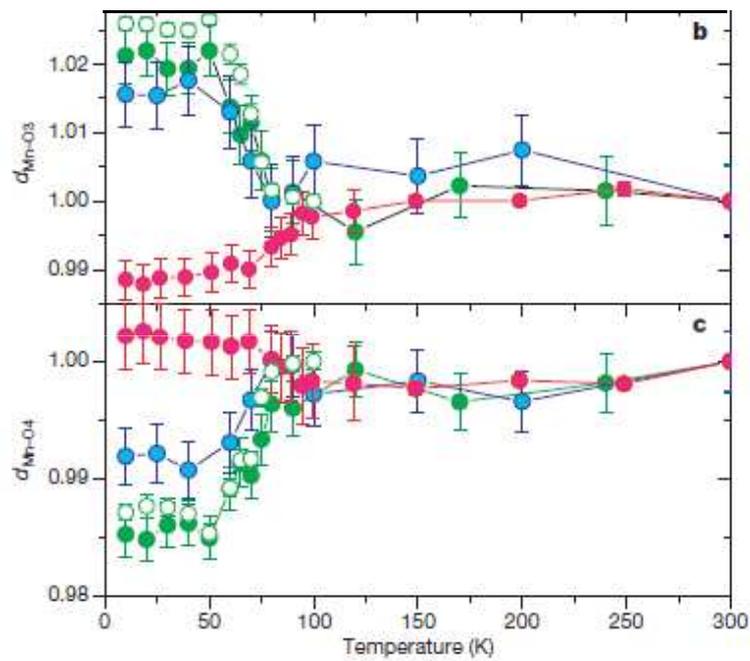


FIGURE 3.4 – Variation des distances $Mn-O$ dans $RMnO_3$ en fonction de la température. Une transition iso-structurale se produit à T_N mettant très clairement le couplage spin-réseau dans cette famille de composés.

3.2 Les mécanismes microscopiques

Du point de vue microscopique, plusieurs modèles ont été proposés. Le plus populaire est le "spin current model", qui fait jouer à l'interaction Dzyaloshinskii-Moryia un rôle déterminant [81, 82, 83, 84]. Il s'agit d'une approche traitant le cas d'une chaîne où les interactions frustrées entre voisins successifs donnent naissance à une structure spirale. Le couplage Dzyaloshinskii-Moryia (DM) entre deux spins voisins le long de cette chaîne s'écrit (voir la figure 3.5 pour les définitions des vecteurs \vec{x} et $\vec{r}_{n,n+1}$) :

$$\vec{D}_{n,n+1} \cdot (\vec{S}_n \times \vec{S}_{n+1})$$

avec

$$\vec{D}_{n,n+1} \sim \vec{x} \times \vec{r}_{n,n+1}$$

Moyennant un sur-coût d'énergie élastique, il peut devenir avantageux de décaler les atomes d'oxygène pontant pour minimiser le couplage Dzyaloshinskii-Moryia (déplacement de \vec{x}). Cette relaxation ionique désolidarise le barycentre des charges positives et négatives ce qui crée une polarisation. Celle ci se met sous la forme :

$$P \sim \vec{r}_{n,n+1} \times (\vec{S}_n \times \vec{S}_{n+1})$$

Elle est donc contenue dans le plan de rotation de la structure spirale et perpendiculaire à son vecteur de propagation. Le couplage entre degrés de liberté de spin et de réseau se transmet bien entendu aux excitations élémentaires. Un rapide inventaire des modes possibles montre qu'on peut s'attendre à plusieurs types d'excitations fondamentales (figure 3.5) [83] :

- un mode de phonon optique, associé au mouvement de l'oxygène selon la direction de polarisation (\vec{u} sur la figure 3.5) ;
- un mode de glissement de la spirale magnétique (rotation des moments du même angle),
- un mode de rotation autour de l'axe x ,
- et enfin un mode de rotation autour de l'axe z . Ce dernier est plus particulièrement important puisqu'il induit une rotation du plan de la spirale et donc du vecteur $\vec{S}_n \times \vec{S}_{n+1}$. Du fait du terme DM, ce mode va entrer en résonance avec le mode de phonon optique, pour, en quelque sorte, "accomoder" la valeur de \vec{x} . Cette excitation particulière hybride pourrait être à l'origine de "l'électro-magnon". On note que dans ce modèle, ce mode hybride apparaît à énergie finie : physiquement, le vecteur Dzyaloshinskii-Moryia $\vec{D}_{n,n+1}$ agit comme une sorte d'anisotropie planaire, qui tend à maintenir les spins dans le plan (xz). On comprend donc que pour exciter ce mode, il faille fournir une énergie finie correspondant à cette "anisotropie".

Dans le cas des structures triangulaires, ce modèle rencontre toutefois des difficultés ; En effet, l'atome d'oxygène pontant se trouve au centre d'un triangle formé par les ions magnétiques. Par raison de symétrie, le vecteur $\vec{D}_{n,n+1}$ est perpendiculaire au plan de ce triangle, de sorte que la somme des forces qui s'exercent sur l'atome pontant est nulle. Le

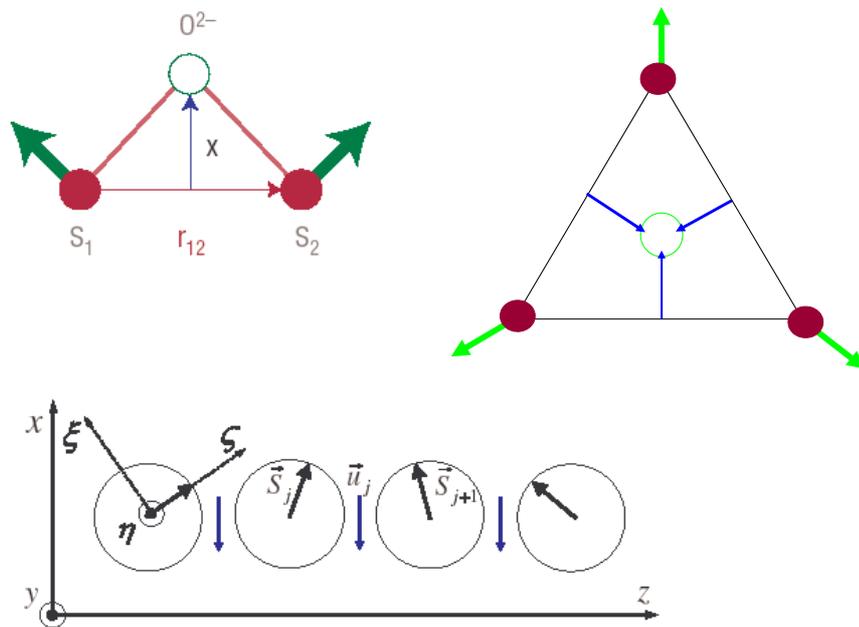


FIGURE 3.5 – En haut à gauche : schéma de principe d'une liaison $Mn - O - Mn$. En bas à gauche, schéma de principe montrant la structure spirale dans un repère (xyz) et le sens de la polarisation. Le déplacement de l'oxygène a lieu dans le plan de la spirale, le long de l'axe x . A droite, schéma de principe des liaisons $Mn - O - Mn$ dans le cas d'une structure triangulaire.

”spin current model” est donc mis en défaut dans le cas particulier de ces structures. Un modèle alternatif attribue la polarisation électrique à des variations de l’hybridation entre élément 3d et oxygène, du fait du couplage spin-orbite (également à l’origine de l’interaction DM) [85]. La polarisation électrique serait due à d’infimes décalages non compensés des nuages électroniques. Insistons sur le fait que là aussi, c’est la frustration qui par hypothèse est à l’origine de la structure magnétique non colinéaire.

La magnéto-striction est le troisième mécanisme proposé, notamment pour rendre compte de ce qu’il se passe dans le cas des RMn_2O_5 . Il ne requiert pas la présence du couplage spin-orbite et repose donc sur l’échange seul [61]. Dans ce cas, une distorsion du réseau, malgré son coût en termes d’énergie élastique, va minimiser l’énergie magnétique et même l’énergie totale du système.

3.3 L’exemple des delafossites

Pour illustrer encore le mélange subtil entre frustration et couplage spin-réseau réalisé dans les composés multiferroïques, nous voudrions évoquer ici le cas des Delafossites. Trois de ces composés ont été étudiés ces dernières années dans la littérature, $CuFeO_2$, $CuCrO_2$ et $CuMnO_2$. Les ions magnétiques occupent les sites d’un réseau triangulaire (éventuellement distordu), de sorte que tous relèvent du cas de systèmes magnétiques frustrés. Tous présentent également un couplage au réseau mais seul, $CuCrO_2$, est multiferroïque.

$CuFeO_2$ présente un ordre colinéaire de type Ising à quatre sous-réseaux, qui s’accompagne d’une transition structurale de $R\bar{3}m$ vers une structure monoclinique $C2/m$ (voir la figure 3.6) [86, 88, 89]. $CuFeO_2$ ne devient toutefois multiferroïque que lorsqu’il est faiblement dopé à l’aluminium. Dans ce cas, la structure magnétique est très différente, puisque décrite par un ordre incommensurable non colinéaire proche d’un ordre à 120 degrés, typique des réseaux triangulaires [86]. L’étude de la dynamique de spin dans $CuFeO_2$ [90, 91] montre que l’échange entre proches voisins ($J_{ab}=1.14$ meV), seconds voisins ($J_{NN}=0.5$ meV) et même troisièmes voisins ($J_{NNN}=0.65$ meV) est, étrangement, du même ordre de grandeur. Cette étude montre également que le spectre présente un gap de spin, et que le minimum de la dispersion des magnons ne se produit pas, comme on pourrait s’y attendre, aux positions des pics de Bragg magnétiques, c’est-à-dire en $(1/4, 1/4, 3/2)$, mais aux positions des pics de Bragg de la structure incommensurable du composé dopé. En fait, la dynamique de spin dans les deux phases magnétiques est quasiment identique, sauf au voisinage de ces positions où l’énergie des modes s’est s’amollie [90]. Cette situation est typique de cas où une autre interaction, comme par exemple un terme d’anisotropie, s’ajoute à l’échange. En d’autres termes, il est possible que la structure Ising à quatre sous-réseaux soit stabilisée non pas par un effet de couplage magnétique, mais par une anisotropie traduisant un très fort couplage au réseau.

A l’inverse $CuCrO_2$ devient multiferroïque au dessous de T_N , et reste jusqu’aux plus basses températures un bon exemple de réseau 2D triangulaire quasi parfait, avec un ordre

à 120 degrés (en réalité un ordre incommensurable avec des spins presque à 120 degrés) [87, 94]. On explique cette incommensurabilité par l'influence des couplages premiers voisins, dans le plan, J_{NN} , et selon l'axe c , J_c . Bien que faible, les mesures de diffusion inélastique montrent clairement que J_{NN} est tout à fait mesurable et induit en particulier un amollissement de l'énergie des magnons en bord de zone (voir la figure 3.7) [96]. Le couplage au réseau semble toutefois moins fort que dans le cas de $CuFeO_2$: en dépit de nombreux efforts expérimentaux, on ne sait pas si la phase magnétique s'accompagne ou non d'une transition structurale [95].

Le cas de $CuMnO_2$ est lui aussi très intéressant [97]. La structure magnétique est de nouveau colinéaire, probablement du fait d'un fort couplage J_{NN} , mais aussi du fait du caractère Jahn-Teller de l'ion Mn^{3+} . L'ordre magnétique s'accompagne d'une transition de phase cristalline traduisant là aussi un fort couplage spin-réseau. Toutefois, $CuMnO_2$ ne présente pas de propriétés multiferroïques.

Ces trois exemples montrent bien que la frustration n'est pas le seul paramètre à prendre en compte. Pour induire la polarisation électrique, un couplage au réseau est nécessaire, mais il semble devoir être subtilement ajusté pour que le phénomène se produise.

3.4 Les $RMnO_3$ hexagonaux

Nous en venons maintenant au cas des composés hexagonaux de formule $RMnO_3$ (R est une terre rare). Ces composés cristallisent dans une structure de groupe d'espace $P6_3cm$, que l'on peut décrire comme un empilement de plans Mn-O et R-O [73, 72]. Les ions Mn forment un réseau 2D de triangles comme le montre la figure 3.8. La forte température de Curie-Weiss (-500K) comparée aux T_N relativement faibles (de 70K à 130K en fonction de l'élément R), illustre le caractère géométriquement frustré de ces composés. Du point de vue magnétique, différents ordres peuvent être stabilisés, correspondant à des structures où les spins sont toujours orientés à 120 degrés les uns des autres, ce qui est typique de la géométrie triangulaire. Ces structures sont au nombre de 4, notées $\Gamma_{1,2,3,4}$, en fonction de la phase relative des deux plans Mn dans la maille élémentaire, et de l'orientation des spins par rapport aux axes cristallins (figure 3.8). Il se trouve que ces structures sont homomorphes deux à deux, autrement dit que Γ_1 et Γ_3 d'une part, Γ_2 et Γ_4 d'autre part, ont des facteurs de structure neutron identiques. Cette particularité explique que la structure magnétique exacte de ces composés ait été très longtemps débattue. Les deux familles se distinguent en revanche facilement, notamment par l'intensité des raies $(1, 0, 0)$ et $(1, 0, 1)$.

Le point important est que le Mn occupe une position (6c) caractérisée par le paramètre fondamental x . Les 6 Mn de la maille sont donc en $(x, 0, 0)$, $(0, x, 0)$, $(1-x, 1-x, 0)$, $(1-x, 0, 1/2)$, $(0, 1-x, 1/2)$, et $(x, x, 1/2)$. Pour expliquer pourquoi ce paramètre joue un rôle essentiel, commençons par regarder ce qu'il se passe pour $x = 1/3$. Dans ce cas particulier, chaque Mn se trouve à l'aplomb du centre de gravité des triangles situés im-

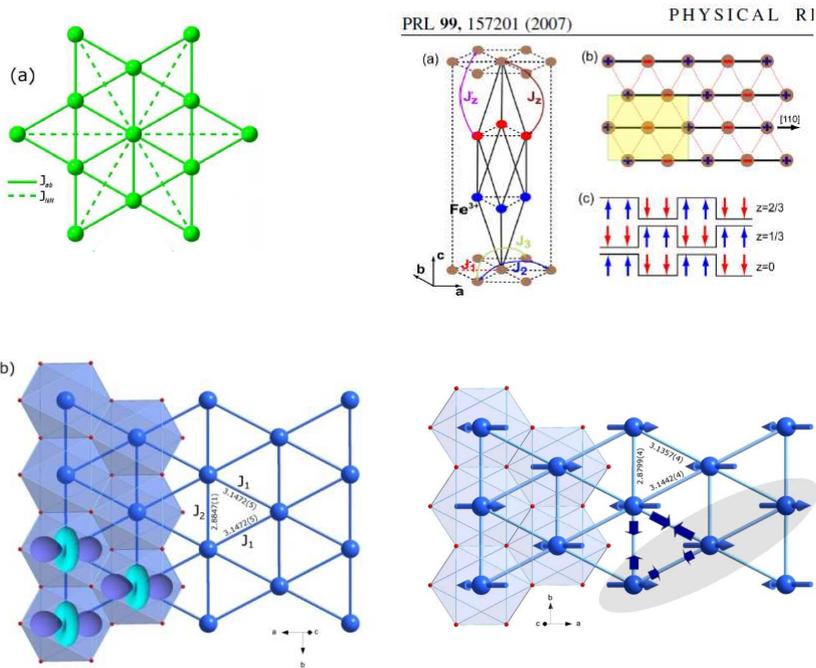


FIGURE 3.6 – En haut : structure triangulaire cristalline de $CuFeO_2$ et définition des couplages magnétiques. L’insert en haut à droite permet de mieux visualiser la structure Ising à quatre sous-réseaux. En bas : dans le cas de $CuMnO_2$, l’effet Jahn-Teller distord le réseau triangulaire dès la température ambiante. On a donc des triangles isocèles non équilatéraux. A basse température, on observe un ordre magnétique colinéaire qui s’accompagne d’une seconde déformation des triangles (flèches bleues). Les trois distances $Mn - Mn$ sont alors toutes inéquivalentes.

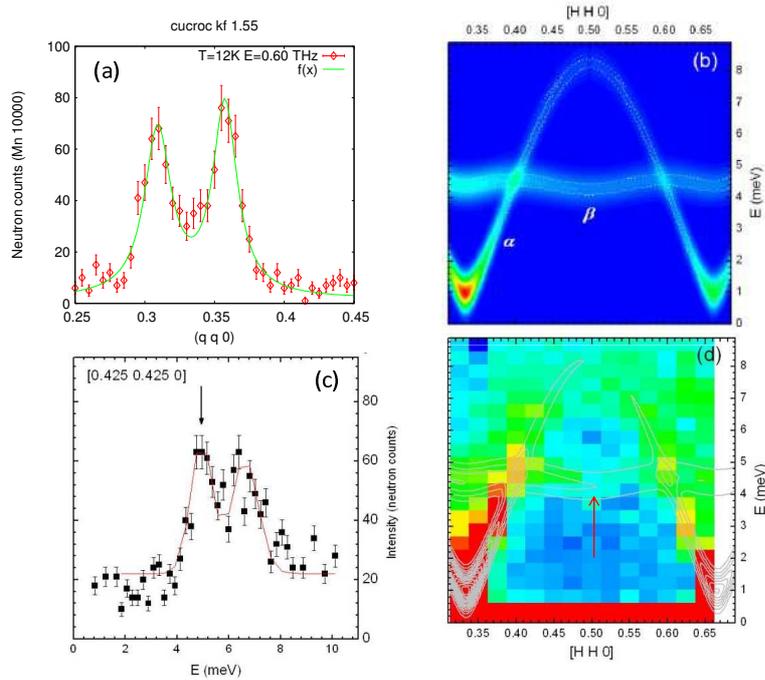


FIGURE 3.7 – Mesures de diffusion inélastique des neutrons dans $CuFeO_2$ (thèse de Maria Poienar). A gauche, coupe à énergie constante montrant un mode d’onde de spin acoustique issu du pic de Bragg magnétique $(1/3, 1/3, 0)$. En bas, scan en fonction de l’énergie au bord de zone $(1/2, 1/2, 0)$. Le mode repéré par une flèche est anormalement bas, du fait de la présence d’un terme J_{NN} . A droite, simulation numérique et mesure du facteur de structure dynamique pour $Q = (h, h, 0)$. La branche α est en fait le mode acoustique ; on observe également l’effet d’amollissement en bord de zone sur la branche β , repéré par une flèche rouge.

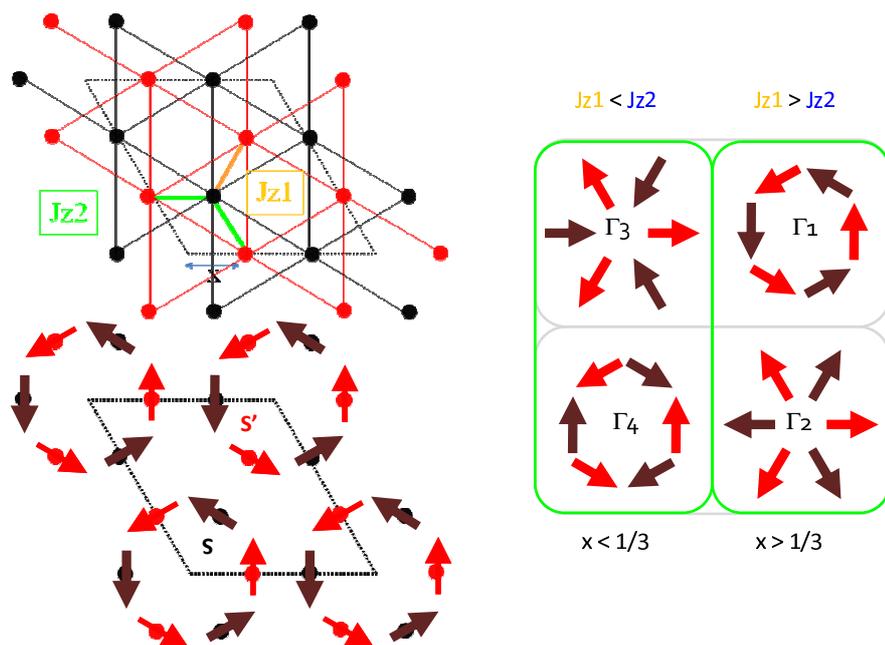


FIGURE 3.8 – En haut à gauche, structure schématique des plans triangulaires Mn-O. Deux plans successifs (en rouge et noir) sont décalés l'un par rapport à l'autre de telle sorte que chaque Mn est à l'aplomb du centre de gravité des triangles situés immédiatement au-dessus et au-dessous. En bas à gauche, exemple de la structure Γ_1 . A droite, tableau récapitulatif des structures Γ_i en liaison avec la valeur de x et du signe de $J_{z1} - J_{z2}$.

Composé	T_N (K)	T_{SR} (K)	M_{Mn}		$M_{R(4b)}$		$M_{R(2a)}$		
			T_N	1.5K	T_N	1.5K	T_N	1.5K	
HoMnO ₃	76	38	Γ_4 / Γ_1	-	/	θ_1	-	/	Λ_4
YMnO ₃	72	-	Γ_1	-	-	-	-	-	-
LuMnO ₃	95	-	Γ_4	-	-	-	-	-	-
ScMnO ₃	137	60	Γ_2 / Γ_3	-	/	-	-	-	-
YbMnO₃	86	-	Γ_4	-	θ_4	-	-	/	Λ_3

FIGURE 3.9 – Tableau récapitulatif des structures des $RMnO_3$, avec les valeurs de T_N et T_{SR} (température de ré-orientation de la structure magnétique), les représentations Γ_i et θ_i associées respectivement aux Mn et aux terres rares. Ce dernier point, non abordé dans ce document est détaillé dans la thèse de Xavier Fabrèges.

médiatement au-dessus et et au-dessous de lui. Autrement dit, si la géométrie triangulaire induit bien évidemment une frustration géométrique, la structure de l'empilement selon l'axe c induit elle aussi de la frustration. Les quatre structures, décrite par les représentations Γ_i sont dégénérées : les réseaux magnétiques à 120 degrés de chaque plan sont déphasés arbitrairement. Ceci n'est plus vrai dès lors que $x \neq 1/3$. Dans ce cas, deux chemins d'échange distincts apparaissent, comme le montre la figure 3.8, notés J_{z1} et J_{z2} [80]. Pour le comprendre, on peut calculer l'énergie classique en supposant que les spins s'orientent à 120 degrés dans chaque plan individuel (voir la figure 3.8 pour la définition de \vec{S} et \vec{S}') :

$$\mathcal{E} = (J_{z1} - J_{z2}) \vec{S} \cdot \vec{S}' = J_{z_{eff}} \vec{S} \cdot \vec{S}'$$

Autrement dit, la valeur de x influence la différence $J_{z1} - J_{z2}$ et par conséquent influe sur la phase relative des structures magnétiques individuelles, et donc sur la symétrie globale Γ_i . Si $x \geq 1/3$, on attend $J_{z1} \geq J_{z2}$, de sorte que \vec{S} et \vec{S}' doivent être antiparallèles. Inversement, si $x \leq 1/3$, on attend $J_{z1} \leq J_{z2}$, avec \vec{S} et \vec{S}' parallèles. Le tableau de la figure 3.9 résume la situation.

Par ailleurs, certains de ces composés, comme par exemple $HoMnO_3$ présentent une ré-orientation de leur structure magnétique. Le modèle proposé ci-dessus nous permet de comprendre ce phénomène. En effet, nous savons d'après les mesures de Lee et al, mais également d'après nos propres mesures de diffraction à haute résolution, que le motif se réarrange en dessous de la température de Néel. Dans le cas de $HoMnO_3$, la valeur de x commence à augmenter pour $T = T_N$, puis vient croiser le seuil fatidique de $1/3$ (figure 3.10) à la température de ré-orientation $T = T_{SR}$. On attend dès lors un changement de signe de $J_{z1} - J_{z2}$ et par conséquent un changement de structure.

La diffusion inélastique des neutrons permet de "boucler la boucle" en mesurant directement le signe de $J_{z1} - J_{z2}$. Les cartes de la figure (figure 3.10) présentent le facteur de structure dynamique dans la direction c^* . L'analyse des courbes de dispersion dans cette direction permet justement de déterminer $J_{z1} - J_{z2}$. On confirme ainsi le signe de l'interaction effective, positif pour $YMnO_3$ et négatif pour $YbMnO_3$. La situation expérimentale est plus complexe pour $HoMnO_3$, du fait des transitions de champ cristallin qui viennent compliquer la lecture, mais on peut tout de même assister à un bouleversement à $T = T_{SR}$: la courbure des branches s'inverse, ce que l'on explique parfaitement par un changement de signe de $J_{z1} - J_{z2}$, en accord avec le passage de Γ_4 à Γ_1 .

Durant la thèse de Xavier Fabrèges, nous avons également tenté de caractériser au mieux la dynamique de spin sur le cas de $YMnO_3$, $HoMnO_3$, $YbMnO_3$ et $YYbMnO_3$. Grâce à nos mesures ainsi qu'aux calculs d'onde de spin, nous savons que cette dynamique est typique d'un réseau triangulaire, avec toutefois des effets importants dûs aux anisotropies planaires et axiales. Le couplage selon l'axe c est une perturbation, de sorte les spectres se composent essentiellement de 3 modes quasiment doublement dégénérés. Ces résultats sont résumés sur les figures 3.11, 3.12 et 3.13. Nous en avons déduit les paramètres suivants :

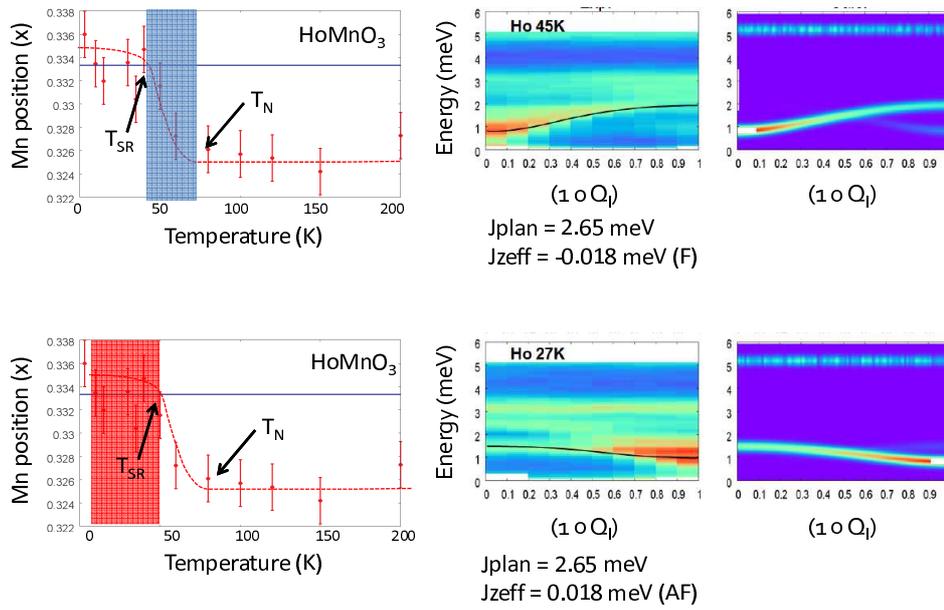


FIGURE 3.10 – À gauche, évolution de x avec la température dans $HoMnO_3$. On distingue pour plus de lisibilité le cas $T_{SR} \leq T \leq T_N$ du cas $T \leq T_{SR}$. À droite, facteur de structure mesuré par diffusion inélastique des neutrons. On observe effectivement l'inversion de la courbure de la branche d'onde de spin au passage de T_{SR} .

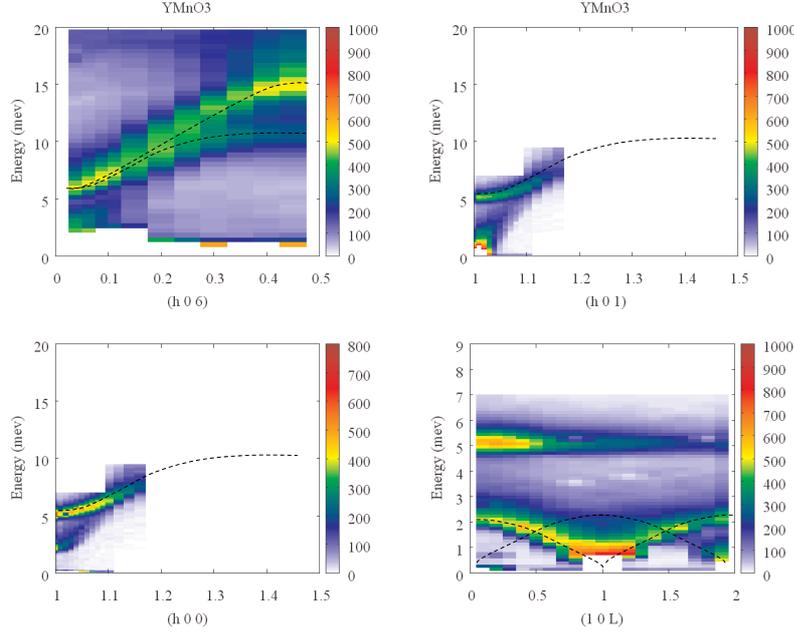


FIGURE 3.11 – Dynamique de spin dans $YMnO_3$. De gauche à droite et de haut en bas, on présente respectivement des cartes en fonction de l'énergie et du vecteur d'onde selon $(h, 0, 6)$, $(h, 0, 0)$, $(h, 0, 1)$ et $(1, 0, \ell)$. Des mesures effectuées avec une très bonne résolution montrent l'existence d'un petit gap en $(1, 0, 1)$.

Composé	T	J_{plan} (meV)	$J_{z_{eff}}$ (meV)	D (meV)	h (meV)
Y	2 K	2.55(5)	0.005(1)	0.55	0.001
Yb	2 K	2.65(5)	-0.012(2)	0.75	0.20
Ho	45 K	2.60(5)	-0.004(1)	0.65	0.10
Ho	27 K	2.60(5)	0.002(1)	0.65	0.12

avec J_{plan} l'intégrale d'échange entre spins dans un plan MnO , D un terme d'anisotropie planaire et h d'anisotropie axiale. D'autres résultats montrant le lien avec la dynamique de la terre rare ont également été observés, mais nous n'en parlerons pas ici. Signalons simplement que l'anisotropie semble en partie induite par le moment magnétique ordonné sur le site de la terre rare.

3.5 Modes hybrides

Comme nous l'avons expliqué, le mécanisme microscopique, à l'origine du couplage entre paramètres d'ordre dans les multiferroïques reste débattu. Pour le comprendre, diffé-

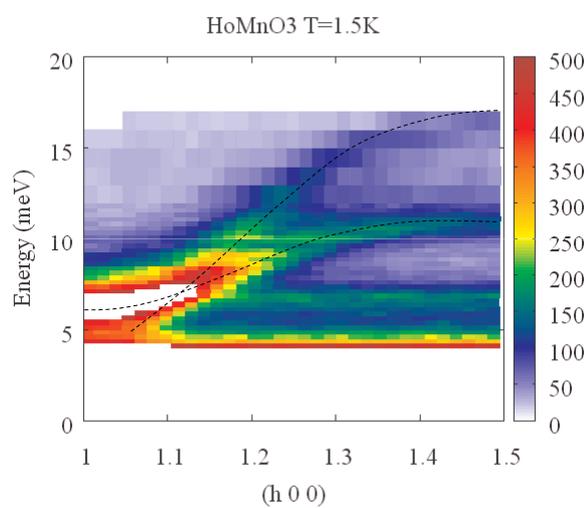


FIGURE 3.12 – Dynamique de spin dans $HoMnO_3$: cartes en fonction de l'énergie et du vecteur d'onde selon $(h, 0, 0)$ La ligne autour de 6 meV est une transition de champ cristallin. La région des basses énergies est difficile à observer du fait du grand nombre de transitions de champ cristallin de l'holmium.

HoMnO₃

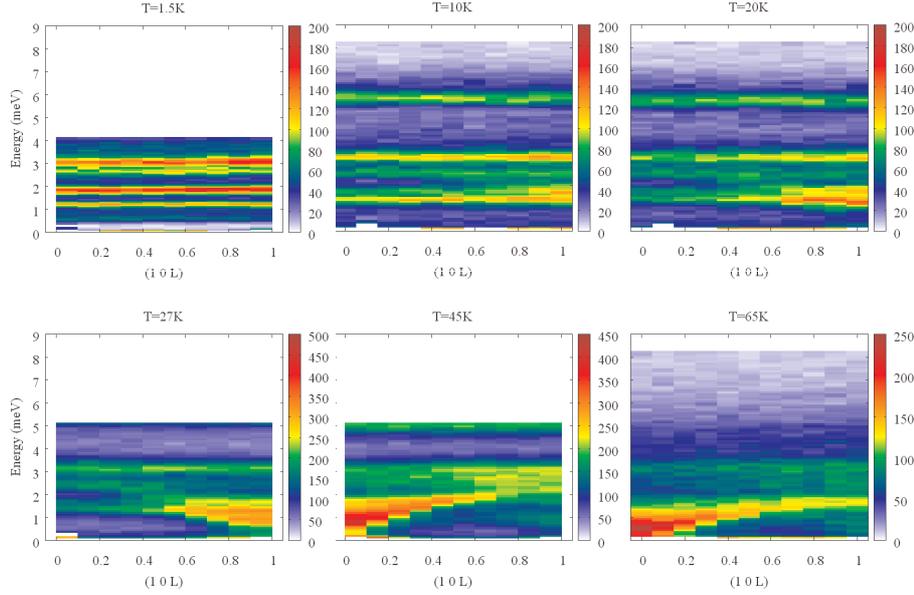


FIGURE 3.13 – Dynamique de spin dans $HoMnO_3$: cartes en fonction de l'énergie et du vecteur d'onde selon $(1, 0, \ell)$, permettant en théorie de déterminer le couplage selon l'axe c , noté J_z , et ce pour différentes températures. Cette figure illustre le changement de courbure de la dispersion à la température de ré-orientation ; elle permet en outre de visualiser au minimum 5 transitions de champ cristallin. On note la "disparition" progressive de la branche d'onde de spin, pourtant bien visible de 65 K jusqu'à 20K. Cet effet est inexpliqué à ce jour. Les mesures élastiques montrent cependant que x tend vers une valeur très proche de $1/3$ à basse température dans $HoMnO_3$. Ceci signifie que J_z tend vers zéro, autrement dit que la branche d'onde de spin associée devient non dispersive. Cette remarque pourrait constituer une piste pour comprendre ces observations.

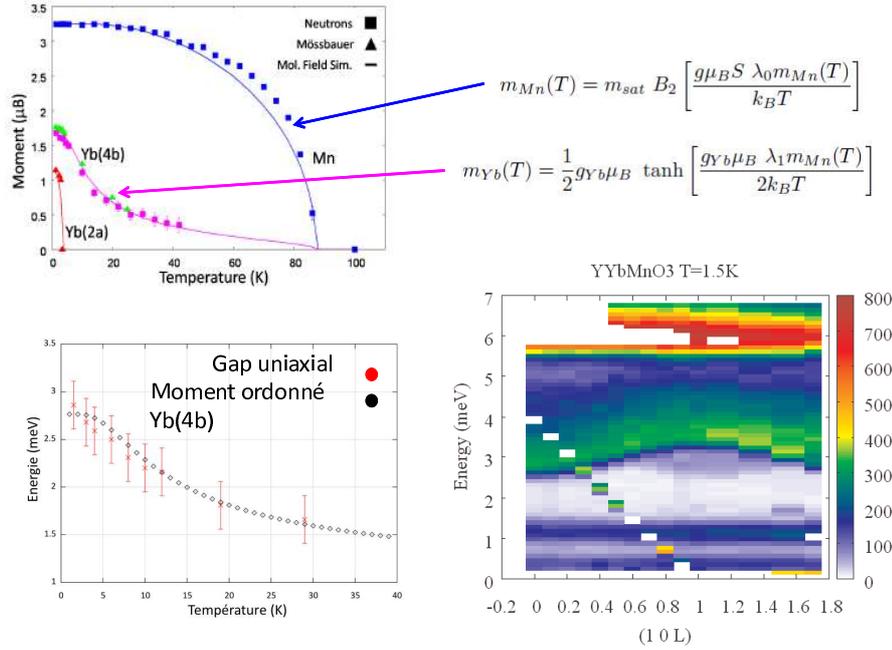


FIGURE 3.14 – Dynamique de spin dans $YYbMnO_3$: carte en fonction de l'énergie et du vecteur d'onde selon $(1, 0, \ell)$, permettant de déterminer le couplage J_z . Cette figure illustre la dispersion de deux modes, l'un autour de 6 meV, caractéristique du gap d'anisotropie planaire, et l'autre plus modulé, autour de 3 meV, caractéristique de $J_{z_{eff}}$. Cette deuxième branche présente un gap en $(1, 0, 0)$ et $(1, 0, 1)$ qui dépend de la température comme le moment ordonné sur le site de la terre rare (voir l'insert en bas à gauche), ce qui permet de relier les deux phénomènes. Le moment magnétique de la terre rare participe donc très certainement à l'anisotropie locale sur le site des Mn.

rents auteurs se sont intéressés aux spectres des excitations de basse énergie, pour mettre en évidence les modes de Goldstone [98] de l'état fondamental multiferroïque. Puisque la polarisation et l'aimantation sont couplées, on s'attend à ce que ces modes soient des excitations hybrides, un peu comme une onde de spin "habillée" par des phonons ou comme un phonon "habillé" de fluctuations magnétiques. L'existence de ces modes, que l'on appelle "électromagnons", a été prévue théoriquement il y a longtemps, [99, 100] mais ils n'avaient encore jamais été observés.

Ils ont toutefois été détectés récemment par des mesures optiques dans bon nombre de composés, en particulier $GdMnO_3$, $TbMnO_3$ [101], $Eu_{0.75}Y_{0.25}MnO_3$ [102], $DyMnO_3$ [103], YMn_2O_5 , $TbMn_2O_5$ [104] et $BiFeO_3$ [105, 106]. Toutefois, leur nature hybride n'a jamais été clairement démontrée. En effet, ces mesures d'absorption optique mettent en évidence une excitation de réseau, à très basse énergie, typiquement quelques meV, qui se trouve être dépendante d'un champ magnétique externe, appliqué selon des directions cristallographiques bien précises. La situation expérimentale la plus convaincante concerne $TbMnO_3$ [65], où les mesures de diffusion de neutrons ont identifié un mode d'onde de spin situé exactement dans la gamme de l'excitation vue par les mesures optiques. On a donc pu associer les deux excitations, observées en optique et aux neutrons et ainsi suggéré qu'il s'agit bien d'une seule et même excitation.

Selon nous, la seule technique expérimentale qui pourrait apporter des informations nouvelles est en fait la diffusion de neutrons polarisés. C'est en effet la seule mesure qui permette de mettre en évidence la dualité magnon/phonon de ces excitations. Mieux, elle permet de suivre la dispersion de ce mode dans la zone de Brillouin (et pas seulement le zentre de zone comme le font les mesures optiques), ainsi que son facteur de structure dynamique, autant de quantités qui renseignent ou qui de moins permettent de contraindre les modèles. Au cours de la thèse de Xavier Fabrèges, c'est cette direction de recherche que nous avons suivie, sur le cas particulier de $YMnO_3$ (détaillé ci-dessous) et de $HoMnO_3$ (moins avancé) [107].

3.5.1 Neutrons polarisés - détails expérimentaux

Nos mesures ont été réalisées sur les spectromètres 3 axes 4F1 et IN22, dans leur mode "neutrons polarisés" avec analyse de polarisation longitudinale. Cette technique permet de séparer les sections efficaces purement magnétique et nucléaire respectivement dans le canal SF et NSF, à condition de "préparer" le spin des neutrons incidents parallèlement au vecteur de diffusion Q . Il faut bien voir que le "passage" d'un canal à l'autre s'opère sans mouvement du spectromètre, par le simple jeu des courants envoyés dans les flippers. De plus, compte tenu de l'expression générale des sections efficaces, le terme magnétique sonde les corrélations entre composantes de spin perpendiculaires à Q tandis que le terme nucléaire sonde les corrélations entre projections des vecteurs positions selon ce vecteur Q ("règles de sélection").

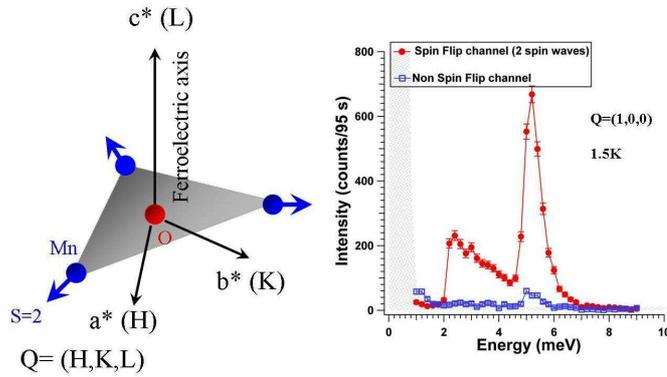


FIGURE 3.15 – a) Schéma des plans MnO dans $YMnO_3$, précisant la direction des vecteurs du réseau réciproque (a^* , b^* and c^*). b) Mesure typique des ondes de spin selon $Q = (100)$. Les pics n'apparaissent que dans le canal SF (en rouge). Le signal mesuré dans canal NSF correspond à la fuite de polarisation. Le profil asymétrique pourrait être dû à des effets de résolution instrumentale.

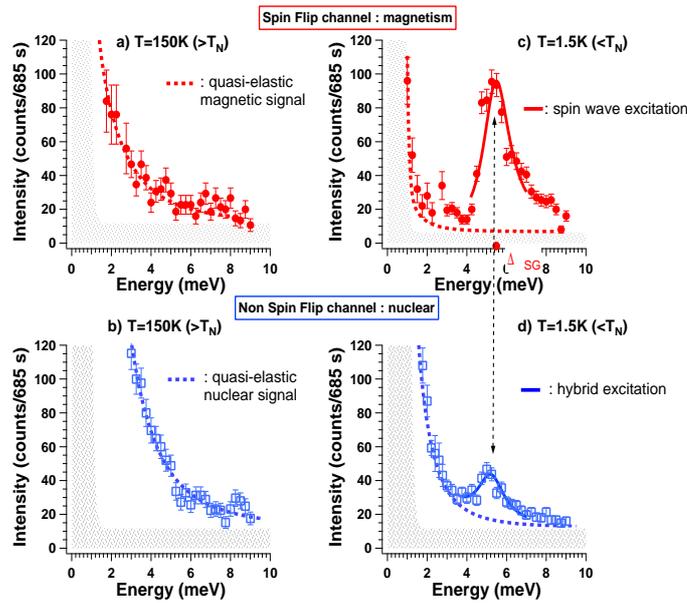


FIGURE 3.16 – Mesures de neutrons polarisés dans $YMnO_3$. Les figures (a) à (d) présentent des scans en énergies pour le canal SF (en rouge) et NSF (en bleu), dans la phase paramagnétique (colonne de gauche) et dans la phase ordonnée (colonne de droite), pour $Q = (006)$.

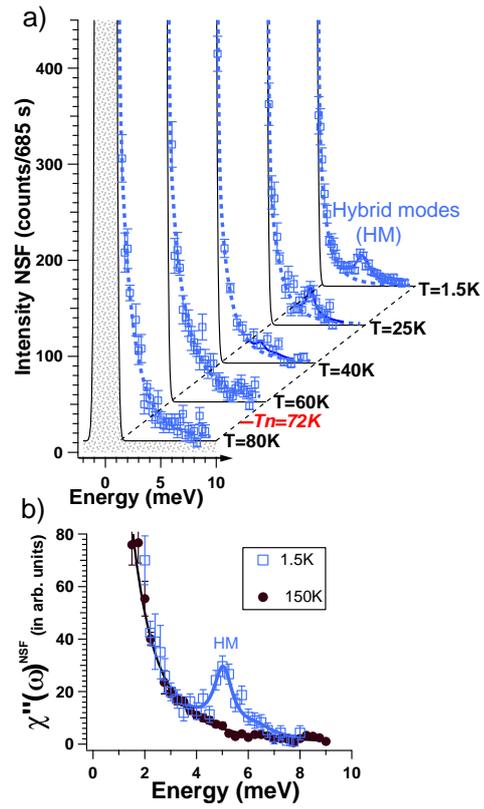


FIGURE 3.17 – (Color online) (a) Scans en énergie dans le cana NSF pour $Q = (006)$ et différentes températures. Au dessous de T_N , le mode hybride noté "HM" apparait. (b) Susceptibilité correspondante (soustraction du bruit de fond et correction de Bose inclus).

3.5.2 Mise en évidence d'un mode hybride

Grâce aux mesures sur $YMnO_3$, ainsi qu'à nos calculs d'onde de spin, nous savons que 3 modes quasiment doublement dégénérés apparaissent en dessous de T_N [108, 109, 110, 111, 112, 107]. En centre de zone, ces modes sont caractérisés par des gaps de spin, typiques de l'anisotropie planaire D et axiale h . La figure 3.15-b présente des scans en énergie réalisés pour $Q = (100)$. Les pics à 2.2 meV et 5 meV obtenus dans le canal SF correspondent à ces gaps. Dans le canal NSF, nous n'observons que de tout petits pics, que l'on explique par la fuite de polarisation depuis le canal SF.

Si l'on répète la mesure autour de $Q = (0, 0, 6)$, on sonde maintenant les corrélations entre composantes de spin contenues dans le plan hexagonal. A 150K, les données SF (Figure 3.16-a) montrent un large signal quasi-élastique, associé aux fortes corrélations dans la phase paramagnétique et que l'on attribue aux effets de frustration. En dessous de T_N (Figure 3.16-c), les ondes de spin apparaissent, mais du fait des "règles de sélection", seul le mode en $\omega = \Delta_{SG} = 5meV$ est observé. Δ_{SG} représente l'énergie nécessaire requise pour extraire les spins des plans hexagonaux. Sa valeur relativement importante signale d'ailleurs une forte anisotropie. La figure 3.19-b présente sa dépendance en température (en rouge). Au fur et à mesure que le paramètre d'ordre magnétique croît, Δ_{SG} se décale graduellement vers les valeurs plus élevées et sature à environ 5.3 meV dès 40K.

Comme le montre la figure 3.16-b, on observe également un signal quasi-élastique dans le canal NSF à 10K. Puisque la section efficace nucléaire sonde les fluctuations de position le long de $Q = (006)$, c'est-à-dire parallèlement à l'axe c , on attribue ce signal à une relaxation des positions atomiques des atomes de la maille le long de c . En fait, cette mesure montre qu'il existe une hybridation bien au-dessus de T_N . A 1.5K (figure. 3.16-d), un signal inélastique apparaît clairement dans le canal NSF. Sa position et sa largeur en énergie coïncident avec les caractéristiques de l'onde de spin en $\omega = \Delta_{SG}$, ce qui nous permet de conclure qu'il s'agit bien d'un seul et même mode. On remarque que son intensité est forte, à peine deux fois plus faible que celle de l'onde de spin.

Pour comprendre la dépendance en température à la fois du signal quasi-élastique et de ce signal inélastique, nous avons réalisé une série de scans en énergie pour différentes températures autour de T_N . La figure 3.17 présente les données obtenues pour 80, 60, 40, 25 et 1.5 K. En fait, la contribution inélastique n'apparaît clairement qu'à basse température. Pour mieux la mettre en évidence, nous présentons sur la figure 3.17-b la partie imaginaire de la susceptibilité, notée χ'' , déduite des mesures brutes en corrigeant du bruit de fond et du facteur de balance détaillée :

$$I = \left(1 + \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}\right) \chi''$$

On constate que la contribution quasi-élastique n'évolue pas en fonction de la température ; par ailleurs, le mode hybride émerge à basse température, au-dessus de cette contribution. En fittant le mode inélastique par une simple lorentzienne, nous avons pu déterminer son énergie caractéristique, reportée sur la figure 3.18-b. En dessous de 40K, on constate

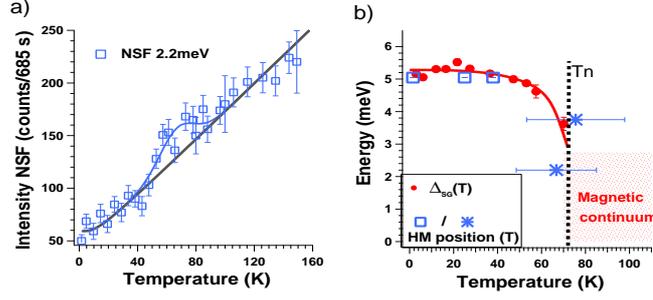


FIGURE 3.18 – (a) Dépendance en température du signal NSF inélastique à 2.2 meV. La ligne grisée correspond au facteur de balance détaillée. (b) Dépendance en température de l'énergie du mode d'onde de spin, (points rouges, mesures de neutrons non polarisés), et de l'énergie du mode hybride (points bleus).

que cette quantité suit très exactement l'évolution de Δ_{SG} , c'est-à-dire l'énergie du mode d'onde de spin ; au-dessus de 40K, sa présence devient objectivement difficile à discerner. Pour surmonter cette difficulté, nous avons mesuré l'intensité NSF en position fixe, en $Q = (0, 0, 6)$ et $\omega = 2.2 \text{ meV} \leq \Delta_{SG}$, en fonction de la température. Les données obtenues sont reportées sur la figure 3.18-a. Pour cette position (Q, ω) , on s'attend à ce que le signal quasi-élastique donne un signal proportionnel au facteur de balance détaillé. De fait, les données peuvent être ajustées par la loi correspondante, ainsi que le montre la ligne grisée sur la figure 3.18-a. Toutefois, on observe une petite déviation dans la région qui entoure directement T_N . Nous l'attribuons à l'émergence du mode hybride à partir des énergies voisines de zéro. L'ensemble de ces mesures permet donc d'estimer l'énergie caractéristique de ce mode hybride en centre de zone. La figure 3.18-b résume ces informations, et permet de comparer l'énergie du mode d'onde de spin Δ_{SG} à l'énergie du mode hybride en fonction de la température. On constate bien que les deux se suivent de 1.5 K jusqu'à T_N .

De toutes ces données (figures 3.16 et 3.17), nous pouvons aussi conclure que le mode hybride n'apparaît que pour Q le long de l'axe c , mais pas le long de l'axe a^* . En conséquence, on doit pouvoir dire que la composante "réseau" de ce mode correspond à des vibrations collectives des positions atomiques le long de l'axe c (qui est d'ailleurs l'axe ferro-électrique).

3.5.3 Dispersion du mode hybride

On peut maintenant s'interroger sur la façon dont ces mouvements internes se propagent à travers le cristal. Pour répondre à cette question, il faut déterminer la dispersion du mode hybride, en répétant les mêmes scans pour différentes valeurs de Q le long de $Q = (H, 0, 6)$, depuis le centre de zone ($H = 0$) jusqu'au bord de zone ($H = 0.5$). Les figures 3.19.a-d, présentent les résultats obtenus, avec les mêmes conventions de couleur. Ces données permettent en premier lieu d'identifier la dispersion des modes "classiques", en l'occurrence l'onde de spin (en rouge) et le phonon acoustique transverse (en bleu, repéré

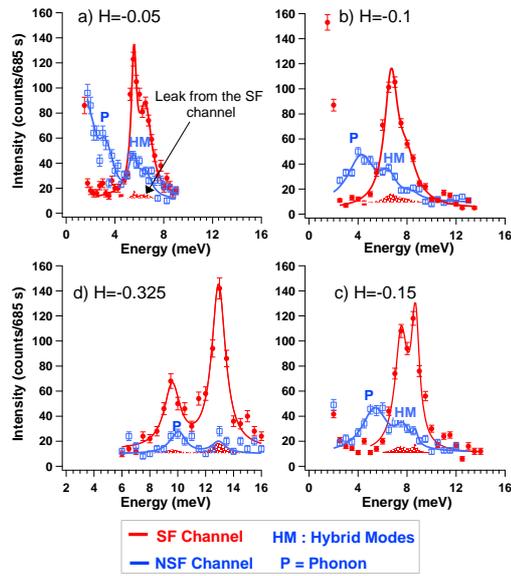


FIGURE 3.19 – Scans en énergie obtenus à 1.5K pour différents vecteurs d’onde $Q = (H, 0, 6)$ pour les canaux SF et NSF. La valeur de H est indiquée dans le coin supérieur gauche de chaque graphe. La ligne pointillée indique la position du mode hybride Le panneau en bas à droite présente les dispersions des différentes excitations : onde de spin, phonon acoustique transverse et mode hybride.

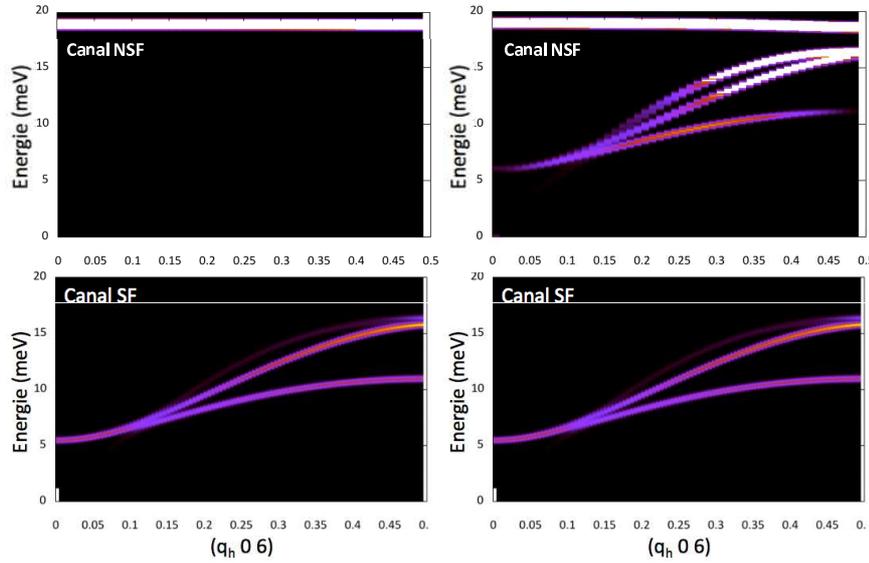


FIGURE 3.20 – Calcul du facteur de structure dynamique nucléaire (NSF) et magnétique (SF) dans $YMnO_3$. A gauche, les spectres sont calculés en tenant compte d'un terme de Dzyaloshinskii-Moryia statique et d'un mode de phonon optique à $\omega = 19 \text{ meV}$. A droite, on tient compte du couplage dynamique entre onde de spin et phonon décrit dans le texte. On observe bien l'apparition de modes hybrides : les ondes de spin sont habillées d'une contribution phononique, et inversement, on peut constater que la dispersion du phonon est très légèrement affectée.

par la lettre P). La dispersion de ces modes, reportée sur la figure 3.19b, est tout à fait cohérente avec nos mesures antérieures de neutrons non polarisés.

Ce qui est intéressant, c'est que le mode hybride apparaît pour toutes les valeurs de H dans le canal NSF, précisément à l'énergie de l'onde de spin (noté HM sur la figure 3.19). Son intensité décroît avec H , et devient comparable à la fuite de polarisation pour $Q = (0.325, 0, 6)$. La coïncidence avec le mode d'onde de spin sur un si grand domaine de vecteurs d'onde signale encore une fois la nature hybride de l'excitation.

3.5.4 Discussion

Ce mode hybride, identifié dans $YMnO_3$ (mais aussi dans $HoMnO_3$ comme semblent l'indiquer nos premières mesures) est à rapprocher de l'électromagnon observé dans de

nombreux autres composés. Il faut toutefois reconnaître qu'à notre connaissance, il n'y a pas de données de spectroscopie optique publiées pour les hexagonaux. On ne peut donc pas affirmer qu'il s'agit du même phénomène.

Parmi les mécanismes microscopiques proposés pour expliquer l'apparition de ce mode, nous avons déjà expliqué le rôle l'interaction Dzyaloshinskii-Moryia. Dans le cas précis où le vecteur \vec{D} est perpendiculaire aux plans triangulaires, nous avons vu également que cet effet ne pouvait engendrer de polarisation. Mais se pourrait-il qu'il se passe quelque chose au niveau des excitations ?

Pour essayer de répondre à cette question, nous avons dans un premier temps vérifié qu'il est possible d'interpréter les mesures d'ondes de spin en tenant compte d'un terme :

$$g\vec{D}_{i,j} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$$

dans le programme "spinwave" (voir la figure 3.11). Physiquement, ce résultat se comprend bien, car nous avons déjà vu que le terme de Dzyaloshinskii-Moryia joue le rôle d'une sorte d'anisotropie planaire, qui tend à maintenir les spins dans le plan hexagonal. En tenant compte d'un vecteur \vec{D} parallèle à l'axe c , en accord avec la symétrie, on retrouve donc un facteur de structure dynamique tout à fait cohérent avec les mesures (figure 3.11 gauche).

Dans une deuxième étape, nous avons cherché à coupler la dynamique de spin et la dynamique de réseau en tenant compte toujours dans le code "spinwave" :

– d'un terme élastique :

$$\omega_k a_k^+ a_k$$

représentant un phonon de polarisation \vec{e}_k et de dispersion ω_k imposés par l'utilisateur (les opérateurs a^+ et a sont les opérateurs de création et d'annihilation usuels) ;
– et du terme de couplage ci-dessus développé au premier ordre dans les variables de phonon et d'onde de spin, de manière à conserver un Hamiltonien quadratique dans les variables de boson. Le programme "spinwave" conserve alors la même structure ; la difficulté supplémentaire vient du fait qu'il faut calculer ce terme de couplage entre modes ainsi qu'une nouvelle fonction de corrélation, en l'occurrence la fonction de corrélation entre déplacements atomiques (soit encore la contribution NSF).

Bien que sa justification ne nous paraisse pas totalement claire, notamment en termes de symétrie, nous avons choisi de suivre la référence [59] et d'utiliser pour le vecteur \vec{D} la formule suivante :

$$\vec{D}_{i,j} = \vec{R}_o \times (\vec{R}_i - \vec{R}_j) - \vec{R}_j \times \vec{R}_i$$

avec \vec{R}_o , \vec{R}_i , \vec{R}_j , les positions respectives de l'oxygène et des Mn i et j . Nous avons tenu compte des vibrations liées au modes de phonon en ajoutant un petit déplacement aux positions d'équilibre R_i^o :

$$\begin{aligned} R_i &= R_i^o + u_i \\ u_i &= \sum_k \frac{e_k}{\sqrt{\omega_k}} (a_k + a_{-k}^+) e^{ikR_i^o} \end{aligned}$$

Nous avons donc appliqué ce calcul en couplant un mode de phonon polarisé selon c^* aux ondes de spin de la configuration Γ_1 de $YMnO_3$. Dans le cas d'un phonon acoustique, les atomes vibrent en phase, et les symétries agissent de telle sorte qu'il ne peut y avoir de couplage en centre de zone. Nous avons donc effectué de nouveaux calculs pour un phonon optique, en choisissant une projection du vecteur polarisation différente sur les différents sites de Mn, pour simuler un déphasage. Cette opération est discutable, en l'absence de modèle de dynamique de réseau. On constate toutefois qu'une hybridation a effectivement lieu, y compris en centre de zone. L'effet est faible et ne permet pas d'interpréter complètement les résultats expérimentaux, mais il a le mérite de mettre en évidence la possibilité d'un couplage dynamique dans ces systèmes hexagonaux.

3.6 Perspectives

En conclusion, on peut ré-affirmer le rôle important joué tant par la frustration magnétique que par le couplage spin-réseau dans ces composés multiferroïques. Leurs effets sont mis en évidence à la fois par l'étude des structures et des excitations. Pour aller plus loin dans l'étude de ces composés multiferroïques hexagonaux, nous avons plusieurs projets :

- Tout d'abord vérifier l'existence du mode hybride pour d'autres membres de la série. Ce travail est en bonne voie dans le cas de $HoMnO_3$.
- Poursuivre nos efforts numériques, en calculant correctement les modes de phonons dans le cadre d'un modèle de dynamique de réseau simplifié. On pourrait par exemple tenir compte de constantes de forces effectives pour obtenir rapidement la "véritable" polarisation des différents modes, en accord avec la symétrie.
- Enfin, il conviendrait de poursuivre l'exploration, déjà bien entamée au cours de la thèse de Xavier Fabrèges, d'un domaine que nous avons passé sous silence jusqu'ici, en l'occurrence l'étude des interactions entre le spin de la terre rare et le spin du Mn. Ce couplage existe à coup sûr comme le montre l'étude des structures magnétiques, mais aussi des excitations, comme dans $YbMnO_3$ ou $HoMnO_3$.

Chapitre 4

Dynamique de spin dans les manganites à CMR

Ce quatrième chapitre est un résumé des travaux réalisés dans le groupe de Martine Hennion et de Fernande Moussa sur la dynamique de spin dans les manganites. Les composés étudiés ici sont plutôt de nature métallique et font partie des systèmes dits "fortement corrélés".

4.1 Introduction

A la suite des expériences pionnières de Wollan et Koehler [114], la physique des manganites, de formule chimique $A_{1-x}B_xMnO_3$, où A est une terre rare (La, Pr) et B un cation ($Sr, Ca, Ba,$) a connu un engouement sans précédent. C'est en fait la découverte de phénomènes de magnéto-transport exceptionnels qui a suscité ce regain d'activité : dans les composés dopés à environ 30%, la résistivité peut en effet changer de plusieurs ordres de grandeur sous l'effet d'un champ magnétique [115, 116], propriété très vite mise à profit pour mettre au point de nombreuses applications technologiques.

Du point de vue de la physique plus fondamentale, l'intérêt pour ces composés vient du couplage inhabituel entre degrés de liberté orbitaux, de spins et de charges. Une grande variété de structures magnétiques apparaît, en liaison avec une mise en ordre des orbitales, ainsi que de profonds changements de la structure électronique en fonction du dopage, avec notamment l'existence d'une transition isolant-métal. C'est aussi une physique nouvelle, dévoilée à la fois par les expériences et les théories, qui met en avant un phénomène de ségrégation de charge à l'échelle nanoscopique [117]. Toutefois, en l'absence de lien établi entre toutes les observations, la véritable origine des effets exceptionnels de magnéto-transport reste encore largement inconnue.

La forte diminution de la résistivité sous l'effet d'un champ qui se produit autour de T_c , ou "magnétorésistance", a été publiée par Urushibara [115] et Schiffer [116] pour les composés substitués au Sr et au Ca respectivement. La figure 4.1 illustre cet effet pour le composé

$x(\text{Sr}) = 0.175$ [118]. La magnétorésistance est plus importante encore dans les composés substitués au $x(\text{Ca})$ et pour un dopage optimum $x(\text{Ca}) = 0.3$. L'idée généralement acceptée aujourd'hui est que la magnétorésistance est qualitativement similaire pour les 2 types de composés. Cependant, dans le cas de certaines structures orthorhombiques correspondant aux composés substitués par le Ca , il existe des défauts de la structure moyenne dans l'état paramagnétique, révélés par une diffusion diffuse aux points $q = (0.25, 0.25, 0)$ ¹. Ces défauts appelés "polarons corrélés" seraient responsables d'une résistance anormalement forte, ou, de manière équivalente d'une température de transition magnétique anormalement faible ($T_c=250\text{K}$ pour $x(\text{Ca}) = 0.3$), induisant une magnéto-résistance plus forte [122, 123].

La figure 4.2 présente les diagrammes de phase de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ et de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, établis d'après les mesures de résistivité en fonction de la température pour différentes concentrations [118, 119]. On distingue cinq états magnétiques et/ou électroniques différents, que l'on retrouve pour les deux cations B .

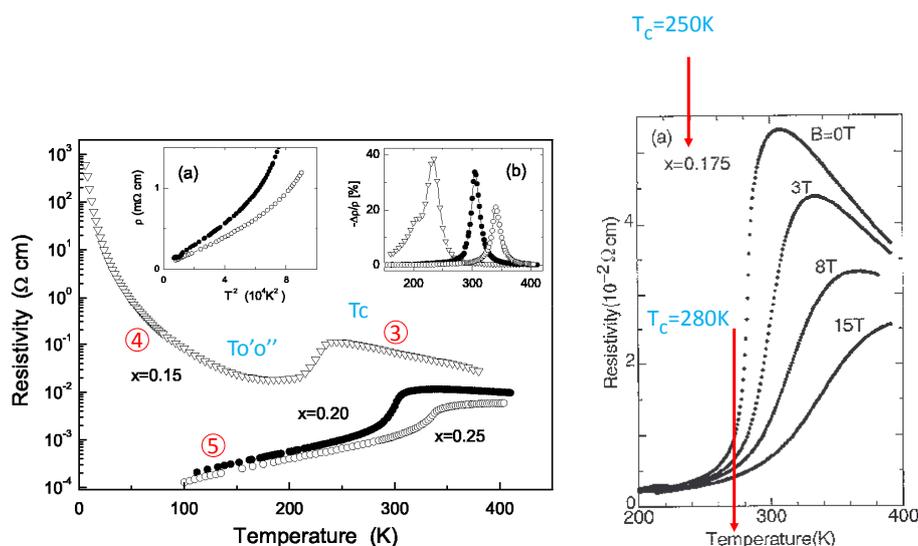


FIGURE 4.1 – A gauche, évolution de la résistivité avec le dopage, permettant de définir les zones du diagramme de phases de la figure 4.2. A droite, variation de la résistivité avec le champ magnétique (magnéto-résistance) du composé $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ $x(\text{Sr})=0.175$.

1. Pour simplifier, les vecteurs d'onde sont partout indexés dans la structure pseudo-cubique

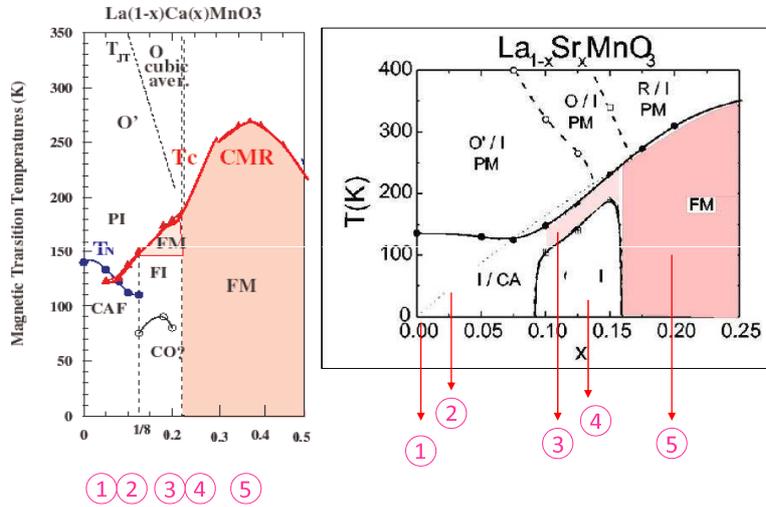


FIGURE 4.2 – Diagrammes de phases de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, à gauche et $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ à droite. La couleur blanche indique un caractère isolant et rose un caractère métallique. 5 états magnétiques distincts apparaissent, similaires dans les 2 cas, décrits dans le texte. Les lignes O, O', R indiquent des transitions structurales de type orthorhombique (O) et rhomboédrique (R).

Dans le domaine 1, de concentration $0 \leq x \leq 0.1$, la résistivité augmente continûment lorsque la température décroît : il s'agit d'un état isolant. Cette phase est en outre caractérisée par un ordre orbital et par un ordre antiferromagnétique. Pour en comprendre l'origine physique, examinons l'état électronique du Mn. Dans une approximation ionique, La est trivalent ($3+$) et O divalent ($2-$) ; l'atome de Mn est alors trivalent, ce qui signifie qu'il existe 4 électrons de type "d". Le niveau d correspond à 5 états électroniques (ou 10 si l'on inclut l'état de spin). Lorsque l'ion Mn est isolé, ces états électroniques ont la même énergie. Sous l'effet du champ cristallin créé par les octaèdres d'oxygène de la structure pérovskite, les niveaux d'énergie de la bande d se subdivisent en 2, avec un niveau profond, t_{2g} , correspondant aux 3 orbitales de type xy , et un niveau extérieur, e_g , comprenant 2 types d'orbitale : $(x^2 - y^2)$, avec des maxima pointant le long des diagonales du plan, et $(3z^2 - r^2)$, de forme allongée selon les axes du petit cube (figure 4.3). L'ion Mn^{3+} est en fait un ion Jahn-Teller, de sorte qu'on attend une nouvelle levée de la dégénérescence de ces 2 états e_g sous l'effet d'une distorsion spontanée. Pour $LaMnO_3$, cette transition dite "Jahn-Teller" se produit autour de 750K. A cette température la structure devient orthorhombique et correspond à un ordre orbital de type "antiferrodistorsif" (voir la figure

4.3). Par ailleurs, du fait d'un très fort couplage de Hund J_H , les spins des électrons e_g et t_{2g} s'alignent de sorte que l'ion Mn^{3+} porte un spin $S=2$. En vertu des règles dites de Goodenough-Kanamori, deux orbitales ($3z^2 - r^2$) orientées à 90 degrés créent un couplage ferromagnétique et deux orbitales parallèles créent un couplage antiferromagnétique. On attend donc une structure magnétique ($T_N = 140K$) de type "A", avec des plans (a, b) ferromagnétiques empilés antiferromagnétiquement, le long de l'axe c .

La substitution de La^{3+} par Ca^{2+} ou Sr^{2+} , correspond à un dopage en trous, et donc à l'apparition d'ions Mn^{4+} , avec par conséquent des orbitales e_g vides et donc sans distorsion Jahn-Teller. Les électrons e_g jusqu'alors localisés vont maintenant pouvoir sauter d'un atome à l'autre. Ce dopage induit en outre un nouveau couplage dit de "double-échange", de nature ferromagnétique [119, 120]. A cause de la règle de Hund, nous avons vu que les spins e_g et t_{2g} d'un même électron sont alignés. Le saut d'un électron (ou d'un trou) sur un site voisin est donc favorisé si les spins des électrons t_{2g} des deux sites sont alignés ; dans le cas contraire, ce saut aura un coût énergétique beaucoup plus élevé, de l'ordre de J_H . Les charges se déplacent ainsi plus facilement dans les plans ferromagnétiques plutôt que selon l'axe c . Les sauts de charge vont cependant modifier la structure magnétique moyenne, et le système évolue d'une structure ferromagnétique en couches vers une structure plus isotrope, avec l'apparition d'une composante ferromagnétique selon la direction c . L'état est dit "canté" (phase 2 sur la figure 4.2).

Au delà de ce dopage, le système devient purement ferromagnétique en dessous de la température critique T_c . La phase 3, autour de $x \approx 1/8$, présente deux particularités importantes : on observe une transition isolant-métal à T_c et une transition très surprenante, "métal-isolant" à plus basse température (phase 4), $T_{OO'}$, qui s'accompagne d'un changement de la structure moyenne avec apparition de surstructures aux points du réseau $q = (0, 0, 1/4)$ [120] pour les composés substitués au Sr seulement. Cette phase basse température est répertoriée comme un état "d'ordre de charge" sans qu'aucun consensus n'existe encore sur la nature de cet ordre, défini jusqu'ici à partir des mesures de diffraction de neutrons et de diffusion résonnante de rayons X [121]. Au-delà, pour $x(Sr) \geq 0.17$ (phase 5) le comportement est de type ferro-métallique avec ses fameuses propriétés de magnéto-résistance géante.

L'examen des diagrammes de phase de la figure 4.2 montre que selon le cation B , les températures de transition magnétiques ou structurales diffèrent légèrement, de même que les concentrations "critiques" qui séparent ces différentes régions. Ces spécificités s'expliquent par la différence de taille entre les atomes Ca et Sr . Dans ces diagrammes, les notations O' ou O indiquent une structure orthorhombique, et R une structure rhomboédrique. Toutes ces structures sont dérivées de la structure cubique pérovskite de base. La distorsion orthorhombique est maximale pour le composé pur $LaMnO_3$, en liaison avec la différence de taille entre La et Mn , et se réduit progressivement par l'effet de substitution. Les lignes de transition structurale ayant peu d'incidence sur la physique qui nous intéresse ici, elles ne sont indiquées que dans la région paramagnétique et non dans les régions ferromagnétiques à plus basse température, où elles se prolongent.

4.2 La dynamique de spin dans les manganites

Pour mieux comprendre ces systèmes, et notamment caractériser les phases magnétiques (antiferromagnétique isolante, puis ferro-métallique), l'étude de la dynamique de spin par diffusion inélastique des neutrons s'est très vite imposée comme une technique incontournable. Cette section dresse un panorama des résultats expérimentaux obtenus par le groupe de F. Moussa et de M. Hennion [126, 127, 128, 129, 131, 130, 132, 133, 134, 136].

4.2.1 $LaMnO_3$ pur [126] et faiblement dopé [131]

La dynamique de spin dans la phase 1 est bien décrite par un Hamiltonien de Heisenberg tenant compte d'une interaction ferromagnétique $J_{a,b}$ dans les plans (a, b) et antiferromagnétique J_c selon l'axe c , ainsi que d'une forte anisotropie magnétocristalline. Celle-ci donne naissance à un gap de spin en centre de zone.

Lorsque l'on dope le composé pur par substitution du La par Sr ou Ca , l'évolution de l'intensité des pics de Bragg magnétiques indique que la composante ferromagnétique le long de l'axe c croît, alors que la composante antiferromagnétique décroît. On entre dans l'état canté du diagramme de phase de la figure 4.2.

Du point de vue des excitations, l'effet d'un faible dopage est de créer une nouvelle branche, au centre de zone, dans le gap de la branche du composé pur. Cette branche indique en outre l'apparition d'un nouveau couplage de nature ferromagnétique, car son facteur de structure dynamique est maximal au centre de zone ferromagnétique $\tau = (1, 0, 0)$. C'est bien entendu l'inverse qui se produit pour la branche "initiale", de nature antiferromagnétique, et qui, selon c , a une intensité maximale autour de $\tau_{AF} = (0, 0, 1.5)$. Lorsque la concentration en trous augmente encore, on observe les phénomènes suivants :

- Le couplage antiferromagnétique J_c décroît en valeur absolue tandis que le couplage ferromagnétique $J_{a,b}$ augmente. Cette évolution en fonction du dopage est bien reproduite dans le modèle de polarons de Feiner et Oles [138].
- Le gap en centre de zone de la nouvelle branche décroît et devient presque nul pour $x = 0.1$. L'intensité du couplage ferromagnétique correspondant, estimé à partir d'un ajustement en

$$\omega = \mathcal{D}_a q_a^2 + \mathcal{D}_b q_b^2 + \mathcal{D}_c q_c^2$$

de la courbe de dispersion, augmente. Identique selon c et dans le plan pour $x = 0.05$ et $x = 0.08$, la constante de raideur \mathcal{D} devient fortement anisotrope à l'approche de la transition métallique, $x = 0.1$, beaucoup plus forte dans le plan (a, b) que selon c .

L'évolution conjointe des paramètres nécessaires pour décrire les deux branches montre que la transition "phase cantée-phase ferromagnétique" a un caractère bidimensionnel. Elle

correspond en fait au moment où le couplage selon c devient nul. On obtient alors un ferromagnétique 2D.

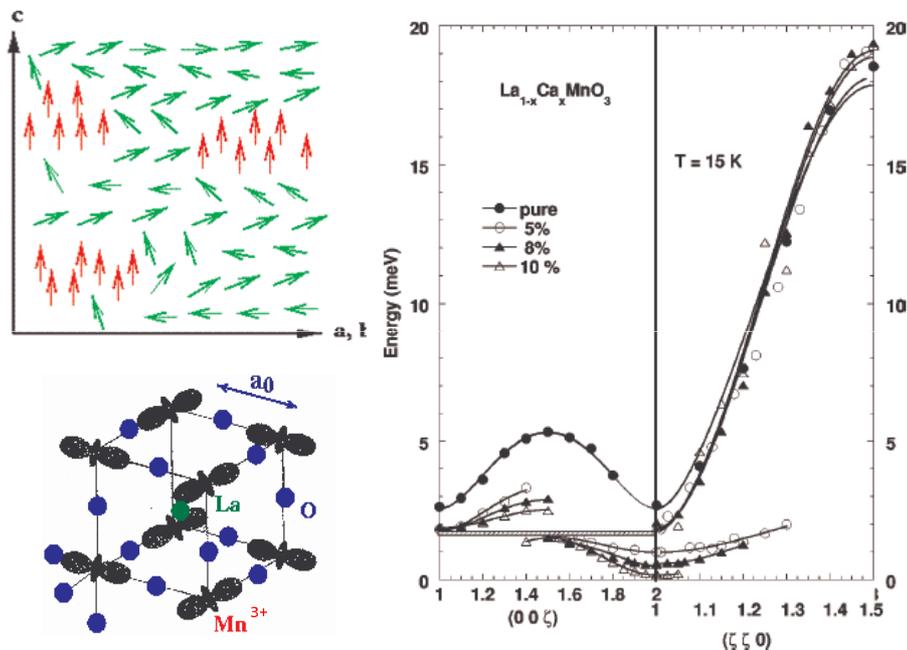


FIGURE 4.3 – A gauche, schéma de l'état magnétique canté modulé. Les inhomogénéités magnétiques orientées selon c figurent en rouge. A droite, courbes de dispersion $\omega(\mathbf{q})$ des composés dopés au Ca avec $x=0.05$, 0.08 et $x=0.1$ et du composé pur. En bas à droite, schéma de la maille avec l'ordre orbital du composé parent.

Puisque cette branche supplémentaire apparaît sous l'effet du dopage, il est naturel de penser qu'elle doit être associée au couplage ferromagnétique induit par les charges mobiles. L'image qui se dessine est donc celle d'une dynamique de spin duale, avec une contribution "localisée", dans le sens où les interactions entre spins localisés sont associés à de l'échange, et une contribution "itinérante", associée à la dynamique de spins dans un modèle de charges itinérantes. Cette dualité "localisé-itinérant", que partage d'ailleurs la physique des supraconducteurs à haute T_c , constitue encore aujourd'hui une des "frontières" de la matière condensée

Des mesures de diffusion aux petits angles ont toutefois permis de mieux comprendre la nature de cet état canté [132, 133, 130]. Ces mesures mettent en évidence une diffusion diffuse caractéristique d'inhomogénéités magnétiques dont l'aimantation est orientée selon l'axe c , et non dans le plan (a, b) comme dans le composé pur. L'état canté n'est donc pas un état homogène mais un état modulé. L'analyse des données indique en outre l'existence d'une distance caractéristique entre ces inhomogénéités, selon a et b donc essentiellement

dans le plan (a, b) . Par ailleurs leur forme dans l'espace est fortement anisotrope avec un caractère fortement planaire : d'un diamètre de environ $\xi \approx 17 \text{ \AA}$ selon $[100]$ (soit $4a$, où a est le paramètre de maille), et $\xi \approx 7 \text{ \AA}$, soit l'épaisseur d'un plan selon $[001]$. Cette anisotropie de forme est sans doute liée à l'anisotropie des couplages magnétiques.

4.2.2 L'état quasi-métallique au voisinage de $x \approx 1/8$

Pour $x \approx 1/8$, la structure magnétique est devenue totalement ferromagnétique (les pics de Bragg de nature antiferromagnétique ont disparu). De profonds changements interviennent pour les ondes de spins [128, 129, 134, 135, 136]. Deux régimes en température doivent être distingués, quasi-métallique et isolant, associés à deux comportements différents de la résistivité.

Dans le domaine $T_{OO'} \leq T \leq T_C$, la résistivité indique un comportement "quasi-métallique" (l'état 3). Les spectres d'ondes de spin présentent deux régimes en q (figure 4.4) :

- $q \leq q_c = 0.25$ où on observe une dispersion quadratique en $\omega = \mathcal{D}q^2$, de nature ferromagnétique, qui semble être la "suite logique" de la branche supplémentaire. La constante de raideur \mathcal{D} croît d'ailleurs de manière régulière avec x .
- $q \geq q_c = 0.25$ où l'on observe maintenant des niveaux plats, qui s'accrochent à des valeurs "magiques" $\approx 7.5, 12, 17, 23 \text{ meV}$ au bord de zone². Elles indiquent des excitations magnétiques plutôt localisées, car peu dispersives, que l'on est tenté d'attribuer à ce qu'il reste de la contribution "localisée" dont nous parlions plus haut, vestige de la branche antiferromagnétique du composé pur.

Dans une vision naïve, $1/q_c \sim 4a$ s'interprète comme une longueur caractéristique du système : les excitations magnétiques caractéristiques du caractère itinérant n'existent que pour des grandes longueurs d'onde ; "quelque chose" les empêche de se propager pour de plus courtes longueurs d'onde. Là encore, c'est très certainement cette dualité "itinérant-localisé" qui est responsable de cette phénoménologie, mais à notre connaissance, aucun modèle théorique n'a abordé cette question dans ces termes.

Dans le domaine $0 \leq T \leq T_{OO'}$ (figure 4.4), on assiste à de nouveaux bouleversements. Dans la direction a^3 , un petit gap s'ouvre autour de $q = 0.125$, indiquant une nouvelle périodicité de $4a$ dans le système. Les mesures sont difficiles mais il semble que ce gap ne concerne que les directions a et b du plan. Au-delà de cette valeur de q , les niveaux plats deviennent trois branches faiblement dispersées. On peut également distinguer une autre excitation à une énergie supérieure, située à $E \approx 31 \text{ meV}$, mais de très faible intensité.

L'interprétation de ces résultats est délicate, mais une possibilité a retenu notre attention [135, 136]. En effet, la courbe de dispersion obtenue dans la phase basse température,

2. En fait, le plus bas niveau, à $\approx 7.5 \text{ meV}$ pourrait être le prolongement de la courbe dispersée, ce qui indiquerait essentiellement trois niveaux.

3. en fait il s'agit d'une superposition des directions $[100] + [010] + [001]$ du fait du maillage

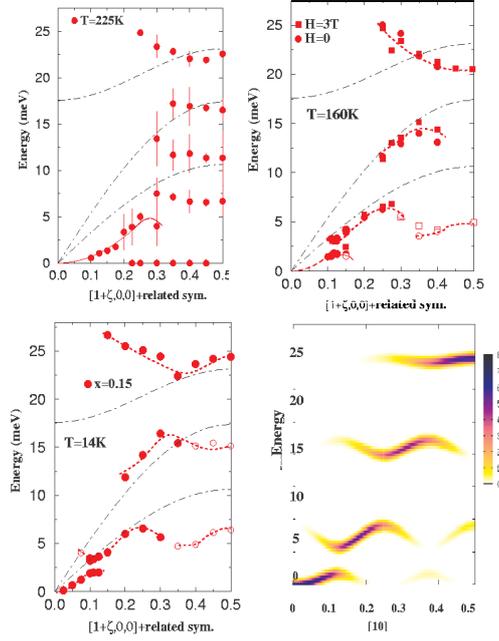


FIGURE 4.4 – Dispersion des ondes de spin pour $x \approx 1/8$ en fonction de la température. En bas à droite, facteur de structure dynamique calculé pour le modèle discuté dans le texte, impliquant un modulation du couplage magnétique.

pourrait traduire une simple modulation du couplage magnétique planaire avec une période de $4a$. Il suffit par exemple de considérer un modèle $2D^4$, de spins interagissant par un couplage entre proches voisins J_{OO} dans de petits domaines de taille $4a \times 4a$ (figure 4.5). Si ce couplage est modulé au travers de la frontière de chaque domaine et devient λJ_{OO} , on obtient très facilement la courbe de dispersion expérimentale (figures 4.4 et 4.5). A la limite de $\lambda = 0$, on obtient même des ondes de spin confinées dans les petits domaines. L'expression analytique des niveaux confinés s'écrit :

$$E_{x,y} = 4J_{OO}S \left(1 - \frac{\cos \frac{\pi x}{n} + \cos \frac{\pi y}{n}}{2} \right)$$

avec $n = 4$ et $x, y = 0, \dots, 3$. Ce modèle permet de retrouver 3 niveaux selon $[100]$ et 6 niveaux selon $[111]$. On obtient un accord presque quantitatif avec $J_{OO} = 1,7 \text{ meV}$ et $J_{inter} = \lambda J_{OO} = 1/5 J_{OO}$, comme le montre la figure 4.4.

On voit donc comment se met en place progressivement une interprétation possible de tous ces phénomènes. Tandis que s'est développé le caractère itinérant, et donc la branche

4. En l'absence d'indication expérimentale, on ne considère pas d'organisation selon c

en $\omega = \mathcal{D}q^2$, il reste encore des inhomogénéités, mais cette fois, d'une nature différente, puisque traduisant ce qu'il reste du caractère "localisé". La distance entre ces homogénéités serait de l'ordre de $1/q_c$ et les niveaux non dispersés de la phase quasi-métallique en seraient la trace. Nous n'avons pas d'idée de la structure électronique de ces petits domaines, mais, par continuité avec la phase isolante, nous avons supposé qu'ils pourraient conserver un ordre orbital local, avec par conséquent une ségrégation de charge à toute petite échelle. Toutefois, cette image ne permet pas de comprendre certaines coïncidences troublantes, passées sous silence jusqu'à présent. En effet, les niveaux magnétiques et les branches de phonons ont des énergies voisines en bord de zone et semblent se correspondre (lignes pointillées sur la figure 4.4), ce qui évoque la possibilité d'un couplage avec le réseau. Par ailleurs, nous allons voir par la suite que ces niveaux persistent jusqu'à des dopages forts ($x = 0.4$), ce qui jette un certain doute sur cette image : comment comprendre en effet la stabilité électronique de tels domaines pour des concentrations de charge si fortes ?

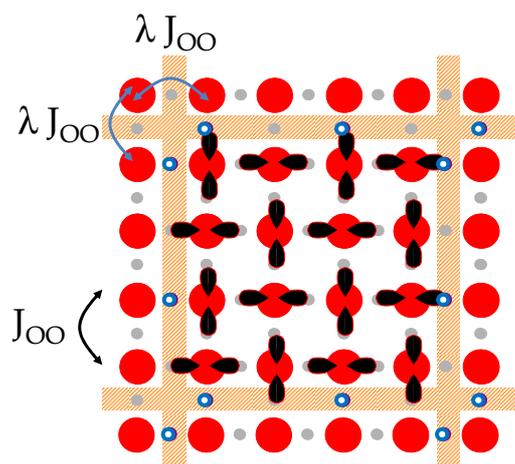


FIGURE 4.5 – Domaines de taille $4a \times 4a$ utilisé pour les calculs numériques de la figure 4.6. Le couplage J_{00} entre spins d'un domaine est modulé en λJ_{00} au passage d'une frontière. On peut penser que subsiste un ordre orbital au sein de ces domaines et que la phase ordonnée au dessous de $T_{00'}$ correspond à la mise en ordre de ces domaines pour former un réseau de "stripes".

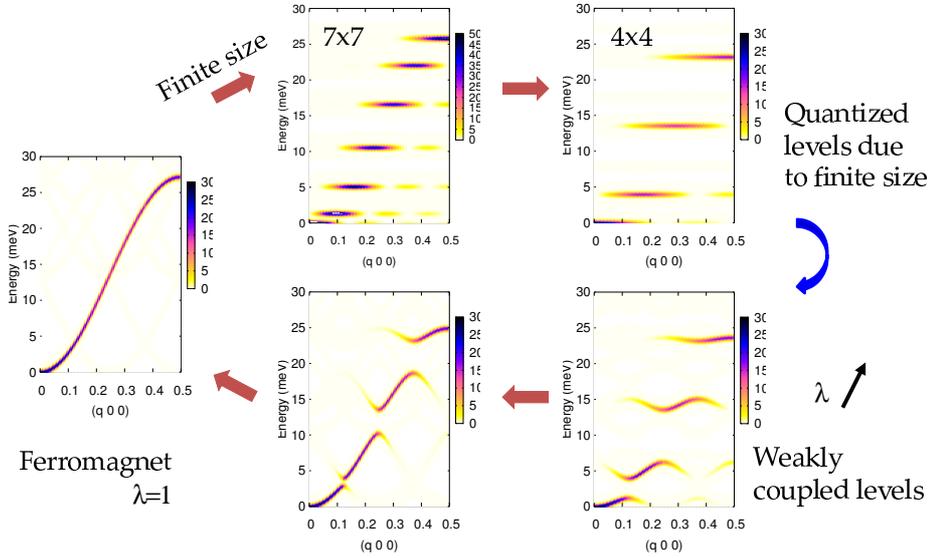


FIGURE 4.6 – Modulation et discrétisation des courbes de dispersion par des effets de taille finie

4.2.3 L'état ferromagnétique métallique

Au-delà de $x \approx 1/8$, les mesures de résistivité indiquent un état véritablement métallique. Cette phase a été largement étudiée, notamment par diffusion inélastique des neutrons. Toutes les mesures indiquent des courbes d'ondes de spin très anormales, spécialement au bord de zone [141, 143, 129, 142]. Alors que pour un modèle de bande [140] on s'attend à une courbe unique de type "fonction cosinus", la courbe de dispersion obtenue à basse température présente au bord de zone un amollissement spectaculaire ("softening"). De nombreuses interprétations ont été proposées : couplage magnon-phonon, changement d'ordre orbital, effet d'un couplage à plus grande distance etc [117, 144, 145]...

Nos propres mesures de la dynamique de spin dans ce régime de dopage confirment parfaitement les résultats publiés dans la littérature pour les basses températures. A titre d'illustration, la figure 4.7 présente le facteur de structure dynamique obtenu dans la direction a : on observe un début de branche en $\omega = \mathcal{D}q^2$ au voisinage du centre de zone, qui s'incurve en s'élargissant vers le bord de zone. Si l'on construit la courbe en cosinus qui prolonge la dispersion, on obtient un échange effectif \mathcal{J} défini par :

$$\omega = \mathcal{J}S(6 - 2 \cos 2\pi h - 2 \cos 2\pi k - 2 \cos 2\pi \ell)$$

Par identification avec le comportement en centre de zone, et compte tenu de $q = \frac{2\pi}{a}h$

$$\mathcal{J}S 4\pi^2 h^2 \approx \mathcal{D} \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2 h^2$$

on trouve

$$\mathcal{D} = \mathcal{J}S a^2$$

de sorte qu'on attend un mode en bord de zone $q = (1/2, 0, 0)$ pour une énergie

$$\omega_{ZB} = 4\mathcal{J}S = \frac{4}{a^2} \mathcal{D}$$

Compte tenu des valeurs expérimentales, soit $\mathcal{D} \approx 200 \text{ meV}/\text{\AA}^2$, on vérifie facilement que $\omega_{ZB} \sim 50 \text{ meV}$, et donc une valeur largement supérieure à la valeur mesurée : c'est ce qu'on appelle le "softening".

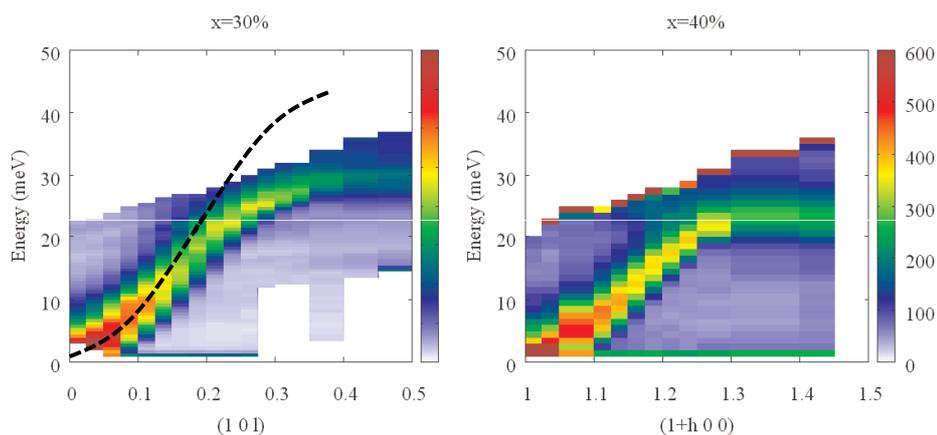


FIGURE 4.7 – Facteur de structure dynamique mesuré à basse température dans le direction a^* . La courbe en pointillés représente la dispersion attendue par la théorie, et permet d'apprécier l'effet de softening.

Cette situation déjà spectaculaire cache en fait un phénomène encore plus étrange : si l'on effectue les mêmes mesures à plus haute température, et même jusqu'à température ambiante, on constate que :

- la valeur de \mathcal{D} se met à décroître, ce qui est attendu (elle doit même "s'annuler" à la température critique ferromagnétique T_c)
- l'intensité du mode en bord de zone se met à décroître tandis que de nouvelles excitations apparaissent, comme le démontre les résultats de la figure 4.8.

Autrement dit, le spectre ne comporte pas une seule branche, comme auraient pu le laisser penser les premières expériences, mais une série de niveaux plats discrets, et un début de branche dispersée en $\omega = \mathcal{D}q^2$ au voisinage du centre de zone. Les deux niveaux à faible énergie se situent aux valeurs $E \approx 15, 22$ meV, exactement comme dans les états magnétiques décrits précédemment (états 3 et 4), tandis que les niveaux supérieurs se situent à $E \approx 32, 41$ meV, soit au total quatre niveaux⁵. Signalons enfin que cette situation expérimentale est très générale, voire universelle, car on la retrouve pour toute une série de dopages (de 17 à 40 %) et de dopants (*Ca*, *Sr*, *Ba*), comme le montre les courbes de dispersion de la figure 4.9 [136].

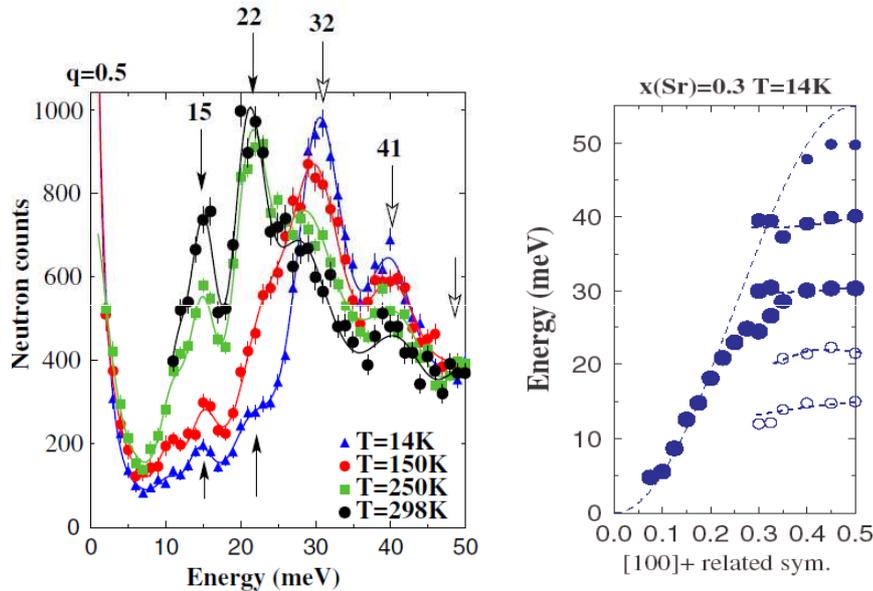


FIGURE 4.8 – Mesures neutron en bord de zone pour différentes températures et $x = 0.3$. A droite, courbe de dispersion associée.

Nos mesures ont donc permis de lever un coin du voile sur une dynamique de spin vraiment originale. En particulier, l'image du "softening" d'une seule et unique branche

5. On observe toujours cette coïncidence inexplicable avec les énergie des modes de phonons en bord de zone LA et LO.

est fautive, et cache une situation expérimentale beaucoup plus riche. En particulier, il est certain qu'un modèle de couplages effectifs entre voisins successifs, de type Heisenberg, ne peut pas rendre compte des expériences [142]. Pendant un temps, nous avons cherché à interpréter ces résultats dans la continuité des régimes 3 et 4. Nous aurions alors de petites inhomogénéités de taille $4a$ (avec un ordre orbital local) plongées dans une matrice ferro-métallique [136]. Toutefois, à la lumière des résultats obtenus pour $x=40\%$, on doute aujourd'hui du bien fondé de cette image car on conçoit mal que ces domaines puissent exister pour des concentrations de charge aussi fortes.

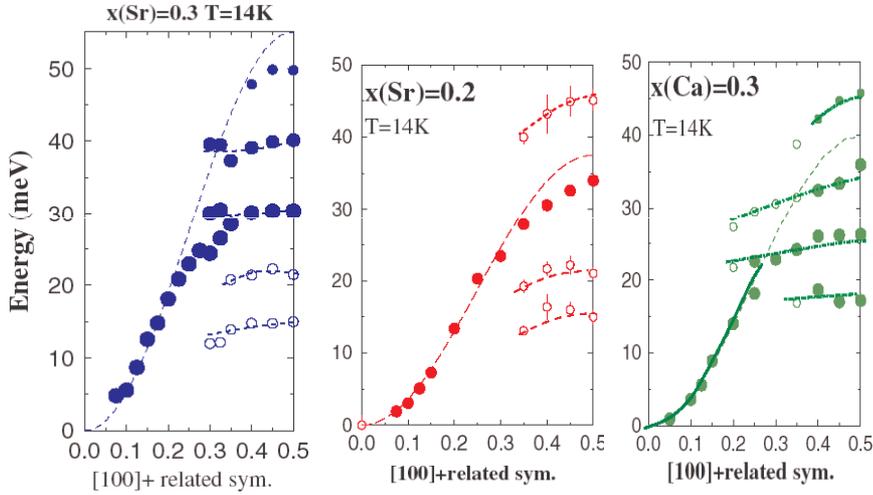


FIGURE 4.9 – Dispersion obtenues pour différentes concentrations et différents cations B . On observe systématiquement la dualité courbe dispersée en centre de zone, niveaux plats en bord de zone.

En fait, il se trouve qu'un grand nombre de travaux tant théoriques qu'expérimentaux [117] ont mis en avant la compétition entre d'une part le double échange, qui favorise le mouvement des porteurs de charge dans un état ferromagnétique, et d'autre part le couplage électron-phonon lié à l'effet Jahn-Teller [122, 123]. Dans cette image, les porteurs de charge sont des polarons, c'est-à-dire des électrons accompagnés d'une distortion de réseau. Cette compétition pourrait être responsable de la transition à T_c entre un état paramagnétique isolant à haute température et la phase ferro-métallique (région 5). Dans le cas de la substitution au Ca , ces polarons donnent naissance, dans le voisinage de T_c , à un signal quasi-élastique aux vecteurs d'onde du type $Q = (1/4, 1/4, 0)$ caractéristiques

de la phase dite "CE" [146, 147]. La situation est différente dans le cas de la substitution au Sr , car seule une contribution dynamique est observée [147]. Cette phase CE est une structure caractérisée par un ordre de charge (Mn^{3+} et Mn^{4+}), ainsi que par un ordre orbital, et qui apparaît au voisinage de $x = 50\%$. Comme le montre la figure 4.10, il s'agit de chaînes zig-zag ferromagnétiques couplées par une interaction antiferromagnétique. Se pourrait-il que la dynamique que nous avons observée, avec en particulier ces niveaux, soit liée à cette structure particulière? Pour tenter de progresser, plusieurs questions se posent :

- Que deviennent ces niveaux au dessus de T_c ? Comment se forment-ils? A quelle température les voit-on apparaître?
- Que se passe-t-il si l'on dope encore davantage ces systèmes et que l'on se rapproche de la "vraie" phase CE? Est ce qu'on retrouve une dispersion voisine?
- Peut-on en outre prévoir par le calcul la dynamique de spin dans la phase "CE"?

Répondre à ces questions nous permettrait de quantifier les échelles d'énergie mise en jeu et surtout de mieux cerner l'origine des inhomogénéités dans ces composés.

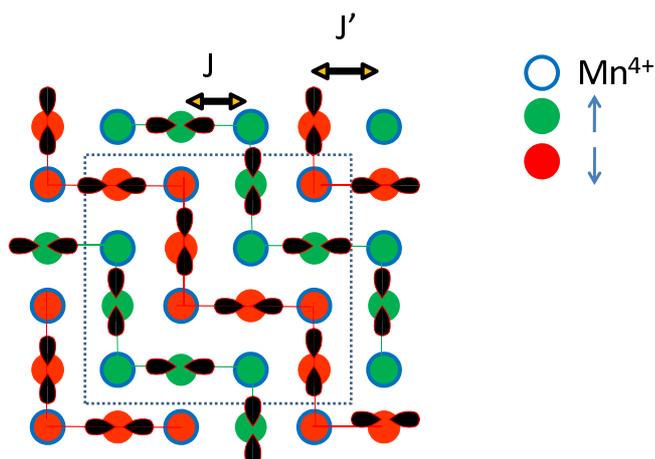


FIGURE 4.10 – Schéma de la structure "CE" des manganites pour $x=0.5$. Seuls les atomes de Mn sont représentés. Les lobes sur les sites Mn^{3+} représentent le modèle d'ordre orbital qui accompagne l'ordre de charge Mn^{3+}/Mn^{4+} .

4.3 Perspectives

En conclusion, l'étude systématique de l'évolution de la dynamique de spin pour différentes concentrations a permis d'obtenir une image globale qui souligne le rôle primordial de la dualité "localisé-itinérant" dans ces systèmes. A toute concentration (sauf pour le composé non dopé), on distingue ainsi deux types de dynamique, l'une associée à une contribution itinérante, l'autre associée à une contribution "localisée". Le vecteur d'onde particulier $q_c = 1/4$ semble jouer un rôle important pour les composés métalliques, et traduit l'échelle de distance typique où ces deux descriptions se rejoignent. Ces travaux soulignent en outre l'importance de phénomènes de ségrégation de charge à l'échelle nanoscopique, dans la phase cationnée, comme dans la phase métallique.

Chapitre 5

Perspectives et projets

Il est bien entendu prévu de poursuivre les recherches dans ces deux domaines que sont l'étude des systèmes à magnéto-résistance géante et l'étude des systèmes multiferroïques. Ce sont deux thématiques où les neutrons peuvent apporter une contribution déterminante. Pour l'étude des composés à magnéto-résistance géante, nous comptons poursuivre nos investigations systématiques de la dynamique de spin en fonction du dopage. L'étude de nouvelles concentrations devrait en effet nous permettre de tester nos idées.

Nous comptons aussi poursuivre nos travaux sur les multiferroïques, en particulier sur les $RMnO_3$, mais nous souhaitons enrichir cette thématique par le biais de collaborations :

- Tout d'abord en étudiant d'autres matériaux : avec Maria Poienar (étudiante au CRISMAT), Christine Martin (CRISMAT) et Françoise Damay (LLB), nous avons par exemple entrepris l'étude de la dynamique de spin dans la delafossite $CuCrO_2$, ainsi que dans des composés soufrés du type $ACrS_2$.
- Puis, en se tournant vers des composés qui, sans être nécessairement multiferroïques, présentent un fort effet magnéto-électrique : avec Loreynne Pinsard (ICMMO) et Julien Robert (LLB), nous comptons étudier la dynamique de spin et son éventuel couplage avec la dynamique de réseau dans des composés du type $LiMPO_4$ (où M est un élément de transition) ainsi que dans $GaFeO_3$. La synthèse et l'étude de ce composé par diffusion des neutrons font d'ailleurs partie du travail de thèse de Monica Hatnean, étudiante nouvellement arrivée au laboratoire.

Enfin, nous comptons étendre et diversifier nos recherches dans le domaine de la frustration magnétique. Tout d'abord, avec Isabelle Mirebeau (LLB) et Pierre Bonville (SPEC), nous envisageons d'étudier la dynamique de spin dans les composés "pyrochlores" de formule $R_2Ti_2O_7$. Ces composés représentent l'archétype des systèmes 3D géométriquement frustrés, et présentent en fonction de la terre rare R , des états fondamentaux très variés. Un code de calcul basé sur la théorie des ondes de spin, que nous avons mis au point récemment, nous permet d'ores et déjà de préparer et d'interpréter les futures expériences.

En collaboration avec Françoise Damay (LLB) et Christine Martin (CRISMAT), nous comptons également étudier des structures "tunnels" du type $CaCr_2O_4$, qui peuvent être décrites comme un réseau de chaînes en zig-zag. Ce système, très riche et encore inexploré, offre un grand intérêt pour l'étude des systèmes de basse dimension.

Dans les deux parties qui suivent, nous allons expliquer plus en détails la teneur de ces deux projets, détaillant le contexte et les premiers résultats.

5.1 Vers l'étude de nouveaux systèmes magnétiques quasi-unidimensionnels

5.1.1 Introduction

Les progrès récents dans la physique des systèmes de basse dimension ont montré que les excitations élémentaires de spin $S=1$, les magnons, sont en réalité constitués de deux entités quantiques de spin $1/2$, appelées spinons. Dans les circonstances habituelles, elles restent confinées à "l'intérieur" d'un magnon et ne sont donc pas observables [35, 36, 37]. Ce concept de confinement, qui intervient lorsque deux particules sont liées ensemble par une interaction dont l'intensité croît avec la distance qui les sépare, est une idée fondamentale de la physique moderne et qui dépasse largement le cadre de la matière condensée. Le modèle le plus étudié où apparaît le phénomène de déconfinement des spinons est le modèle de Heisenberg 1D antiferromagnétique pour des spins $1/2$, avec des interactions (J_1) premiers voisins [38]. En accord avec le théorème de Mermin et Wagner, les fluctuations quantiques détruisent dans ce cas tout ordre à longue distance de sorte que l'état fondamental reste un liquide de spin, avec toutefois des corrélations antiferromagnétiques à courte portée. Dans ces chaînes, les spinons peuvent être vus comme des parois entre domaines antiferromagnétiques capables de se mouvoir librement et indépendamment ; en d'autres termes, ils ne sont pas confinés. Dans ce cas, le facteur de structure dynamique ne présente pas d'excitations cohérentes, avec une dispersion bien définie sous la forme de fonctions de Dirac, mais un continuum incohérent appelé continuum à deux spinons, et qui reflète la densité d'états des paires de spinons d'énergie et de vecteur d'onde donnés. Il existe des évidences expérimentales de ce continuum à deux spinons, notamment dans le système quasi-1D $CuPzN$ [39], "CDC" [40], les échelles de spin quantiques $(C_5D_{12}N)_2CuBr_4$ [41], de même que dans des systèmes de spin $1/2$ plus complexes comme $CaCu_2O_3$ [42], ou le réseau triangulaire 2D Cs_2CuCl_4 [43].

La recherche dans ce domaine se poursuit depuis une vingtaine d'années [150]. Pour ne citer que quelques uns des résultats importants, on peut citer la découverte du gap de Haldane dans les systèmes de spin 1, et l'observation déjà mentionnée du continuum à deux spinons dans les chaînes de spin $1/2$. Un certain nombre de découvertes remarquables sont toutefois très récentes, comme par exemple l'étude d'excitations multi-magnons [151], l'observation d'incommensurabilités induites sous champ magnétique [152, 153], et l'observation du spectre des excitations magnétiques dans les composés de type spin-Peierls ($CuGeO_3$ [154, 155, 156]). Aujourd'hui, la tendance dans ce domaine est d'accumuler des informations sur de nouveaux systèmes, et d'étudier par exemple l'influence d'impuretés, du désordre, ou d'un dopage, mais aussi de se tourner vers des systèmes frustrés et de mieux comprendre le passage du régime quantique ou régime classique. Cette partie décrit donc les premiers développements d'un projet que nous menons en collaboration avec Christine Martin (CRISMAT) et Françoise Damay (LLB) sur cette thématique.

5.1.2 chaîne quasi-1d frustrées : la dynamique de spin dans β - CaCr_2O_4

Selon la théorie, le déconfinement des spinons se produit également dans des chaînes frustrées. Ces systèmes, qui sont topologiquement équivalents à des échelles zig-zag (figure 5.1) peuvent être décrits par un Hamiltonien XXZ :

$$H = \sum_{i,j} J_{i,j} \left(S_i^\zeta S_j^\zeta + S_i^\xi S_j^\xi + \alpha S_i^\eta S_j^\eta \right)$$

où S_i désigne l'opérateur spin au site i et α un paramètre d'anisotropie qui peut varier entre 0 (le cas XY) et 1 (le cas Heisenberg). L'étude de ce modèle montre que le couplage seconds voisins J_2 , qui vient frustrer le terme principal J_1 , induit un nouvel état fondamental exotique en fonction du rapport $j = J_2/J_1$ [148, 149] : au point dit de "Majumdar-Ghosh", pour $J_2 = 0.2411 J_1$, ce système subit dans le cas isotrope une transition vers un état dimérisé (qui reste liquide de spin) [157]. D'une certaine manière, le système est encore plus désordonné que dans sa phase liquide de spin. Malgré ce changement, les spinons sont toujours les excitations élémentaires, mais ils acquièrent une masse, de sorte que le facteur de structure dynamique est toujours un continuum, mais avec un gap [158, 159, 160].

Le CRISMAT s'est intéressé récemment à des composés dits "tunnel", de formule β - CaCr_2O_4 , qui pourraient être une réalisation expérimentale de ce type de chaîne zig-zag de spin 3/2. De structure orthorhombique, isotype de CaFe_2O_4 (groupe d'espace $Pbnm$, $a = 10.6203(3)\text{\AA}$, $b = 9.0801(3)\text{\AA}$, $c = 2.9681(1)\text{\AA}$ à 300K), ce composé est constitué d'octaèdres CrO_6 qui forment des chaînes le long de l'axe c (Figure 5.1) [162]. Compte tenu de cette configuration, on attend un couplage de type échange direct entre Cr proches voisins. De plus, la symétrie du cristal est telle que les positions des Cr dans deux chaînes adjacentes se déduisent par une translation de $c/2$: un couplage d'échange direct entre proches voisins le long de l'axe a ou de l'axe b possède par conséquent cette topologie de type zig-zag.

Ce composé s'ordonne au dessous de $T_N = 21$ K, et adopte une structure magnétique particulièrement originale avec un vecteur de propagation incommensurable $k = (0, 0, q \approx 0.477)$ à 1.5 K. Celle-ci correspond à un ensemble de cycloïdes (d'ailleurs de forme elliptiques) qui tournent dans le plan (a,c) , mais avec des sens de rotation alternés! Il faut reconnaître que jusqu'à présent, les interactions à l'origine de cet ordre si particulier restent un mystère. La phase paramagnétique présente une susceptibilité qui rappelle les systèmes de basse dimension, et présente une intensité diffuse magnétique bien au dessus de la température de Néel.

Ce composé a donc retenu notre attention, et nous avons commencé à l'étudier par diffusion inélastique des neutrons. Pour obtenir une vue d'ensemble du $S(Q, \omega)$, des mesures par temps de vol ont été menées à ISIS, sur le spectromètre MARI (figure 5.1). Nous nous sommes par la suite intéressés aux détails de ce spectre à l'aide des spectromètres à 3 axes 2T et 4F du LLB. On constate que au dessus de T_N , $S(Q, \omega)$ se situe entre 0 et 15 meV, avec un maximum très clair pour 4 meV. Les excitations semblent émerger des valeurs de

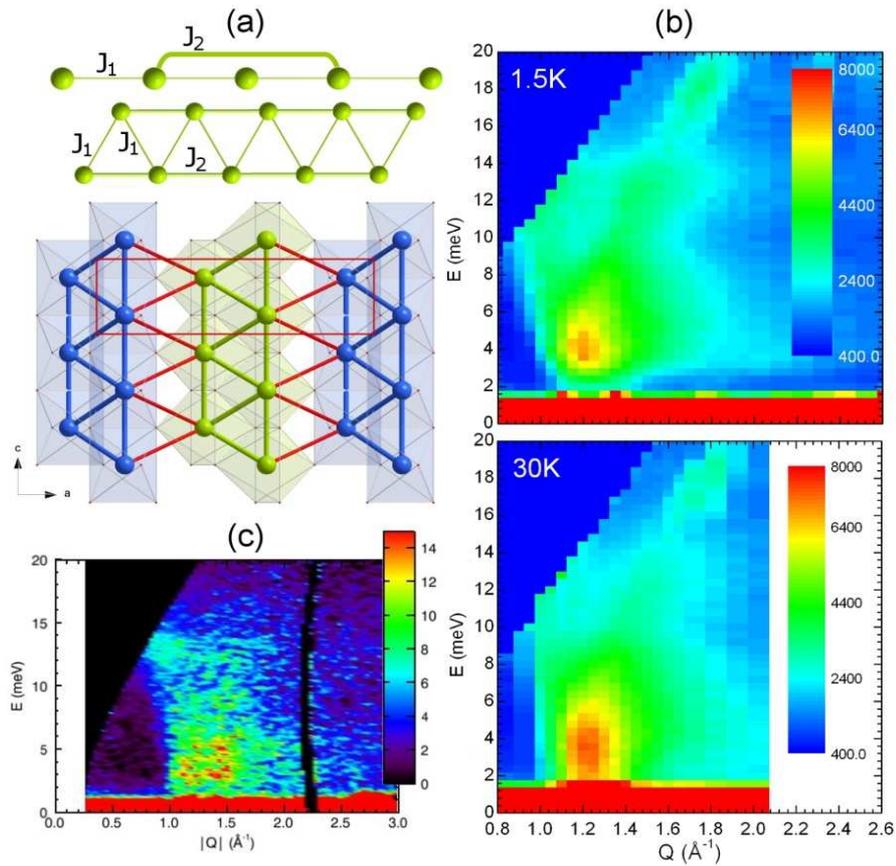


FIGURE 5.1 – (a) Schema d'un échelle zig-zag et de son équivalent topologique linéaire avec (J_1) et (J_2) les couplages premiers et seconds voisins. (En haut) projection selon [010] de la structure cristalline de $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ (En bas) Les deux sites cristallographiques Cr^{3+} distincts sont précisés en vert et bleu. Les lignes en trait plein figurent les échelles zig-zag. (b) Spectre de poudre "inélastique" obtenu à 1.5K et 30K ($k_f = 2.662^{-1}$). (c) Mesures "temps de vol" obtenues à 5K ($E_i = 40$ meV).

Q ($Q \sim 1.2^{-1}$) qui deviennent les pics de Bragg magnétiques $(1, 0, q)$ et $(1, 1, 1 - q)$ de la phase ordonnée. Les données montrent toutefois qu'un signal est mesurable jusqu'aux plus basses énergies sondées. Cette particularité est confirmée par les scans obtenus à 25K pour $\omega = 0.5$ et 1 meV, avec une bonne résolution en énergie de 0.2 meV (figures 5.2). D'une manière générale, la phase paramagnétique est donc caractérisée par une excitation plus ou moins sur-amortie, dont l'énergie typique est de l'ordre de 4 meV. On est donc tenté de penser que cette phase est caractérisée par un gap de spin, mais il est clair que ce gap est mal défini.

Au dessous de T_N , on observe des changements significatifs : à 1.5K (figure 5.1), le poids spectral se décale vers les hautes énergies, ce qui dessine maintenant un maximum bien défini autour de $\omega \sim 4$ meV. Même s'il existe une forte diminution de l'intensité aux basses énergies et à basse température (figures 5.2), on continue d'observer une intensité significative à 4K pour $\omega = 1$ meV et même 0.5 meV (insert de la figure 5.2-c). Il n'y a donc pas de gap de spin pour $T \leq T_N$.

Interprétation dans le modèle des ondes de spin

Pour interpréter ces résultats, nous avons dans un premier temps examiné le cas où la chaîne se comporte de façon semi-classique, avec un spectre d'excitation correspondant à des ondes de spin habituelles. Dans ce but, nous avons bien sûr utilisé le programme "spinwave" pour calculer, dans la phase ordonnée les fonctions de corrélation ainsi que la moyenne de poudre du facteur de structure dynamique. Pour simplifier, nous avons considéré une unique chaîne zig-zag décrite par le Hamiltonien :

$$H = \sum_{i,j} J_{i,j} S_i S_j + \sum_i D(S_i \cdot n)^2$$

qui prend en compte l'échange J_1 entre spins premiers voisins, J_2 entre seconds voisins, ainsi qu'un terme d'anisotropie planaire (\vec{n} est perpendiculaire à ce plan). Dans la limite classique, nous avons vu au début de ce document que l'état fondamental de ce modèle est une hélice dont le vecteur de propagation est directement lié au rapport $j = J_2/J_1$:

$$\pi q = a \cos[-1/(4j)]$$

Pour que cette modélisation soit aussi proche que possible de la réalité, et en particulier pour reproduire une valeur réaliste de la valeur expérimentale de q , les calculs sont effectués avec une maille élémentaire magnétique 21 fois plus grande que la maille élémentaire cristalline le long de l'axe c , et contenant donc 42 ions magnétiques. Puisque l'équation 5.1.2 impose une contrainte entre q and j , il n'y a que deux paramètres ajustables, en l'occurrence J_2 et D . Comme le montre la figure 5.3 le calcul est réalisé avec $D = 0.20$ meV et $J_2 = 5.0$ meV (donc $J_1 = 1.5$ meV), ce qui situe $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ dans la limite des couplages J_2 forts. Il faut noter que dans le cas quantique, ces valeurs devraient conduire à un état dimérisé caractérisé par un gap de spin.

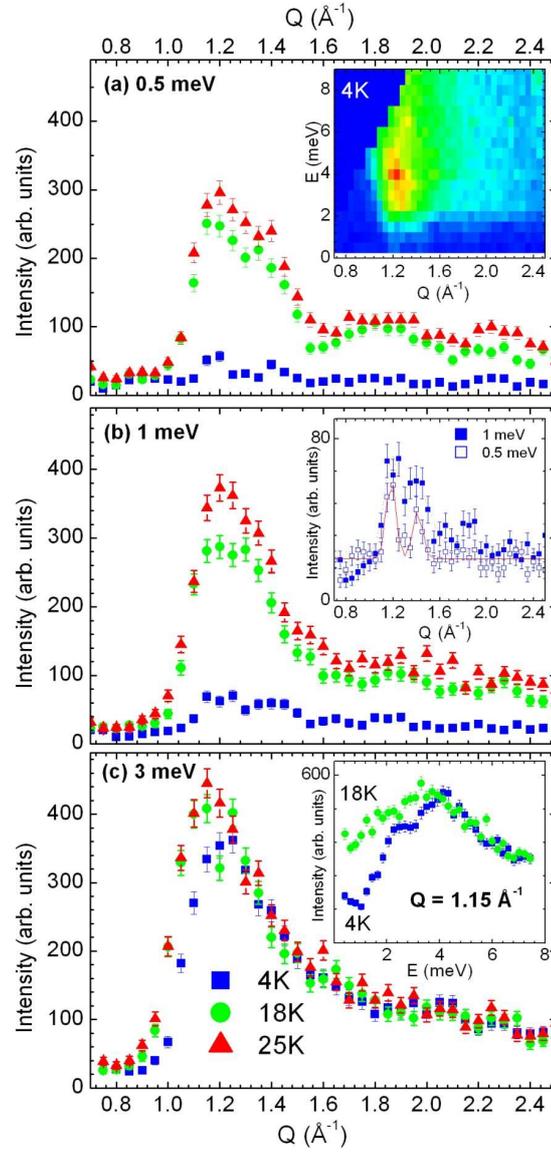


FIGURE 5.2 – Q-scans à énergie constante $E =$ (a) 0.5, (b) 1 et (c) 3 meV (à $T = 4$ (carrés), 18 (cercles) et 25K (triangle); $k_f = 1.550^{-1}$). Inserts : (a) spectre de poudre ($k_f = 1.550^{-1}$) enregistré à 4K. (b) : zoom pour $E = 0.5$ et 1 meV Q des scans à 4K. (c) : E-scans à Q constant $Q = 1.15^{-1}$ pour $T = 4\text{K}$ et 18K ($k_f = 1.550^{-1}$).

Les principales caractéristiques expérimentales sont correctement reproduites par le modèle, en particulier le sommet de la bande d'excitations et la position en Q du maximum d'intensité (figure 5.3-b). Comme une rotation globale des spins dans le plan d'anisotropie ne coûte pas d'énergie, on attend un mode de Goldstone, c'est à dire une branche dont l'énergie tend vers zéro lorsque le vecteur d'onde s'approche des pics de Bragg de la structure. On attend également d'autres branches caractérisées cette fois par un gap d'anisotropie. Du fait de la moyenne de poudre, on prévoit une intensité non nulle jusqu'à énergie nulle, ainsi qu'un maximum à l'énergie du gap d'anisotropie, exactement comme on l'observe expérimentalement. A noter que l'on observe le même type de comportements avec un Hamiltonien XXZ 5.1.2 avec $\zeta = x, \xi = z$ and $\eta = y$. Un bon accord est obtenu pour un paramètre d'anisotropie $\alpha = 0.98$, $J_2 = 5$ meV ($J_1 = 1.5$ meV).

Cependant, cette analyse en termes d'ondes de spin n'est pas tout à fait satisfaisante et ceci pour plusieurs raisons. Tout d'abord, on ne parvient pas à expliquer la largeur en énergie du spectre autour de 1.2 \AA^{-1} (5.3-c), qui fait clairement penser à une sorte de continuum plutôt qu'à des excitations bien définies. D'autre part, dans ce modèle, le maximum d'intensité pour 4 meV s'interprète comme un gap d'anisotropie. En passant la température de Néel, on devrait donc obtenir un signal suramorti ou quasi-élastique large, mais en tous cas perdre très rapidement cette énergie caractéristique. Ce n'est pas ce que nous observons, puisqu'au contraire on conserve le souvenir de cette énergie typique bien au dessus de T_N .

Au delà des ondes de spin ?

Selon nous, pour proposer un scénario plus crédible, il faut invoquer des effets quantiques. Comme dans le cas de Cs_2CuCl_4 [164], il est possible que le spectre soit composé d'une partie incohérente, provenant d'un continuum d'excitations à deux spinons, et d'une composante cohérente, associée à la dispersion de particules de type magnon en dessous de T_N . L'énergie caractéristique de l'ordre de 4 meV qui persiste dans la phase paramagnétique pourrait être la trace du gap dans le continuum à deux spinons, que l'on attend compte tenu des valeurs de J_2 et de J_1 .

On aborde donc ici certaines questions parmi les plus intéressantes dans ces systèmes de basse dimension : est-on vraiment en présence de la phase dimérisée ? est-ce vraiment le gap de spin induit par la frustration ? comment évolue le spectre d'excitations lorsqu'un couplage inter-chaîne tend à stabiliser une phase magnétique ordonnée ? Autant de questions que nous essaierons d'aborder dans un futur proche.

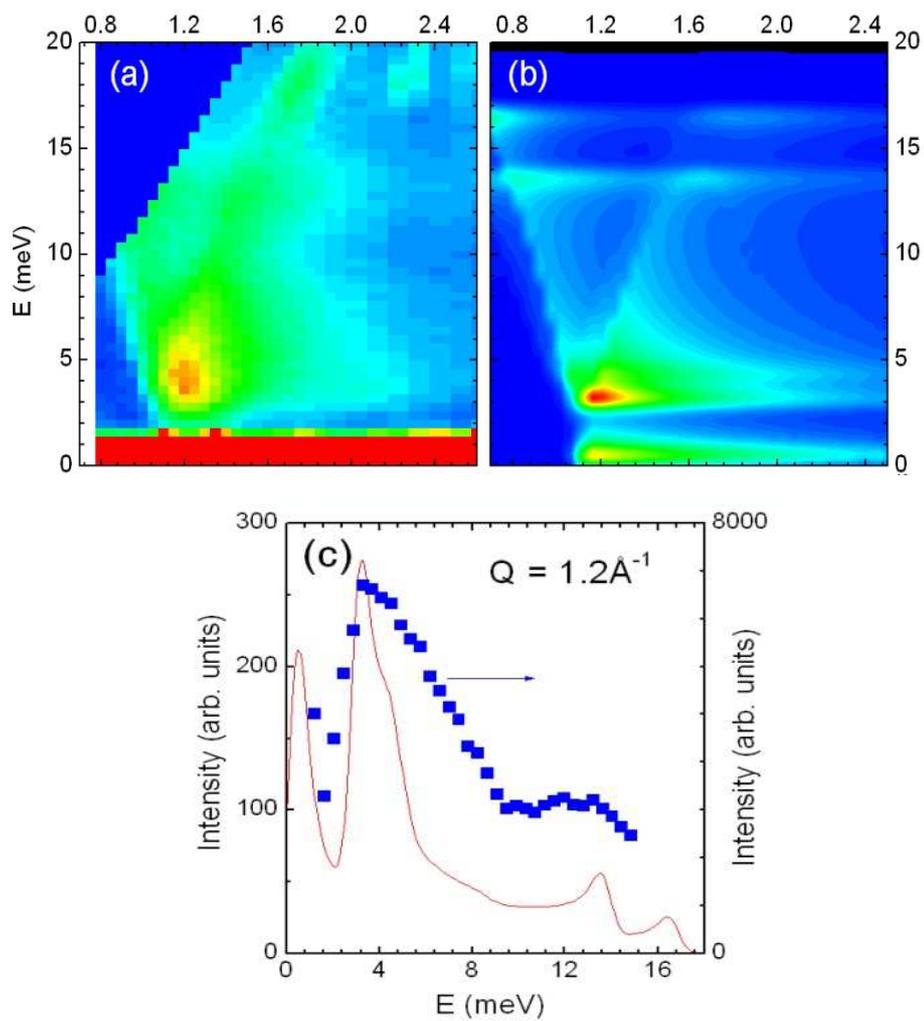


FIGURE 5.3 – (a) Spectre de poudre expérimental obtenu à 1.5K ($k_f = 2.662^{-1}$). (b) Spectre calculé dans le modèle des ondes de spin pour une chaîne zig-zag ($J_2 = 5$ meV, $J_1 = 1.5$ meV, $D = 0.2$ meV).

5.2 Dynamique de spin dans les réseaux pyrochlores

5.2.1 Introduction

A l'occasion de nos travaux sur les multiferroïques, nous avons déjà rencontré des systèmes magnétiques frustrés. Nous proposons maintenant d'aborder un autre exemple emblématique de la frustration géométrique, avec l'étude de la dynamique de spin dans des composés du type $R_2Ti_2O_7$, construits sur des réseaux pyrochlores. Cette dernière partie décrit en fait les premiers travaux entrepris pour préparer ce projet, mené en collaboration avec Isabelle Mirebeau, Julien Robert, Arsen Goukassov et Pierre Bonville.

Ces composés sont donc des composés géométriquement frustrés [169, 170, 171], où les ions magnétiques R^{3+} occupent les sommets d'un réseau de tétraèdres jointifs par les sommets. L'état fondamental dépend du signe de l'interaction d'échange entre spins, ferromagnétique ou antiferromagnétique, mais aussi du schéma de champ cristallin, qui détermine le type d'anisotropie (axiale, planaire, isotrope, intermédiaire). Le cas d'une anisotropie Ising, où l'axe d'anisotropie est orienté le long des axes de type 111 des tétraèdres a beaucoup été étudié ces dernières années. C'est en fait la situation que l'on rencontre dans le cas de $Ho_2Ti_2O_7$ [173, 174] et de $Dy_2Ti_2O_7$ [175]. Pour mieux comprendre de quoi il s'agit, il est utile d'examiner le Hamiltonien de ces systèmes :

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

où les spins sont donc des spins Ising, dirigés selon les vecteurs \vec{z}_i associés aux quatre sommets d'un tétraèdre (figure 5.4) :

i	\vec{z}_i
1	$(1, 1, 1)/\sqrt{3}$
2	$(-1, -1, 1)/\sqrt{3}$
3	$(-1, 1, -1)/\sqrt{3}$
4	$(1, -1, -1)/\sqrt{3}$

On observe que

$$\vec{z}_i \cdot \vec{z}_j = \frac{-1}{3}$$

de sorte qu'en posant $\vec{S}_i = \sigma_i \vec{z}_i$, où $\sigma_i = \pm 1$ désignent les variables Ising, le Hamiltonien devient :

$$H = \sum_{i,j} \frac{-J_{i,j}}{3} \sigma_i \cdot \sigma_j$$

On remarque donc que l'échange effectif entre spins Ising et l'échange entre spins réels sont de signes opposés.

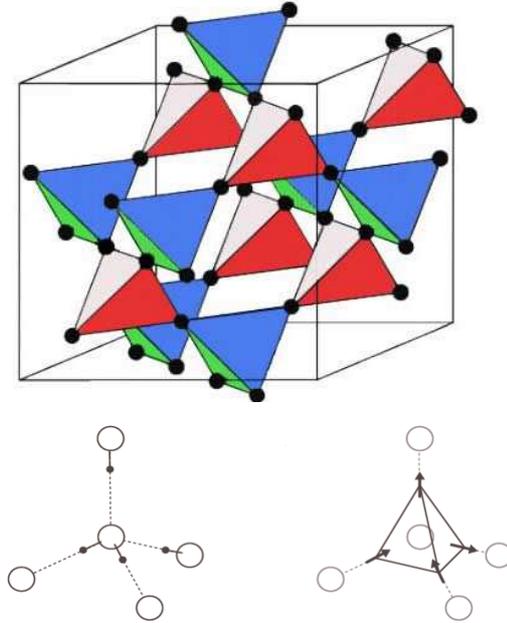


FIGURE 5.4 – En haut, schéma de la maille cubique de $R_2Ti_2O_7$ (groupe d'espace $Fd3m$). En bas, illustration des règles de la glace de spin. La figure de gauche présente l'arrangement des protons dans la phase hexagonale I_h de la glace d'eau. Les O^{2-} et les H^+ sont représentés respectivement par des cercles ouverts et fermés. Chaque O^{2-} a deux voisins proches et deux voisins plus éloignés, en accord avec les règles dites "Bernard-Fowler ice rules". La figure de droite reprend le même schéma mais la position d'un proton est représentée par un vecteur situé à mi-distance de deux oxygènes. La configuration "two-near/two-far" se transforme alors en "two-in/two-out". Ces vecteurs deviennent les spins dans les "glaces de spin".

On peut alors montrer que la configuration fondamentale pour le cas antiferromagnétique $J \geq 0$, consiste à choisir tous les $\sigma_i = 1$ ou tous les $\sigma_i = -1$. Ce cas "antiferromagnétique" appelé "all in, all out" n'est pas frustré.

En revanche, dans le cas ferromagnétique $J \leq 0$, il existe de multiples configurations dégénérées, la condition à respecter étant que la somme des variables Ising pour un même tétraèdre soit nulle. On doit donc avoir pour chaque tétraèdre deux variables positives et deux négatives, ce qui correspond, si l'on revient aux vrais spins, à deux spins pointant vers l'intérieur et deux autres vers l'extérieur d'un même tétraèdre. C'est ce qu'il est convenu d'appeler la règle du "spin ice", par analogie avec la structure des protons dans la glace d'eau (figure 5.4). Ce modèle ne s'ordonne pas à longue distance et présente une dégénérescence macroscopique de son état fondamental.

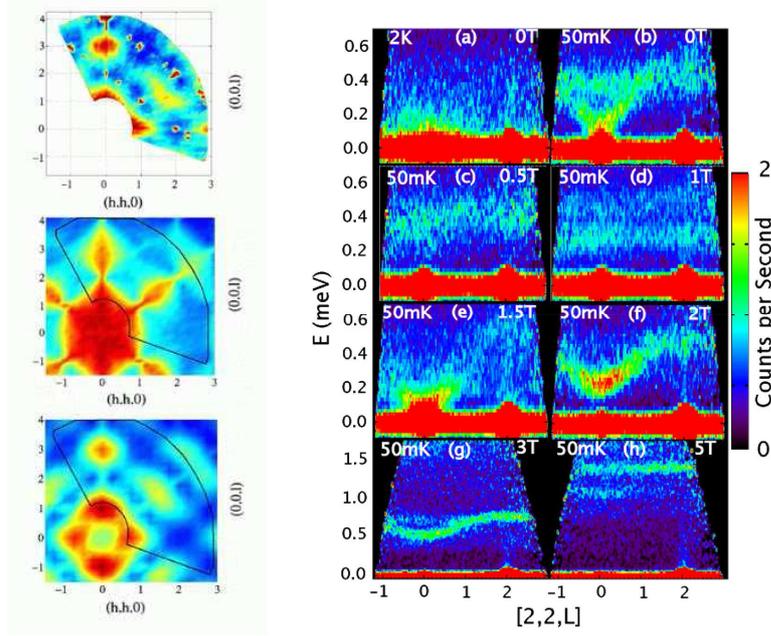


FIGURE 5.5 – A gauche, cartographie expérimentale de l’intensité diffuse dans le plan (h, h, ℓ) dans la glace de spin $Ho_2Ti_2O_7$, comparée aux calculs de simulation Monte-Carlo : modèle de glace de spin avec interactions entre proches voisins au milieu et interactions dipolaires en bas. La figure est tirée de [177]. A droite, spectres de diffusion inélastique des neutrons dans le composé à anisotropie planaire $Er_2Ti_2O_7$, en fonction du champ magnétique et de la température [183].

Pour tenter de mieux décrire la réalité physique de ces systèmes, il faut en fait tenir compte d’un deuxième couplage magnétique entre spins, a priori du même ordre de grandeur que l’échange, en l’occurrence le couplage dipolaire :

$$\frac{D}{R^3} \left(\vec{S}_{m,i} \cdot \vec{S}_{n,j} - 3 \frac{(\vec{S}_{m,i} \cdot \vec{R}) \cdot (\vec{S}_{n,j} \cdot \vec{R})}{R^2} \right) \quad \text{avec } D \geq 0$$

et où \vec{R} est le vecteur joignant les deux spins. On peut alors se demander si la dégénérescence de l’état fondamental va résister à l’introduction de ce terme et notamment à sa partie ”longue distance”. La réponse est bien affirmative. Des simulations Monte-Carlo [176] effectuées dans le cas Ising pur en tenant compte correctement des effets dipolaires (à l’aide de somme d’Ewald) ont en effet montré que l’on pouvait interpréter les mesures de diffusion diffuse (obtenues par diffraction de neutrons, voir la figure 5.5) ainsi que les

données de chaleur spécifique, à condition de prendre un échange *antiferromagnétique* (correspondant donc au cas non frustré) [176, 177]. On se retrouve donc dans une situation troublante selon laquelle ce serait bien l'interaction dipolaire elle-même qui donnerait naissance à l'état "glace de spin".

Des propositions théoriques récentes tentent d'expliquer la physique de ces systèmes en partant du principe que l'on doit dissocier chaque dipôle magnétique en deux "monopôles" [172]. En imposant la neutralité "magnétique", on obtient alors automatiquement la règle de "spin ice". Les états excités décrivent des charges magnétiques interagissant par une loi de Coulomb en $1/r$. La nucléation de ces objets, sous champ ou en fonction de la température pourrait être à l'origine des propriétés de ces matériaux. Toutefois, la question de savoir si cette description constitue une version élégante d'approches plus classiques ou au contraire apporte des éléments de discussion nouveaux reste un débat ouvert, qu'il est important de clarifier en étudiant l'ensemble de la famille des $R_2Ti_2O_7$. La situation expérimentale est en effet très variée, puisque en fonction de la nature de l'élément de transition Ti ou Sn , et de l'anisotropie, de type de XY comme dans $Er_2Ti_2O_7$ et $Yb_2Ti_2O_7$, faiblement Ising, comme dans $Tb_2Sn_2O_7$, ou fortement Ising, comme dans $Ho_2Ti_2O_7$ ou $Dy_2Ti_2O_7$, on observe des comportements originaux : structures ordonnées complexes, états de type "liquide de spin" ou "glace de spin ordonnée", et finalement "glace de spin".

5.2.2 Champ moyen, dynamique de spin

En marge de ces développements théoriques complexes, des approches beaucoup plus simples, typiquement basées sur une approximation de champ moyen mais tenant compte correctement du champ cristallin, permettent aussi d'interpréter certains résultats expérimentaux. A cet égard, on peut citer les mesures des niveaux de champ cristallin dans $Tb_2Ti_2O_7$ et $Tb_2Sn_2O_7$ [178], les mesures du tenseur local de susceptibilité dans la série $R_2Ti_2O_7$ ($R = Ho, Tb, Er, Yb$) [180], et enfin l'évolution de la structure magnétique sous champ magnétique de $Er_2Ti_2O_7$ [179].

Dans cette approche, développée par P. Bonville (CEA SPEC), on diagonalise un Hamiltonien de champ moyen :

$$H = \sum_{i,n,m} B_{n,m} O_{i,n,m} + \sum_j J_{i,j} \vec{J}_i \cdot \langle \vec{J}_j \rangle$$

où les opérateurs de Stevens $O_{i,n,m}$ décrivent le champ cristallin du moment magnétique \vec{J}_i . Les valeurs moyennes sont calculées de manière auto-cohérente, comme dans toute approximation de champ moyen. Par construction, cette approche ne peut pas prédire l'état "glace de spin", mais au moins sa version ordonnée, comme dans $Tb_2Sn_2O_7$. Un état caractérisé par un moment moyen nul serait le signe d'un état "liquide de spin" comme dans $Tb_2Ti_2O_7$. Elle repose aussi sur une hypothèse relative au vecteur de propagation K de la structure magnétique. Dans le cas de la glace de spin ordonnée comme de l'ordre antiferromagnétique "all in-all out", ce vecteur est le vecteur $K = 0$.

La tableau ci-dessous résume les paramètres de Stevens $B_{n,m}$ non nuls déterminés par Pierre Bonville et publiés dans la littérature :

Composé	B_2^0	B_4^0	B_4^3	B_6^0	B_6^3	B_6^6
$Ho_2Ti_2O_7$	791	3188	971	1007	-725	1178
$Tb_2Ti_2O_7$	712	3400	1200	1130	-700	1140
$Tb_2Sn_2O_7$	455	2640	-840	-430	330	1300
$Er_2Ti_2O_7$	616	2850	795	858	-493	980
$Yb_2Ti_2O_7$	750	2350	1200	700	-1000	700

Outre sa "simplicité", l'intérêt de ce modèle de champ moyen est qu'il se prête facilement au calcul du spectre des excitations magnétiques. Ce calcul, développé en annexe, tient compte de l'échange, du terme dipolaire, des paramètres de champ cristallin et enfin d'un éventuel champ magnétique appliqué.

5.2.3 Dynamique de spin dans $Er_2Ti_2O_7$

Nous avons commencé à étudier plus particulièrement l'un de ces composés, en l'occurrence $Er_2Ti_2O_7$, qui s'ordonne en dessous de 1.1K dans une structure magnétique de type $Q = 0$ [181, 184]. Cette structure correspond à des moments dans les plans de facile aimantation perpendiculaires aux axes d'anisotropie locaux 111, et orientés dans ces plans selon des directions de type 211 [182].

Sous champ magnétique, des mesures récentes [183] montrent une évolution intéressante de cette structure ainsi que des ondes de spin, suggérant l'existence d'un point critique quantique séparant un état dégénéré à champ nul (état multi-domaine lié aux différentes possibilités pour la structure locale) et un état unique polarisé par le champ. Pour préciser ces caractéristiques, une étude de la structure en fonction du champ par diffraction de neutrons a été menée sur 6T2, ainsi que des mesures de neutrons polarisés en phase paramagnétique [180]. L'analyse montre que la valeur des moments sous champ magnétique passe par un minimum dans la région du point critique ($H \sim 2T$).

Pour mieux comprendre le mécanisme de cette transition, nous avons également entrepris la mesure des excitations magnétiques. Ces premières expériences réalisées à basse température sont présentées sur la figure 5.6. On retrouve les résultats de [183] dans la direction (001), tout en le complétant avec les autres directions de symétrie.

L'interprétation de ces mesures à l'aide du programme de dynamique de spin décrit en annexe est en cours. Les premiers résultats sont encourageants, et nous espérons étendre cette approche aux autres membres de cette série de "pyrochlore".

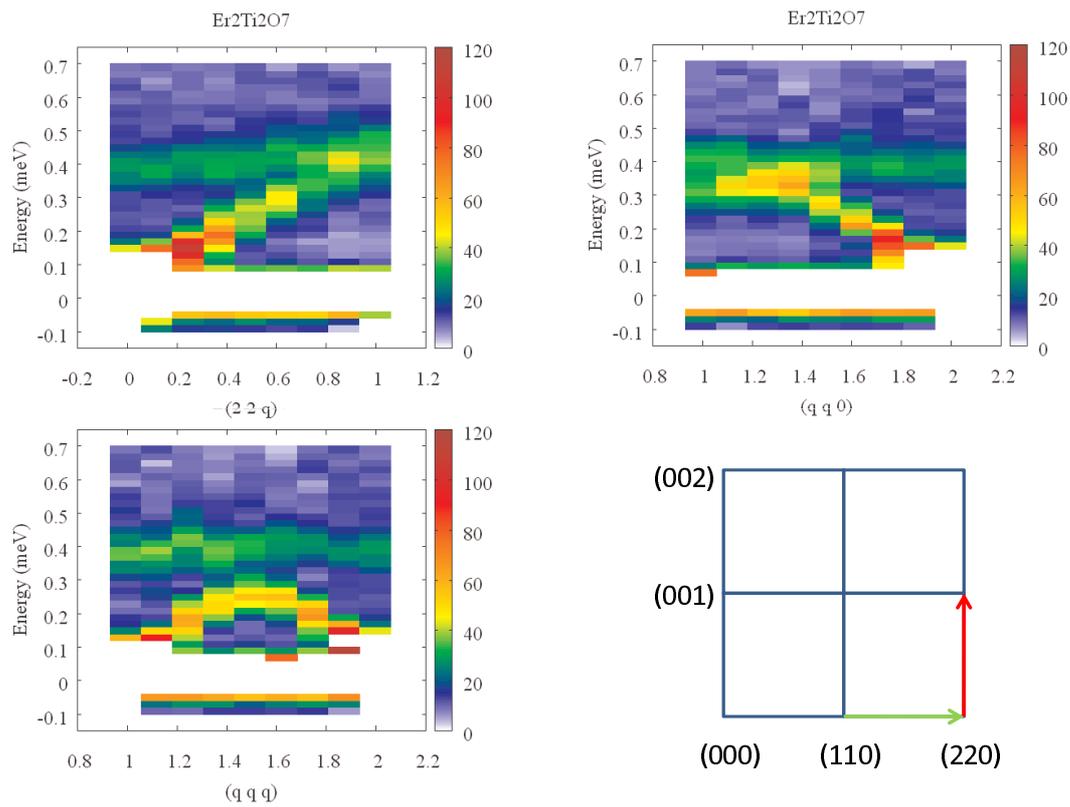


FIGURE 5.6 – Facteur de structure dynamique mesuré dans $Er_2Ti_2O_7$ pour trois directions cristallographiques de haute symétrie et à basse température, dans l'état ψ_2 (état AF planaire) à $T = 50\text{mK}$.

Chapitre 6

Conclusion

Tout au long de ce document, j'ai tenté de rendre compte et d'expliquer une partie des travaux effectués ces cinq dernières années d'une part sur les manganites et d'autre part sur les composés multiferroïques. Ces deux sujets sont assez différents, puisque les premiers sont des métaux qui relèvent de la physique des systèmes fortement corrélés alors que les seconds sont des isolants qui relèvent davantage de la physique des systèmes magnétiques frustrés. Ce texte se termine par un exposé plus succinct des projets envisagés pour le futur, orientés plutôt vers l'étude de la frustration magnétique. La diffusion des neutrons et la dynamique de spin font office de dénominateur commun.

Les travaux exposés ici doivent en outre beaucoup aux chimistes du solide, avec qui il est important d'établir un dialogue constant. La nécessité de réaliser les expériences sur des monocristaux les oblige à un effort de synthèse très important, pour une valeur ajoutée qui, de leur point de vue, ne paraît pas toujours très claire. L'organisation et la structure des instituts de recherche est en effet telle que les buts et les motivations des uns et des autres sont parfois orthogonaux.

Il faut également insister sur le fait que la diffusion des neutrons constitue une technique majeure du magnétisme. En effet, ces méthodes expérimentales permettent non seulement de "voir" les structures ordonnées, à plus ou moins longue distance, mais aussi de déterminer les couplages microscopiques susceptibles d'expliquer leur stabilité. La diffusion des neutrons est ainsi au coeur des sujets "phares" de la recherche fondamentale de ces dernières années, que ce soit par exemple dans le domaine de la supraconductivité à haute température critique, ou dans le domaine des systèmes magnétiques de basse dimension. Même si les performances en termes de flux restent l'apanage des synchrotrons, la simplicité de l'interaction neutron-matière (nucléaire et magnétique), le faible nombre de corrections systématiques et la possibilité de réaliser la mesure dans des conditions complexes (sous champ magnétique, électrique, sous pression, à très basse température ...), donnent aux neutrons des atouts indéniables. Les techniques de "neutrons polarisés", sans aucun doute plus délicates, permettent de faire un pas de plus, car elles donnent accès à de nouvelles observables, c'est-à-dire de nouvelles fonctions de corrélation, et surtout offrent

la possibilité de séparer la contribution de spin de la contribution de réseau. Du point de vue de l'instrumentation au LLB, c'est à mon sens, le domaine qu'il faut développer à l'avenir.

Tout au long de ce document, nous avons vu que l'interprétation des données peut être complexe. Il peut s'avérer utile et même nécessaire de développer des méthodes de calcul "simples", comme celles que nous avons décrites, basées par exemple sur la théorie des ondes de spin, pour être capable de "comprendre" les mesures. Plus généralement, un dialogue constant avec les théoriciens est toujours bénéfique et profitable.

La recherche auprès d'un centre de neutrons est donc très riche, attrayante et variée, située à la croisée de plusieurs "univers", entre chimistes du solide, théoriciens, et sans oublier bien sûr les nombreux visiteurs qui viennent réaliser leurs expériences sur les instruments du laboratoire.

Première partie

**Annexe I : Excitations
magnétiques et champ cristallin**

Le modèle des ondes de spin permet de tenir compte de l'anisotropie en incluant dans le Hamiltonien de Heisenberg des termes du type :

$$D \left(\vec{S}_i \cdot \vec{n}_i \right)^2$$

Toutefois, il existe des cas où cette modélisation peut être insuffisante. C'est typiquement le cas chaque fois que le champ cristallin doit être pris en compte. Il faut alors généraliser notre approche pour l'inclure dans la modélisation.

Sur chaque site, un ion peut donc occuper différents états de champ cristallin, notés $|a\rangle$, ce que l'on modélise par un Hamiltonien à un site :

$$V_{CEF} = \sum_{i,a,b} \epsilon_i^{ab} X_i^{ab}$$

Les X_i^{ab} sont des opérateurs de projection, définis par :

$$X^{ab} = |a\rangle\langle b|$$

et par leurs règles de commutation :

$$\left[X_i^{ab}, X_j^{cd} \right] = \delta_{i,j} \left(X_i^{ad} \delta_{b,c} - X_i^{cb} \delta_{a,d} \right)$$

Le spin s'exprime alors à l'aide d'éléments de matrice :

$$\vec{S}_i = \sum_{a,b} \vec{\sigma}_{i,a,b} X_i^{ab}$$

On peut aussi représenter les opérateurs de projection en fonction d'opérateurs de fermions traditionnels en posant :

$$X_i^{ab} = C_{ia}^+ C_{ib}$$

où C_{ia}^+ crée un fermion dans l'état $|a\rangle$ au site i . Cette représentation préserve la relation de commutation

$$\left[C_{ia}^+ C_{ib}, C_{ic}^+ C_{id} \right] = C_{ia}^+ C_{id} \delta_{b,c} - C_{ic}^+ C_{ib} \delta_{a,d}$$

mais a l'inconvénient de modifier la dimension de la base des états. Pour y remédier, il faut imposer, sur chaque site, la relation de fermeture (automatiquement satisfaite avec les opérateurs de projection) :

$$1 = \sum_a X_i^{aa}$$

soit

$$1 = \sum_a C_{ia}^+ C_{ia}$$

à l'aide de toute une série de multiplicateurs de Lagrange. Comme on ne peut pas introduire autant de multiplicateurs que de site, cette contrainte n'est vérifiée qu'en moyenne sur le système, avec un seul multiplicateur λ .

6.1 Approximation de champ moyen, equations auto-cohérentes

Partant de

$$\begin{aligned} H &= V_{CEF} + V \\ &= \sum_{i,a,b} \epsilon_i^{ab} X_i^{ab} + \sum_{i,j} J_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \sum_i \vec{h} \cdot \vec{S}_i \end{aligned}$$

où nous avons tenu compte de l'action d'un champ magnétique externe \vec{h} . On effectue une approximation de champ moyen pour décrire l'effet du champ moléculaire sur les termes de champ cristallin :

$$H \approx \sum_{i,a,b} \left(\epsilon_i^{ab} + \left(\sum_j J_{i,j} \langle \vec{S}_j \rangle - \vec{h} \right) \vec{\sigma}_{i,a,b} \right) X_i^{ab}$$

que l'on diagonalise en :

$$H = \sum_{i,\alpha} E_{i,\alpha} Y_i^{\alpha\alpha}$$

ou les $E_{i,\alpha}$ sont les valeurs propres de la matrice :

$$\xi_i^{ab} = \left(\epsilon_i^{ab} + \left(\sum_j J_{i,j} \langle \vec{S}_j \rangle - \vec{h} \right) \vec{\sigma}_{i,a,b} \right)$$

et les $|\alpha\rangle$ sont les nouveaux vecteurs propres. Cette diagonalisation est en principe effectuée pour chaque site ; chacune est couplée aux autres par les valeurs moyennes $\langle \vec{S}_j \rangle$, de sorte que nous devons en principe résoudre une série d'équations auto-cohérentes, comme chaque fois, dans le cadre d'une approximation de champ moyen.

6.1.1 Changement de base

Les relations entre opérateurs de projection X et Y ne sont pas évidentes. Pour les obtenir, on commence par introduire la matrice de changement de base P telle que :

$$P^+ \xi P = E$$

Comme la matrice ξ est hermitienne, on a :

$$P^+ P = \delta$$

soit encore :

$$\sum_c P_{ca}^* P_{cb} = \delta_{a,b}$$

On en déduit :

$$\begin{aligned} H &= \sum_{a,b} (P E P^+)_{ab} X^{ab} \\ &= \sum_{a,b,c} P_{ac} E_c (P^+)_{cb} X^{ab} \\ &= \sum_{a,b,c} P_{ac} E_c P_{bc}^* X^{ab} \end{aligned}$$

En identifiant avec $H = \sum_{i,\alpha} E_{i,\alpha} Y_i^{\alpha\alpha}$, on trouve donc le premier résultat :

$$\sum_{a,b} P_{ac} P_{bc}^* X^{ab} = Y^{cc}$$

On écrit maintenant :

$$|a\rangle = \sum_{\gamma} R_{a\gamma} |\gamma\rangle$$

et on cherche la matrice R , ce qui nous permettra d'écrire les opérateurs de projection X en fonction des opérateurs Y et inversement. On a donc dans un premier temps :

$$|a\rangle\langle b| = \sum_{\gamma,\gamma'} R_{a\gamma} R_{b\gamma'}^* Y^{\gamma\gamma'}$$

et donc :

$$\begin{aligned} Y^{cc} &= \sum_{a,b} P_{ac} P_{bc}^* X^{ab} \\ &= \sum_{a,b,\gamma,\gamma'} P_{ac} P_{bc}^* R_{a\gamma} R_{b\gamma'}^* Y^{\gamma\gamma'} \\ &= \sum_{\gamma,\gamma'} \left(\sum_a P_{ac} R_{a\gamma} \right) \left(\sum_b P_{bc}^* R_{b\gamma'}^* \right) Y^{\gamma\gamma'} \end{aligned}$$

Si $R = P^*$, compte tenu de $P^+ P = \delta$, on obtient :

$$Y^{cc} = \sum_{\gamma,\gamma'} \delta_{c,\gamma} \delta_{c,\gamma'} Y^{\gamma\gamma'}$$

On en déduit donc :

$$X^{ab} = \sum_{\gamma,\gamma'} P_{a\gamma}^* P_{b\gamma'} Y^{\gamma\gamma'}$$

et inversement :

$$R^{-1} = (P^*)^{-1} = (P^{-1})^* = (P^+)^* = P^T$$

soit :

$$\begin{aligned} Y^{\gamma\gamma'} &= \sum_{a,b} (P^T)_{\gamma a} (P^T)_{\gamma' b}^* X^{ab} \\ &= \sum_{a,b} P_{a\gamma} P_{b\gamma'}^* X^{ab} \\ X^{ab} &= \sum_{\gamma,\gamma'} P_{a\gamma}^* P_{b\gamma'} Y^{\gamma\gamma'} \end{aligned}$$

6.1.2 Calcul de valeur moyenne

On rappelle que d'une manière très générale :

$$\begin{aligned} \langle O \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_{\gamma} \langle \gamma | O | \gamma \rangle e^{-E_{\gamma}/T} \\ Z &= \sum_{\gamma} e^{-E_{\gamma}/T} \end{aligned}$$

A l'aide des résultats du paragraphe ci-dessus, on obtient facilement :

$$\langle X^{ab} \rangle = \sum_{\gamma,\gamma'} P_{a\gamma}^* P_{b\gamma'} \langle Y^{\gamma\gamma'} \rangle = \sum_{\gamma} P_{a\gamma}^* P_{b\gamma} \frac{e^{-E_{\gamma}/T}}{Z}$$

6.2 États excités, équation du mouvement

6.2.1 Fonction réponse

On définit les fonctions de Green R_{AB} (ou fonction réponse) par les relations :

$$R_{AB} = \langle \langle A, B \rangle \rangle = i\theta(t) \langle [A(t), B] \rangle$$

En dérivant par rapport au temps, on obtient la relation fondamentale :

$$\begin{aligned} \frac{dR_{AB}}{dt} &= i\delta(t) \langle [A, B] \rangle + i\theta(t) \langle \left[\frac{dA(t)}{dt}, B \right] \rangle \\ &= i\delta(t) \langle [A, B] \rangle + i\theta(t) \langle [-i[A, H], B] \rangle \end{aligned}$$

et donc après transformation de Fourier temporelle :

$$\begin{aligned}(\omega + i\epsilon)R_{AB} &= \langle [A, B] \rangle - R_{[A, H], B} \\ (\omega + i\epsilon)R_{AB} + R_{[A, H], B} &= \langle [A, B] \rangle\end{aligned}$$

Dans le cas présent, on peut définir une série de fonctions réponse avec

$$\begin{aligned}A &= X_i^{ab} \\ B &= X_j^{a'b'}\end{aligned}$$

A l'aide des équations précédentes, il nous à trouver un système d'équations fermées pour ces fonctions réponse.

En fait, il est plus facile de déterminer les équations du mouvement pour les opérateurs Y . En effet, nous verrons que c'est un meilleur point de départ si l'on souhaite réduire la dimension de la base des états, et donc accélérer le temps de calcul. Pour cela, nous utiliserons les définitions :

$$\begin{aligned}Y_i^{\gamma\gamma'} &= \sum_{a,b} P_{a\gamma,i} P_{b\gamma',i}^* X^{ab} \\ X_i^{ab} &= \sum_{\gamma\gamma'} P_{a\gamma,i}^* P_{b\gamma',i} Y_i^{\gamma\gamma'}\end{aligned}$$

6.2.2 Etape 1

Termes à un opérateur

On commence par calculer le commutateur $[X_m^{ab}, X_i^{\mu\nu}]$. On obtient par définition :

$$[X_m^{ab}, X_i^{\mu\nu}] = \delta_{i,m} (\delta_{b,\mu} X_m^{a\nu} - \delta_{a,\nu} X_m^{\mu b})$$

Le calcul du commutateur avec l'ensemble des termes en $V_o = \sum_{\mu,\nu,i} \epsilon_i^{\mu\nu} X_i^{\mu\nu}$ donne par conséquent :

$$[X_m^{ab}, V_o] = \sum_{\gamma} \epsilon_m^{b\gamma} X_m^{a\gamma} - \epsilon_m^{\gamma a} X_m^{\gamma b}$$

Termes à deux opérateurs

On calcule maintenant le commutateur $[X_m^{ab}, X_i^{\mu\nu} X_j^{\mu'\nu'}]$. Un calcul fastidieux donne :

$$[X_m^{ab}, X_i^{\mu\nu} X_j^{\mu'\nu'}] = \delta_{i,m} (\delta_{b,\mu} X_m^{a,\nu} - \delta_{a,\nu} X_m^{\mu,b}) X_j^{\mu'\nu'} + \delta_{j,m} X_i^{\mu\nu} (\delta_{b,\mu'} X_m^{a,\nu'} - \delta_{a,\nu'} X_m^{\mu',b})$$

On découple ces termes à deux opérateurs par une approximation de champ moyen :

$$X^{ab} X^{cd} \approx \langle X^{ab} \rangle X^{cd} + X^{ab} \langle X^{cd} \rangle$$

Le calcul du commutateur avec l'ensemble du terme de couplage Heisenberg donne par conséquent :

$$\begin{aligned}
[X_m^{ab}, V] &= J_{m,j} \left(\vec{\sigma}_{m,b,\nu} X_m^{a\nu} \langle \vec{S}_j \rangle + \vec{\sigma}_{m,b,\nu} \vec{\sigma}_{j,\mu',\nu'} \langle X_m^{a\nu} \rangle X_j^{\mu'\nu'} \right) - \\
& J_{m,j} \left(\vec{\sigma}_{m,\mu,a} X_m^{\mu,b} \langle \vec{S}_j \rangle + \vec{\sigma}_{m,\mu,a} \vec{\sigma}_{j,\mu',\nu'} \langle X_m^{\mu,b} \rangle X_j^{\mu'\nu'} \right) + \\
& J_{i,m} \left(\vec{\sigma}_{m,b,\nu} X_m^{a\nu} \langle \vec{S}_i \rangle + \vec{\sigma}_{m,b,\nu} \vec{\sigma}_{i,\mu',\nu'} \langle X_m^{a\nu} \rangle X_i^{\mu'\nu'} \right) - \\
& J_{i,m} \left(\vec{\sigma}_{m,\mu,a} X_m^{\mu,b} \langle \vec{S}_i \rangle + \vec{\sigma}_{m,\mu,a} \vec{\sigma}_{i,\mu',\nu'} \langle X_m^{\mu,b} \rangle X_i^{\mu'\nu'} \right)
\end{aligned}$$

On suppose maintenant que le système est dans un état ordonné avec une maille magnétique à L ions. Chaque indice i se divise donc maintenant en un indice de maille et un indice qui repère l'ion dans la maille : $i \rightarrow (R_i, \ell)$. Dans ce cas, les $\vec{\sigma}_{i,\mu,\nu}$ ne dépendent plus que de ℓ, μ, ν , et, de même $\langle \vec{S}_i \rangle$ ne dépend plus que de ℓ , soit $\langle \vec{S}_\ell \rangle$. On définit la transformation de Fourier (sur les indices de maille) par :

$$\sum_m e^{ikR_m} X_{k,\ell}^{ab} = X_{k,\ell}^{ab}$$

et

$$\begin{aligned}
[X_{k,\ell}^{ab}, V] &= \sum_\nu \left(2 \sum_{\ell'} J_{k=0,\ell,\ell'} \vec{\sigma}_{\ell,b,\nu} \cdot \langle \vec{S}_{\ell'} \rangle \right) X_{k,\ell}^{a\nu} - \\
& \sum_\nu \left(2 \sum_{\ell'} J_{k=0,\ell,\ell'} \vec{\sigma}_{\ell,\nu,a} \cdot \langle \vec{S}_{\ell'} \rangle \right) X_{k,\ell}^{\nu b} + \\
& \sum_{\mu,\nu,\ell'} 2J_{k,\ell,\ell'} \left(\vec{\sigma}_{\ell,b,\nu'} \cdot \vec{\sigma}_{\ell',\mu,\nu} \langle X_{\ell'}^{a\nu'} \rangle - \vec{\sigma}_{\ell,\nu',a} \cdot \vec{\sigma}_{\ell',\mu,\nu} \langle X_{\ell'}^{\nu'b} \rangle \right) X_{k,\ell}^{\mu\nu}
\end{aligned}$$

soit encore :

$$\begin{aligned}
[X_{k,\ell}^{ab}, H] &= \sum_\nu \left(\epsilon_\ell^{b\nu} X_{k,\ell}^{a\nu} - \epsilon_\ell^{\nu a} X_{k,\ell}^{\nu b} \right) + \\
& \sum_\nu \left(2 \sum_{\ell'} J_{k=0,\ell,\ell'} \vec{\sigma}_{\ell,b,\nu} \cdot \langle \vec{S}_{\ell'} \rangle \right) X_{k,\ell}^{a\nu} - \\
& \sum_\nu \left(2 \sum_{\ell'} J_{k=0,\ell,\ell'} \vec{\sigma}_{\ell,\nu,a} \cdot \langle \vec{S}_{\ell'} \rangle \right) X_{k,\ell}^{\nu b} + \\
& \sum_{\mu,\nu,\ell'} 2J_{k,\ell,\ell'} \sum_{\nu'} \left(\vec{\sigma}_{\ell,b,\nu'} \cdot \vec{\sigma}_{\ell',\mu,\nu} \langle X_{\ell'}^{a\nu'} \rangle - \vec{\sigma}_{\ell,\nu',a} \cdot \vec{\sigma}_{\ell',\mu,\nu} \langle X_{\ell'}^{\nu'b} \rangle \right) X_{k,\ell}^{\mu\nu}
\end{aligned}$$

soit :

$$\begin{aligned}
[X_{k,\ell}^{ab}, H] &= \sum_\nu \xi_\ell^{b,\nu} X_{k,\ell}^{a\nu} - \xi_\ell^{\nu,a} X_{k,\ell}^{\nu b} + \\
& \sum_{\mu,\nu,\ell'} J_{k,\ell,\ell'} \sum_{\nu'} \left(\vec{\sigma}_{\ell,b,\nu'} \cdot \vec{\sigma}_{\ell',\mu,\nu} \langle X_{\ell'}^{a\nu'} \rangle - \vec{\sigma}_{\ell,\nu',a} \cdot \vec{\sigma}_{\ell',\mu,\nu} \langle X_{\ell'}^{\nu'b} \rangle \right) X_{k,\ell}^{\mu\nu}
\end{aligned}$$

et finalement

$$[X_{k,\ell}^{ab}, H] = \sum_{\nu} \xi_{\ell}^{b,\nu} X_{k,\ell}^{a\nu} - \xi_{\ell}^{\nu,a} X_{k,\ell}^{\nu b} + \sum_{\mu,\nu,\ell'} B_{\mu,\nu,\ell'}^{a,b,\ell} X_{k,\ell'}^{\mu\nu}$$

avec

$$B_{\mu,\nu,\ell'}^{a,b,\ell} = J_{k,\ell,\ell'} \sum_{\nu'} \left(\vec{\sigma}_{\ell,b,\nu'} \cdot \vec{\sigma}_{\ell',\mu,\nu} \langle X_{\ell}^{a\nu'} \rangle - \vec{\sigma}_{\ell,\nu',a} \cdot \vec{\sigma}_{\ell',\mu,\nu} \langle X_{\ell}^{\nu'b} \rangle \right)$$

6.2.3 Etape 2

Passons maintenant aux opérateurs Y :

$$[Y_{k,\ell}^{\mu\mu'}, H] = (E_{\ell,\mu'} - E_{\ell,\mu}) Y_{k,\ell}^{\mu\mu'} + \sum_{\gamma,\gamma',\ell'} C_{\gamma,\gamma',\ell'}^{\mu,\mu',\ell} Y_{k,\ell'}^{\gamma\gamma'}$$

avec :

$$C_{\gamma,\gamma',\ell'}^{\mu,\mu',\ell} = \sum_{a,b,c,d} P_{a\mu,\ell} P_{b\mu',\ell}^* B_{c,d,\ell'}^{a,b,\ell} P_{c\gamma,\ell'}^* P_{d\gamma',\ell'}$$

Poursuivons maintenant le calcul de $C_{\gamma,\gamma',\ell'}^{\mu,\mu',\ell}$. En effet :

$$B_{c,d,\ell'}^{a,b,\ell} = J_{k,\ell,\ell'} \sum_{\gamma} \left(\vec{\sigma}_{\ell,b,\gamma} \langle X_{\ell}^{a\gamma} \rangle - \vec{\sigma}_{\ell,\gamma,a} \langle X_{\ell}^{\gamma b} \rangle \right) \cdot \vec{\sigma}_{\ell',c,d}$$

et

$$\begin{aligned} \langle X^{a\gamma} \rangle &= \sum_{\mu} P_{a\mu}^* P_{\gamma\mu} \langle Y^{\mu\mu} \rangle \\ \langle X^{\gamma b} \rangle &= \sum_{\mu} P_{\gamma\mu}^* P_{b\mu} \langle Y^{\mu\mu} \rangle \end{aligned}$$

Dans le calcul de $C_{\gamma,\gamma',\ell'}^{\mu,\mu',\ell}$, intervient une somme sur (c, d) qui fait apparaître

$$\vec{W}_{\gamma,\gamma',\ell'} = \sum_{c,d} P_{c\gamma,\ell}^* P_{d\gamma',\ell'} \vec{\sigma}_{\ell',c,d}$$

La somme sur (a, b) est plus délicate :

$$\begin{aligned} C_{\gamma,\gamma',\ell'}^{\mu,\mu',\ell} &= J_{k,\ell,\ell'} \sum_{a,b} P_{a\mu,\ell} P_{b\mu',\ell}^* \left(\sum_{c,\nu} (\vec{\sigma}_{\ell,b,c} P_{a\nu\ell}^* P_{c\nu\ell} - \vec{\sigma}_{\ell,c,a} P_{c\nu\ell}^* P_{b\nu\ell}) \langle Y_{\ell}^{\nu\nu} \rangle \right) \vec{W}_{\gamma,\gamma',\ell'} \\ &= J_{k,\ell,\ell'} \sum_{c,\nu} \left(\sum_b \vec{\sigma}_{\ell,b,c} P_{b\mu',\ell}^* P_{c\nu\ell} \sum_a P_{a\mu,\ell} P_{a\nu\ell}^* - \sum_a \vec{\sigma}_{\ell,c,a} P_{a\mu,\ell} P_{c\nu\ell}^* \sum_b P_{b\mu',\ell}^* P_{b\nu\ell} \right) \langle Y_{\ell}^{\nu\nu} \rangle \vec{W}_{\gamma,\gamma',\ell'} \\ &= J_{k,\ell,\ell'} \sum_{c,\nu} \left(\sum_b \vec{\sigma}_{\ell,b,c} P_{b\mu',\ell}^* P_{c\nu\ell} \delta_{\mu,\nu} - \sum_a \vec{\sigma}_{\ell,c,a} P_{a\mu,\ell} P_{c\nu\ell}^* \delta_{\mu',\nu} \right) \langle Y_{\ell}^{\nu\nu} \rangle \vec{W}_{\gamma,\gamma',\ell'} \\ &= J_{k,\ell,\ell'} \vec{W}_{\mu',\mu,\ell} \langle Y_{\ell}^{\mu\mu} - Y_{\ell}^{\mu'\mu'} \rangle \vec{W}_{\gamma,\gamma',\ell'} \end{aligned}$$

On en déduit donc :

$$[Y_{k,\ell}^{\mu\mu'}, H] = (E_{\ell,\mu'} - E_{\ell,\mu}) Y_{k,\ell}^{\mu\mu'} + \langle Y_{\ell}^{\mu\mu} - Y_{\ell}^{\mu'\mu'} \rangle \sum_{\gamma,\gamma',\ell'} J_{k,\ell,\ell'} \vec{W}_{\mu',\mu,\ell} \vec{W}_{\gamma,\gamma',\ell'} Y_{k,\ell'}^{\gamma\gamma'}$$

avec

$$\vec{W}_{\mu,\mu',i} = \sum_{a,b} P_{a\mu,i}^* P_{b\mu',i} \vec{\sigma}_{i,a,b}$$

6.2.4 Etape 3

Il reste maintenant à calculer $\langle [A, B] \rangle$. Compte tenu de la transformation de Fourier introduite ci-dessus, on a maintenant

$$\begin{aligned} A &= Y_{k,\ell}^{\mu\mu'} \\ B &= Y_{k,\ell'}^{\nu\nu'} \end{aligned}$$

de sorte que l'on est amené à calculer :

$$\begin{aligned} \langle [Y_{k,\ell}^{\mu\mu'}, Y_{k,\ell'}^{\nu\nu'}] \rangle &= \delta_{\mu',\nu} \delta_{\ell,\ell'} \langle Y_{\ell}^{\mu\mu'} \rangle - \delta_{\mu,\nu'} \delta_{\ell,\ell'} \langle Y_{\ell}^{\nu\nu'} \rangle \\ &= \delta_{\mu',\nu} \delta_{\mu,\nu'} \delta_{\ell,\ell'} \langle Y_{\ell}^{\mu\mu} \rangle - \delta_{\mu,\nu'} \delta_{\nu,\mu'} \delta_{\ell,\ell'} \langle Y_{\ell}^{\nu\nu} \rangle \\ &= \delta_{\nu,\mu'} \delta_{\mu,\nu'} \delta_{\ell,\ell'} \langle Y_{\ell}^{\mu\mu} - Y_{\ell}^{\mu'\mu'} \rangle \end{aligned}$$

6.2.5 Système d'équations final

Les équations du mouvement se mettent maintenant sous une forme matricielle :

$$\begin{aligned} (\omega + i\epsilon + V) G &= F \\ G &= (\omega + i\epsilon + V)^{-1} F \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned} G_{k,\ell,\ell'}^{\mu\mu',\nu\nu'} &= \langle \langle Y_{k,\ell}^{\mu\mu'}, Y_{k,\ell'}^{\nu\nu'} \rangle \rangle \\ F_{k,\ell,\ell'}^{\mu\mu',\nu\nu'} &= \delta_{\nu,\mu'} \delta_{\mu,\nu'} \delta_{\ell,\ell'} \langle Y_{\ell}^{\mu\mu} - Y_{\ell}^{\mu'\mu'} \rangle \end{aligned}$$

et enfin pour la matrice V :

Indice	Indice	Elément de matrice
(ℓ, μ, μ')	(ℓ, μ, μ')	$E_{\mu'} - E_{\mu}$
(ℓ, μ, μ')	(ℓ', γ, γ')	$J_{k,\ell,\ell'} \vec{W}_{\mu',\mu,\ell} \vec{W}_{\gamma,\gamma',\ell'} \langle Y_{\ell}^{\mu\mu} - Y_{\ell}^{\mu'\mu'} \rangle$

avec

$$\vec{W}_{\mu,\mu',i} = \sum_{a,b} P_{a\mu,i}^* P_{b\mu',i} \vec{\sigma}_{i,a,b}$$

On remarque que :

$$\begin{aligned} \vec{W}_{\mu',\mu,i}^* &= \sum_{a,b} P_{a\mu',i} P_{b\mu,i}^* \vec{\sigma}_{i,a,b}^* \\ &= \sum_{a,b} P_{b\mu',i} P_{a\mu,i}^* \vec{\sigma}_{i,b,a}^* \\ &= \sum_{a,b} P_{b\mu',i} P_{a\mu,i}^* \vec{\sigma}_{i,a,b} \\ &= \vec{W}_{\mu,\mu',i} \end{aligned}$$

6.2.6 Fonction de corrélation spin-spin

La fonction de corrélation spin-spin, définie par :

$$S(Q, \omega) = \int dt e^{i\omega t} \sum_{i,j} e^{iQ(R_i - R_j)} \langle \vec{S}_i(t) \cdot \vec{S}_j \rangle$$

observable en diffusion inélastique des neutrons peut se calculer à l'aide de ces fonctions-réponse. En vertu du théorème de fluctuation-dissipation, on a :

$$\int dt e^{i\omega t} \langle \vec{S}_i(t) \cdot \vec{S}_j \rangle = \frac{1}{\pi} \left(1 + \frac{1}{e^{\omega/T} - 1}\right) \text{Im} \int dt e^{i\omega t} \langle \langle \vec{S}_i(t) \cdot \vec{S}_j \rangle \rangle$$

or

$$\begin{aligned} \langle \langle \vec{S}_i(t) \cdot \vec{S}_j \rangle \rangle &= \sum_{i,j} e^{iQ(R_i - R_j)} \sum_{a,b,a',b'} \vec{\sigma}_{i,a,b} \cdot \vec{\sigma}_{j,a',b'} \langle \langle X_i^{ab}, X_j^{a'b'} \rangle \rangle \\ &= \sum_{\ell,\ell'} e^{iQ(u_\ell - u_{\ell'})} \sum_{a,b,a',b',\mu,\mu',\gamma,\gamma'} P_{a\mu,\ell}^* P_{b\mu',\ell} \vec{\sigma}_{\ell,a,b} \cdot \vec{\sigma}_{\ell',a',b'} P_{a'\gamma,\ell'}^* P_{b'\gamma',\ell'} \langle \langle Y_\ell^{\mu\mu'}, Y_{\ell'}^{\gamma\gamma'} \rangle \rangle \\ &= \sum_{\ell,\ell'} e^{iQ(u_\ell - u_{\ell'})} \sum_{\mu,\mu',\gamma,\gamma'} \left(\sum_{a,b} P_{a\mu,\ell}^* P_{b\mu',\ell} \vec{\sigma}_{\ell,a,b} \right) \cdot \left(\sum_{a',b'} P_{a'\gamma,\ell'}^* P_{b'\gamma',\ell'} \vec{\sigma}_{\ell',a',b'} \right) \\ &\quad \langle \langle Y_\ell^{\mu\mu'}, Y_{\ell'}^{\gamma\gamma'} \rangle \rangle \end{aligned}$$

soit :

$$S(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \left(1 + \frac{1}{e^{\omega/T} - 1}\right) \text{Im} \sum_{\ell,\ell'} e^{iQ(u_\ell - u_{\ell'})} \sum_{\mu,\mu',\gamma,\gamma'} \vec{W}_{\mu,\mu',\ell} \cdot \vec{W}_{\gamma,\gamma',\ell'} \langle \langle Y_\ell^{\mu\mu'}, Y_{\ell'}^{\gamma\gamma'} \rangle \rangle$$

6.2.7 Approximations

Pour accélérer ces calculs, on peut chercher différentes approximations, essentiellement en essayant de réduire la taille de la base des états. Nous allons par exemple considérer qu'à une température donnée, seuls P états de champ cristallin sont peuplés. Le problème à résoudre est alors de dimension $(LP^2) \times (LP^2)$.

De manière plus drastique, on peut étudier une classe particulière de fonctions-réponse qui décrivent les transitions depuis le fondamental F vers les différents états du système. Dans les équations du mouvement, on ne conserve que les termes suivants :

$$\begin{aligned} [Y_{k,\ell}^{F\mu}, H] &= (E_{\ell,\mu} - E_{\ell,F}) Y_{k,\ell}^{F\mu} + \sum_{\gamma,\ell'} C_{\gamma,F,\ell'}^{F,\mu,\ell} Y_{k,\ell'}^{\gamma F} + C_{E,\gamma,\ell'}^{F,\mu,\ell} Y_{k,\ell}^{F\gamma} \\ [Y_{k,\ell}^{\mu F}, H] &= (E_{\ell,F} - E_{\ell,\mu}) Y_{k,\ell}^{\mu F} + \sum_{\gamma,\ell'} C_{\gamma,F,\ell'}^{\mu,F,\ell} Y_{k,\ell'}^{\gamma F} + C_{E,\gamma,\ell'}^{\mu,F,\ell} Y_{k,\ell}^{F\gamma} \end{aligned}$$

avec

$$C_{\gamma,\gamma',\ell'}^{\mu,\mu',\ell} = J_{k,\ell,\ell'} \langle Y_{\ell}^{\mu\mu} - Y_{\ell}^{\mu'\mu'} \rangle \vec{W}_{\mu',\mu,\ell} \vec{W}_{\gamma,\gamma',\ell'}$$

et les fonctions-réponse à trouver sont du type :

$$G = \begin{pmatrix} \langle\langle Y_{k,\ell}^{F\mu}, Y_{k,\ell'}^{\nu F} \rangle\rangle & \langle\langle Y_{k,\ell}^{F\mu}, Y_{k,\ell'}^{F\nu} \rangle\rangle \\ \langle\langle Y_{k,\ell}^{\mu F}, Y_{k,\ell'}^{\nu F} \rangle\rangle & \langle\langle Y_{k,\ell}^{\mu F}, Y_{k,\ell'}^{F\nu} \rangle\rangle \end{pmatrix}$$

Soit à résoudre :

$$\begin{aligned} (\omega + i\epsilon + V) G &= F \\ G &= (\omega + i\epsilon + V)^{-1} F \end{aligned}$$

avec

$$V = \begin{pmatrix} \delta_{\mu,\gamma} \delta_{\ell,\ell'} (E_{\ell,\mu} - E_{\ell,F}) + C_{F\gamma,\ell'}^{F\mu,\ell} & C_{\gamma F,\ell'}^{F\mu,\ell} \\ C_{F\gamma,\ell'}^{\mu F,\ell} & -\delta_{\mu,\gamma} \delta_{\ell,\ell'} (E_{\ell,\mu} - E_{\ell,F}) + C_{\gamma F,\ell'}^{\mu F,\ell} \end{pmatrix}$$

et

$$F = \begin{pmatrix} \delta_{\mu,\nu} (\langle Y^{FF} \rangle - \langle Y^{\mu\mu} \rangle) & 0 \\ 0 & -\delta_{\mu,\nu} (\langle Y^{FF} \rangle - \langle Y^{\mu\mu} \rangle) \end{pmatrix} \approx g = \begin{pmatrix} \delta & 0 \\ 0 & -\delta \end{pmatrix}$$

En appelant Δ et Q respectivement la matrice des valeurs et des vecteurs propres de V , on obtient :

$$G = Q (\omega + \Delta)^{-1} Q^{-1} g$$

Si, à l'image de la théorie des ondes de spin, on impose :

$$g = QgQ^+$$

alors :

$$G = Q (\omega + \Delta)^{-1} g Q^+$$

soit encore

$$G_{s,s'} = \sum_a \frac{g_a}{\omega + i\epsilon + \Delta_a} Q_{s,a} Q_{s',a}^*$$

où s est un indice composé $s = (\mu, \ell)$. On trouve ainsi pour la fonction de corrélation spin-spin :

$$\mathcal{S}(k, \omega) = \frac{1}{\pi} \left(1 + \frac{1}{e^{\omega/T} - 1}\right) \text{Im} \sum_{\ell, \ell', \mu, \mu', \gamma, \gamma'} \left(\begin{array}{cc} \langle\langle Y_{k,\ell}^{F\mu}, Y_{k,\ell'}^{\gamma F} \rangle\rangle & \langle\langle Y_{k,\ell}^{F\mu}, Y_{k,\ell'}^{F\gamma} \rangle\rangle \\ \langle\langle Y_{k,\ell}^{\mu F}, Y_{k,\ell'}^{\gamma F} \rangle\rangle & \langle\langle Y_{k,\ell}^{\mu F}, Y_{k,\ell'}^{F\gamma} \rangle\rangle \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \vec{W}_{\gamma, F, \ell'} e^{-iku_{\ell'}} \\ \vec{W}_{F, \gamma, \ell'} e^{-iku_{\ell'}} \end{array} \right)$$

Posant :

$$\vec{A} = \left(\begin{array}{c} \vec{W}_{\mu, F, \ell} \\ \vec{W}_{F, \mu, \ell} \end{array} \right)$$

soit :

$$\begin{aligned} \mathcal{S}(Q, \omega) &= \left(1 + \frac{1}{e^{\omega/T} - 1}\right) \sum_{a, s, s'} \delta(\omega - \Delta_a) g_a \left(\vec{A}_s^* e^{iQu_\ell} Q_{s,a} \vec{A}_{s'} e^{-iQu_{\ell'}} Q_{s',a}^* \right) \\ &= \left(1 + \frac{1}{e^{\omega/T} - 1}\right) \sum_a \delta(\omega - \Delta_a) g_a \sum_{s, s'} \left(Q_{s,a} e^{iQu_\ell} \vec{A}_s^* \vec{A}_{s'} Q_{s',a}^* e^{-iQu_{\ell'}} \right) \end{aligned}$$

Le poids associé à chaque mode d'énergie Δ_a est donc :

$$\left(\sum_{s, s'} Q_{s,a} e^{iQu_\ell} \vec{A}_s^* \vec{A}_{s'} Q_{s',a}^* e^{-iQu_{\ell'}} \right)$$

Bibliographie

- [1] S. Petit, H. Moudden, B Hennion, A. Vietkin and A. Revcholevschi, *Physica C*, volume 282, p.1375-1376, (1997)
- [2] S. Petit, H. Moudden, B Hennion, A. Vietkin and A Revcholevschi, *Physica B*, 234 236, 800-802, (1997)
- [3] S. Petit, H. Moudden, B Hennion, A. Vietkin and A. Revcholevschi, *Eur. Phys. J. B*, 3,163-167 (1997)
- [4] F. Onufrieva, S. Petit, Y. Sidis, *PRB* 54 (12464), (1996)
- [5] F. Onufrieva, S. Petit, Y. Sidis, *Physica C*, 226, 11, (1996)
- [6] F. Onufrieva, S. Petit, Y. Sidis, *J. Low. Temp. Phys*, 105, 597, (1996)
- [7] J. Chang *et al*, *PRL* 98, 077004 (2007)
- [8] K. Yamada *et al*, *PRL* 75, 1626 (1995)
- [9] O.J. Lipscombe *et al*, *PRL* 99, 067002 (2007)
- [10] H. Béa *et al* *Philos. Mag. Lett.*, 87, 165 (2007)
- [11] H. Béa *et al* *PRL* 100, 017204 (2008)
- [12] H. Béa *et al* *PRL* 102, 217603 (2009)
- [13] I. C. Infante *et al* *PRL* 102, 217603 (2010)
- [14] Pascale Foury-Leylekian *et al* *Physica B* 404 (2009) 537-540
- [15] O. Mentré *et al* *PRB*, 80,180413R (2009)
- [16] F. Moussa *et al* *PRB* 76, 064403 (2007)
- [17] F. Moussa *et al* *PRB* 78, 060406 (2008)
- [18] S. Petit *et al* *J. Phys. Conf. Ser.* 200 (2010) 012159
- [19] S. Petit *et al* *PRL* 102, 207201 (2009)
- [20] S. Petit *et al* *PRL* 99, 266604 (2007)
- [21] X. Fabrèges *et al* *PRB* 78, 214422 (2008)
- [22] S. Pailhès *et al* *PRB* 79, 134409 (2009)
- [23] X. Fabrèges *et al* *PRL* 103 067204 (2009)
- [24] M. Poirier *et al* *PRB* 81, 104411, (2010)
- [25] F. damay *et al* soumis à *PRB*

- [26] Série de cours publiés par la SFN, <http://www.neutron-sciences.org>.
- [27] P.W. Anderson, Phys. Rev. 83, 1260 (1951).
- [28] R. Kubo, Phys. Rev. 87, 568 (1952).
- [29] T. Oguchi, Phys. Rev 117, 117 (1960).
- [30] C. Tsallis, *Diagonalization method for the general Hamiltonian of an assembly of bosons*, J. Math. Phys, 19, 277 (1978).
- [31] D.C. Mattis, *Theory of Magnetism I*, Springer Verlag, 1988.
- [32] R.M. White, *Quantum Theory of Magnetism*, Springer Verlag, 1987.
- [33] A. Auerbach, *Interacting electrons and Quantum Magnetism*, Springer Verlag, 1994.
- [34] D.C. Wallace, PR, 128, 1614 (1962) *Spin waves in complex lattice*.
- [35] L. D. Faddeev and L. A. Takhtajan, Physics Letters A,85, 375 (1981).
- [36] G. Miller, H. Thomas, H. Beck, and J. C. Bonner, PRB 24, 1429 (1981).
- [37] S. Sachdev, PRB 45, 12377 (1992).
- [38] J. Cloizeaux and J. J. Pearson, Physical Review, 128,2131 (1962).
- [39] M. B. Stone, D. H. Reich, C. Broholm, K. Lefmann, C. Rischel, C. P. Landee, and M. M. Turnbull, PRL, 91, 037205 (2003).
- [40] M. Kenzelmann, Y. Chen, C. Broholm, D. H. Reich, and Y. Qiu, PRL, 93, 017204 (2004).
- [41] B. Thielemann, C. Ruegg, H. M. Ronnow, A. M. Lauchli, J. S. Caux, B. Normand, D. Biner, K. W. Kramer, H. U.Gudel, J. Stahn, K. Habicht, K. Kiefer, M. Boehm, D. F. McMorrow, and J. Mesot, PRL, 102, 107204 (2009).
- [42] B. Lake, A. M. Tsvelik, S. Notbohm, D. A. Tennant, T. G. Perring, M. Reehuis, C. Sekar, G. Krabbes, and B. Buchner, Nature Physics, 6, 50 (2010).
- [43] R. Coldea, D. A. Tennant, A. M. Tsvelik, and Z. Tylczynski, PRL, 86, 1335 (2001).
- [44] Robert et al, PRL 101, 117207 (2008).
- [45] Xiupin Tao et al, PRL 95, 087207 (2005).
- [46] Conlon and Chalker, PRL 102, 237206 (2009).
- [47] G. Mueller, PRL 60, 2785 (1988).
- [48] K. Marty, V. Simonet, P. Bordet, *et al.*, PRL 101, 247201 (2008).
- [49] M. Loire, V. Simonet, S. Petit, R. Ballou *et al.*, soumis à PRL (2010).
- [50] G. H. Wagnière, *On Chirality and the Universal Asymmetry*, Wiley-VCH, Zürich, Weinheim, 2007.
- [51] K. Siratori, J. Akimitsu, E. Kita, *et al.*, J. Phys. Soc. Jap. 48, 1111 (1980).
- [52] M. Ishida, Ya. Endoh, S. Mitsuda, *et al.*, J. Phys. Soc. Jap. 54, 2975 (1985).
- [53] M. Janoscheck, P. Fischer, J. Schefer, *et al.*, PRB 81, 094429 (2010).
- [54] B. Roessli, P. Böni, W.E. Fischer, *et al.*, PRL 88, 237204 (2002).

- [55] D. Grohol, K. Matan, J.-H. Cho, *et. al.* Nature Materials 4, 323 (2005).
- [56] V. P. Plakhty, J. Wosnitza, J. Kulda, *et. al.*, Physica B 385, 288 (2006).
- [57] H. Braun, J. Kulda, B. Roessli, *et. al.*, Nature Physics 1, 159 (2005).
- [58] R. M. Moon, T. Riste and W.C. Koehler Phys. Rev. 181, 920 (1969).
- [59] S. W. Cheong and M. Mostovoy, Nature Materials 6, 13 (2007)
- [60] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. Ahn, S. Guha, and S.-W. Cheong, Nature 429 392 (2004)
- [61] P.G. Radaelli, L.C. Chapon, J. Phys. Condens Matter 20, 434213 (2008)
- [62] G.R. Blake et al, PRB 71, 214402 (2005)
- [63] R. Valdes Aguilar, A. B. Sushkov, S. Park, S. W. Cheong, and H. D. Drew, PRB 77, 092412 (2008)
- [64] A.B. Sushkov et al, Phys. Rev. Lett 98, 027202 (2007)
- [65] D. Senff et al, PRL 98 137206 (2007)
- [66] M. Fiebig J. Phys D 38, R123 (2005), M. Fiebig, Th. Lottermoser, D. Froehlich, A. V. Goltsev and R. V. Pisarev Nature (London) 419, 818, (2002)
- [67] Kimura *et al.* Letters to nature 426, 55, (2003)
- [68] A Barthélémey *et al.* Nature Mater. 7 (2008), p. 425
- [69] Kimura *et al.* PRL 98, 147204 (2007)
- [70] M. Kenzelmann *et al.* PRL 95, 087206 (2005).
- [71] T. Katsufuji *et al.* PRB 66, 134434 (2002)
- [72] Bertaut *et al.* Phys Lett 5, 27 (1963)
- [73] A. Munoz *et al.* PRB 62 9498 (2000)
- [74] C. de la Cruz *et al.* PRB 71, 060407(R) (2005)
- [75] P.A. Sharma *et al.* PRL 93, 177202 (2004)
- [76] Z.J. Huang *et al.* PRB 56, 2623, (1997)
- [77] N. Iwata *et al.* J. Phys. Soc. Japan 67, 3318 (1998)
- [78] B. Lorentz *et al.* Proceedings ACERS annual meeting, April 2005
- [79] S. Lee *et al.* PRB 71, 180413(R) (2005), Nature 451,805 (2008)
- [80] X. Fabréges *et al.* PRL 103, 067204 (2009)
- [81] Sergienko I.A. and Dagotto E., PRB 73, 094434, (2006)
- [82] Hosho Katsura, Alexander V. Balatsky, and Naoto Nagaosa, PRL 98, 027203 (2007)
- [83] Hosho Katsura, Naoto Nagaosa, and Alexander V. Balatsky, PRL 95, 057205 (2005)
- [84] Maxim Mostovoy, PRL 96, 067601 (2006)
- [85] T. H. Arima, Journal Of The Physical Society Of Japan 76, 073702 (2007).
- [86] T. KIMURA, J. C. LASHLEY, and A. P. RAMIREZ, PRB 73, 220401 (2006).
- [87] S. SEKI, Y. ONOSE, and Y. TOKURA, PRK101, 067204 (2008).

- [88] N. TERADA, S. MITSUDA, H. OHSUMI, and K. TAJIMA, *Journal Of The Physical Society Of Japan* 75, 023602 (2006).
- [89] S. MITSUDA, N. KASAHARA, T. UNO, and M. MASE, *Journal Of The Physical Society Of Japan* 67, 4026 (1998).
- [90] N. TERADA, S. MITSUDA, T. FUJII, and D. PETITGRAND, *Journal Of Physics-Condensed Matter* 19, 145241 (2007).
- [91] F. YE, Y. REN, Q. HUANG, J. A. FERNANDEZ-BACA, P. C. DAI, J. W. LYNN, and T. KIMURA, *PRB* 73, 220404 (2006).
- [92] M. F. COLLINS and O. A. PETRENKO, *Canadian Journal Of Physics* 75, 605 (1997).
- [93] H. KADOWAKI, H. KIKUCHI, and Y. AJIRO, *Journal Of Physics-Condensed Matter* 2, 4485 (1990).
- [94] M. POIENAR, F. DAMAY, C. MARTIN, V. HARDY, A. MAIGNAN, and G. ANDRÉ, *PRB* 79, 014412 (2009).
- [95] K. KIMURA, H. NAKAMURA, S. KIMURA, M. HAGIWARA, and T. KIMURA, *PRL* 103, 107201 (2009).
- [96] M. Poienar et al, *PRB* 81, 104411 (2010)
- [97] F. Damay et al, *PRB* 2009
- [98] J Goldstone, *Nuovo Cimento* 19, 154 (1961) and *Phys Rev* 127, 965 (1962).
- [99] V. G. Baryaktar and I.E. Chapius, *Sov. Phys. Solid State* 11, 2628-2631 (1970)
- [100] I. A. Akhiezer and L. N. Davydov, *Sov. Phys. Solid State* 12, 2563-2565 (1971)
- [101] A. Pimenov, A. A. Mukhin, V. Yu. Ivanov, V. D. Travkin, A. M. Balbashov and A. Loidl, *Nature Physics* 2, 97 (2006)
- [102] R. ValdesAguilar, A. B. Sushkov, Y. J. Choi, S-W. Cheong, and H. D. Drew, *PRB* 77, 092412 (2008)
- [103] N. Kida, Y. Ikebe, Y. Takahashi, J. P. He, Y. Kaneko, Y. Yamasaki, R. Shimano, T. Arima, N. Nagaosa, and Y. Tokura, *PRB* 78, 104414 (2008)
- [104] A. B. Sushkov, R. Aguilar, S. Park, S-W. Cheong, and H. D. Drew, *PRL* 98, 027202 (2007)
- [105] Bas B. Van Aken, Thomas T.M. Palstra, Alessio Filippetti, Nicola A. Spaldin, *Nature Materials* 3, 164 (2004)
- [106] M. Cazayous, Y. Gallais, A. Sacuto, R. de Sousa, D. Lebeugle, and D. Colson, *PRL* 101, 037601 (2008)
- [107] S. Pailhès *et al.* *PRB* 79, 134409 (2009)
- [108] T.J. Sato *et al.* *PRB* 68, 014432 (2003).
- [109] J. Park *et al.* *PRB* 68, 104426 (2003).
- [110] O.P. Vajk *et al.* *PRL* 94, 087601 (2005).

- [111] T. Chatterji, S. Ghosh, A. Singh, L. P. Régnault and M. Rheinstädter, PRB 76, 144406 (2007).
- [112] S. Petit *et al.* PRL 99, 266604 (2007).
- [113] S. Pailhès *et al.* PRB 79, 134409 (2009).
- [114] E. O. Wollan et W. C. Koehler Phys. Rev., 100, 545 (1955)
- [115] A. Urushibara *et al.* Phys. Rev. 51, 14103 (1995)
- [116] P. Schiffer *et al.* PRL 75 3336 (1995)
- [117] *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*, edited by E. Dagotto (Springer-Verlag, Berlin, 2002)
- [118] N. G. Bebenin *et al.* PRB 69, 104434 (2004)
- [119] T. Okuda Y. Tomioka, A. Asamitsu et Y. Tokura, PRB, 61, 8009 (2000)
- [120] Y. Yamada *et al.* PRL 77, 904 (1996)
- [121] J. Geck *et al.* PRL 95, 236401 (2005)
- [122] A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman, PRL 74, 5144 (1995). PRB 53, 8434 (1996)
- [123] V. Kiryukhin *et al.* PRB 70, 214424 (2004)
- [124] C. Zener Phys. Rev. 81, 440 (1951), PR 82, 403 (1951)
- [125] P.-G. de Gennes Phys. Rev. 118, 141 (1960)
- [126] F. Moussa, M. Hennion J. Rodriguez-Carvajal, H. Moudden L. Pinsard and A. Revcolevschi, PRB 54 15149 (1996)
- [127] F. Moussa, M. Hennion G. Biotteau J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard and A. Revcolevschi PRB 60 12299 (1999)
- [128] F. Moussa, M. Hennion F. Wang P. Kober J. Rodriguez-Carvajal, P. Reutler L. Pinsard and A. Revcolevschi PRB 67 214430 (2003)
- [129] F. Moussa et al. PRB 76 064403 (2007).
- [130] G. Biotteau, M. Hennion, F. Moussa, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard, A. Revcolevschi Y. M. Mukovskii and D. Shulyatev, PRB 64 104421 (2001)
- [131] M. Hennion, F. Moussa, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard and A. Revcolevschi Phys. Rev B 56 R497 (1997)
- [132] M. Hennion, F. Moussa G. Biotteau J. Rodriguez-Carvajal L. Pinsard A. Revcolevschi Y. M. Mukovskii and D. Shulyatev PRL 81 1957 (1998)
- [133] M. Hennion, F. Moussa G. Biotteau J. Rodriguez-Carvajal L. Pinsard and A. Revcolevschi PRB 61, 9513 (2000)
- [134] M. Hennion, *et al.* PRL 94 057006 (2005)
- [135] M. Hennion, F. Moussa, P. Lehouelleur, P. Reutler and A. Revcolevschi PRB 73, 104453 (2006)
- [136] S. Petit *et al.* PRL 102 207201 (2009)

- [137] R. A. Cowley AIP Proceedings, 29 (1975)
- [138] Feiner L. F. and Oles A. Physica B 259-261, 796
- [139] Boris Fine Cond-mat/0404488
- [140] N. Furukawa J. Phys. Soc. Jpn 65 1174 (1996)
- [141] Y. Endoh *et al.* PRL 94, 017206 (2005)
- [142] Pencheng Dai *et al.* PRL 85 2553 (2000)
- [143] F. Ye *et al.*, PRL 96, 047204 (2006); PRB 75, 144408 (2007)
- [144] Y. Motome and N. Furukawa PRB 71 014446 (2005)
- [145] Sanjeev Kumar *et al.* PRL 97 176403 (2006)
- [146] J. W. Lynn, *et al.* PRB 76, 014437 (2007).
- [147] Y. Chen *et al.* PRB 78, 212301 (2008)
- [148] F. D. M. Haldane, PRB 25, 4925 (1982).
- [149] S. R. White and I. Affleck, PRB, 54, 9862 (1996).
- [150] A. Zheludev, Appl. Phys. A 74 (2002)
- [151] D.A. Tennant, C. Broholm, Daniel H. Reich, S.E. Nagler, G.E. Granroth, T. Barnes, G. Xu, B.C. Sales, cond-mat/0005222
- [152] D.C. Dender, P.R. Hammar, D.H. Reich, C. Broholm, G. Aeppli, PRL. 79, 1750 (1997)
- [153] H.M. Ronnow, M. Enderle, D.F. Mc-Morrow, L.-P. Regnault, G. Dhahlenne, A. Revcolevschi, A. Hoser, K. Prokes, P. Vorderwisch, H. Schneider, PRL 84, 4469 (2000)
- [154] K. Hirota, D.E. Cox, J.E. Lorenzo, G. Shirane, J.M. Tranquada, M. Hase, K. Uchinokura, H. Kojima, Y. Shibuya, I. Tanaka, PRL 73, 736 (1994)
- [155] O. Fujita, J. Akimitsu, M. Nishi, K. Kakurai, PRL 74, 1677 (1995);
- [156] M. Aïn, J.E. Lorenzo, L.P. Regnault, G. Dhahlenne, A. Revcolevschi, B. Hennion, Th. Jolicoeur, PRL 78, 1560 (1997)
- [157] T. Hikihara, M. Kaburagi, and H. Kawamura, PRB 63, 174430 (2001).
- [158] D. Allen, F. H. L. Essler, and A. A. Nersesyan, PRB 61, 8871 (2000).
- [159] A. A. Nersesyan, A. O. Gogolin, and F. H. L. Essler, PRL 81, 910 (1998).
- [160] P. Lecheminant, T. Jolicoeur, and P. Azaria, PRB 63, 174426 (2001).
- [161] J. Villain, Journal De Physique, 38, 385 (1977).
- [162] F. Damay, C. Martin, V. Hardy, A. Maignan, G. Andre, K. Knight, S. R. Giblin, and L. C. Chapon, PRB 81, 214405 (2010).
- [163] H.J. Schulz PRL 77, 2790 (1996)
- [164] M. Kohno, O. A. Starykh, and L. Balents, Nature Physics 3, 790 (2007).
- [165] M. Enderle, B. Fak, H. J. Mikeska, R. K. Kremer, A. Prokofev, and W. Assmus, PRL, 104, 237207 (2010).

- [166] M. Bocquet, F. H. L. Essler, A. M. Tsvelik, and A. O. Gogolin, PRB 64, 094425 (2001).
- [167] P. D. Sacramento and V. R. Vieira, Journal Of Physics Condensed Matter, 14, 591 (2002).
- [168] B. Lake, D.A. Tennant, S.E. Nagler, PRL 85, 832 (2000)
- [169] Revue : S.T. Bramwell et M.J.P. Gingras, Science 294, 1495 (2001).
- [170] M.J.P. Gingras, J. Phys Condensed matter 16, R1277 (2004), PRL 87 067203 (2001)
- [171] J. Villain, Z. Phys. B 33, 31 (1979)
- [172] C. Castelnovo, R. Moessner, S. L. Sondhi, Nature 451, 42 (2008)
- [173] M. J. Harris, S. T. Bramwell, D. F. McMorrow, T. Zeiske, K.W. Godfrey, PRL 79, 2554 (1997)
- [174] M. J. Harris, S. T. Bramwell, T. Zeiske, D. F. McMorrow, P. J. C. King, J. Magn. Mater. 177, 757 (1998)
- [175] A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, R. Siddharthan, Nature 399, 333 (1999)
- [176] B.C. den Hertog, M. J. P. Gingras, PRL 84, 3430 (2000)
- [177] S. T. Bramwell, M. J. Harris, B. C. den Hertog, M. J. P. Gingras, J. S. Gardner, D. F. McMorrow, A. R. Wildes, A. L. Cornelius, J. D. M. Champion, R. G. Melko, T. Fennell, PRL 87, 047205 (2001)
- [178] I. Mirebeau *et al.* PRB 76, 184436 (2007)
- [179] I. Mirebeau *et al.* à paraitre dans PRB (2010)
- [180] H. Cao, A. Gukasov, I. Mirebeau, P. Bonville, G. Dhahlenne, PRL 103, 056402, (2009).
- [181] J. D. M. Champion et al PRB, 68, 020401 (R), (2003)
- [182] A. Poole, A. Wills, E. Lelievre-Berna JPCM 19, 452201, (2007).
- [183] JPC Ruff *et al.* PRL 101, 147205 (2008)
- [184] P. A. Mac Clarthy *et al.* JP, Conf. Series, 145, 012032, (2009)