

ÉTUDE OPTIQUE DE MATÉRIAUX MULTIFERROÏQUES

Aurore Finco

Janvier-Avril 2014

Responsable du stage : Maximilien Cazayous, équipe SQUAP

Résumé

Les matériaux multiferroïques sont des composés dans lesquels coexistent des ordres ferroélectrique, ferromagnétique ou ferroélastique au sein d'une même phase. Ces matériaux sont très prometteurs pour le stockage ou la transmission de l'information. Deux d'entre eux, TbMnO_3 et CuCrO_2 sont étudiés par diffusion inélastique de la lumière. Dans TbMnO_3 , des excitations hybrides à basse énergie, les électromagnons ont été étudiés sous champ électrique. La possibilité de contrôler leur fréquence avec l'intensité du champ électrique a été mise en évidence. La mesure à basse température des phonons dans CuCrO_2 permet d'observer les deux modes attendus, de symétrie A_{1g} et E_g ainsi que de nombreux autres modes dont l'origine reste à déterminer. Lorsqu'un champ magnétique de 10 T est appliqué à ce système, l'intensité de deux modes à 364 et 468 cm^{-1} augmente fortement, ce qui suggère une possible origine magnétique. En revanche, aucun décalage significatif en fréquence n'est observé.

Table des matières

I Les multiferroïques	3	III.A Structure cristalline	12
I.A La coexistence de plusieurs propriétés ferroïques	3	III.B Ordre magnétique	12
I.B Les multiferroïques de type I	4	III.B.1 Les différentes phases magnétiques	12
I.B.1 La ferroélectricité due à des paires isolées	4	III.B.2 Origine de l'ordre en spirale	12
I.B.2 La ferroélectricité géométrique	4	III.C Ferroélectricité	12
I.B.3 La ferroélectricité due à un ordre de charge	4	III.D Couplage magnétoélectrique	14
I.C Les multiferroïques de type II	5	III.E Les électromagnons dans TbMnO_3	14
I.C.1 Les ordres en spirale	5	III.E.1 Observations des électromagnons	14
I.C.1.1 L'interaction Dzyaloshinskii-Moriya inverse	5	III.E.2 Origine des électromagnons	15
I.C.1.2 Le modèle Katsura-Nagaosa-Balatsky (KNB)	5	III.E.3 Effet de l'application d'un champ électrique	15
I.C.1.3 Les ordres en hélice	6	III.E.3.1 Dispositif expérimental	16
I.C.2 La magnétostriction	6	III.E.3.2 Résultats obtenus	16
II La diffusion Raman	6	IV Les phonons dans CuCrO_2	17
II.A La diffusion inélastique de la lumière	7	IV.A Structure cristalline	18
II.A.1 Approche macroscopique	7	IV.B Ordre magnétique	18
II.A.2 Règles de sélection	8	IV.C Ferroélectricité et couplage magnétoélectrique	18
II.A.3 Description microscopique	9	IV.D Mesures du spectre Raman à basse température	19
II.B Diffusion Raman magnétique	9	IV.D.1 Dispositif expérimental	19
II.B.1 Processus du premier ordre, via le couplage spin-orbite	10	IV.D.1.1 Préparation de l'échantillon	19
II.B.2 Diffusion par un double magnon, dans un système antiferromagnétique	10	IV.D.1.2 Cryostat et bobine	19
II.C Montage expérimental	11	IV.D.2 Modes attendus et règles de sélection	20
III Étude de TbMnO_3 sous champ électrique	12	IV.D.3 Résultats obtenus	20
		IV.E Effet du champ magnétique	23
		IV.F Poursuite des mesures	24
		Bibliographie	26

Introduction

Si la première évocation d'une corrélation possible entre les propriétés magnétiques et électriques dans des cristaux de faible symétrie est attribuée à Pierre Curie, l'étude des matériaux présentant un couplage magnétoélectrique a réellement débuté en 1959, lorsque Dzyaloshinskii a prédit son existence dans l'oxyde de chrome Cr_2O_3 . Peu après, cet effet magnétoélectrique linéaire a été observé par Astrov dans Cr_2O_3 et la découverte d'autres matériaux de ce type a rapidement suivi. Après un ralentissement à partir des années 70, les travaux sur les matériaux multiferroïques magnétoélectriques, c'est à dire les matériaux dans lesquels coexistent un ordre magnétique et un ordre électrique spontanés, ont été relancés par les progrès des méthodes de synthèse. Dans la mesure où le ferromagnétisme et la ferroélectricité sont très utiles pour le stockage de l'information ou l'électronique de spin, les possibilités d'applications pour les multiferroïques sont nombreuses. On peut par exemple envisager de manipuler des mémoires magnétiques à l'aide d'un champ électrique, plus facile à appliquer, ou bien de développer des mémoires à 4 états utilisant à la fois les états de la polarisation électrique et de l'aimantation.

La polarisation électrique et l'aimantation sont des propriétés statiques. Dans la suite, ce sont les propriétés dynamiques des matériaux multiferroïques qui sont étudiées. Pour cela, on utilise la diffusion Raman, c'est à dire la diffusion inélastique de la lumière. Celle-ci permet de sonder différentes excitations dans les cristaux : phonons, modulations de charge, ondes de spin, etc. Des résultats concernant deux matériaux sont présentés ici, l'effet du champ électrique sur des excitations hybrides, les électromagnons, dans TbMnO_3 et la mesure du spectre Raman de CuCrO_2 , en l'absence et en la présence d'un champ magnétique extérieur.

Première partie

Les multiferroïques

I.A La coexistence de plusieurs propriétés ferroïques

En 1994, Schmid donne la définition d'un matériau multiferroïque [1] : ce sont des matériaux dans lesquels coexistent au moins deux ordres parmi les suivants :

- (anti)ferromagnétisme
- (anti)ferroélectricité
- ferroélasticité

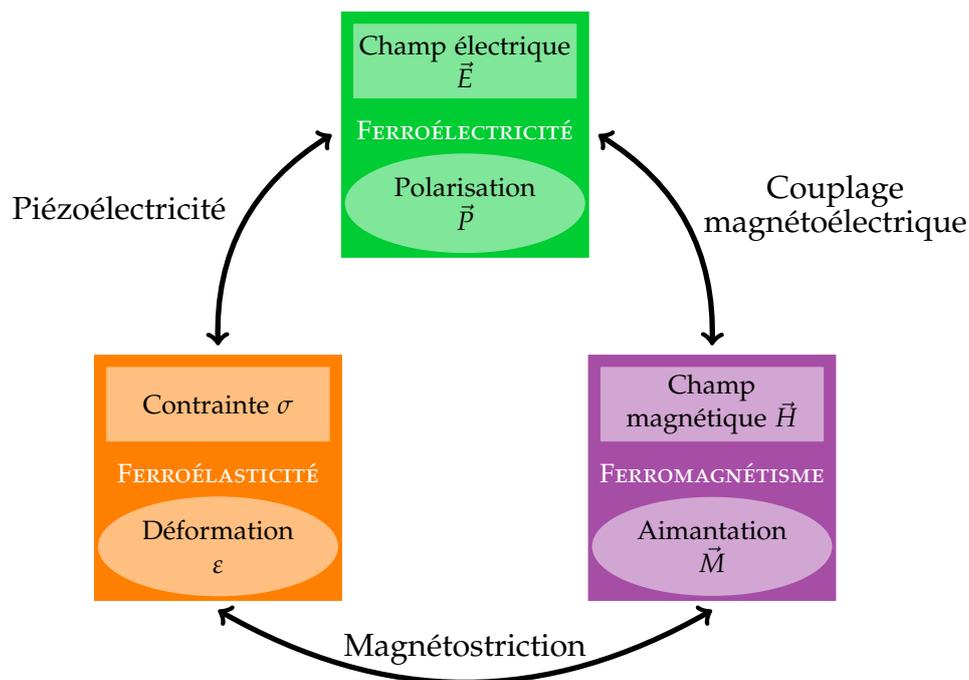


FIGURE 1 – Couplages entre les différentes propriétés ferroïques et les grandeurs qui y sont associées (polarisation contrôlée par le champ électrique, aimantation contrôlée par le champ magnétique, déformation contrôlée par la contrainte).

Ces ordres ont des paramètres d'ordres différents : la polarisation électrique pour la ferroélectricité, l'aimantation pour le ferromagnétisme et la déformation pour la ferroélasticité. De plus, ils ont des propriétés de symétrie différentes, notamment vis à vis de l'inversion spatiale et de l'inversion temporelle. Celles-ci sont résumées dans le tableau suivant :

	Inversion spatiale	Retournement du temps
Ferroélectricité	brise l'invariance	conserve l'invariance
Ferromagnétisme	conserve l'invariance	brise l'invariance
Ferroélasticité	conserve l'invariance	conserve l'invariance

Ainsi, pour avoir coexistence entre la ferroélectricité et le ferromagnétisme, il faut briser les invariances spatiale et temporelle. Le nombre de groupes de symétrie qui vérifie cette propriété est réduit et la présence simultanée d'un ordre magnétique et d'une polarisation électrique au sein d'une même phase est rare.

On étudie en général les couplages entre ces différents ordres (voir figure 1) et dans la suite on s'intéressera surtout au couplage magnétoélectrique. On peut classer les multiferroïques magnétoélectriques en deux catégories [2] : ceux dans lesquels le ferromagnétisme et la ferroélectricité ont des origines différentes (multiferroïques de type I) et ceux dans lesquels ils découlent l'un de l'autre (multiferroïques de type II).

I.B Les multiferroïques de type I

Les multiferroïques de type I sont les plus anciens, on peut citer par exemple le composé BiFeO_3 . Ce sont souvent de bons ferroélectriques, dans BiFeO_3 , la polarisation atteint $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. De plus, ils présentent généralement des températures de transition élevées (parfois au-dessus de la température ambiante), à la fois pour la transition ferroélectrique et la transition magnétique. Dans ces matériaux les ordres magnétique et électrique ont une origine différente, et de ce fait, le couplage magnétoélectrique y est plutôt faible.

Dans les bons ferroélectriques connus, par exemple les perovskites BaTiO_3 ou $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$, la ferroélectricité est liée au déplacement des ions de métaux de transitions qui forment des liaisons covalentes avec les ions O^{2-} . Pour cela, il est nécessaire que la couche d de ces ions soit vide. Or pour que ces ions de métaux de transition aient un moment magnétique, ils doivent avoir une couche d partiellement remplie. Cette contradiction explique la rareté des perovskites multiferroïques.

I.B.1 La ferroélectricité due à des paires isolées

BiFeO_3 est un des multiferroïques de type I les plus étudiés car il est multiferroïque à température ambiante : sa transition ferroélectrique a lieu à $T_C = 1100 \text{ K}$ et sa transition magnétique à $T_N = 640 \text{ K}$. Dans ce composé, la ferroélectricité est due à la présence des ions Bi^{3+} . En effet, ces ions possèdent deux électrons sur la couche externe $6s$. Ces électrons forment une paire isolée, facilement polarisable. Lorsque ces paires s'orientent toutes dans la même direction, une polarisation électrique macroscopique apparaît.

I.B.2 La ferroélectricité géométrique

Un mécanisme qui peut être responsable de la ferroélectricité est une déformation géométrique du cristal [3]. Par exemple, dans YMnO_3 , les blocs MnO_5 sont rigides et s'inclinent à la transition ferroélectrique. Cela a pour effet de modifier la longueur des liaisons Y-O de telle sorte qu'une polarisation apparaît. En parallèle, à basse température, la structure ainsi que les multiples interactions d'échange entre les moments magnétiques donnent naissance à un ordre magnétique frustré.

I.B.3 La ferroélectricité due à un ordre de charge

L'apparition d'un ordre de charge est également susceptible de créer une polarisation [3, 4]. Dans les composés comportant, par exemple, des ions de métaux de transition de valences différentes, un tel ordre peut apparaître. Par exemple, dans LuFe_2O_4 , les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} s'ordonnent, ce qui donne lieu à un transfert de charges entre les différentes couches et ainsi à une polarisation de $24 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. À une température T_m plus basse que celle de la transition ferroélectrique, un ordre ferrimagnétique s'installe : LuFe_2O_4 est multiferroïque au dessous de T_m .

I.C Les multiferroïques de type II

Les multiferroïques de type II ont été découverts plus récemment. Ici, la ferroélectricité est induite par un ordre magnétique ou la magnétostriction. Par conséquent, le couplage magnétoélectrique est plus fort dans ces systèmes que dans les composés de type I. Par exemple, dans TbMnO_3 , l'application d'un champ magnétique permet de faire basculer la polarisation électrique de l'axe \hat{c} à l'axe \hat{a} . En revanche, la polarisation est beaucoup plus faible que dans les multiferroïques de type I, elle est de l'ordre de $10^{-2} \mu\text{C}/\text{cm}^2$. De plus, les températures de transition (à la fois magnétique et électrique) sont beaucoup plus basses, généralement de l'ordre de quelques dizaines de K.

I.C.1 Les ordres en spirale

Dans ces systèmes, par exemple TbMnO_3 , $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$ ou MnWP_4 , la ferroélectricité apparaît au moment de la transition magnétique vers une phase à l'organisation des spins non colinéaire qui brise la symétrie d'inversion spatiale. Par exemple, dans le cas d'une spirale, il y a deux sens de rotation possibles. Cet ordre non colinéaire est généralement créé par une frustration magnétique, qui peut provenir de la géométrie du système ou bien de la présence d'interactions d'échanges ferromagnétiques et antiferromagnétiques [5]. Deux modèles ont été proposés pour expliquer l'apparition d'une polarisation électrique dans le plan de rotation des spins à partir d'un ordre en spirale (de type cycloïde) : l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya inverse (DMI) et le modèle KNB.

Il a récemment été observé des configurations plus exotiques, comme par exemple dans les delafossites CuCrO_2 et CuFeO_2 dans lesquelles les spins forment une hélice et pour lesquelles une polarisation électrique apparaît perpendiculairement au plan de rotation des spins [6, 7].

I.C.1.1 L'interaction Dzyaloshinskii-Moriya inverse

L'interaction Dzyaloshinskii-Moriya (DM) est une interaction entre spins non colinéaires. Il s'agit d'une correction relativiste au superéchange et sa force est proportionnelle à la constante de couplage spin-orbite. L'énergie d'interaction correspondante entre un spin \vec{S}_i et un spin \vec{S}_j est :

$$\mathcal{E}_{\text{DM}} = \vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \wedge \vec{S}_j) \quad (1)$$

où \vec{D}_{ij} est orthogonal à \vec{r}_{ij} , le vecteur reliant les sites i et j . Cette expression correspond à la partie anti-symétrique de la forme générale d'une interaction bilinéaire entre deux spins.

À partir de là, il faut considérer la symétrie du cristal. Pour le système de deux spins représenté sur la figure 2, on a les propriétés suivantes [8] :

- S'il y a un centre d'inversion en C , alors $\vec{D}_{ij} = \vec{0}$.
- S'il y a un plan miroir orthogonal à (AB) passant par C , alors $\vec{D}_{ij} \perp (AB)$.
- Si A et B appartiennent à un plan miroir, alors \vec{D}_{ij} est orthogonal à ce plan.
- S'il y a un axe 2 orthogonal à (AB) et passant par C , alors \vec{D}_{ij} est orthogonal à cet axe.
- S'il y a un axe $n \geq 2$ suivant (AB) , alors \vec{D}_{ij} est colinéaire à (AB) .

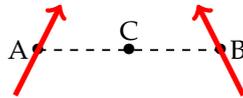


FIGURE 2 – Schéma du système de deux spins considérés.

Dans les oxydes de métaux de transition, les ions magnétiques sont généralement séparés par un ion O^{2-} . Si l'ion O^{2-} se trouve exactement au centre de la liaison entre les deux ions, alors $\vec{D}_{ij} = \vec{0}$. Le modèle proposé par Sergienko et Dagotto [9] pour expliquer l'apparition d'une polarisation électrique dans les perovskites multiferroïques présentant un ordre magnétique non colinéaire repose sur cette interaction. Si on ajoute le terme DM à l'énergie libre en autorisant un déplacement des ions O^{2-} , elle est minimisée par un déplacement non nul des anions. Ce déplacement brise la symétrie d'inversion spatiale et crée une polarisation électrique. Avec ce modèle, la polarisation induite se trouve dans le plan de rotation des spins et $\vec{P} \propto \vec{r}_{ij} \wedge (\vec{S}_i \wedge \vec{S}_j)$. Ce modèle a été confirmé expérimentalement dans TbMnO_3 comme on le verra par la suite.

I.C.1.2 Le modèle Katsura-Nagaosa-Balatsky (KNB)

Un autre modèle a été proposé par Katsura, Nagaosa et Balatsky [10]. Contrairement au précédent qui repose sur un déplacement ionique, dans ce modèle le mécanisme d'apparition de la polarisation est purement

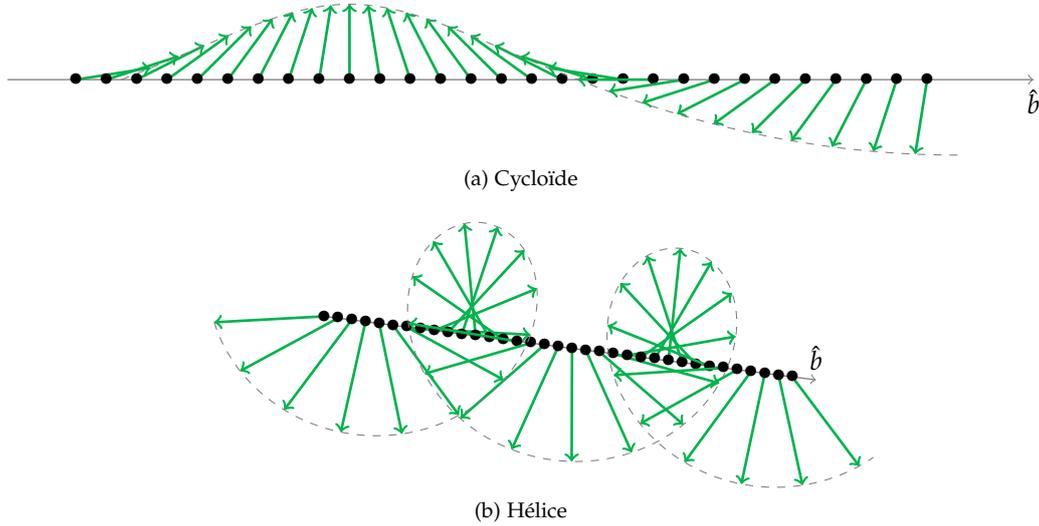


FIGURE 3 – Deux ordres magnétiques en spirale. La figure 3a représente un ordre en cycloïde, les spins restent dans le plan de la figure tandis que la figure 3b représente un ordre en hélice dans lequel les spins se trouvent dans le plan orthogonal au vecteur de modulation de l’hélice.

électronique. En présence d’un ordre magnétique en spirale, il apparaît des courants de spin de la forme $\vec{j}_S \propto \vec{S}_i \wedge \vec{S}_j$ entre les ions magnétiques. Via la polarisation des orbitales électroniques, ces courants induisent une polarisation électrique dans le cristal. Formellement, du point de vue de l’énergie libre, cette théorie est équivalente à la précédente.

I.C.1.3 Les ordres en hélice

Dans le cas d’un ordre en hélice, les deux théories évoquées précédemment ne permettent pas d’expliquer l’apparition d’une polarisation électrique dirigée suivant l’axe de l’hélice. En effet, le vecteur séparant deux sites voisins \vec{r}_{ij} est parallèle à $\vec{S}_i \wedge \vec{S}_j$, le terme de polarisation en $\vec{r}_{ij} \wedge (\vec{S}_i \wedge \vec{S}_j)$ est donc nul. Arima a proposé un autre mécanisme pour expliquer l’apparition d’une polarisation électrique dans ce cas [11]. La polarisation serait due à une hybridation particulière des orbitales t_{2g} des ions de métaux de transition et p_π des anions qui ont un rôle de ligand, en raison de l’effet du couplage spin-orbite. On obtient alors un terme de polarisation de la forme $\vec{P} \propto (\vec{S}_i \cdot \vec{r}_{ij})\vec{S}_i - (\vec{S}_j \cdot \vec{r}_{ij})\vec{S}_j$. Microscopiquement, l’interaction spin-orbite lève la dégénérescence des orbitales t_{2g} ou p_π et modifie ainsi les niveaux d’énergie, ce qui influence l’hybridation des orbitales et induit un changement dans la charge du ligand. Cela se traduit macroscopiquement par la présence d’une polarisation électrique.

I.C.2 La magnétostriction

Une polarisation électrique peut également être induite par magnétostriction dans une structure de spin colinéaire ou non, par exemple dans RMnO_3 ou $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$. Dans $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$, à basse température, on a une phase magnétique du type $\uparrow\uparrow\downarrow$. Le phénomène qui entre en jeu est la magnétostriction. En effet, l’interaction d’échange entre les spins dépend de la distance entre eux et alors les liaisons ferromagnétiques et antiferromagnétiques n’ont plus la même longueur une fois que l’ordre magnétique est établi. Lorsque les ions magnétiques considérés ont des valences différentes comme dans $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$, cette déformation crée une polarisation électrique. Lorsque les ions sont identiques, par exemple dans certains composés de la famille RMnO_3 , la magnétostriction favorise un décalage des ions O^{2-} hors de la liaison entre les ions magnétiques. La polarisation résulte de ce déplacement. Dans HoMnO_3 , c’est la coexistence des magnétostrictions entre les couples d’ions Mn-Mn et Ho-Mn qui crée des déplacements ioniques et donc une polarisation.

Deuxième partie

La diffusion Raman

II.A La diffusion inélastique de la lumière

Lorsque qu'on envoie un faisceau lumineux sur un cristal, celui-ci peut être réfléchi, transmis, absorbé ou diffusé. On distingue deux types de diffusion : la diffusion élastique ($\omega_i = \omega_s$) ou diffusion Rayleigh et la diffusion inélastique ($\omega_i \neq \omega_s$) ou diffusion Raman. La diffusion Rayleigh est produite par les fluctuations spatiales au sein du milieu tandis que la diffusion Raman est due aux fluctuations temporelles.

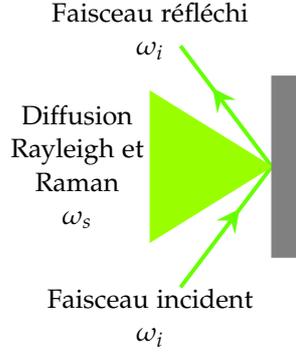


FIGURE 4 – Réflexion et diffusion par un cristal.

II.A.1 Approche macroscopique

D'un point de vue classique, la diffusion Raman correspond à l'interaction du champ électrique de la lumière avec les fluctuations (phonons, modulations de charge, ondes de spin). Dans une approximation linéaire, on note le champ électrique de la lumière $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t)$. La polarisation électrique vaut $\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}$, où χ est le tenseur de susceptibilité. Il décrit la capacité du nuage électronique à se déformer. Au premier ordre, en considérant que les fluctuations sont petites, on aura (cf référence [12]) :

$$\chi = \chi_0 + \left(\frac{\partial \chi}{\partial U} \right) \vec{U} \quad (2)$$

où \vec{U} est la fluctuation considérée, $\vec{U} = \vec{U}_0 \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \Omega t)$. On obtient alors trois termes dans l'expression de la polarisation induite :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \vec{E}_0 \left[\chi_0 \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) + \left(\frac{\partial \chi}{\partial U} \right) \vec{U} \left(\cos((\vec{k}_i + \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i + \Omega)t) + \cos((\vec{k}_i - \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i - \Omega)t) \right) \right] \quad (3)$$

Le premier terme $\propto \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t)$ correspond à la diffusion Rayleigh. Les deux autres termes $\propto \cos((\vec{k}_i \pm \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i \pm \Omega)t)$ correspondent à la diffusion Raman. La conservation de l'énergie donne trois possibilités pour ω_s :

$$\hbar\omega_s = \begin{cases} \hbar\omega_i & \text{diffusion Rayleigh} \\ \hbar\omega_i + \hbar\Omega & \text{diffusion Raman, processus anti-Stokes (destruction d'une excitation)} \\ \hbar\omega_i - \hbar\Omega & \text{diffusion Raman, processus Stokes (création d'une excitation)} \end{cases}$$

Dans ce cas, le spectre obtenu a l'allure de celui présenté sur la figure 5. L'intensité I_s , c'est à dire la puissance émise par la polarisation induite par unité d'angle solide s'exprime de la façon suivante :

$$I_s = 2\varepsilon_0 c n_s \langle |\hat{e}_s \cdot \vec{P}_s(\vec{r}, \omega_s)|^2 \rangle \quad (4)$$

Le processus de diffusion Raman conserve à la fois l'énergie et le vecteur d'onde, on a donc également :

$$\vec{k}_s = \begin{cases} \vec{k}_i + \vec{q} & \text{processus anti-Stokes} \\ \vec{k}_i - \vec{q} & \text{processus Stokes} \end{cases}$$

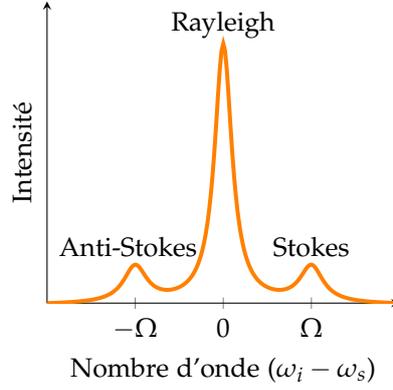


FIGURE 5 – Schéma d'un spectre de diffusion de la lumière. La diffusion Rayleigh (élastique) est la plus intense. Les pics de chaque côté correspondent à la diffusion Stokes et anti-Stokes, c'est à dire la création ou l'annihilation d'une excitation.

Pour la diffusion Raman, le vecteur d'onde de la lumière excitatrice est petit devant la taille de la zone de Brillouin. En effet, pour de la lumière visible avec un indice optique du milieu de l'ordre de $n \simeq 3$, $k = \frac{2\pi n}{\lambda} \sim 3 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ tandis que le bord de la zone de Brillouin correspond à $\sim 10^{10} \text{ m}^{-1}$. La conservation du vecteur d'onde implique alors que $k_i \sim k_s$. En ce qui concerne les mécanismes du premier ordre, c'est à dire la diffusion par une excitation, on aura alors $\vec{q} \simeq \vec{0}$. Pour les mécanismes du second ordre impliquant deux excitations, c'est la somme des vecteurs d'ondes des excitations qui doit être nulle. On peut alors sonder toute la zone de Brillouin mais la probabilité de ces mécanismes est faible et proportionnelle à la densité d'état des excitations. En général, celle-ci est plus élevée en bord de zone où la dispersion est souvent assez plate : on observe donc plutôt des excitations de bord de zone pour les processus du deuxième ordre, à une énergie double de celle d'une excitation puisqu'on en crée ou détruit deux.

II.A.2 Règles de sélection

En reformulant l'équation 4, la dépendance de l'intensité en fonction des polarisations de la lumière incidente et de la lumière diffusée est mise en évidence grâce à la relation :

$$I_s \propto |\hat{e}_s \cdot \mathcal{R} \cdot \hat{e}_i|^2 \quad (5)$$

où \mathcal{R} le tenseur Raman, $\mathcal{R} = \frac{\partial \chi}{\partial U}$, est un tenseur d'ordre deux. \mathcal{R} agit comme un filtre qui sélectionne les modes selon leurs symétries. La diffusion Raman permet de déterminer à la fois la fréquence et la symétrie des excitations. Dans certaines configurations de polarisation (\hat{e}_i, \hat{e}_s) , l'intensité I_s s'annule car la composante correspondante de \mathcal{R} est nulle. Ce sont ces règles de sélection Raman qui permettent de déterminer la symétrie de l'excitation observée.

Par exemple, pour les phonons, si on considère un cristal centrosymétrique, ses propriétés doivent être invariantes par inversion. $\frac{\partial \chi}{\partial U}$ doit donc être conservé par cette opération. Cependant, pour un phonon polaire (noté u), c'est à dire qui brise la symétrie d'inversion (voir figure 6), \vec{U} doit changer de signe sous l'action de l'inversion et alors $\frac{\partial \chi}{\partial U}$ aussi. On en déduit que le tenseur Raman des phonons polaires est nul dans les cristaux centrosymétriques. Ainsi on ne peut pas les observer par diffusion Raman.

Les règles de sélection Raman dépendent également de la géométrie du montage expérimental utilisée, c'est à dire des vecteurs d'onde \vec{k}_i et \vec{k}_s . La configuration est alors représentée par la notation de Porto : $\vec{k}_i(\hat{e}_i, \hat{e}_s)\vec{k}_s$.

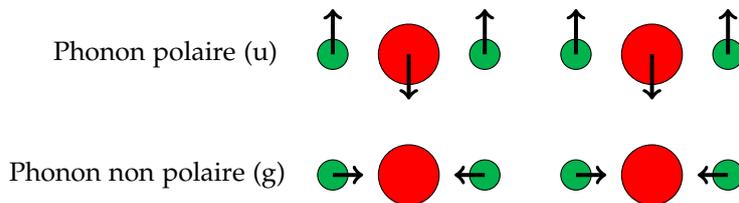


FIGURE 6 – Exemple de mode de phonon polaire (qui brise la symétrie d'inversion) et de mode de phonon non polaire.

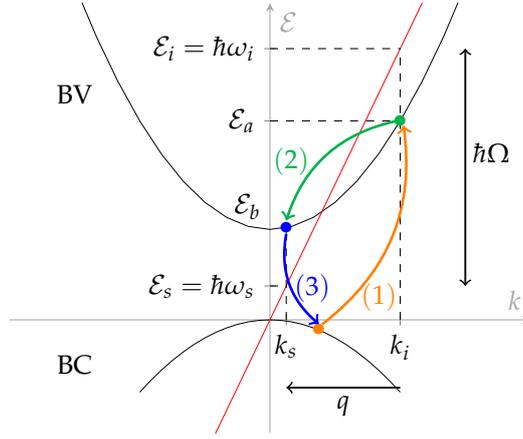


FIGURE 7 – Schéma du processus de diffusion Raman phononique dans un semiconducteur. Les bandes de valence et de conduction sont représentées en noir tandis que la relation de dispersion des photons est tracée en rouge.

II.A.3 Description microscopique

La description du phénomène de diffusion proposée précédemment fait intervenir les électrons (via χ). On pourrait décrire une interaction directe entre photons et phonons, mais il faut tenir compte du rôle des électrons dans le processus pour pouvoir décrire, par exemple, les phénomènes de résonance. De plus, la probabilité d'interaction entre photons et phonons est faible, leurs fréquences étant très différentes. En revanche, les électrons sont couplés à la fois aux photons et aux phonons de façon significative. Pour décrire microscopiquement la diffusion inélastique des photons par les phonons, dans le cas d'un semiconducteur, il faut considérer (cf référence [12]) :

- les photons incidents et diffusés de fréquences ω_i et ω_s ;
- les électrons qui vont servir d'intermédiaire ;
- le phonon impliqué dans la diffusion.

La diffusion se fait en 3 étapes représentées sur la figure 7. L'énergie n'est pas conservée à chacune des étapes décrites ci-dessous car certaines transitions électroniques sont virtuelles. En revanche, l'énergie est conservée globalement. Quant au vecteur d'onde, il est conservé à chaque étape.

L'étape (1) correspond à l'excitation de l'électron par le phonon incident d'énergie \mathcal{E}_i . On crée une paire électron-trou et l'électron se trouve alors dans un état excité d'énergie \mathcal{E}_a et de vecteur d'onde k_i . Lors de l'étape (2), la paire électron-trou est diffusée par un phonon d'énergie $\hbar\Omega$ et de vecteur d'onde q via le couplage électron-phonon vers un état intermédiaire d'énergie \mathcal{E}_b et de vecteur d'onde k_s . Enfin, à l'étape (3), la paire se recombine en émettant un photon d'énergie \mathcal{E}_s et de vecteur d'onde k_s . Les électrons se trouvent donc à nouveau dans l'état initial $|g\rangle$ à la fin du processus.

Une fois qu'on a décomposé le mécanisme, on peut calculer la probabilité de diffusion de l'état $|i\rangle$ vers l'état $|s\rangle$ en utilisant la règle d'or de Fermi. L'intensité diffusée est alors proportionnelle à cette probabilité. Si on représente l'état global du système par :

$$|n_\omega = \text{nombre de photons de fréquence } \omega, \text{ état des électrons, nombre de phonons}\rangle,$$

en notant $\mathcal{H}_{e\text{-ch}}$ et $\mathcal{H}_{e\text{-ph}}$ les interactions entre les électrons et respectivement les photons et les phonons, on obtient :

$$\mathcal{P}(\omega_s) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_{a,b} \frac{\langle n_{\omega_s}=1, g, 1 | \mathcal{H}_{e\text{-ch}} | 0, b, 1 \rangle \langle 0, b, 1 | \mathcal{H}_{e\text{-ph}} | 0, a, 0 \rangle \langle 0, a, 0 | \mathcal{H}_{e\text{-ch}} | n_{\omega_i}=1, g, 0 \rangle}{(\hbar\omega_i - \mathcal{E}_a)(\hbar\omega_s - \mathcal{E}_b)} \right|^2 \delta(\hbar\omega_i - \hbar\Omega - \hbar\omega_s) \quad (6)$$

On constate sur l'expression de l'équation 6 qu'un effet de résonance apparaît lorsque $\hbar\omega_i = \mathcal{E}_a$ (ou bien $\hbar\omega_s = \mathcal{E}_b$). Lorsque l'énergie du photon correspond à l'énergie nécessaire pour que l'électron passe sur la bande de conduction en respectant la conservation du vecteur d'onde, la transition électronique n'est plus virtuelle. L'électron atteint un état réel. Dans ce cas, l'intensité diffusée augmente fortement. On parle de diffusion Raman résonnante.

II.B Diffusion Raman magnétique

La diffusion Raman permet de sonder non seulement des phonons, mais aussi des ondes de spin (magnons), qui sont des excitations de spin délocalisées dans un cristal présentant un ordre magnétique. La première observation expérimentale de la diffusion Raman magnétique date de 1966 [13] et a été réalisée dans le composé

FeF₂. Cette expérience a mis en évidence à la fois la diffusion par un magnon et par un double magnon.

Dans l'approche microscopique présentée plus haut, ce sont des transitions dipolaires qui interviennent. Celles-ci ne permettent pas de modifier directement le spin des ions. Il est donc a priori impossible de sonder un magnon de cette façon. Cependant, rien n'interdit les processus du second ordre. Ainsi il sera possible d'observer des doubles magnons. En général, ce seront des magnons de bord de zone, là où la densité d'état est la plus grande. Des phénomènes du premier ordre sont cependant possibles en faisant intervenir le couplage spin-orbite. Dans ce cas, les transitions dipolaires passent par un état de moment orbital différent, ce qui permet de modifier le spin.

II.B.1 Processus du premier ordre, via le couplage spin-orbite

On se place pour simplifier dans le cas d'un système ferromagnétique et pour décrire microscopiquement le processus, on va considérer un seul ion. Le couplage entre la lumière et l'ion est un couplage dipolaire, de la forme $\mathcal{H}_{\text{dip}} = q\hat{r} \cdot \vec{E}$ qui ne permet donc pas de modifier directement la valeur du nombre quantique de spin m_s . Il faut ajouter le terme de couplage spin orbite $\lambda \vec{S} \cdot \vec{L}$ qui va permettre de modifier m_s en passant par une modification de L . Cela a été proposé par Elliott et Loudon [14].

On considère un état fondamental avec un moment orbital nul $L = 0$ et $2s + 1$ fois dégénéré. Un champ d'échange lève sa dégénérescence, il est séparé en $2s + 1$ états ($m_s = s, m_s = s - 1, \dots, m_s = -s$) distant de $\hbar\omega_0$. Cette énergie est celle du magnon créé. On peut résumer le processus par le schéma de la figure 8.

Une première transition dipolaire permet de quitter l'état $m_j = s$, ie $m_s = s$ car $L = 0$ (avec $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$), et d'atteindre un état excité de moment orbital $L = 1$. L'état excité est séparé en trois niveaux $J = s - 1, J = s$ et $J = s + 1$ par le couplage spin orbite. Chacun de ces niveaux est $2J + 1$ fois dégénéré en l'absence de champ d'échange. Sur le schéma, la levée de dégénérescence n'est pas représentée. Cette fois, comme on peut faire varier le moment orbital, m_s peut être modifié tout en vérifiant la conservation du moment cinétique. Ensuite, une seconde transition permet d'arriver dans l'état $L = 0$ et $m_s = s - 1$. Le moment orbital du photon émis dépend du niveau intermédiaire par lequel le système est passé, à nouveau pour vérifier la conservation du moment cinétique.

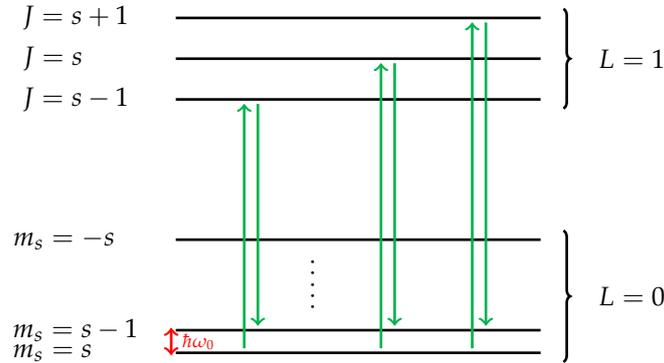


FIGURE 8 – Schéma du mécanisme ramené à un seul ion permettant la diffusion Raman du premier ordre dans le cas de la création d'un magnon d'énergie $\hbar\omega_0$ via le couplage spin orbite.

II.B.2 Diffusion par un double magnon, dans un système antiferromagnétique

Dans les systèmes antiferromagnétiques, un autre processus entre en jeu et permet la diffusion par un double magnon de façon beaucoup plus efficace que s'il s'agissait d'un phénomène du second ordre (voir [15]). Si on se place dans un réseau antiferromagnétique simple, avec des spins $1/2$, on a deux branches de magnons (correspondant à une variation de spin totale de ± 1). On notera $|k, +\rangle$ et $|k, -\rangle$ les états correspondants. Alors, une base des différents états à deux magnons de vecteur d'onde $+k$ et $-k$ est la suivante :

$$\begin{aligned} |\Delta m_s = 0, +\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|k, +\rangle |-k, -\rangle + |k, -\rangle |-k, +\rangle) \\ |\Delta m_s = 0, -\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|k, +\rangle |-k, -\rangle - |k, -\rangle |-k, +\rangle) \\ |\Delta m_s = +2\rangle &= |k, +\rangle |-k, +\rangle \\ |\Delta m_s = -2\rangle &= |k, -\rangle |-k, -\rangle \end{aligned}$$

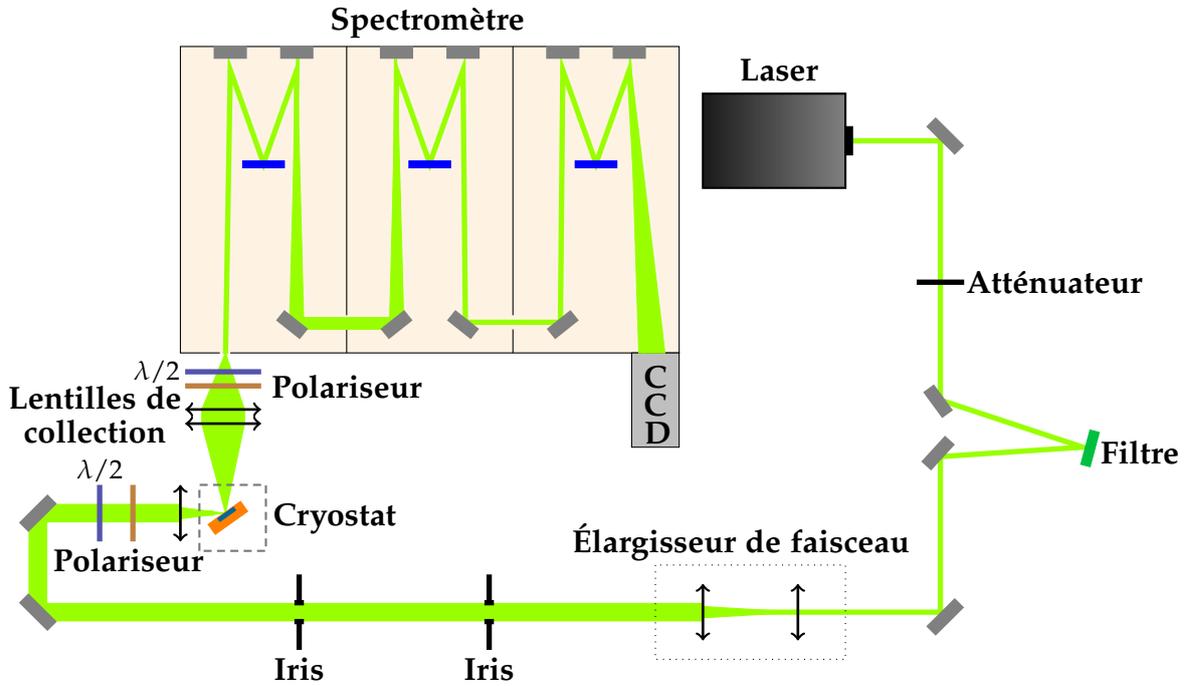


FIGURE 9 – Schéma du chemin optique et du dispositif de mesure utilisés.

Les états $|\Delta m_s = \pm 2\rangle$ correspondent à des processus du second ordre. En revanche, les états $|\Delta m_s = 0, \pm\rangle$ décrivent un couplage d'échange entre les deux sous-réseaux du système. La création de tels états est possible par diffusion Raman car la variation de m_s est nulle. Comme il ne s'agit pas d'un mécanisme d'ordre plus élevé, mais d'un processus différent du précédent, son intensité peut être similaire à celle d'un mécanisme du premier ordre.

II.C Montage expérimental

La diffusion Raman est un processus très peu efficace. L'observation d'un photon diffusé inélastiquement par un phonon nécessite d'envoyer 10^{11} photons incidents. Dans le cas d'une excitation électronique, il faut en envoyer 10^{14} . De plus, la diffusion Rayleigh est de l'ordre de 10^7 à 10^{10} fois plus intense que la diffusion Raman. Si on veut pouvoir observer le signal Raman, il faut donc réussir à rejeter efficacement la raie élastique.

Le chemin optique utilisé pour les mesures est représenté sur la figure 9. Le faisceau est tout d'abord dispersé par un réseau pour retirer les raies parasites émises par le laser autour de la raie principale d'émission. On utilise également un atténuateur pour pouvoir faire varier la puissance envoyée sur l'échantillon. Le faisceau est ensuite élargi par un système de deux lentilles avant d'être focalisé sur l'échantillon. L'élargissement du faisceau permet une meilleure focalisation sur l'échantillon. On collecte ensuite la lumière diffusée à l'aide de deux lentilles, qui permettent de focaliser le faisceau diffusé sur la fente d'entrée du spectromètre. En raison des différentes règles de sélection, on a besoin de contrôler la polarisation du faisceau incident : celui-ci passe donc à travers un polariseur avant d'arriver sur l'échantillon.

Le spectre de la lumière collectée est mesuré grâce à un spectromètre Jobin-Yvon T-64000 et une caméra CCD refroidie à l'azote liquide, de 2048×512 pixels. Le spectromètre est utilisé en mode triple soustractif. Il est composé de deux parties, un prémonochromateur dont le rôle est de choisir la plage spectrale à observer et de rejeter autant que possible la diffusion Rayleigh et un spectromètre. Dans le mode triple soustractif, son fonctionnement est le suivant :

- le faisceau entre par la première fente. Il est réfléchi par un miroir sphérique qui l'envoie sur un premier réseau (1800 traits/mm). Le faisceau est diffracté, les différentes longueurs d'ondes sont séparées spatialement.
- Grâce à deux miroirs, le faisceau est envoyé à travers une autre fente dont l'ouverture permet alors de contrôler la plage de longueur d'onde observée. C'est le passage par cette fente qui permet de rejeter la diffusion élastique. Le centrage de la plage de longueur d'onde est quant à lui contrôlé par l'orientation du réseau. Plus on a de traits par mm, meilleure est la résolution mais moindre est l'intensité.
- Le faisceau est ensuite recomposé grâce à un deuxième réseau (1800 traits/mm), avant d'entrer dans la partie spectromètre (qui a pour rôle d'analyser spectralement le faisceau filtré par le prémonochromateur).

- Un troisième réseau (600 ou 1800 traits/mm selon le type de mesure qu'on veut réaliser) diffracte à nouveau le faisceau qui arrive sur le détecteur (la caméra CCD). Lorsque le signal est faible, on moyenne le signal sur des pixels adjacents pour l'augmenter (procédure de *binning*).

Troisième partie

Étude de TbMnO_3 sous champ électrique

TbMnO_3 est un multiferroïque de type II dans la mesure où la ferroélectricité y est induite par l'ordre magnétique en spirale. C'est le premier composé dans lequel ce phénomène a été observé en 2003 [16]. Il présente un fort couplage magnétoélectrique : il est possible de faire basculer sa polarisation en appliquant un champ magnétique externe.

III.A Structure cristalline

TbMnO_3 possède une structure perovskite présentant une déformation orthorhombique due au grand rayon des ions de terre rare Tb^{3+} et à une distortion de Jahn-Teller [17]. Il s'agit d'une déformation des octaèdres d'oxygène qui apparaît lorsque le niveau fondamental de l'octaèdre est dégénéré et a pour effet de lever cette dégénérescence. Son groupe d'espace est $Pbnm$. Ses paramètres de maille sont $a = 5,29 \text{ \AA}$, $b = 5,83 \text{ \AA}$ et $c = 7,40 \text{ \AA}$. Un schéma de la structure se trouve sur la figure 10.

III.B Ordre magnétique

III.B.1 Les différentes phases magnétiques

À basse température, trois transitions de phases magnétiques ont lieu dans TbMnO_3 [18, 19]. Au-dessus de la température $T_N = 41 \text{ K}$, le système est dans une phase paramagnétique. Lorsque $T < T_N$, une phase antiferromagnétique s'établit, caractérisée par une structure sinusoidale incommensurable dont le vecteur de modulation est suivant l'axe \hat{b} du cristal. Une deuxième transition de phase a lieu à $T_1 = 28 \text{ K}$. Au-dessous de cette température, la phase est antiferromagnétique non colinéaire, de structure cycloïdale dans le plan (bc) , avec un vecteur de propagation toujours suivant \hat{b} . La polarisation électrique apparaît à cette transition. Enfin, pour $T < T_2 = 7 \text{ K}$, ce sont les moments magnétiques des ions Tb^{3+} qui s'ordonnent antiferromagnétiquement suivant l'axe \hat{a} .

III.B.2 Origine de l'ordre en spirale

L'ordre en forme de cycloïde apparaît en raison de la frustration magnétique qui découle de la compétition entre des interactions d'échange ferromagnétique et antiferromagnétique. On considère le hamiltonien suivant [20] :

$$\mathcal{H}_S = \sum_{n,m} J_{n,m} \vec{S}_n \cdot \vec{S}_m + D \sum_n (\vec{S}_n \cdot \vec{a})^2 \quad (7)$$

Le premier terme décrit les interactions d'échange entre les spins, de constantes de couplage $J_{n,m}$ tandis que le second introduit une anisotropie : dans le cas où $D > 0$, la position des spins dans le plan (bc) est favorisée. Les interactions en jeu sont une interaction au plus proche voisin dans le plan (ab) de constante J_0 ferromagnétique (cf figure 10) et une interaction antiferromagnétique J_c entre les plans d'ions Mn^{3+} . La frustration magnétique apparaît lorsqu'un couplage antiferromagnétique J_{2b} est ajouté dans la direction \hat{b} . Dans ce cas, quand $J_{2b} > -J_0/2$, l'état fondamental du système est la cycloïde dans le plan (bc) donnée par :

$$S_0(\vec{R}) = \pm S(\cos(\vec{Q} \cdot \vec{R})\hat{b} + \sin(\vec{Q} \cdot \vec{R})\hat{c}) \quad (8)$$

où $\vec{Q} = Q\hat{b}$ est le vecteur de propagation de la cycloïde, tel que $\cos(\frac{Qb}{2}) = -J_0/2J_{2b}$ et avec le signe + pour les spins 1 et 2 et le signe – pour les spins 3 et 4 (voir figure 10).

III.C Ferroélectricité

Dans la phase magnétique non colinéaire de structure cycloïdale, une polarisation électrique induite par l'ordre magnétique apparaît à T_1 , parallèle à l'axe \hat{c} . À $T \simeq 10 \text{ K}$, cette polarisation est plutôt faible comparée

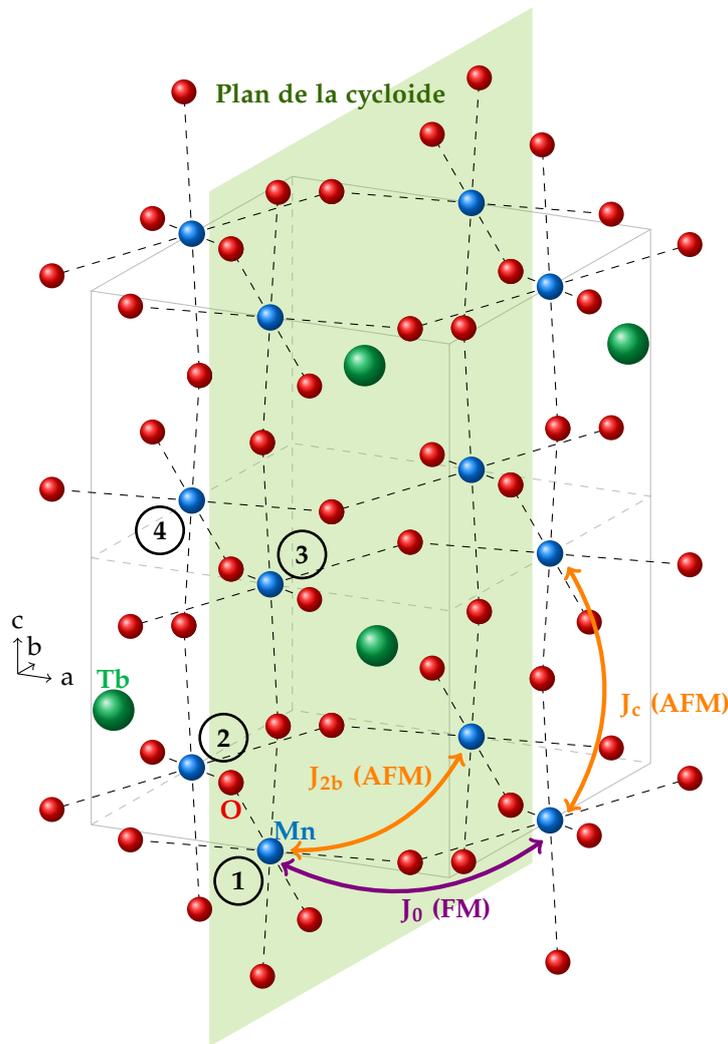


FIGURE 10 – Schéma de la structure cristalline de TbMnO_3 , de groupe d'espace $Pbnm$. Les chemins des principales interactions d'échange sont représentés : l'interaction ferromagnétique au plus proche voisin de constante de couplage J_0 , l'interaction antiferromagnétique entre suivant l'axe \hat{c} de constante de couplage J_c et l'interaction antiferromagnétique le long de l'axe \hat{b} , à l'origine de la frustration. La maille élémentaire possède quatre sites non équivalents pour les ions Mn^{3+} , numérotés de 1 à 4.

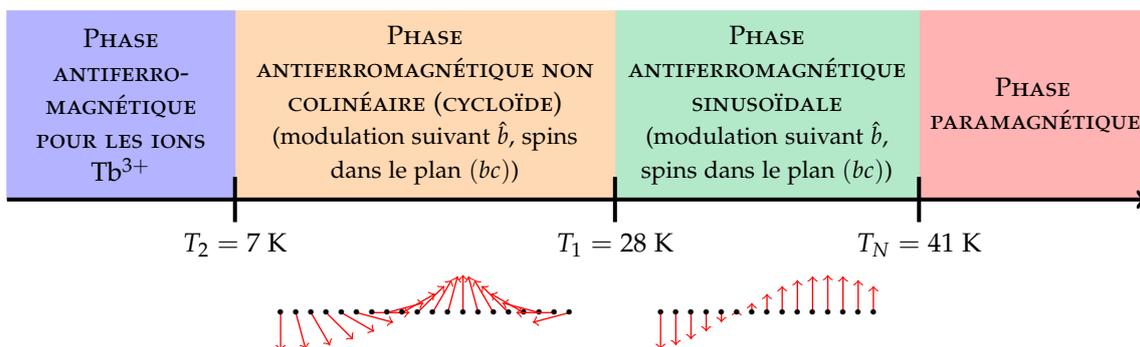


FIGURE 11 – Diagramme présentant les différentes phases magnétiques dans TbMnO_3 : la phase paramagnétique à haute température, une première phase antiferromagnétique sinusoïdale, puis une seconde phase antiferromagnétique non colinéaire en cycloïde dans laquelle une polarisation électrique est présente. Enfin, à très basse température, les moments magnétiques des ions Tb^{3+} s'ordonnent antiferromagnétiquement.

à celle d'autres ferroélectriques mais du même ordre de grandeur que la polarisation spontanée dans les multiferroïques de type II : $P_c \sim 8 \cdot 10^{-4} \text{ Cm}^{-2}$.

Deux théories ont été proposées pour expliquer l'apparition de cette polarisation électrique : la théorie

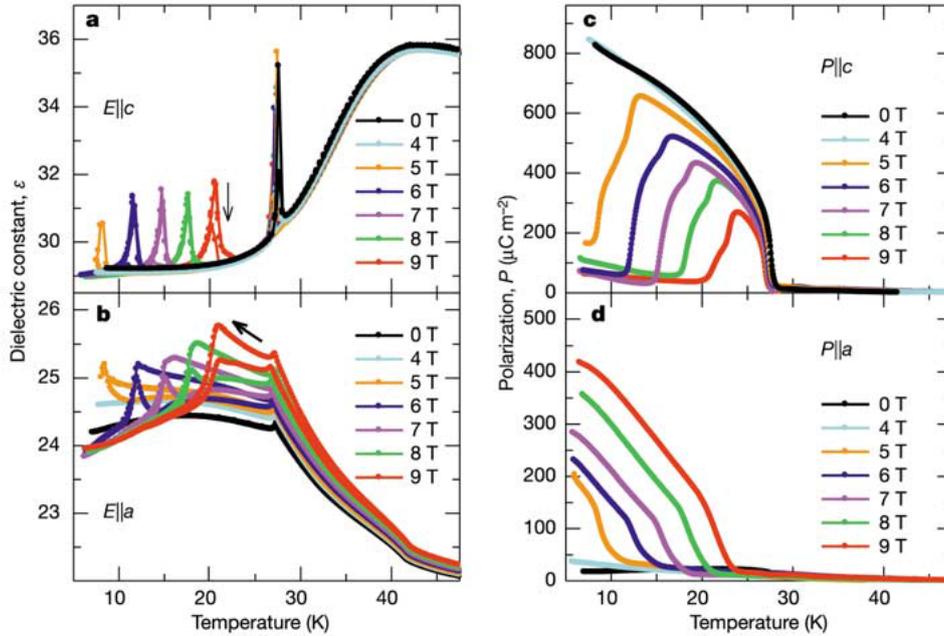


FIGURE 12 – Figure extraite de la référence [16]. Basculement de la polarisation induit par le champ magnétique dans TbMnO_3 . Les figures **a** et **b** présentent l'évolution de la constante diélectrique (à 10 kHz) en fonction de la température et du champ magnétique, tandis que les figures **c** et **d** présentent celle de la polarisation.

KNB qui repose sur les courants de spins et la théorie du déplacement ionique induit par l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya inverse. Dans la première théorie, ce sont uniquement les électrons qui sont à l'origine de la polarisation. Dans la seconde, les ions se déplacent. Dans le cas de TbMnO_3 , des mesures très précises (avec une résolution de l'ordre du fm) ont été réalisées par Walker *et al.* [21]. Un déplacement des ions Tb^{3+} de l'ordre de 20 fm ainsi qu'un déplacement des ions O^{2-} est observé en champ nul, ce qui correspond à une polarisation électrique valant environ un quart de la polarisation mesurée expérimentalement. Ces résultats excluent donc une origine purement électronique de la polarisation électrique dans TbMnO_3 .

III.D Couplage magnétoélectrique

Un fort couplage magnétoélectrique a également été observé dans TbMnO_3 . En effet, étant donné que c'est l'ordre magnétique qui génère la ferroélectricité, la polarisation est forcément couplée à la structure magnétique. Plus précisément, il est possible de faire basculer la polarisation de l'axe \hat{c} à l'axe \hat{a} lorsqu'on applique un champ magnétique le long de l'axe \hat{b} [16]. Au delà de $H \sim 5$ T, un pic est présent dans ϵ_c (la constante diélectrique), en deçà d'une température T_{basc} qui augmente lorsque l'intensité du champ magnétique augmente (voir figure 12, **a** et **b**). Ce comportement est relié à celui de la polarisation (voir figure 12, **c** et **d**), qui bascule de la direction \hat{c} à la direction \hat{a} à $T = T_{\text{basc}}$. Des mesures de diffraction de neutrons [22] ont montré qu'à ces valeurs de température et de champ, il y a également basculement du plan dans lequel se trouve la cycloïde formée par les spins. Elle passe du plan (bc) au plan (ab) tout en gardant un vecteur de modulation suivant \hat{b} . Le basculement de la polarisation électrique est dû au basculement du plan de la cycloïde via l'interaction DM inverse. Cela démontre le fort couplage entre l'ordre magnétique et la ferroélectricité dans TbMnO_3 .

III.E Les électromagnons dans TbMnO_3

Le multiferroïque TbMnO_3 présente non seulement un ordre magnétique et une polarisation électrique statique, mais aussi des excitations hybrides appelées électromagnons. Il s'agit d'ondes de spins possédant un moment dipolaire pouvant être excitées par un champ électrique oscillant.

III.E.1 Observations des électromagnons

L'électromagnon dans TbMnO_3 a été observé pour la première fois par Pimenov *et al* [23] par spectroscopie THz aux alentours de 20 cm^{-1} , dans la phase ferroélectrique ($T < T_1$). Des mesures de spectroscopie

infrarouge ont également révélé la présence de cette excitation ainsi que d'une autre du même type autour de 65 cm^{-1} . Des mesures de spectroscopie Raman mettent ces excitations en évidence autour de 30 cm^{-1} et 60 cm^{-1} [24, 25]. Ces électromagnons comme la polarisation électrique sont observés uniquement dans la phase cycloïdale et avec une polarisation de la lumière suivant l'axe \hat{a} . Un spectre Raman mesuré à 10 K est présenté en figure 13.

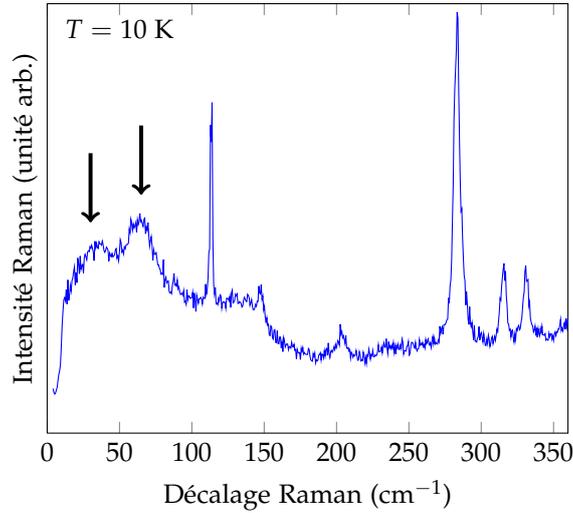


FIGURE 13 – Spectre Raman de TbMnO_3 à $T = 10 \text{ K}$. Les deux pics larges à 30 cm^{-1} et 65 cm^{-1} montrent la présence des électromagnons tandis que les autres pics sont dus aux phonons.

III.E.2 Origine des électromagnons

Les règles de sélection pour les électromagnons observés ne correspondent pas à celle prédites par la théorie Dzyaloshinskii-Moriya : les propriétés statiques et les propriétés dynamiques de TbMnO_3 ont des origines différentes. Une théorie pour expliquer l'apparition de ces deux électromagnons dans la phase ferroélectrique a été proposée par Valdés Aguilar [26] puis développée par Stenberg et de Sousa [20]. Elle repose sur la magnétostriction et l'interaction spin-orbite. Les modes d'excitation sont de deux types : ceux qui sont hors du plan de la cycloïde (extra-cyclons) et ceux qui sont dans ce plan (cyclons). Une approximation de champ moyen permet de calculer les équations pour décrire ces modes. Il apparaît que le mode cyclon de bord de zone ne se couple à la polarisation électrique que pour certaines valeurs de vecteur d'onde \vec{q} et on obtient alors deux électromagnons en $\vec{q} = \vec{k}_0$ et $\vec{q} = \vec{k}_0 - 2\vec{Q}$ où \vec{k}_0 correspond au bord de zone et \vec{Q} est le vecteur de propagation de la cycloïde. L'excitation des électromagnons par la lumière correspond à un échange d'impulsion avec la cycloïde (voir figure 14). Grâce à des repliements de zones dus à la symétrie de la structure magnétique, l'excitation de bord de zone à $\vec{k}_0 - 2\vec{Q}$ est observable grâce à la diffusion Raman.

III.E.3 Effet de l'application d'un champ électrique

L'objectif de cette première partie est de déterminer s'il est possible ou non de contrôler les électromagnons par un champ électrique en jouant sur la composante polaire de ces excitations. Dans ce but, le système suivant a été développé.

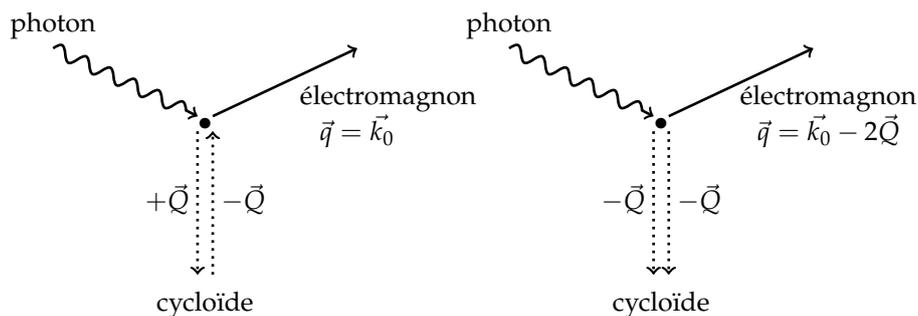


FIGURE 14 – Diagrammes représentant les excitations des électromagnons à \vec{k}_0 et $\vec{k}_0 - 2\vec{Q}$ par la lumière visible (de vecteur d'onde $\sim \vec{0}$), par échange de vecteur d'onde avec la cycloïde.

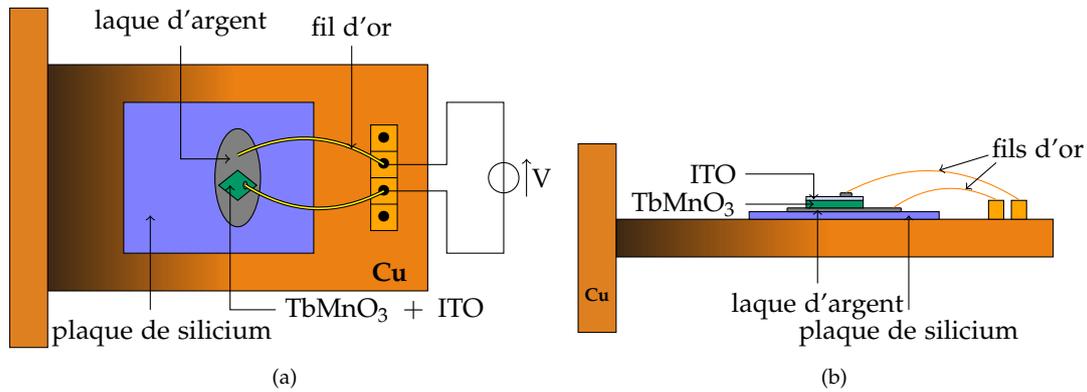


FIGURE 15 – Schémas du montage utilisé pour appliquer un champ électrique à l'échantillon.

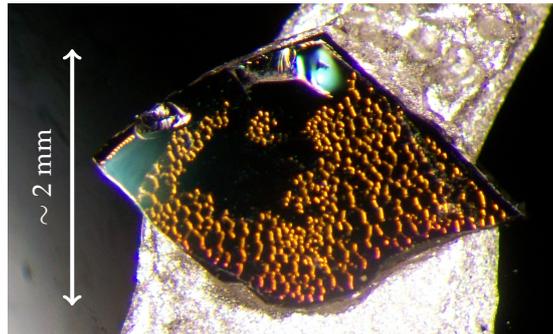


FIGURE 16 – Photographie de l'échantillon de TbMnO_3 recouvert d'ITO. Le film déposé est craquelé ce qui induit une forte diffusion Rayleigh due aux fluctuations spatiales à la surface et gêne les mesures à basse énergie, même dans la zone la plus lisse au centre.

III.E.3.1 Dispositif expérimental

Contact électrique Afin de mesurer l'effet de l'application d'un champ électrique (dirigé suivant l'axe \hat{c}) sur les électromagnons dans TbMnO_3 , le dispositif présenté sur la figure 15 a été développé. L'échantillon est placé entre deux électrodes conductrices et on applique ensuite une différence de potentiel entre ces deux électrodes. Pour pouvoir réaliser des mesures de diffusion Raman sur l'échantillon contacté avec les deux électrodes, il est nécessaire que l'une d'entre elles soit transparente. Pour cela, un film d'oxyde de titanate d'indium (ITO) a été déposé par épitaxie par jets moléculaires sur la surface de l'échantillon. L'ITO est en effet un conducteur transparent, qui n'a pas de signal Raman dans la zone d'intérêt, celle où se trouvent les électromagnons. Une photographie de l'échantillon recouvert d'ITO se trouve en figure 16.

Cryostat Pour pouvoir descendre à 10 K, l'échantillon est placé dans un cryostat en circuit fermé. Celui-ci comporte une tête froide dans laquelle est injecté de l'hélium refroidi par un compresseur, permettant de descendre à 4 K. Un gaz d'échange, de l'hélium, permet d'établir le contact thermique entre la tête et l'échantillon. En effet, un contact direct est impossible en raison des vibrations dues au mouvement du piston dans la tête. La régulation en température est assurée grâce un système Lakeshore.

III.E.3.2 Résultats obtenus

Les premières mesures n'ont pas permis d'obtenir des résultats. En effet, comme le montre la photographie de la figure 16, le film d'ITO était craquelé. En raison de ces défauts, la diffusion Rayleigh due aux fluctuations spatiales à la surface de l'échantillon était trop importante et empêchait d'observer la zone de très basse énergie dans laquelle se trouvent les électromagnons, même au niveau de la zone lisse au centre. Par conséquent, le film d'ITO a été retiré et le contact électrique a été réalisé directement à la surface de l'échantillon de TbMnO_3 . Sans le film, le champ électrique appliqué n'est plus uniforme et il est impossible d'évaluer précisément sa valeur à l'endroit où est placé le faisceau laser pour la mesure. Par conséquent, les résultats obtenus sont seulement qualitatifs et il est nécessaire de refaire cette mesure avec un film d'ITO lisse pour pouvoir en tirer des conclusions quantitatives.

Une fois le film retiré, la surface était suffisamment propre pour mesurer des spectres Raman à proximité

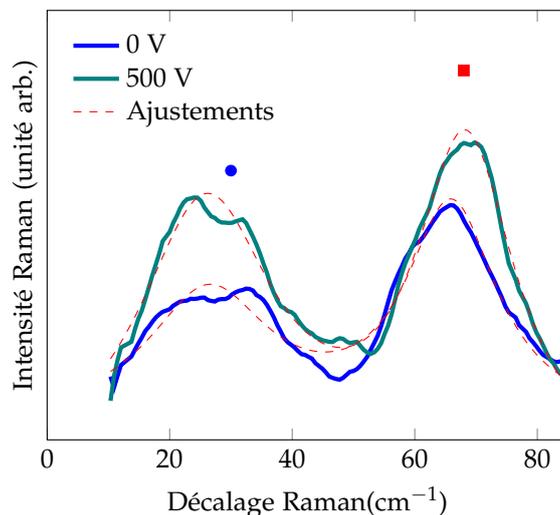


FIGURE 17 – Zone de basse énergie du spectre Raman de TbMnO_3 , où se trouvent les deux électromagnons. Les pics s'écartent lorsque un champ électrique est appliqué à l'échantillon. Le signal a été lissé et les pics sont ajustés par des fonctions lorentziennes pour trouver leur position et leur largeur. Une ligne de base a été soustraite ici pour faciliter la comparaison.

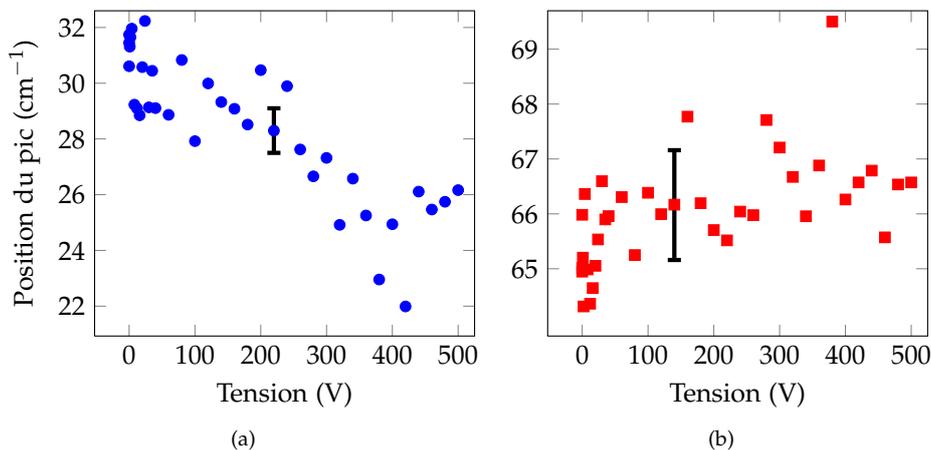


FIGURE 18 – Évolution de la fréquence des deux électromagnons en fonction de la tension appliquée à l'échantillon. Les deux pics s'écartent quand le champ électrique augmente. La barre d'erreur est obtenue grâce à plusieurs mesures réalisées à 0 V.

du contact électrique. Dans la zone de basse énergie, le spectre de la figure 13 a été mesuré à 10 K. On y distingue bien les deux électromagnons et les phonons, qui correspondent aux pics plus fins.

Une tension a été appliquée entre les deux électrodes à l'aide d'un générateur permettant d'atteindre 500 V. La tension a été augmentée de 0 à 500 V, avec 12 points entre 0 et 40 V puis par pas de 20 V. La position et la largeur des pics correspondant aux électromagnons est obtenue en ajustant le signal obtenu à la superposition de deux lorentziennes (voir figure 17). Les évolutions des positions et largeurs des deux pics en fonction de la tension appliquée sont présentées sur les figures 18 et 19. Les pics s'écartent, et l'effet est plus significatif sur le pic à 30 cm^{-1} . De plus, ce dernier pic s'élargit lorsque la tension augmente, ce qui n'est pas le cas pour le pic à 65 cm^{-1} , dont la largeur ne montre pas de variation nette en moyenne. L'application d'un champ électrique a donc clairement un effet sur la position et la largeur des électromagnons, et l'évolution semble assez proche de celle observée quand on applique un champ magnétique suivant l'axe \hat{c} , pour $B < 4 \text{ T}$ (cf référence [25]). Dans ce cas, les électromagnons s'écartent et disparaissent peu à peu tandis que deux magnons à 21 et 85 cm^{-1} apparaissent au delà de 8 T, alors que le système entre dans une phase paraélectrique. Cela met en évidence une déshybridation des électromagnons. Une mesure supplémentaire avec une électrode d'ITO est nécessaire pour confirmer et préciser ces résultats.

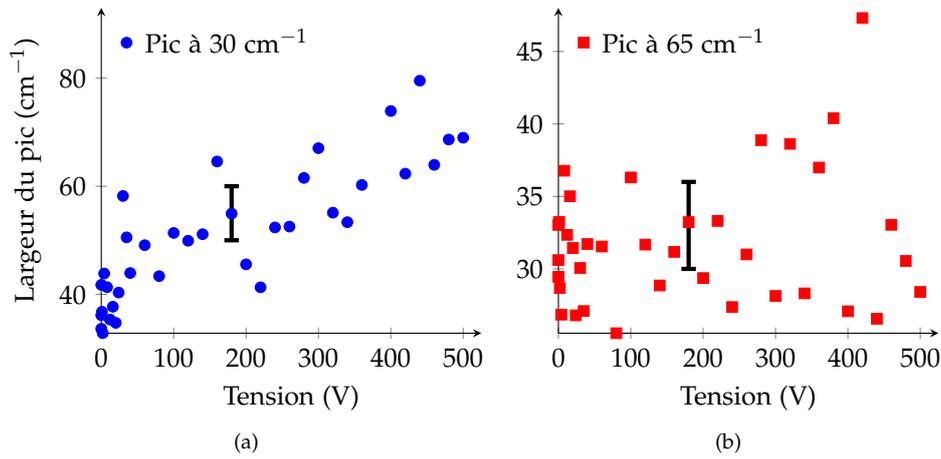


FIGURE 19 – Évolution de la largeur des deux pics en fonction de la tension appliquée. Le pic de l'électromagnon à 30 cm^{-1} s'élargit tandis qu'on ne remarque pas de changement significatif pour celui à 65 cm^{-1} . La barre d'erreur est obtenue grâce à plusieurs mesures réalisées à 0 V.

Quatrième partie

Les phonons dans CuCrO_2

IV.A Structure cristalline

CuCrO_2 présente une structure cristalline de type delafossite, de groupe d'espace $R\bar{3}m$ dans laquelle des plans successifs de Cr, Cu et O sont empilés (voir figure 20). Ses paramètres de maille sont $a = 2,976 \text{ \AA}$ et $c = 17,110 \text{ \AA}$. Les ions cuivre sont entourés chacun de deux ions oxygène avec les liaisons dirigées suivant l'axe \hat{c} , tandis que les ions chrome sont placés au centre d'octaèdres d'oxygène.

IV.B Ordre magnétique

Dans CuCrO_2 , on observe une transition de phase magnétique à $T_N = 23,5 \text{ K}$ (d'après [27]) ou bien deux transitions à des températures très proches, à $T_1 = 24,2 \text{ K}$ et $T_2 = 23,6 \text{ K}$ (d'après [28]). La phase de basse température présente un ordre tridimensionnel composé d'hélices qui se propagent dans la direction $[110]$, avec une périodicité incommensurable. Les spins se trouvent dans le plan orthogonal au vecteur de propagation de l'hélice. Une corrélation à longue distance entre les hélices est également observée dans la direction $[001]$. Dans l'éventuelle phase intermédiaire, les spirales seraient déjà présentes mais la structure serait bidimensionnelle, avec seulement des corrélations à courte distance entre les hélices suivant la direction $[001]$.

IV.C Ferroélectricité et couplage magnétoélectrique

Dans CuCrO_2 , on observe une polarisation électrique dans la phase antiferromagnétique hélicoïdale. Celle-ci est dirigée suivant l'axe de propagation de l'hélice $[110]$ et comme la structure possède un axe de symétrie d'ordre 3, il y a trois domaines différents possibles, avec les hélices et la polarisation suivant un des trois axes équivalents. Les théories KNB ou DMI ne permettent pas d'expliquer microscopiquement l'origine de cette polarisation. Arima a proposé une théorie selon laquelle cette polarisation est due à une hybridation particulière des orbitales électroniques en raison de la présence du couplage spin-orbite (cf I.C.1.3).

On observe un couplage magnétoélectrique dans ce composé. En effet, lorsqu'un champ magnétique est appliqué dans la direction $[1 - 10]$, la polarisation électrique bascule de $[110]$ à $[1 - 10]$ autour de $H_{\text{basc}} \sim 5 \text{ T}$ [29]. Une anomalie dans l'aimantation apparaît également pour cette valeur du champ magnétique. Cela révèle la présence d'une transition magnétoélectrique du premier ordre à H_{basc} . Le couplage magnétoélectrique se manifeste également par une forte dépendance en champ magnétique du champ électrique E_r nécessaire pour induire un renversement de la polarisation.

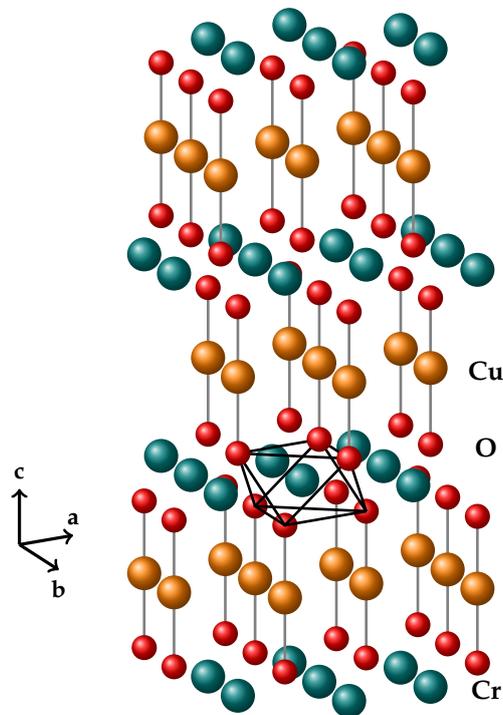


FIGURE 20 – Schéma de la structure cristalline de CuCrO_2 , de type delafossite et de groupe d'espace $R\bar{3}m$. La structure consiste en un empilement de plans de Cu et de Cr dans des octaèdres d'oxygène.

IV.D Mesures du spectre Raman à basse température

IV.D.1 Dispositif expérimental

IV.D.1.1 Préparation de l'échantillon

L'échantillon de CuCrO_2 étudié a la forme d'une plaquette de dimension $\sim 1 \times 2$ mm. Sa surface a été polie avec de la pâte de diamant dont les grains mesurent $0,1 \mu\text{m}$. Cette opération a pour objectifs d'aplanir la surface et de faire disparaître autant que possible les rayures pour minimiser la diffusion Rayleigh due aux fluctuations spatiales. L'échantillon a ensuite été collé sur une plaquette de cuivre avec de la laque d'argent et cette plaquette de cuivre a elle-même été collée sur le doigt froid du cryostat, toujours avec de la laque d'argent.

L'orientation de l'échantillon n'est pas connue. Comme il provient d'un échantillon plus gros qui s'est cassé en deux, il a été collé de façon à ce que le bord correspondant à la cassure soit horizontal car il est probable que la cassure se soit faite le long d'un axe cristallographique.

IV.D.1.2 Cryostat et bobine

Le doigt froid sur lequel est collé l'échantillon se trouve au bout d'une canne qui est placée dans un cryostat à hélium liquide. Dans ce cryostat se trouve une bobine Spectromag Oxford pouvant générer un champ magnétique statique de 10 T. La structure du cryostat est la suivante :

- un vide de garde isole thermiquement les réservoirs où se trouvent les liquides cryogéniques de l'extérieur ;
- un réservoir d'azote liquide permet de limiter l'évaporation de l'hélium liquide ;
- la bobine supraconductrice baigne dans le réservoir d'hélium liquide pour limiter son échauffement et rester ainsi dans l'état supraconducteur ;
- la chambre où se trouve l'échantillon est reliée par un capillaire au réservoir d'hélium.

Le refroidissement dans l'espace échantillon se fait par une circulation d'hélium gazeux froid provenant du réservoir. On pompe dans l'espace échantillon pour assurer la circulation du gaz. Le contrôle de la quantité d'hélium qui passe par le capillaire se fait à l'aide d'une vanne pointeau au niveau de celui-ci. Des résistances chauffantes placées sur la canne de l'échantillon assurent la régulation de la température. Grâce à ce système, il est possible de descendre jusqu'à 1,5 K.

Afin de pouvoir réaliser des mesures optiques, la bobine est séparée en deux et deux fenêtres permettent l'entrée et la sortie du faisceau laser.

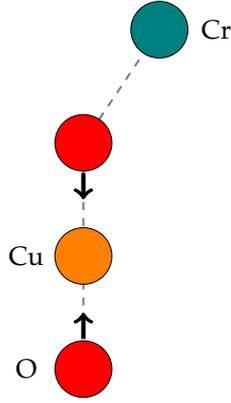


FIGURE 21 – Schéma du mouvement des ions impliqués dans le mode A_{1g} . Les ions O^{2-} vibrent en opposition de phase suivant l'axe \hat{c} .

IV.D.2 Modes attendus et règles de sélection

En diffusion Raman avec de la lumière visible, on sonde les excitations de vecteur d'onde $\vec{q} = \vec{0}$, c'est à dire qu'on se place au point Γ , le centre de la zone de Brillouin. Comme il y a 4 atomes par maille élémentaire, il y a 12 modes normaux de phonons, 3 modes acoustiques et 9 modes optiques. La théorie des groupes prédit (pour la structure de $CuCrO_2$ avec le groupe d'espace $R\bar{3}m$) les symétries suivantes au point Γ :

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + 3A_{2u} + 3E_u \quad (9)$$

Les modes E correspondent à des vibrations dans les plans (001) et sont deux fois dégénérés tandis que les modes A décrivent des vibrations suivant l'axe \hat{c} . A_{2u} et E_u sont des modes polaires donc ils sont inactifs en Raman, on ne peut pas les observer. On s'attend donc à voir deux modes, A_{1g} et E_g . Leurs tenseurs Raman sont les suivants :

$$A_{1g} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}, E_g(1) = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}, E_g(2) = \begin{pmatrix} 0 & -c & -d \\ -c & 0 & 0 \\ -d & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (10)$$

Ainsi, le mode A_{1g} n'est observable qu'en polarisations parallèles tandis que les modes E_g sont visibles à la fois en polarisations parallèles et croisées.

Le mode A_{1g} correspond au mouvement des ions O^{2-} suivant l'axe \hat{c} (voir figure 21). La non-polarité du phonon implique que nécessairement, les deux ions doivent se déplacer en opposition de phase. Les modes E_g sont associés à des mouvements similaires mais dans le plan normal à l'axe \hat{c} .

IV.D.3 Résultats obtenus

Le spectre Raman de $CuCrO_2$ a été mesuré dans les quatre configurations de polarisations à $T = 5$ K (voir figure 22). En polarisations croisées, le signal est plus faible qu'en polarisations parallèles, ce qui est attendu, les processus qui changent la polarisation sont moins probables. Les spectres mesurés présentent beaucoup plus que les deux modes A_{1g} et E_g attendus. On commence par tenter d'identifier les deux modes attendus et de déterminer si l'alignement du cristal est très éloigné des axes cristallographiques en regardant les règles de sélection.

Pour faire cela, le spectre mesuré est comparé avec ceux qui ont été déjà publiés. La figure 23 (extraite de la référence [30]) montre le spectre Raman de $CuCrO_2$ à température ambiante mesuré par Aktas *et al.* tandis que la figure 24 montre la dépendance en température entre 8 et 295 K du spectre. Les fréquences mesurées à 5 K (et obtenues par ajustement à des fonctions lorentziennes) sont rassemblées dans le tableau 1 et comparées à celles indiquées par [30]. Ces spectres comportent également beaucoup plus que deux pics mais dans leur cas, les pics à 457 et 709 cm^{-1} sont les plus intenses et les règles de sélection permettent de les associer respectivement aux modes E_g et A_{1g} . Dans notre cas, l'attribution est moins évidente en raison du mauvais alignement de l'échantillon mais néanmoins, le mode à 458 cm^{-1} est nettement visible en polarisation croisées alors que le mode à 710 cm^{-1} a une intensité plus faible. En polarisation parallèle, le mode à 710 cm^{-1} devient beaucoup plus important, ce qui est cohérent avec l'attribution des symétries. Par conséquent, les règles de sélection ne sont pas très bien respectées, l'alignement de l'échantillon n'est pas tout à fait correct.

Si on compare les spectres mesurés (voir figure 22) dans leur ensemble avec ceux qui ont été publiés, il apparaît qu'un grand pic autour de 560 cm^{-1} domine alors qu'il est beaucoup moins intense sur les figures 23

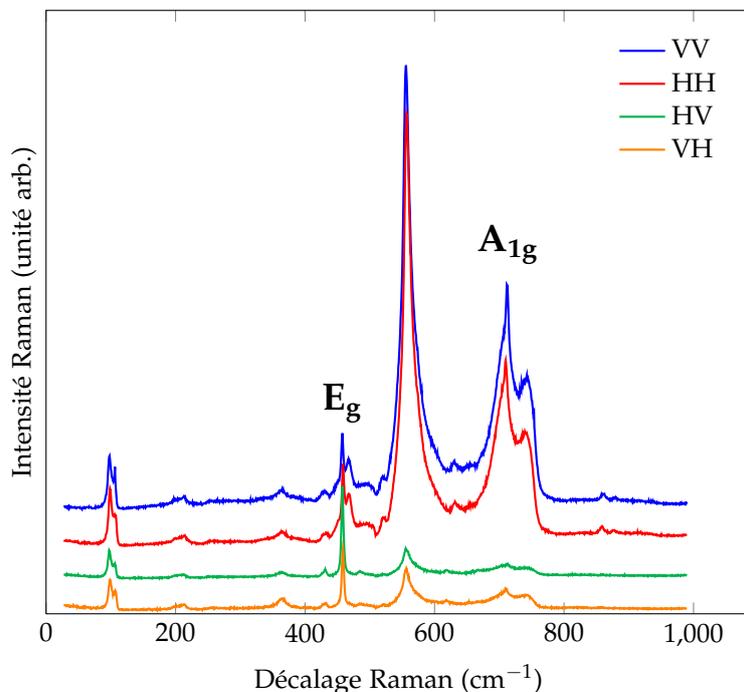


FIGURE 22 – Spectre Raman de CuCrO_2 à basse température (5 K) dans les 4 configurations de polarisations VV, HH, VH et HV.

et 24. Cependant, lorsqu'on étudie des composés de CuCrO_2 avec un peu de désordre, comme par exemple $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ou $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_2$, un large pic dans la zone autour de 550 cm^{-1} se développe lorsque le désordre augmente (voir la figure 25 et la référence [31]). Le grand pic autour de 560 cm^{-1} pourrait donc être attribué à la présence de désordre dans l'échantillon.

Fréquence (cm^{-1})	Observé en				Aktas <i>et al.</i> [30]	
99	VV	HH	VH	HV		
107	VV	HH	VH	HV	104	
205	VV	HH	VH	HV		
213	VV	HH	VH	HV	207	
364	VV	HH	VH	HV	359	
431	VV	HH	VH	HV		
450	VV	HH				
458	VV	HH	VH	HV	457	mode E_g
468	VV	HH			470	
488			VH	HV		
496	VV	HH				
520	VV	HH	VH	HV		
557	VV	HH	VH	HV	557	modes liés au désordre ?
568	VV	HH	VH	HV		
619			VH	HV	623	
631	VV	HH				
658	VV	HH				
669			VH	HV	668	
705	VV	HH	VH	HV		
710	VV	HH	VH	HV	713	mode A_{1g}
743	VV	HH	VH	HV		
858	VV	HH				
877	VV	HH				

TABLE 1 – Fréquences des modes observés sur les spectres des figures 22 et 24.

Il reste à discuter le problème du nombre de pics beaucoup plus grand que celui qu'on devrait observer

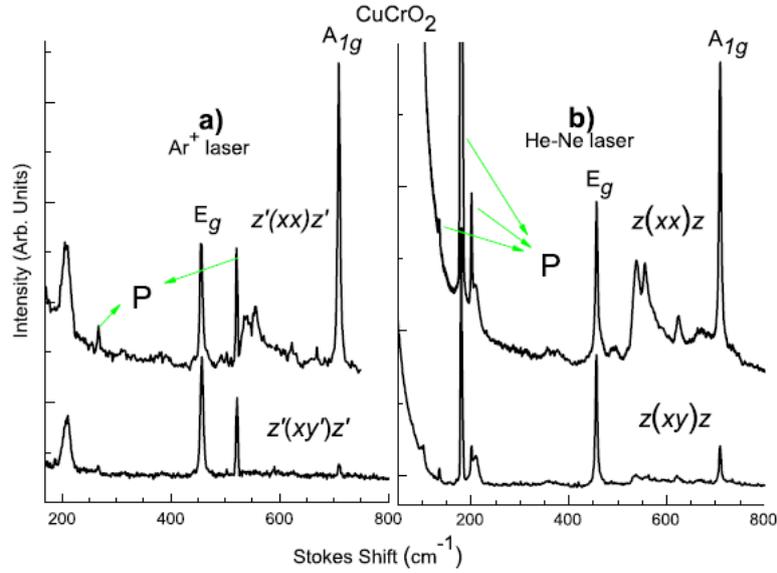


FIGURE 23 – Figure extraite de la référence [30]. Spectre Raman de CuCrO_2 à température ambiante obtenus avec un laser Ar^+ à 514,5 nm (a) ou un laser He-Ne à 632,8 nm (b). La configuration géométrique de diffusion est indiquée au dessus de chaque spectre dans la notation de Porto (cf II.A.1). Les polarisations suivant les axes y' et x sont respectivement parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence. Les flèches vertes indiquent les lignes d'émission plasma. Les modes Raman ont pour fréquence $\omega_{E_g} = 457 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega_{A_{1g}} = 709 \text{ cm}^{-1}$.

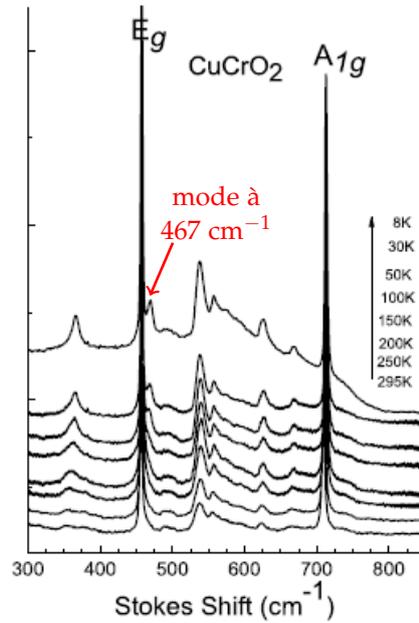


FIGURE 24 – Figure extraite de la référence [30]. Spectre Raman de CuCrO_2 entre 295 et 8 K. Un mode supplémentaire apparaît à 467 cm^{-1} au dessous de 200 K. Sa fréquence augmente légèrement à plus basse température. À 8 K, on observe une large bande centrée autour de 550 cm^{-1} qui est associée à des excitations magnétiques par les auteurs.

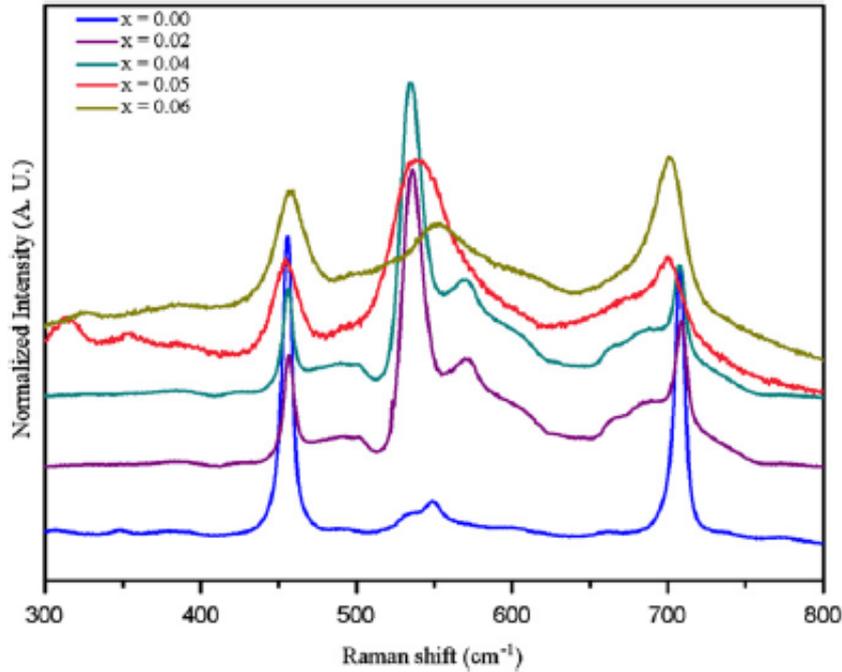


FIGURE 25 – Figure extraite de la référence [31]. Spectres Raman de $\text{CuCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ pour $0 \leq x \leq 0,06$, mesurés avec un laser à 514,5 nm. On observe la croissance d’un large pic autour de 550 cm^{-1} lorsque x augmente.

théoriquement. Dans des composés similaires, CuGaO_2 et CuAlO_2 , des pics supplémentaires sont également visibles [32, 33]. Des calculs *ab initio* de la dispersion des modes de phonons et une étude de la variation de la fréquence des modes sous pression a permis d’associer les pics supplémentaires à des modes de phonons à des points de la zone de Brillouin différents de Γ . Leur observation serait rendue possible par la présence de défauts dans la structure cristalline. C’est donc une origine possible pour les modes observés.

IV.E Effet du champ magnétique

Une fois le spectre mesuré à basse température, un champ magnétique jusqu’à 10 T a été appliqué à l’échantillon. Toujours à 5 K, le spectre a de nouveau été mesuré dans les quatre configurations de polarisations possibles. Étant donnée l’orientation approximative du cristal, on estime que le champ magnétique dans la direction $[1 - 10]$ a une valeur de l’ordre de 3 T et par conséquent, on n’a pas encore passé la transition magnétoélectrique, la polarisation n’a pas basculé.

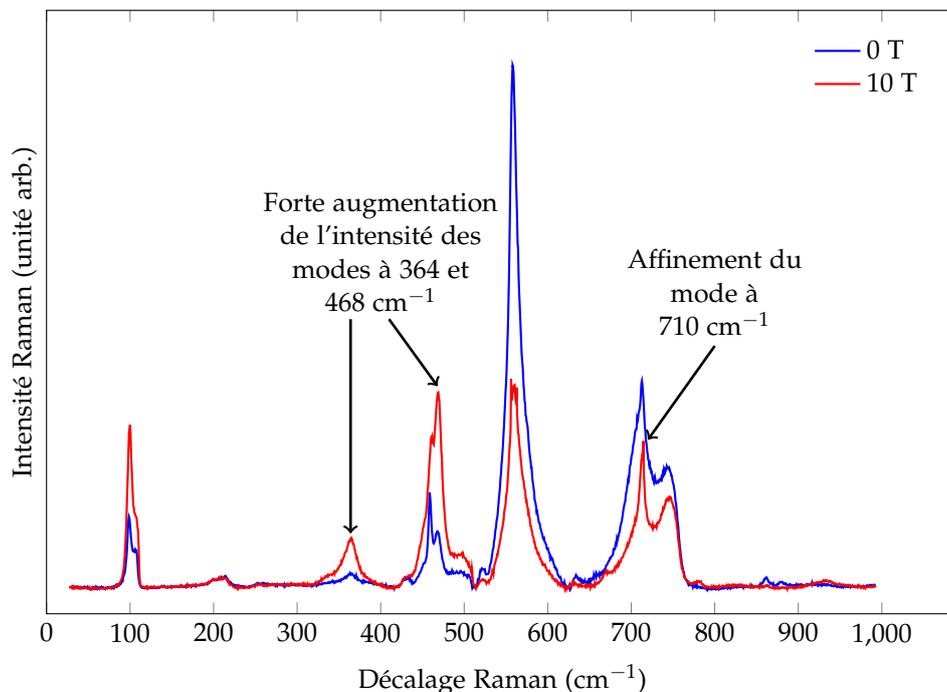
Le signal obtenu se trouve sur la figure 26. Pour pouvoir plus facilement comparer les pics, une ligne de base a été soustraite aux signaux. On constate trois modifications notables du spectre dues au champ magnétique : la forte croissance en intensité des pics à 364 et 468 cm^{-1} et la disparition du pic à 705 cm^{-1} , qui se traduit par l’affinement du pic correspondant au mode A_{1g} . Cependant, aucun décalage significatif en fréquence n’est observé.

Mode à 364 cm^{-1}

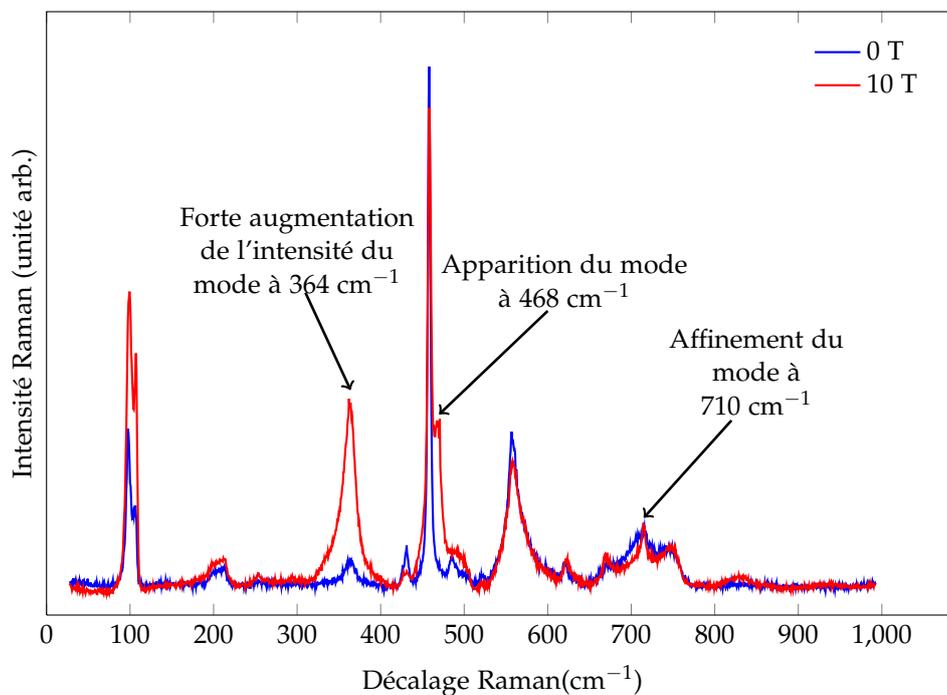
Ce mode est observé par Aktas *et al.* à 349 cm^{-1} . On constate sur la figure 24 qu’il devient clairement visible en polarisations parallèles pour $T \leq 200 \text{ K}$ et que son intensité croît nettement lorsque la température diminue. Lorsque le champ magnétique est appliqué, son intensité augmente fortement et l’effet est encore plus important en polarisations croisées qu’en polarisations parallèles. Il pourrait s’agir d’une excitation magnétique.

Mode à 468 cm^{-1}

Sur la figure 24, un pic à 467 cm^{-1} apparaît au dessous de 200 K et se décale lorsque la température diminue pour atteindre 470 cm^{-1} à 8 K. Son intensité augmente également lorsque la température diminue.



(a) Polarisations HH



(b) Polarisations HV

FIGURE 26 – Effet de l'application d'un champ magnétique de 10 T sur le spectre Raman de CuCrO_2 à $T = 5$ K. Une ligne de fond a été soustraite aux spectres pour faciliter la comparaison.

À 5 K, sans champ magnétique, ce pic est visible (mais faible) en polarisations parallèles mais pas en polarisations croisées (cf figure 22). Lorsque le champ est appliqué, son intensité augmente fortement et il devient visible également en polarisations croisées. Les mêmes hypothèses que pour le pic précédent peuvent être avancées pour expliquer ce comportement.

IV.F Poursuite des mesures

Les mesures effectuées et présentées ci-dessus ne permettent pas de tirer des conclusions nouvelles sur les phonons ou d'éventuelles excitations magnétiques dans CuCrO_2 . Les mesures à très basse énergie n'ont pas donné de résultats en raison d'une remontée du spectre qui gêne l'observation. Par conséquent, il faut

poursuivre ce travail en refaisant ces mesures dans un autre cryostat (celui utilisé pour étudier TbMnO_3) en faisant varier la longueur d'onde du laser pour voir si des excitations de basse énergie apparaissent lorsqu'on excite avec un laser rouge ou bleu.

Conclusion

Les mesures effectuées sur TbMnO_3 et CuCrO_2 fournissent des résultats préliminaires. Dans le cas de TbMnO_3 , il a été mis en évidence que l'application d'un champ électrique induit des décalages en fréquence sur les électromagnons. Une nouvelle mesure réalisée cette fois avec une électrode d'ITO est nécessaire pour confirmer ces résultats et établir des résultats quantitatifs. En ce qui concerne CuCrO_2 , l'origine des pics autres que les modes A_{1g} et E_g reste à établir, notamment celle des modes à 364 et 468 cm^{-1} dont l'intensité augmente fortement lorsqu'on applique un champ magnétique. De nouvelles mesures dans un autre cryostat avec des longueurs d'ondes différentes pourraient aussi permettre d'observer de nouvelles excitations à basse énergie.

Remerciements

Je remercie Maximilien Cazayous de m'avoir donné l'opportunité de découvrir grâce à ce stage les multiferroïques et la spectroscopie Raman. Je remercie également Constance Toulouse d'avoir travaillé avec moi et de m'avoir beaucoup aidée. Enfin, je suis reconnaissante à tous les membres de l'équipe SQUAP pour leur chaleureux accueil et leur disponibilité.

Bibliographie

- [1] H. Schmid, "Multi-ferroic magnetoelectrics," *Ferroelectrics*, vol. 162, no. 1, pp. 317–338, 1994.
- [2] D. Khomskii, "Classifying multiferroics : Mechanisms and effects," *Physics*, vol. 2, no. 20, pp. 1–8, 2009.
- [3] S.-W. Cheong and M. Mostovoy, "Multiferroics : a magnetic twist for ferroelectricity," *Nature materials*, vol. 6, no. 1, pp. 13–20, 2007.
- [4] J. van den Brink and D. I. Khomskii, "Multiferroicity due to charge ordering," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 20, no. 43, p. 434217, 2008.
- [5] S. Dong and J.-M. Liu, "Recent progress of multiferroic perovskite manganites," *Modern Physics Letters B*, vol. 26, no. 09, 2012.
- [6] S. Seki, Y. Onose, and Y. Tokura, "Spin-driven ferroelectricity in triangular lattice antiferromagnets ACrO_2 ($A = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Li}, \text{or Na}$)," *Physical review letters*, vol. 101, no. 6, p. 067204, 2008.
- [7] T. Nakajima, S. Mitsuda, S. Kanetsuki, K. Prokes, A. Podlesnyak, H. Kimura, and Y. Noda, "Spin non-collinearity in multiferroic phase of triangular lattice antiferromagnet $\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 76, no. 4, 2007.
- [8] T. Moriya, "Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism," *Physical Review*, vol. 120, no. 1, p. 91, 1960.
- [9] I. A. Sergienko and E. Dagotto, "Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites," *Physical Review B*, vol. 73, no. 9, p. 094434, 2006.
- [10] H. Katsura, A. V. Balatsky, and N. Nagaosa, "Dynamical magnetoelectric coupling in helical magnets," *Physical review letters*, vol. 98, no. 2, p. 027203, 2007.
- [11] T.-h. Arima, "Ferroelectricity induced by proper-screw type magnetic order," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 76, no. 7, 2007.
- [12] M. Cardona and Y. Y. Peter, *Fundamentals of semiconductors*. Springer, 2005.
- [13] P. A. Fleury, S. P. S. Porto, L. E. Cheesman, and H. J. Guggenheim, "Light scattering by spin waves in FeF_2 ," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 17, pp. 84–87, Jul 1966.
- [14] R. Elliott and R. Loudon, "The possible observation of electronic raman transitions in crystals," *Physics Letters*, vol. 3, no. 4, pp. 189–191, 1963.
- [15] D. Fausti, *Phase transitions and optically induced phenomena in cooperative systems*. PhD thesis, University of Groningen, 2008.
- [16] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, "Magnetic control of ferroelectric polarization," *Nature*, vol. 426, no. 6962, pp. 55–58, 2003.
- [17] J. Alonso, M. Martinez-Lope, M. Casais, and M. Fernandez-Diaz, "Evolution of the Jahn-Teller distortion of MnO_6 octahedra in RMnO_3 perovskites ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Y}$) : a neutron diffraction study," *Inorganic chemistry*, vol. 39, no. 5, pp. 917–923, 2000.
- [18] M. Kenzelmann, A. B. Harris, S. Jonas, C. Broholm, J. Schefer, S. B. Kim, C. L. Zhang, S.-W. Cheong, O. P. Vajk, and J. W. Lynn, "Magnetic inversion symmetry breaking and ferroelectricity in TbMnO_3 ," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, p. 087206, Aug 2005.
- [19] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Shintani, T. Kimura, and Y. Tokura, "Magnetic structure of TbMnO_3 by neutron diffraction," *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 012401, Jul 2004.
- [20] M. P. V. Stenberg and R. de Sousa, "Model for twin electromagnons and magnetically induced oscillatory polarization in multiferroic RMnO_3 ," *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 094419, Sep 2009.
- [21] H. Walker, F. Fabrizi, L. Paolasini, F. de Bergevin, J. Herrero-Martin, A. Boothroyd, D. Prabhakaran, and D. McMorrow, "Femtosecond magnetically induced lattice distortions in multiferroic TbMnO_3 ," *Science*, vol. 333, no. 6047, pp. 1273–1276, 2011.

- [22] N. Aliouane, K. Schmalzl, D. Senff, A. Maljuk, K. Prokeš, M. Braden, and D. Argyriou, "Flop of electric polarization driven by the flop of the Mn spin cycloid in multiferroic TbMnO₃," *Physical review letters*, vol. 102, no. 20, p. 207205, 2009.
- [23] A. Pimenov, A. Mukhin, V. Y. Ivanov, V. Travkin, A. Balbashov, and A. Loidl, "Possible evidence for electromagnons in multiferroic manganites," *Nature Physics*, vol. 2, no. 2, pp. 97–100, 2006.
- [24] P. Rovillain, M. Cazayous, Y. Gallais, A. Sacuto, M.-A. Measson, and H. Sakata, "Magnetoelectric excitations in multiferroic TbMnO₃ by Raman scattering," *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 054428, Feb 2010.
- [25] P. Rovillain, *Une approche optique de l'intrication entre le magnétisme et la ferroélectricité dans les multiferroïques*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2011.
- [26] R. Valdés Aguilar, M. Mostovoy, A. B. Sushkov, C. L. Zhang, Y. J. Choi, S.-W. Cheong, and H. D. Drew, "Origin of electromagnon excitations in multiferroic RMnO₃," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 047203, Jan 2009.
- [27] G. Ehlers, A. Podlesnyak, M. Frontzek, R. Freitas, L. Ghivelder, J. Gardner, S. Shiryayev, and S. Barilo, "A detailed study of the magnetic phase transition in CuCrO₂," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 25, no. 49, p. 496009, 2013.
- [28] M. Frontzek, G. Ehlers, A. Podlesnyak, H. Cao, M. Matsuda, O. Zaharko, N. Aliouane, S. Barilo, and S. Shiryayev, "Magnetic structure of CuCrO₂ : a single crystal neutron diffraction study," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 24, no. 1, p. 016004, 2012.
- [29] K. Kimura, H. Nakamura, S. Kimura, M. Hagiwara, and T. Kimura, "Tuning ferroelectric polarization reversal by electric and magnetic fields in CuCrO₂," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, p. 107201, Sep 2009.
- [30] O. Aktas, K. D. Truong, T. Otani, G. Balakrishnan, M. J. Clouter, T. Kimura, and G. Quirion, "Raman scattering study of delafossite magnetoelectric multiferroic compounds : CuFeO₂ and CuCrO₂," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 24, no. 3, p. 036003, 2012.
- [31] T. Elkhouni, M. Amami, C. Colin, P. Strobel, and A. Ben Salah, "Synthesis, structural and magnetic studies of the CuCr_{1-x}Co_xO₂ delafossite oxide," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 330, pp. 101–105, 2013.
- [32] J. Pellicer-Porres, A. Segura, E. Martínez, A. M. Saitta, A. Polian, J. C. Chervin, and B. Canny, "Vibrational properties of delafossite CuGaO₂ at ambient and high pressures," *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 064301, Aug 2005.
- [33] J. Pellicer-Porres, D. Martínez-García, A. Segura, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, J. C. Chervin, N. Garro, and D. Kim, "Pressure and temperature dependence of the lattice dynamics of CuAlO₂ investigated by Raman scattering experiments and *ab initio* calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 184301, Nov 2006.