



Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou



Faculté des Sciences  
Département de physique

Laboratoire de physique et chimie  
quantiques

## Mémoire de Master

Spécialité : Physique de la matière de dimensionnalité réduite.

Présenté par : M. BRIHMAT Malik

Sous le thème :

---

***Frustration et excitations magnétiques dans les structures à faible non-colinéarité***

***« Configuration particulière de Dzyaloshinskii-Moriya »***

---

Devant la commission d'examen composée de :

M. LAMROUS Omar	Professeur	(UMMTO)	Président
M. TAMINE Mokrane	Professeur	(UMMTO)	Rapporteur
M. BELKHIR Abderrahmane	M.C.A	(UMMTO)	Examineur

Le 25 Septembre 2014.

## Remerciements

*L'ensemble de ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ – UMMTO) sous la direction du Professeur TAMINE Mokrane. Je tiens à lui adresser mes sincères remerciements d'avoir accepté de diriger ce travail, et lui exprimer toute ma reconnaissance pour sa disponibilité, sa rigueur scientifique et ses conseils avisés.*

*Je tiens à remercier Monsieur LAMROUS Omar d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance et de s'être donné le temps d'examiner soigneusement ce présent travail.*

*Je remercie également Monsieur BELKHIR Abderrahmane, d'une part d'avoir accepté de faire partie de mon jury et d'avoir examiné avec beaucoup d'intérêt mon travail, et d'autre part pour ses encouragements tout au long du stage. Merci.*

*Je remercie M. Bouzar Hamid, directeur du LPCQ, pour le bon accueil qu'il nous a réservé au sein de cette structure et toute l'aise qu'il a veillé à nous y garantir durant notre stage.*

*C'est une profonde reconnaissance que j'exprime ici à tous mes enseignants pour leurs compétences et le souci qu'ils se font à la qualité de notre formation.*

*M. Ould-Fella Ouramdhane et Mme Nador Hassina, m'ont soutenu avec beaucoup de sympathie au cours de ce travail. Qu'ils trouvent ici mes sincères remerciements.*

*Le bon déroulement d'un travail requiert aussi une ambiance convenable et encourageante. Que mes camarades stagiaires et les thésards du LPCQ trouvent ici l'expression de mon amitié et de mes sincères vœux de réussite.*

---

Dédicaces

---

*À mes parents*

*À toute ma famille*  
*Pour Farid Aoubouadj*



## Table des matières

Remerciements .....	2
Dédicaces.....	3
Introduction générale.....	7
Chapitre 1 :	
Quelques aspects sur le magnétisme frustré, colinéaire et non-colinéaire.....	8
le magnétisme frustré, colinéaire et non-colinéaire.....	8
Introduction.....	9
A. Spin et magnétisme.....	9
I. Le spin.....	9
II. Le moment magnétique.....	10
II-1. L'aspect classique.....	11
II-2. L'aspect quantique.....	11
III. Les orbitales.....	12
IV. Le champ cristallin.....	15
V. Les différentes interactions magnétiques.....	16
V-1. Interaction magnétique dipôle-dipôle.....	16
V-2. L'interaction d'échange.....	17
V-3. Interaction de superéchange.....	17
V-4. Echange anisotrope.....	18
Résumé.....	19
B. Magnétisme non colinéaires.....	20
I. Systèmes magnétiques frustrés.....	21
I-1. Définition.....	21
I-2. Fondement théorique.....	21
II. Les origines de la frustration.....	23

II-1.	La topologie du réseau.....	23
II-2.	Le désordre des interactions.....	25
II-3.	La présence de compétitions d'interactions.....	26
III.	Paramètres mettant en évidence la frustration.....	29
III-1.	Fonction de frustration.....	29
III-2.	Le rapport $\theta P / TN$ .....	29
III-3.	Fonction de contrainte.....	30
IV.	Structures magnétiques à faible canting des spins.....	31
IV-1.	Généralités.....	31
IV-2.	Interaction de Dzyaloshinskii-Moriya (DM).....	32
Chapitre 2 :		
	Description des structures $MF_3$ (M=Fe, Cr).....	34
	Introduction.....	35
V.	Propriétés physiques.....	35
VI.	Propriétés structurales.....	36
VI-1.	Les diverses variétés du fluorure de fer $FeF_3$ .....	36
VI-2.	Variétés structurales du $CrF_3$ et leurs stabilités relatives.....	39
VII.	Structures idéales du $FeF_3$ et du $CrF_3$ .....	39
VII-1.	À haute température.....	39
VII-2.	À température ambiante.....	40
VIII.	Propriétés magnétiques.....	40
IX.	Modélisation des structures magnétiques par simulation numérique.....	44
Chapitre 3 :		
	Excitations magnétiques en volume et en surface.....	48
	Introduction.....	49
I.	Concept de l'onde de spin.....	49
II.	Excitations magnétiques en volume.....	50
III.	Excitations magnétiques de surface.....	56

IV.	Passage du volume à la surface.....	57
V.	Résultats et discussion.....	59
V.1.	Excitations de volume, sans l'interaction DM.....	59
V.2.	Excitations magnétiques en présence de l'interaction DM, en fonction de Js/J et de l'angle de canting.....	60
V.3.	Excitations magnétiques en fonction du rapport D/J. ....	62
V.4.	Variation du gap d'énergie en fonction de l'angle de canting.....	67
	Conclusion générale.....	70
	Perspectives envisagées.....	70
	Bibliographie .....	71

## Introduction générale.

Les observations de Yeffet-Kittel sur les structures hélicoïdales et triangulaires sont à l'origine de l'émergence de plusieurs concepts, dont la frustration magnétique induite par la compétition entre les différentes interactions d'échange. Plusieurs études théoriques et expérimentales ont été consacrées à ce phénomène, tant dans les réseaux cristallins que dans les phases amorphes. Cela a permis de mettre en évidence un comportement non-colinéaire du magnétisme, qui entraîne des propriétés physiques intéressantes. Parmi ces propriétés, la présence d'un ferromagnétisme faible dans les structures antiferromagnétiques, résultant du canting des moments magnétiques.

En effet, la compréhension du magnétisme frustré en général, se veut un enjeu majeur dans le domaine de la matière condensée, car ses structures magnétiques tant considérées non-conventionnelles présentent un grand nombre d'états fondamentaux. Plus spécialement, la frustration due à la compétition des interactions revêt un intérêt particulier, parce qu'elle explore la réalité physique en tenant compte de plusieurs degrés de liberté, et fait alors l'objet de plusieurs sujets d'étude à la lumière de nouvelles découvertes et de la multiplicité des outils d'étude ainsi que des matériaux modèles et/ou d'intérêt technologique.

Nous avons choisi comme modèle d'étude deux éléments,  $\text{FeF}_3$  et  $\text{CrF}_3$ , parmi les composés fluorures ioniques à base des métaux de transition 3d. Les structures magnétiques de ces deux composés, à spin total différents, sont caractérisées par une frustration engendrée par la compétition des interactions. Elles constituent un cas d'école pour l'étude de la frustration et des structures à faibles non colinéarité.

Le premier chapitre de ce travail est consacré au rappel de quelques concepts sur le magnétisme frustré et les structures à faible non-colinéarité, afin de mieux comprendre les propriétés structurales et magnétiques des deux modèles d'études qui seront traités au deuxième chapitre.

Au troisième chapitre, nous développons le formalisme mathématique décrivant les courbes de dispersion des magnons, à partir d'un Hamiltonien qui généralise toutes les interactions subsistant dans les structures en question. Nous avons ensuite décrit succinctement les modalités de passage des équations d'excitations en surface vers celles décrivant le volume. Nous présentons aussi dans ce chapitre, les résultats ainsi que leur interprétation.

# Chapitre 1 :

Quelques aspects sur  
le magnétisme frustré,  
colinéaire et non-colinéaire.

## Introduction.

Dans ce chapitre, traitant du magnétisme non colinéaire, nous rappelons quelques notions essentielles à la compréhension des propriétés magnétiques des deux modèles d'étude, qui seront présentés au deuxième chapitre.

Dans la première partie, nous donnons un rappel sur les moments magnétiques, leurs différents types d'interaction et chemins d'échange, ainsi que les ordres magnétiques qui en résultent.

La deuxième partie sera consacrée aux phénomènes de la frustration et du canting des spins. Après avoir défini la frustration magnétique, énuméré ses origines et les paramètres la mettant en évidence, nous définissons le phénomène du canting des spins, dont l'influence sur le spectre des magnons est l'un des objectifs de ce travail. Nous en donnerons une définition générale ainsi que l'origine de son apparition dans les deux structures du  $\text{FeF}_3$  et du  $\text{CrF}_3$ , et ses conséquences sur les propriétés magnétiques de ces deux modèles.

## A. Spin et magnétisme.

### I. Le spin.

Le spin, défini comme le moment cinétique intrinsèque des particules quantiques, est également la seule observable quantique ne possédant pas d'équivalent classique. Il est cependant régi par les mêmes lois s'appliquant à tous les moments cinétiques quantiques. C'est donc un opérateur vectoriel hermitien  $\widehat{\mathbf{S}}$ , avec trois composantes  $\widehat{\mathbf{S}}_x$ ,  $\widehat{\mathbf{S}}_y$  et  $\widehat{\mathbf{S}}_z$  suivant les axes cartésiens. Toutes les particules quantiques connues ou qui font l'objet de recherches, pour une éventuelle mise en évidence, possèdent un nombre quantique de spin compris entre  $\mathbf{0}$  et  $\mathbf{2}$ . Il est de  $\frac{1}{2}$  pour l'électron.

La genèse du concept du spin fut l'une des plus complexes de l'histoire de la physique du vingtième siècle [1]. Sa problématique a été soulevée par des observations réalisées par Stern et Gerlach (1922) sur les structures hyperfines des raies spectrales ou encore l'effet Zeeman anormal. Des travaux que l'on considère de nos jours d'avant-gardistes jusqu'à la mise en évidence du spin (1925) par Uhlenbeck et Goudsmit [2]. L'aboutissement des travaux sur ce nouvel être physique fut révolutionnaire pour la

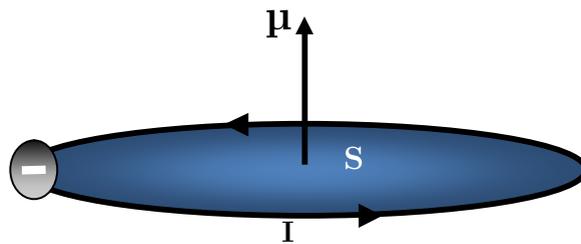
mécanique quantique, alors dans son cadre naissant, ainsi que tous les domaines de la physique s’y appuyant. Le magnétisme en particulier connut un nouvel essor, grâce à l’interprétation de Heisenberg (1929), attribuant l’origine des interactions responsables de l’ordre magnétique aux couplages entre spins [3].

Ces acquis ont non seulement permis l’établissement d’une base théorique pour tous les travaux précédents, tels que les travaux de Curie qui introduisit les notions du diamagnétisme, du paramagnétisme et du ferromagnétisme, ainsi que ceux de Langevin sur les magnétismes induit et permanent, mais viennent aussi soutenir toute une théorie établie par Weiss sur le paramagnétisme et le ferromagnétisme [3]. L’on assiste alors à d’autres avancées décisives, notamment avec Néel dans la théorie du ferrimagnétisme en (1948), ou encore dans la théorie de l’antiferromagnétisme (1936), pour laquelle, entre autres travaux, Néel reçut le prix Nobel de physique (1970).

En effet, l’origine du magnétisme qu’on attribue, dans un langage simplifié, au spin, nécessiterait en réalité plus d’approfondissement, car résultant de la coexistence de phénomènes classique et quantique. L’on parle alors de moment magnétique.

## II. Le moment magnétique.

Le moment magnétique résulte de la combinaison de deux contributions ; celle du spin qui est décrite dans la mécanique quantique et celle du dipôle magnétique, décrit dans la physique classique. Il est orienté suivant la normale au mouvement de l’électron[4].



**Figure1.1** : Schéma d’un électron en orbite, générant un moment magnétique  $\mu$ .

## II-1. L'aspect classique.

Toute particule chargée, telle que l'électron, en mouvement orbital, produit un champ magnétique dans la direction perpendiculaire au plan de l'orbite, et l'orientation du champ sera dépendante au flux du courant que la charge génère. La grandeur du moment magnétique,  $\boldsymbol{\mu}$ , dépend quant à elle de la valeur de la charge en orbite. Dans le cas d'un électron  $e^-$ , sur une orbite de période  $\tau = 2\pi r/v$  ( $v$  : la fréquence de rotation de la charge) dont l'aire est de  $S = \pi r^2$ , le moment généré aura pour expression :

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{-e\pi r^2}{\tau} = \frac{e\hbar}{2m_e} = -\boldsymbol{\mu}_B \quad (1.1)$$

Le moment orbital  $m_e v r$  de l'électron à l'état fondamental prend la valeur  $\hbar$ , ainsi le magnéton de Bohr sera  $\boldsymbol{\mu}_B = 9.27410^{-24} \text{A} \cdot \text{m}^2$  [4].

Les orbitales électroniques sont en réalité plus complexes que celle décrite au schéma de la **figure 1.1**, et sont décrites dans le cadre quantique, bien que le concept du moment magnétique provienne d'une réflexion classique.

## II-2. L'aspect quantique.

Le spin est souvent décrit comme un moment angulaire intrinsèque à l'électron, et est représenté par le nombre quantique de spin  $s$ . Il peut prendre les valeurs  $m_s = \mp 1/2$ , tandis que le moment possède une composante  $-g \boldsymbol{\mu}_B m_s$  uniquement selon l'axe défini par un champ local. La contribution du spin [4] au moment total est de

$$\sqrt{s(s+1)} g \boldsymbol{\mu}_B = \sqrt{3} g \boldsymbol{\mu}_B / 2 \quad (1.2)$$

La résultante d'une combinaison de spins est obtenue par les diagrammes de vecteurs, donné dans le **tableau 1.1**. Lorsque deux spins  $1/2$  s'ajoutent, la résultante prend les valeurs  $S=0$  ou  $S=1$ , par conséquent  $\widehat{\mathbf{S}}_{tot}^2 = 0$  ou  $2$ , tel que  $\widehat{\mathbf{S}}_{tot} = \sqrt{s(s+1)}$ .

Etant donné qu'il n'y a qu'une seule façon de combiner les spins donnant  $\mathbf{S}=0$ , par conséquent un état singulet est formé. Cependant, dans le cas  $\mathbf{S}=1$ , les trois combinaisons possibles pour un  $\widehat{\mathbf{S}}_{tot}^2 = 2$  correspondent à un état triplet.

Pendant que la relation entre les spins est maintenue, ceux-ci peuvent adopter n'importe quelle position à la surface du cône, tandis que l'angle  $\varphi$  par rapport à l'axe azimutal, que définit un champ magnétique appliqué, reste constant, tel que  $\varphi = \arccos\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)$ [5,6].

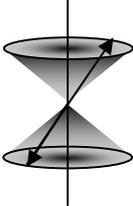
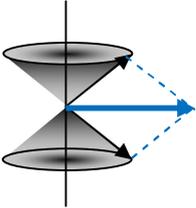
	$m_s = -1$	$m_s = 0$	$m_s = +1$
$S=0$			
$S=1$			

Tableau 1.1 : Les différentes combinaisons de spins donnant la valeur totale de  $\hat{S}_{tot}$ .

### III. Les orbitales.

Les électrons n'ayant qu'une densité de probabilité de présence autour du noyau, plutôt que des positions certaines, on ne parle donc plus d'orbite circulaire classique mais d'orbitales atomique que définissent deux paramètres ; une partie radiale et une partie angulaire.

La partie radiale d'une orbitale est donnée par la fonction  $j_l(\beta_{n,l} r/\alpha)$ , tel que  $r$  est le rayon,  $\alpha$  est le facteur de normalisation et  $j_l$  est la fonction de Bessel. La fonction de Bessel est périodique et se termine par un nombre entier de nœuds, tel que  $\beta_{n,l}$  est le  $n^{\text{ème}}$  zéro de la  $l^{\text{ème}}$  fonction de Bessel. La condition pour que la fonction de Bessel ait un nombre entier de nœuds,  $n$  qui correspond au premier nombre quantique, permet la quantification de la probabilité de la distribution radiale des orbitales occupées[7].

Quant à la distribution angulaire des orbitales, elle est décrite par les harmoniques sphériques, que l'on définit comme la propagation des ondes à la surface d'une sphère qui sont décrites par des fonctions de Legendre normalisées,  $Y_l^{m_l}(\theta, \varphi)$ . Dans ce cas, la quantification repose sur la condition que les ondes dans cette surface se terminent sur des nœuds. Afin de satisfaire cette conditions les nombres quantiques  $m_l$  et  $l$  doivent être des entiers naturels, avec  $l > 1$  et  $|m_l| < l$ , autrement les fonctions d'ondes seraient infinies à  $\theta = 0$  et/ou  $\theta = \pi$  [7].

$Y_l^{m_l}(\theta, \varphi)$	$m_l = 0$	$m_l = \mp 1$	$m_l = \mp 2$	$m_l = \mp 3$
$l = 0$	 $s$			
$l = 1$	 $p_z$		$p_x, p_y$	
$l = 2$	 $d_{z^2}$	 $d_{yz}, d_{xz}$		$d_{x^2-y^2}, d_{xy}$
$l = 3$	 $f_z^3$	 $f_{yz^2}, f_{xz^2}$	 $f_{xyz}, f_z(x^2 - y^2)$	 $f_{y(3x^2 - y^2)}, f_{x(3y^2 - x^2)}$

**Tableau 1.2 :** Surfaces limites des parties réelles des fonctions d'ondes, pour les quatre premières valeurs de  $l$ , représentant les régions dont la probabilité de présence d'un électron est estimé à 9/10.

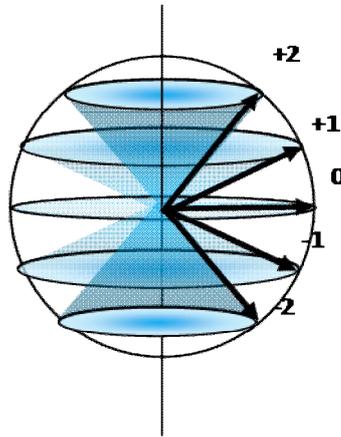
Les parties angulaire et radiale peuvent également s'exprimer dans un système de coordonnées polaires comme suit :

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = A_{n,l} j_l(\beta_{n,l} r / \alpha) Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) \quad (1.3)$$

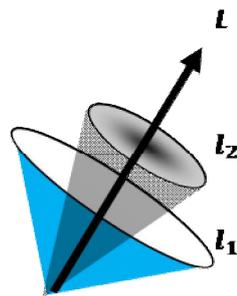
Avec  $A_{n,l}$  facteur de normalisation

Dans le **tableau 1.2**, nous reprenons de simples surfaces des probabilités des harmoniques sphériques, non superposées, qui montrent la différence entre la surface d'une sphère et la propagation des ondes sur la surface de la même sphère [5].

Les orbitales susceptibles d'être occupées sont représentées par un diagramme de vecteurs dans la **figure 1.2**, où les  $2l+1$  valeurs possibles de  $m_l$  sont représentées en cônes suivant l'axe ( $Oz$ ). Ce schéma représente la quantification du nombre quantique  $m_l$ , sa relation à  $l$ , ainsi que la dégénérescence dans les directions  $x$  et  $y$ . Ceci ne peut être explicité que si la composante en  $Z$  est connue [5]. Les orbitales permises ont une densité plus élevée qui s'accroît avec les valeurs de  $l$ , jusqu'à ce que le système apparait continu et classique.



**Figure 1.2** : Représentation en vecteurs des  $m_l$  valeurs possibles de  $l=2$ , tel que le rayon de la sphère est de  $\sqrt{l(l+1)}$ .



**Figure 1.3** : Moment orbital total,  $L$ , obtenu par l'addition des vecteurs  $l_1$  et  $l_2$ .

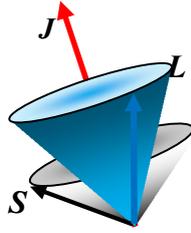


Figure 1.4 : Représentation vectorielle du couplage  $L$ - $S$ .

#### IV. Le champ cristallin.

La théorie du champ cristallin décrit la structure électronique des complexes des métaux de transition qui sont pour la plupart des complexes de coordination ou organométallique. Cette théorie permet d'expliquer en particulier leurs propriétés magnétiques et de spin.

La dimension et la nature du champ cristallin dépendent de la symétrie de l'environnement local. Lorsque l'environnement d'un cation métallique est tétraédrique, les orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  sont de moindre énergie, tandis que dans un environnement octaédrique, les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  ou  $d_{yz}$  que l'on peut voir au **tableau 1.2** sont les plus énergétiques [8]. Dans les deux cas, les orbitales deviennent plus favorables si elles se trouvent dans la direction des atomes environnants et ont la symétrie de leur environnement liant [8].

Dans un champ cristallin intense, les électrons adoptent une configuration de bas spin et, dans certains cas, forment des paires dans les orbitales de basse énergie. Cependant, dans le cas où le champ cristallin est faible, les électrons se comportent autrement en adoptant des configurations de haut spin, occupant toutes les orbitales disponibles.

Les interactions entre les spins non appariés des électrons dans ces orbitales sont à l'origine de l'ordre magnétique. Nous verrons, dans ce qui suit, une description de chaque type d'interaction qui pourrait exister dans les deux structures du  $\mathbf{FeF}_3$  et du  $\mathbf{CrF}_3$ .

## V. Les différentes interactions magnétiques.

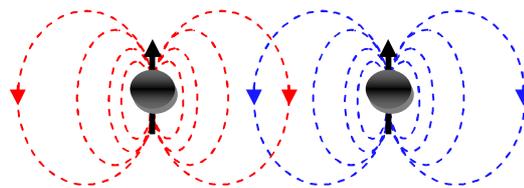
L'interaction entre les moments est d'une importante contribution du fait de la multiplicité de ses types et des chemins d'échange, par conséquent plusieurs ordres magnétiques peuvent être observés. Nous allons commencer par relever le critère permettant de spécifier le type d'interaction, que l'on rencontre dans les isolants, et examiner ensuite les structures qui en découlent.

Nous abordons cette section par l'image classique du magnétisme en **figure.1.5** de l'interaction magnétique dipolaire.

### V-1. Interaction magnétique dipôle-dipôle.

C'est l'interaction la plus connue à l'échelle macroscopique parce qu'elle montre clairement l'apparition d'un champ magnétique dans l'environnement des atomes. Cependant, lorsque les moments magnétiques sont faibles, cette interaction est faible, souvent la moins contribuable à l'ordre magnétique. L'interaction dipolaire décroît en  $\frac{1}{r^3}$ , ce qui lui attribue une longue portée, comparée à l'interaction d'échange que nous verrons dans la section suivante. L'énergie de l'interaction pour deux dipôles  $\mu_i$  et  $\mu_j$  séparés d'une distance  $r_{ij}$  est donné par :

$$E_{ij}^{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi r_{ij}^2} \left[ \mu_i \mu_j - \frac{3}{r^2} (\mu_i \cdot r)(\mu_j \cdot r) \right] \quad (1.4)$$



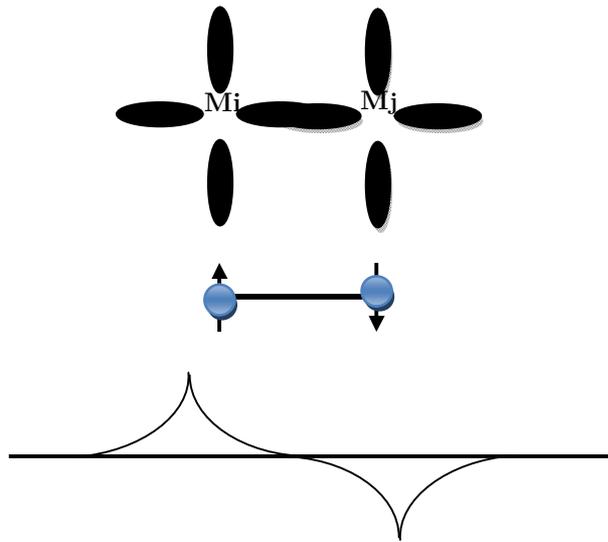
**Figure 1.5** : Schéma de l'interaction dipolaire montrant les lignes de champ de chaque atome.

Bien que cette interaction soit faible, elle joue un rôle important dans le cas des matériaux se cristallisant à basse températures avec un moment magnétique élevé, comme dans le cas des pyrochlores à base de terres rares [9].

## V-2. L'interaction d'échange.

L'interaction quantique entre électrons au niveau des ions magnétiques est décrite par un échange direct qui résulte du recouvrement des fonctions d'ondes électroniques. Pour une particule à spin demi-entier, comme l'électron, la fonction d'onde totale doit être antisymétrique : lorsque la partie spatiale de la fonction d'onde est symétrique, la partie du spin doit être antisymétrique, ou anti-alignée. Cet arrangement est décrit par l'échange antiferromagnétique. Toutefois, si la partie spatiale de la fonction d'onde est antisymétrique, la partie des spins, doit être alors symétrique, et leur arrangement parallèle donne lieu à l'échange ferromagnétique.

L'interaction d'échange est ferromagnétique quand  $J > 0$ , et correspond à un état singulet, tandis qu'elle est antiferromagnétique quand  $J < 0$ , et correspond à un état triplet [10].



**Figure 1.6** : Image du recouvrement des orbitales de deux sites magnétiques d'un métal,  $M_i$  et  $M_j$  duquel provient l'interaction d'échange, schématisant également la direction des moments magnétiques dans les atomes.

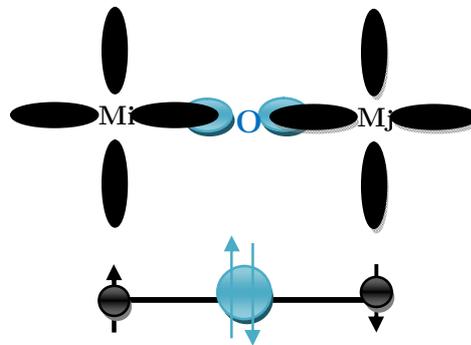
## V-3. Interaction de superéchange.

Dans un cristal ionique, l'ordre magnétique est souvent représenté par un ion non magnétique pour donner lieu à une interaction de superéchange. La grandeur de

cette interaction dépend du degré du recouvrement. Si l'angle entre les cations métalliques est de  $182^\circ$ , l'intensité du couplage dépend alors du type de la liaison :

Lorsqu'il s'agit d'une liaison  $\sigma$ , l'intensité du superéchange est bien plus importante que dans le cas d'une liaison  $\pi$ . Si l'angle entre un cation et un anion est de  $90^\circ$ , il y aura un recouvrement direct des orbitales  $d_{xy}$  (ou  $d_{xz}$ , ou  $d_{yz}$ ). Des angles intermédiaires tendront à réduire le taux de recouvrement, par conséquent l'interaction sera moins forte [11].

L'échange, ferromagnétique ou antiferromagnétique, que génère la liaison, dépend des orbitales qui se recouvrent, de l'angle entre les orbitales et des états des spins des ions métalliques.



**Figure 1.8** : Image du recouvrement, par la médiation d'un atome d'oxygène, des orbitales de deux sites magnétiques d'un métal,  $M_i$  et  $M_j$  duquel provient l'interaction de superéchange, schématisant également la tendance antiferromagnétique.

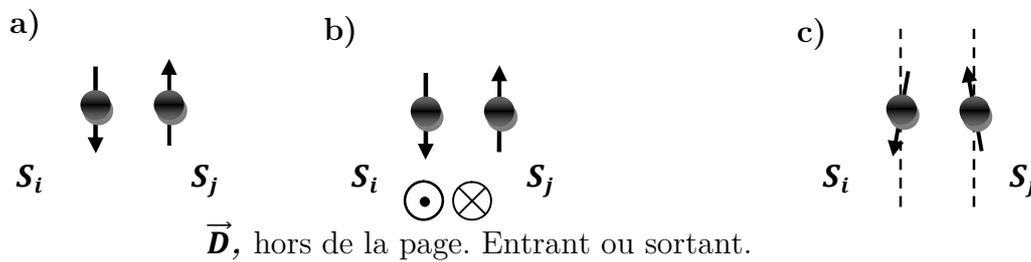
#### V-4. Echange anisotrope.

L'échange anisotrope survient lorsqu'il y a une interaction d'échange, médiatisée par un couplage spin orbite, entre deux ions  $i$  et  $j$ , se trouvant dans des états excités. Cette interaction, plus communément dite de Dzyaloshinsky-Moriya (DM), lorsqu'elle agit entre deux spins  $S_i$  et  $S_j$  se traduit dans l'Hamiltonien par un terme supplémentaire qui est exprimé comme suit :

$$H_{DM} = \overline{\overline{D}} \cdot \vec{S}_i \wedge \vec{S}_j \quad (1.5)$$

Ce terme est minimisé si  $\mathbf{D}$  est orienté dans la direction opposée à la résultante du produit vectoriel des deux spins  $\vec{\mathbf{S}}_i$  et  $\vec{\mathbf{S}}_j$ . Ceci correspond à une légère inclinaison des axes supportant les deux spins, qu'on appelle *un canting de spins*.

Le canting de spin est à l'origine d'un ferromagnétisme faible, qui serait orienté dans la direction perpendiculaire à  $\mathbf{D}$  et de la résultante du produit vectoriel des deux spins anti-alignés (**figure 1.9**). Le vecteur  $\mathbf{D}$  s'annule à la présence d'un centre d'inversion entre les deux sites  $i$  et  $j$  [10].



**Figure 1.9** : Canting de spin à la présence d'une interaction  $\mathbf{DM}$  dans un système antiferromagnétique. a) deux spins antiparallèle. b)  $\mathbf{D}$  est perpendiculaire au plan des deux spins. c) afin de minimiser le terme de l'interaction  $\mathbf{DM}$ , les deux spins présentent un canting qui s'accompagne d'un ferromagnétisme faible perpendiculaire à  $\mathbf{D}$  et aux axes des deux spins.

## Résumé.

Chacune de ces différentes interactions, que nous avons citées ci-dessus, favorise une orientation bien spécifique à l'ordre local d'un système magnétique. Chaque interaction se traduit par un terme dans l'énergie totale du système, mais seuls les plus prépondérants imposent au système son ordre magnétique global, celui observé. Parmi ces ordres magnétiques, nous insisterons dans ce qui suit sur le ferromagnétisme et l'antiferromagnétisme, qu'ils soient parfaitement colinéaires ou non colinéaires, ainsi que sur les structures frustrées et leurs origines.

## **B. Magnétisme non colinéaires.**

Dans le cadre de la théorie de l'antiferromagnétisme, Néel ainsi que Landau définissent l'état fondamental classique d'un système antiferromagnétique comme étant celui où les spins sont alignés de manière antiparallèle entre plus proches voisins[4,5]. Cependant, la mise en œuvre et l'amélioration d'outils expérimentaux adaptés, tels que l'utilisation des neutrons comme sonde du magnétisme, ainsi que des prédictions théorique assorties d'outils de calcul puissants, ont permis de découvrir toute une variété de nouveaux états magnétiques originaux, où les spins adoptent un arrangement non-colinéaire [6,7] , contrairement à ceux observés dans les ordres magnétiques déjà définis, tel que dans l'état antiferromagnétique, dit aussi état de Néel.

Les structures magnétiques non colinéaires ont été observées en 1931 par Bethe[8], constatant qu'à température nulle l'état de Néel n'est pas adopté par une chaîne de spins en interaction antiferromagnétique. Cependant, l'originalité de ces structures n'a été reconnue que vingt ans plus tard grâce à des calculs théoriques de Wannier (1950), sur un modèle de spin Ising répartis sur un réseau triangulaire, et observe que celui-ci resterait désordonné jusqu'à température nulle, contrairement au réseau carré qui lui présente un ordre de Néel même à température non nulle[9]. Parallèlement, une étude par diffraction neutronique sur des substances paramagnétiques et antiferromagnétique a été menée par Schull[12], et laisse observer un nouvel alignement des moments magnétiques. Après quoi Kubo[11] et Anderson[11] entreprennent des calculs théoriques sur les résultats de Schull, en tenant compte des fluctuations quantiques, et aboutissent à la brisure de l'ordre de Néel à une dimension, mais qui est conservé pour les dimensions supérieurs. Ces travaux ont alors démontré la validité des observations de Bethe, mais ont également soulevé des problématiques et ouvert la voie vers une intense activité dans le but de révéler et de comprendre de nouveaux états non-conventionnels, particulièrement ceux liés au phénomène de frustration en raison d'une part de la découverte de nouvelles topologies de réseaux, ainsi que de l'existence d'un désordre au niveau des interactions magnétiques et d'autre part de la présence de compétitions d'interactions.

## I. Systèmes magnétiques frustrés.

### I-1. Définition.

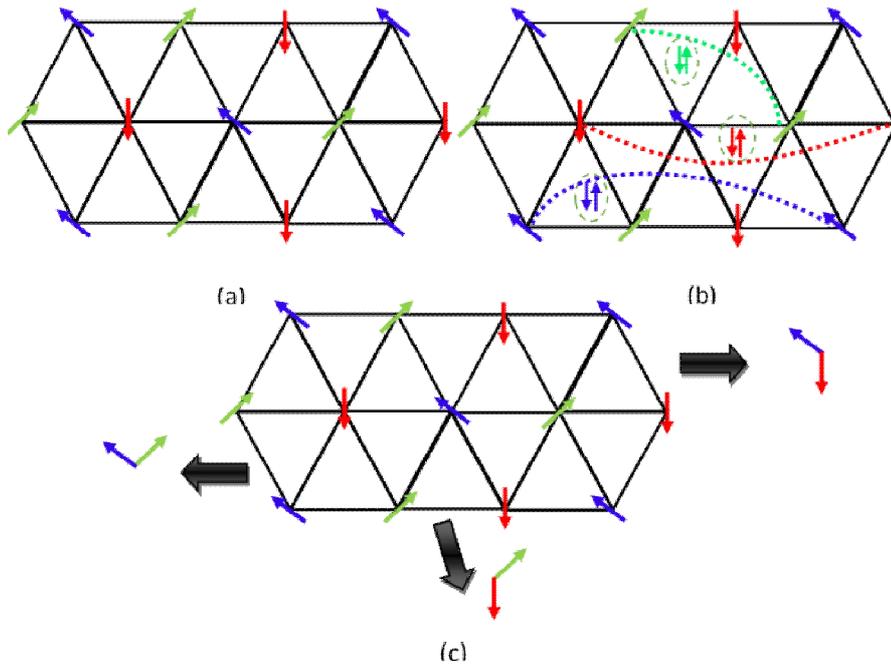
Le terme « frustration » a été introduit pour la première fois par G.Toulouse en physique des solides (1977), dans le cas de systèmes présentant des gels de type verre de spins[13].

La frustration dans les systèmes magnétiques désigne l'impossibilité que présente le système à minimiser simultanément l'énergie d'interaction de chaque spin, empêchant l'établissement des ordres classiques comme les configurations antiferromagnétiques de types Néel, favorisant ainsi l'apparition de phases magnétiques dont les corrélations restent à courte portée, lesquelles sont connues pour leur état fondamental fortement dégénéré. Ce phénomène est à l'origine d'une variété d'états exotiques, tels que les liquides de spin ou les verres de spin [14]. Depuis sa découverte, la frustration magnétique a été étudiée par différentes techniques dans une approche expérimentale: Neutrons, muons, RMN, effet Mössbauer, résonance électronique de spin, chaleur spécifique, aimantation ..., mais a aussi suscité des approches théoriques originales, concernant des spins classiques ou quantiques.

### I-2. Fondement théorique.

Dans la formulation d'une théorie sur les systèmes magnétiques frustrés, Anderson fut l'un des premiers, en proposant en 1973 un nouvel état qu'il baptise «Resonating Valence Bond » (**RVB**) [15], après avoir constaté qu'aucun composé bidimensionnel de spin  $\mathbf{1/2}$  de Heisenberg n'adopte l'état de Néel. Ce nouvel état repose sur un appariement des spins en singulets à longue portée (**Figure1.10-b**) pour se ramener à l'ordre colinéaire, tandis que l'appariement à courte portée entre proches voisins (**Figure1.10-c**) est non-colinéaire [23]. Un spin du site  $i$  et un spin du site  $j$  forment un singulet RVB.

$$|i, j\rangle = |i \uparrow, j \downarrow\rangle - |i \downarrow, j \uparrow\rangle \quad (1.6)$$



**Figure 1.10** : (a) Réseau triangulaire de spin en interaction antiferromagnétique. (b) arrangement colinéaire des spins par appariement à longue portée (état RVB). (c) arrangement non-colinéaire des spins à courte portée (État frustré)

Anderson décrit ensuite ce nouvel état magnétique comme étant un liquide de spins. Cependant, pour le calcul de l'énergie fondamentale de l'état **RVB**, Anderson considère des spins en interaction antiferromagnétique en choisissant un réseau triangulaire (**Figure 1.10-a**), qui est une structure frustrée, contrairement au réseau carré. Les résultats ainsi obtenus sont moins favorable pour l'état **RVB**, tandis que la disposition non colinéaire est l'élément stabilisant dans cette géométrie. D'où l'avènement de l'état frustré dans son premier aspect appelé « frustration géométrique ».

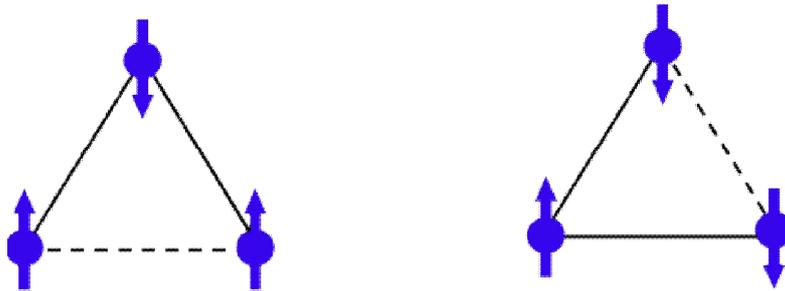
Bien que le concept de frustration ait été introduit pour la compréhension du phénomène verre de spins, il s'est révélé utile pour l'interprétation des propriétés magnétiques non-colinéaires de certaines structures cristallines. Par la suite l'observation de l'état d'Anderson dans d'autres géométries de spin, tel que le réseau carré, a conduit à d'autres études sur les structures non colinéaires, qui ont montré que la nature des interactions entretenues entre différents voisins était à l'origine de la frustration dans les géométries stables. De là, on aboutit au second aspect de la frustration dite « frustration par compétition des interactions ».

## II. Les origines de la frustration.

### II-1. La topologie du réseau.

C'est généralement le cas des réseaux à base de triangles en interaction antiferromagnétique. Nous illustrons ce type de frustration dans le cas d'un seul triangle, où les moments magnétiques se placent aux sommets de cette structure avec interactions antiferromagnétiques. Si les deux premiers spins s'orientent antiparallèlement, conformément à l'ordre de Néel, il serait impossible de satisfaire simultanément toutes les interactions, en anti-alignant le troisième spin à l'un des deux premiers (**Figure 1.11**) [14].

Aucune description, avant la découverte de la frustration ne permettait de prévoir l'orientation du troisième spin. C'est dans un arrangement non colinéaire des moments magnétiques, formant des angles de  $120^\circ$  entre eux (**Figure 1.12**), que les trois interactions sont satisfaites, et que l'énergie est minimale [20].



**Figure 1.11** : Principe de la frustration géométrique : spins ising disposés aux sommets d'un triangle, avec interaction AF. Les traits en pointillés représentent les interactions non satisfaites.

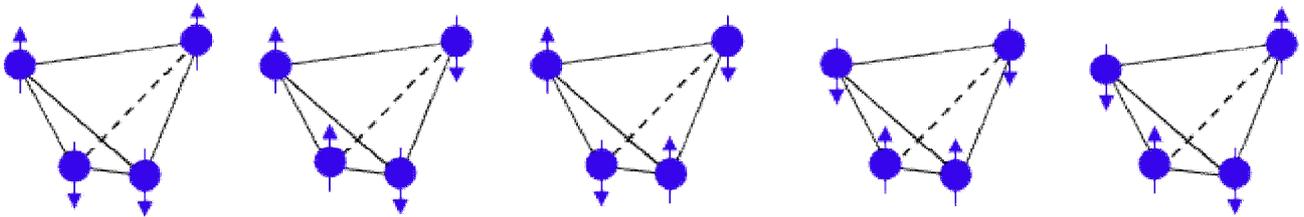


**Figure 1.12** : Représentation des deux états fondamentaux possibles pour des spins coplanaires sur les sommets d'un triangle, avec une chiralité parallèle(+) ou antiparallèle(-) à Oz

Le nombre des solutions non colinéaires partageant cette propriété est infini, du fait d'une rotation envisageable pour chaque moment magnétique, toute en maintenant le même angle ( $120^\circ$ ) avec ses voisins. On parle alors « d'état fondamental fortement dégénéré » [21].

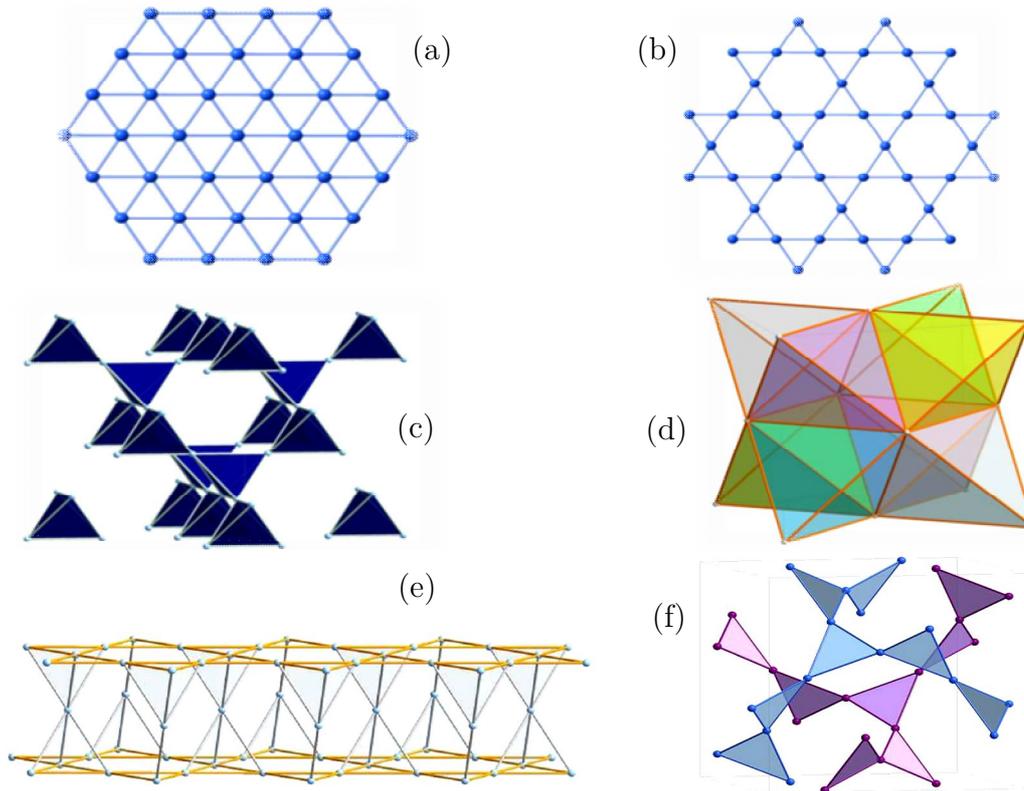
Il existe plusieurs structures basées sur un motif triangulaire, qui sont étudiées expérimentalement et dans la théorie. Nous en citerons quelques-unes [17].

Les réseaux bidimensionnels d'abord, tels que le réseau triangulaire qui est construit par des triangles partageant les côtés (**Figure 1.14-a**), ou encore le réseau kagomé, qui s'obtient à partir de triangles partageant uniquement les sommets (**Figure 1.14-b**)



**Figure 1.13** : Exemple de spins antiferromagnétiques de type Ising : cas à trois dimensions. Les spins sont aux sommets d'un tétraèdre régulier (les cinq configurations sont énergiquement équivalentes)

A trois dimensions, le plus simple est le tétraèdre (**Figure 1.13**), obtenu dans l'espace à partir de quatre triangles partageant les côtés. L'analogue du réseau triangulaire est le réseau cubique à faces centrées (**Figure 1.14-c**), ce que l'on peut voir comme un réseau de tétraèdres joints par les côtés (**Figure 1.13**), tandis que l'analogue **3D** du réseau kagomé est le réseau pyrochlore (**Figure 1.14-d**). Deux autres types de réseaux frustrés sont très étudiés dans la littérature, le bicouche kagomé (**Figure 1.14-e**) et les grenats (**Figure 1.14-f**).



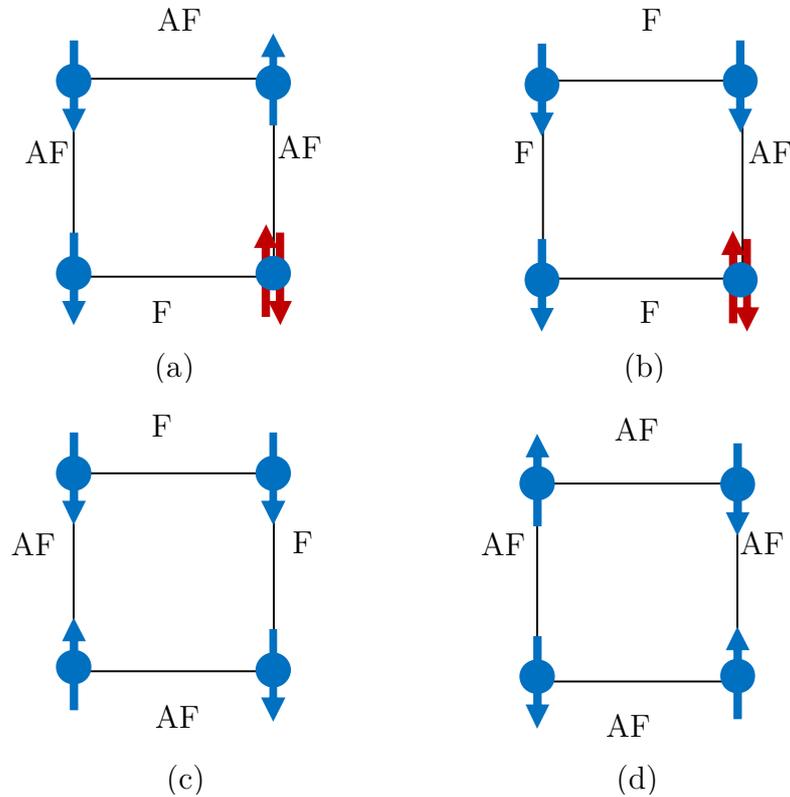
**Figure 1.14** : quelques exemples de réseaux géométriquement frustrés à base de triangles. A 2D : réseau triangulaire (a) et réseau kagomé (b). A 3D : réseau CFC (c) , pyrochlore (d), bicouche kagomé (e) et grenat (f). (a) et (c) sont à base de triangle joints par les arrêtes. (b), (d), (e) et f sont à bases de triangles joints par côtés.

## II-2. Le désordre des interactions.

Ce concept a été formalisé pour la première fois dans le contexte des verres de spin [16]. Nous illustrons ce phénomène dans les **figures 1.15-a et b** représentant un réseau carré avec des spins Ising, où l'interaction des moments est de signe aléatoire, c'est-à-dire soit ferromagnétique (**F**) soit antiferromagnétique (**AF**).

Pour un réseau carré avec un nombre pair d'interactions **AF** ou **F** (**figures 1.15-c et d**), s'établit une configuration de spin où toutes les interactions sont satisfaites, s'accompagnant de la minimisation de l'énergie. Cependant, quand le nombre d'interactions **AF** (ou **F**) est impair (**figures 1.15-a et b**), aucune des configurations de spin ne permet de satisfaire simultanément toutes les quatre

interactions. Le réseau est par conséquent frustré. Ceci est valable pour toute structure comparable à ce schéma, où les spins entretiennent avec les proches voisins des interactions de signe aléatoire. Ces composés sont communément appelés verres de spins, dans lesquels, désordre et frustration sont liés. C'est en fait le désordre des interactions qui à l'origine de leur frustration [17].



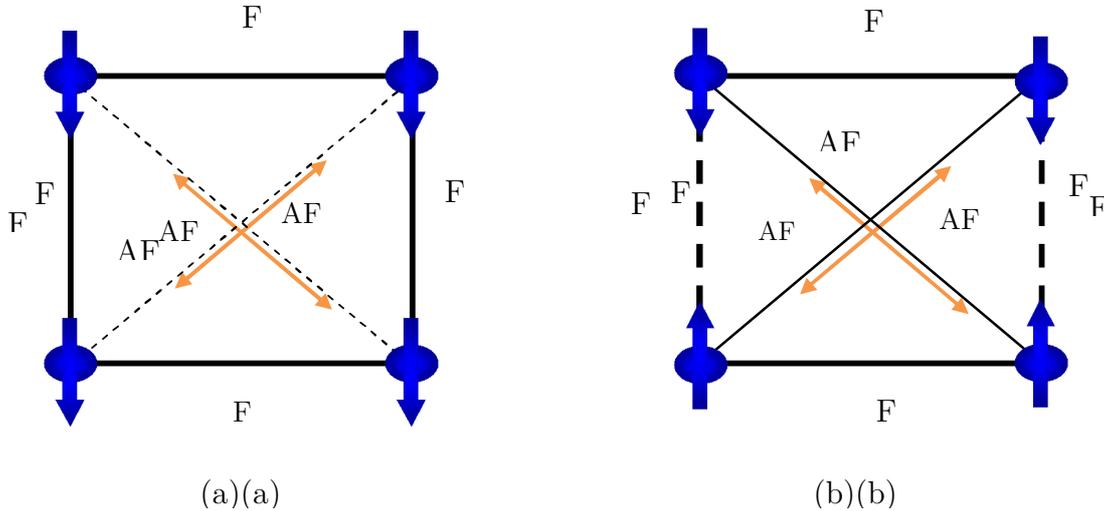
**Figure 1.15** : Représentation de réseaux carrés frustrés par le désordre des interactions (a) et (b), et non frustrés (c) et (d).

### II-3. La présence de compétitions d'interactions.

Dans ce cas, la frustration est induite par la présence d'une compétition, suivant différents chemins d'échange, entre différents types d'interactions, le plus souvent ferromagnétiques et antiferromagnétiques [22].

Nous donnons une illustration simple, mettant en évidence ce phénomène, par un modèle de spins Ising (un degré de liberté) placés au sommet d'un carré, tel que les interactions soient ferromagnétiques entre premiers proches voisins et antiferromagnétiques entre seconds voisins (**figure1.16**). La satisfaction des interactions entre premiers voisins, conduit à une orientation des spins dans le même

sens. Par conséquent, les interactions entre seconds voisins ne sont pas satisfaites (**figure 1.16-a**). De même, si l'on tient compte uniquement des interactions entre seconds voisins, alors ce sont certaines interactions entre premiers voisins qui ne sont plus satisfaites (**figure 7-b**). Aucune des configurations de spin ne peut satisfaire simultanément les six interactions.

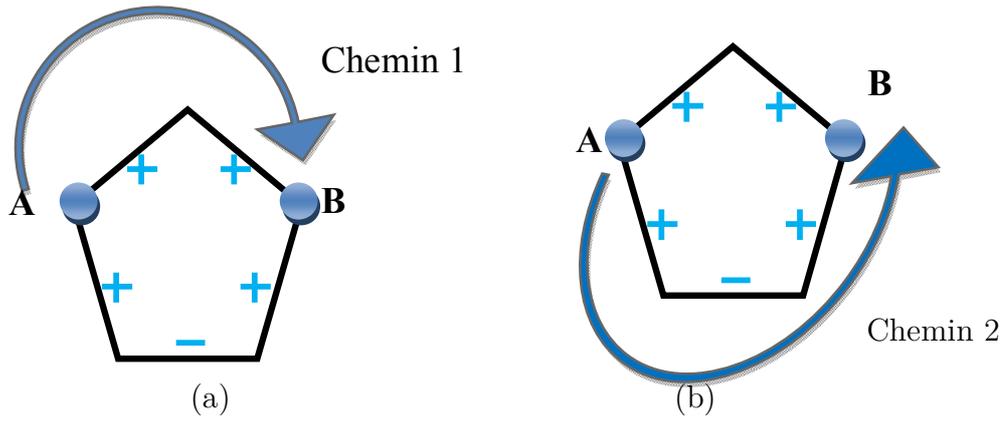


**Figure 1.16** : Frustration des interactions dans le cas Ising : les pointillés représentent les interactions non satisfaites.

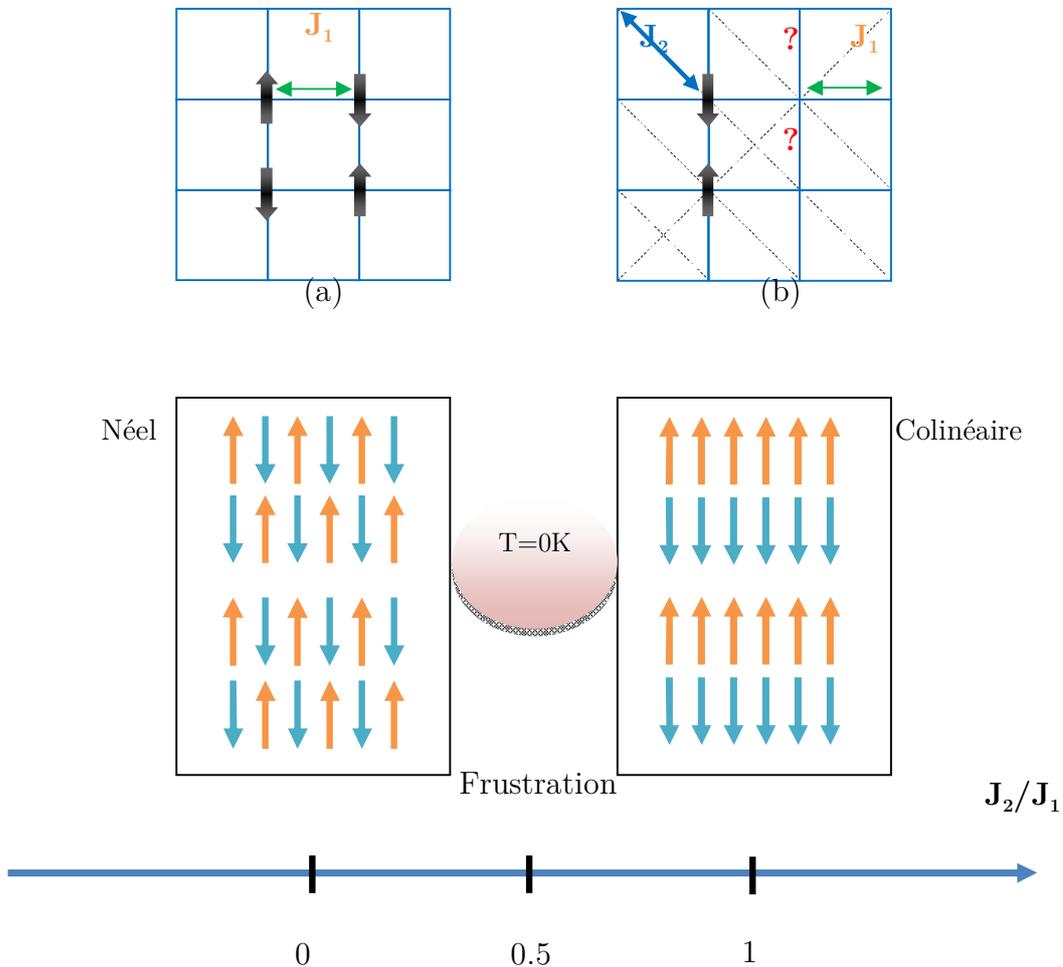
D'une manière générale, la frustration magnétique provient du fait que le signe du couplage reliant directement ou indirectement deux spins en interaction peut être différent suivant le chemin du couplage envisagé dans un cycle d'interaction.

Dans la **figure 1.18**, nous représentons les différents cas possibles, résultant de la compétition entre interactions de différents types [24]. C'est toujours le modèle de spins d'Ising placés au sommet d'un réseau carré, où l'interaction entre premiers voisins sont considérées antiferromagnétique  $\mathbf{J}_1 < \mathbf{0}$ , à présent non frustrée, tandis que celles entre seconds voisins sont aléatoires. D'autres états magnétiques apparaissent en tenant compte des interactions  $\mathbf{J}_2$ .

Les différents ordres possibles s'obtiennent en fonction du rapport des interactions  $|\mathbf{J}_1/\mathbf{J}_2|$ . Le système est frustré pour la valeur  $|\mathbf{J}_1/\mathbf{J}_2| = 0.5$ , présente un ordre de Néel pour  $|\mathbf{J}_1/\mathbf{J}_2| \ll 1$  et un ordre colinéaire pour  $|\mathbf{J}_1/\mathbf{J}_2| \gg 1$  [25].



**Figure 1.17:** Deux chemins directs de couplage reliant les sites A et B ; l'un est un échange ferromagnétique (a), l'autre antiferromagnétique (b). La frustration provient de cette incompatibilité interne.



**Figure 1.18 :** (a)réseau carré avec interaction AF  $J < 0$ . (b) réseau carré avec interactions croisées  $J_2$  (AF ou F) suivant la diagonale du carré. (c) le réseau carré est frustré pour  $J_2/J_1=0.5$

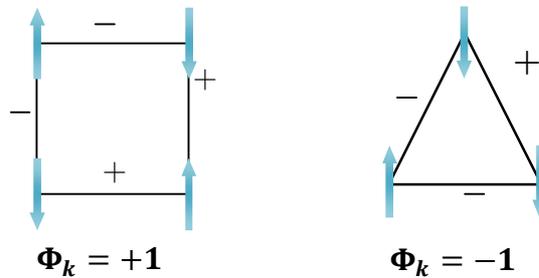
### III. Paramètres mettant en évidence la frustration.

#### III-1. Fonction de frustration.

Par le biais d'un paramètre appelé la fonction de frustration  $\Phi_k$

$$\Phi_k = \prod_i \text{signe}(J_i) \quad (1.7)$$

G. Toulouse avait montré que le signe du produit des interactions d'échange sur le contour de la plaquette d'un réseau magnétiques témoigne de la présence ( $\Phi_k = -1$ ) ou alors de l'absence ( $\Phi_k = +1$ ) de la frustration [27].



**Figure 1.19** : Illustration de la fonction de frustration sur une plaquette carrée non frustrée et une plaquette triangulaire frustrée.

Ce paramètre présente aussi l'avantage de mettre en évidence la frustration due à la compétition des interactions suite à la différence des chemins d'appariement. La **figure 1.17** en est un bon exemple.

La fonction de frustration est employée comme un test de la présence de frustration dans tout système, qui ne présente que des interactions d'échange égales en valeur absolue, et ne peut donc être généralisée pour des structures plus complexes comme les ferrimagnétiques. Il serait aussi plus intéressant de pouvoir mesurer le degré de la frustration, que ce paramètre ne permet pas.

#### III-2. Le rapport $|\theta_P / T_N|$ .

Sur le plan expérimental, dans tout système modélisable par une structure antiferromagnétique, il est possible de mettre en évidence la présence ou pas de la

frustration à partir de la valeur du rapport  $|\Theta_P/T_N|$ .  $\Theta_P$  étant la température paramagnétique de Curie-Weiss et  $T_N$  la température d'ordre de Néel.

Il a été observé expérimentalement [29] et analytiquement [30,31, 32] que la présence de la frustration abaisse la température critique. Par conséquent, dans les systèmes non frustrés  $|\Theta_P/T_N| \sim 1$ , tandis qu'il est bien supérieur à 1  $|\Theta_P/T_N| \gg 1$  dans le cas contraire [28].

Ce rapport n'est pas vraiment rigoureux pour décrire la frustration magnétique, car le problème se pose pour tous les composés qui ne satisfont pas à la loi de Curie-Weiss (difficulté d'évaluation de la grandeur  $\Theta_P$ ). D'où la nécessité d'introduire un autre outil qui puisse rendre compte de la frustration de façon fiable, en tenant compte des énergies d'interactions [28].

### III-3. Fonction de contrainte.

Cette approche qui tient compte de l'énergie du système est la fonction de contrainte, également dite « énergie réduite du système ». Elle a été proposée par Lacorre [33]. On tient compte dans ce cas de l'énergie du système, celles résultant de l'interaction entre spins frustrés et non frustrés.

Soit  $E_C$  l'énergie d'échange de spins en interaction, et  $E_B$  énergie de base du système, telle que cette énergie résulte de la sommation sur toutes les interactions entre paires supposées non frustrées.

$$E_C = -\sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.8)$$

$$E_B = -\sum_{i,j} |J_{ij}| \cdot |\vec{S}_i| \cdot |\vec{S}_j| \quad (1.9)$$

La fonction  $F_C$  est alors définie comme le rapport entre l'énergie réelle du système et son énergie de base.

$$F_C = -\frac{\sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j}{\sum_{i,j} |J_{ij}| \cdot |\vec{S}_i| \cdot |\vec{S}_j|} \quad (1.10)$$

$$\begin{cases} \text{ système totalement frustré, } F_C \sim +1 \\ \text{ système non frustré, } F_C \approx -1 \end{cases}$$

Plus l'écart entre l'énergie réelle du système et son énergie de base est grand, plus frustré est le système.

## IV. Structures magnétiques à faible canting des spins

### IV-1. Généralités

Ces structures présentent un faible canting des moments magnétiques, et existent dans les différents ordres conventionnels (ferromagnétiques, antiferromagnétiques et ferrimagnétiques) ainsi que dans les structures frustrées. Cependant, dans le cas des structures frustrées, la valeur de l'angle de canting varie en fonction de la stabilité de la structure cristallographique des matériaux et de son impact à l'apparition de la frustration : dans le cas d'une frustration due à la topologie du réseau telle que dans la géométrie triangulaire, le canting des moments magnétiques est bien plus important que dans le cas d'une frustration due à la présence d'une compétition d'interactions.

Ces structures ont fait l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales depuis une quarantaine d'années [34, 35, 36] et continuent de susciter autant d'intérêt à l'effet de révéler leurs propriétés magnétiques [37 : 40]. Parmi ces physiciens qui ont exploré ce type de structures, J.M.D COEY étudie, recense et compare dans l'article en référence [41] les structures non-colinéaires de spins dans une multitude de matériaux. Nous en retenons celles qui sont initialement antiferromagnétiques, présentant un angle de canting, relativement faible, que nous récapitulons dans le **tableau 1.3**. Dans la troisième colonne du tableau, la dénomination du type des structures par *ferromagnétisme faible* correspond à l'ordre magnétique que génère le canting des spins dans des structures antiferromagnétiques ou ferrimagnétiques.

Composé	Structures type	structure magnétisme	Température de transition	Références
$\text{FeF}_3$	Rhomboédrique, $\text{AlF}_3$	Faible Ferromagnétisme $\theta_c = 0.15^\circ$	$T_N = 363 \text{ K}$	[42]
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Rhomboédrique, $\text{Al}_2\text{O}_3$	Faible Ferromagnétisme Pour $T > 260 \text{ K}$ , $\theta_c = 0.1^\circ$	$T_N = 955 \text{ K}$	[43,44]
$\text{YFeO}_3$	Orthorhombique, Pérovskite	$\theta_c = 0.4^\circ$	$T_N = 648 \text{ K}$	[45]
$\text{FeTh}_2\text{S}_5$	Monoclinique	Faible Ferromagnétisme $\theta_c = 0.9^\circ$	$T_N = 163 \text{ K}$	[46]
$\text{CoCO}_3$	Rhomboédrique, $\text{MnCO}_3$	Faible Ferromagnétisme $\theta_c = 7^\circ$	$T_N = 18 \text{ K}$	[47]
$\text{NiS}_2$	Cubique, pyrite	Faible Ferromagnétisme Pour $T < 30 \text{ K}$ , $\theta_c(\varepsilon) < 0.7^\circ$	$T_N \simeq 50 \text{ K}$	[48]

**Tableau 1** : quelques exemples de structures antiferromagnétiques faiblement non-colinéaires

## IV-2. Interaction de Dzyaloshinskii-Moriya (DM)

Son introduction dans le Hamiltonien de Heisenberg a été proposée par Dzyaloshinskii [49], dont l'hypothèse est justifiée (1960) par Moriya qui calcule le tenseur décrivant le superéchange anisotrope des spins voisins en introduisant l'interaction spin-orbite dans la théorie de superéchange d'Anderson. Il concluait alors que le tenseur comportait une partie antisymétrique conduisant à l'anisotropie, mais cette dernière dissimulait une faible symétrie. Ainsi, dans le cas des structures non frustrées, cette faible symétrie conduit à une dégénérescence de l'état macroscopique, impliquant plusieurs valeurs pour le tenseur de **D.M.** Tandis que dans le cas de structures frustrées, cette symétrie favorise l'apparition d'un canting de spins, qui se traduit par un faible ordre ferromagnétique dans les structures antiferromagnétiques

Le terme  $\mathbf{H}_{DM}$  qui est le terme de l'interaction  $\mathbf{D}\cdot\mathbf{M}$  dans le Hamiltonien du système, peut également survenir en surfaces d'un système semi-infini ou même en surface des nanostructures. «  $\mathbf{D}$  » est le vecteur constant de Dzyaloshinskii dont les termes  $d_{ij}$  représentent les aimantations élémentaires des sous réseaux.

Nous donnons l'écriture matricielle de  $\overline{\mathbf{D}}$ , ainsi que le développement de  $\mathbf{H}_{DM}$  dans la section *formalisme mathématique* du chapitre 3.

## *Chapitre 2 :*

### *Description des structures*

*$MF_3$  ( $M=Fe, Cr$ ).*

## Introduction.

Nous présentons dans ce chapitre les propriétés structurales et magnétiques des composés mixtes  $FeF_3$  et du  $CrF_3$  sur lesquels sera effectué le calcul d'excitations magnétiques.

Durant les trente dernières années, dans le domaine de la physique et de la chimie du solide, les fluorures ioniques tels que le  $FeF_3$  ou le  $CrF_3$  ont suscité une attention particulière, en raison de leur intérêt principalement fondamental [50]. En effet, diverses études expérimentales et théoriques ont été menées sur ces deux composés.

Leurs structures cristallographiques et magnétiques sont connues. Elles se présentent sous forme de réseaux cationiques triangulaires, avec des interactions antiferromagnétiques frustrées, adoptant ainsi un ordre magnétique non colinéaire [51]. Des caractéristiques qui destinent ces deux composés à être de bons candidats, voir des cas d'école pour l'étude des propriétés magnétiques dans une large gamme de matériaux présentant des structures magnétiques non colinéaires à faible canting de moments magnétiques, et où les interactions d'échange sont fortement présentes, via l'ion du fluor.

## V. Propriétés physiques.

Le fluor est l'élément le plus électronégatif du tableau périodique, ce qui lui attribue des propriétés uniques. De plus, sa petite taille anionique favorise sa conductivité, et sa basse polarisabilité influence considérablement les propriétés optiques des fluorures [52].

Les deux composés font partie de la famille des fluorures ioniques,  $M-F_3$ , tel que  $M$  représente un élément des métaux de transition ( $Fe, Co, Ni, Cr, \dots$ )

Nous récapitulons dans le tableau suivant l'essentiel des propriétés chimiques et électroniques du Fer, du Chrome et du fluor ainsi que de leurs anions respectifs.

Atome	Groupe Période Bloc	Numéro Atomique	Configuration électronique de l'atome	Configuration électronique de l'ion	Spin total
Fe	8 4 D	26	$[Ar]: 3d^6 4s^2$	$[Ar]: 3d^5$	S=5/2
F	17(VII) 2 P	9	$[He]: 2s^2 2p^5$	$[He]: 2s^2 2p^6$	
Cr	6 4 D	24	$[Ar]: 3d^5 4s^1$	$[Ar]: 3d^3$	S=3/2

**Tableau 2.1** : propriétés chimiques du fer, du chrome et du fluor.

Nous retenons, dans ce tableau, le spin total du  $FeF_3$  et du  $CrF_3$  qui sont respectivement  $S_1 = 5/2$  et  $S_2 = 3/2$ .

## VI. Propriétés structurales.

Les deux fluorures  $FeF_3$  et  $CrF_3$  possèdent un polymorphisme avec trois phases cristallines, et comme tous les tri-fluorures métalliques résultent d'un empilement compact d'unités octaédriques de  $M-F_6$  pour les tri-fluorures métalliques  $M-F_3$ .

### VI-1. Les diverses variétés du fluorure de fer $FeF_3$ .

#### a) Variétés structurales.

Comme cité plus haut, le fluorure de fer trivalent  $FeF_3$  anhydre existe sous une forme amorphe et sous trois variétés cristallines différentes, découlant l'une de l'autre :

- *Pyr- $FeF_3$*  de structure pyrochlore (**figure 2.1-a**)

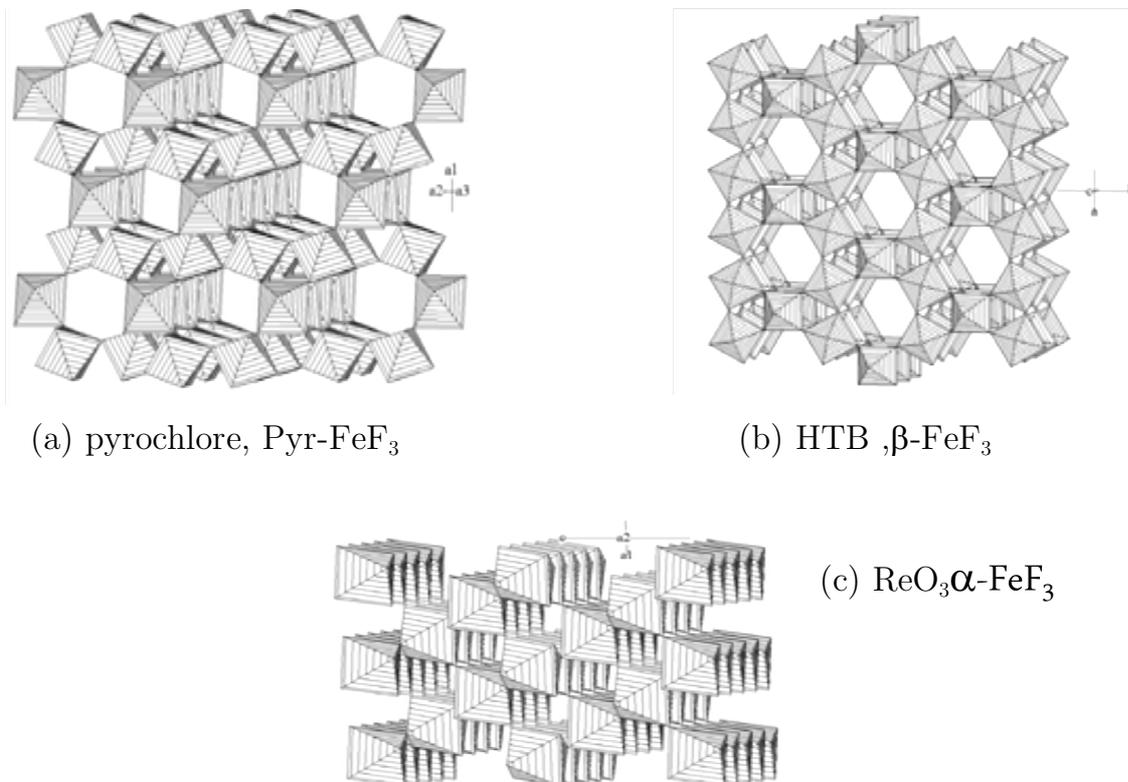
- $\beta$ - $FeF_3$  de structure bronze de tungstène hexagonal HTB (**figure 2.1-b**)

-  $\alpha$ - $FeF_3$  de structure dérivée de  $ReO_3$  (**figure 2.1-c**)

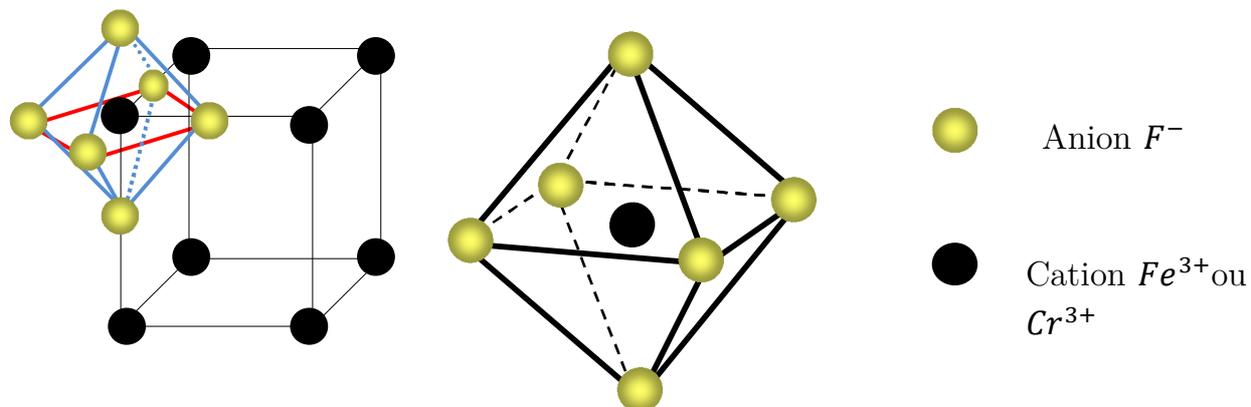
Il a été montré [53] que la structure de type pyrochlore pouvait être décrite comme une interpénétration de couches de types HTB reliées les unes aux autres par des octaèdres isolés. Par la suite, un mécanisme de transformation des phases pyrochlore et HTB en phase  $ReO_3$  a été proposé [54]. La structure de type  $ReO_3$  peut être obtenue à partir de la structure de type pyrochlore par déplacement des atomes dans les plans (001) de cette structure, et on obtient les plans (111) de type  $ReO_3$ . La transformation HTB -  $ReO_3$  s'effectue de la surface du cristal vers le volume, en opérant des rotations successives des couches d'un angle de  $60^\circ$ , en plus d'un réarrangement des octaèdres.

Bien que les phases  $\alpha$  et  $\beta$  présentent toutes les deux des cations dans des octaèdres de six anions  $F^-$  (**figure 2.2-b**), l'arrangement de ces octaèdres  $MF_6$  diffère. Dans la phase  $\alpha$  de symétrie rhomboédrique, l'arrangement des anions peut être décrit comme un empilement compact perpendiculaire à un axe ternaire, de telle sorte que les cations soient situés aux sommets et au centre du rhomboèdre. Quant à la phase  $\beta$ , elle suit une symétrie orthorhombique de type HTB, dans laquelle, l'arrangement des octaèdres  $MF_6$  forme des canaux hexagonaux le long de l'axe  $c$ . Cette structure à canaux, étant relativement ouverte, la phase de type HTB est de densité bien plus faible que la phase de type  $ReO_3$ .

La structure pyrochlore est très similaire à la structure HTB, sauf qu'elle est caractérisée par une ouverture [55], en raison de la présence d'une légère distorsion des canaux hexagonaux qui sont situés le long des six plans diagonaux de la maille cubique. De plus, les canaux de la phase pyrochlore sont dirigés selon trois directions de l'espace, tandis que ceux de la structure HTB s'orientent parallèlement à une seule direction.



**Figure 2.1** : Représentation des structures de type (a) pyrochlore, (b) HTB et (c)  $ReO_3$ .



**Figure 2.2** : (a) structure du  $Fe/Cr-F_3$  de type  $ReO_3$ , (b) unité de base des fluorures  $MF_3$ .

## b) Stabilité relative des variétés du $FeF_3$

La forme pyrochlore  $Pyr-FeF_3$  est préparée par voie de chimie douce [56]

Dans le but de prévoir l'apparition de domaine de nouvelles phases, la stabilité thermique de la forme métastable du  $Pyr-FeF_3$  a fait l'objet de plusieurs études [54]

Sous l'effet de la température, il est possible de transformer la phase pyrochlore, et de façon irréversible, en une autre phase métastable de type bronze de tungstène hexagonal (HTB) :  $\beta-FeF_3$  (Figure 1-b). L'augmentation de la température conduit donc à la forme stable de type  $ReO_3$ ,  $\alpha-FeF_3$ . Une forme amorphe du fluorure de fer(III) a également été mise en évidence [57].

### VI-2. Variétés structurales du $CrF_3$ et leurs stabilités relatives.

Contrairement au  $FeF_3$ , il existe uniquement deux principales variétés de fluorure de chrome,  $\alpha-CrF_3$  et  $\beta-CrF_3$ , respectivement de type  $ReO_3$  et HTB [55].

La phase  $\alpha-CrF_3$  est obtenue par calcination de son hydrate  $\alpha-CrF_3 \cdot 3H_2O$ . La variété  $\beta$  quant à elle, est obtenue par dégradation thermique du fluorure d'ammonium et de chrome  $(NH_4)_3CrF_6$  sous courant d'argon.

Tout comme la phase homologue du fer, c'est la variété  $\beta-CrF_3$  qui est métastable, se transformant irréversiblement à la phase stable de structure de type  $ReO_3$  [58].

## VII. Structures idéales du $FeF_3$ et du $CrF_3$ .

### VII-1. À haute température.

Comme il a été décrit ci-dessus, la structure idéale des fluorures  $FeF_3$  et  $CrF_3$  à haute température, est dans la phase cubique, de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  [59] iso-type à la structure de l'oxyde de Rhénium  $ReO_3$  (**figure 2.2(a) et (b)**).

Le fer et le chrome, dans le cas d'une combinaison avec le fluor, se cristallisent dans une maille cubique de paramètre  $a \approx 3.7\text{\AA}$ . Dans cette structure cubique (**Figure 2.2 (a) et (b)**), chaque ion métallique occupe un sommet et est

entouré de six ions de fluor  $F^-$ , formant un octaèdre. Ces octaèdres se lient par la mise en commun de leurs sommets.

## VII-2. À température ambiante.

Dans le cas des basses températures, la structure des variétés stables des composés  $M-F_3$  est rhomboédrique, de groupe d'espace  $R\bar{3}c$ , de type  $VF_3$ . Les études ayant donné ces résultats ont été réalisées sur les poudres [60] et sur des monocristaux [61] dans le cas du  $FeF_3$ , ainsi que sur les poudres [62] et le  $VF_3$  [54], dans le cas du  $CrF_3$ .

Au cours de la transition, on observe une rotation des octaèdres autour de l'axe ternaire d'un angle  $\theta \in [17^\circ, 23^\circ]$  [63]. Les valeurs des angles de rotation des octaèdres sont récapitulées dans le **tableau 2.2**.

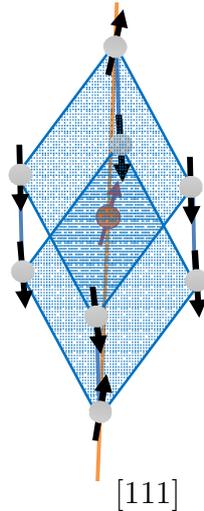
Composé	$T_c$	$\omega^\circ$
$CrF_3$	967	22,22
$FeF_3$	367	17,29

**Tableau 2.2** : températures de transition et angles de rotation des octaèdres autour de l'axe ternaire

## VIII. Propriétés magnétiques.

Les deux tri-fluorures en étude présentent un ordre magnétique à des températures supérieures et inférieures à la température ambiante (300 K). Elle est de 363 K pour le  $FeF_3$ , et beaucoup plus basse pour le  $CrF_3$ ,  $T_N=78$  K. A des températures inférieures à celles de Néel respectives, chaque composé présente une faible aimantation [66].

Une étude par diffraction neutronique a montré que les spins étaient orientés suivant l'axe [111] du rhomboèdre [67].



**Figure 2.3** : Structure magnétique du  $FeF_3$  et  $CrF_3$

La structure magnétique à laquelle correspond l'arrangement des spins dans le domaine antiferromagnétique est de type G [68]; où tout porteur de moment est antiparallèle à ses premiers voisins. L'antiparallélisme des moments magnétiques n'est en fait pas parfait dans l'axe perpendiculaire à l'axe ternaire, cet écart à l'état de Néel laisse apparaître une faible composante ferromagnétique. Ceci est dû à l'environnement distordu des atomes du métal (Fe/ Cr), créant ainsi un canting de spins. Dans la phase  $\alpha - Fe_2O_3$ , le même phénomène avait été observé, et a longtemps été attribué à la présence d'impuretés magnétiques.

Par ailleurs, Dzyaloshinskii a d'abord proposé une étude phénoménologique [60] sur la phase  $\alpha - Fe_2O_3$ , que complète Moriya par une interprétation théorique basée sur des considérations de symétrie.

L'interprétation complète du phénomène d'apparition d'un ferromagnétisme faible, dans ces structures est alors attribuée aux interactions magnétiques entre voisins, dont l'Hamiltonien est donné par :

$$H = -2J_{ij} \cdot \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \vec{D} \cdot \vec{S}_i \times \vec{S}_j \quad (2.1)$$

Tel que le premier terme représente un échange symétrique tandis que le second correspond à un échange antisymétrique, qui est l'interaction de Dzyaloshinsky Moriya (D-M).

Le terme  $D$  est parallèle à l'axe [111] et a été estimé à **49 KG** à **0K** dans le cas du  $FeF_3$  [62]. Cependant, l'angle de canting, désalignant les moments magnétiques n'est connu que de façon approximative. En effet, une estimation en a été établie suite à une comparaison des courbes d'aimantation obtenues en fonction du champ appliqué avec des températures inférieures et supérieures au point de Curie, mettant ainsi en évidence une aimantation spontanée  $M_s$  [64]. La relation découlant de cette étude est :

$$M_s = 2\alpha.M_0(T) \quad (2.2)$$

Tel que  $2\alpha$  (rad) est l'angle défini par les directions des moments magnétiques et  $M_0(T)$  est l'aimantation de chacun des sous réseaux à la température T. La connaissance de la valeur de l'aimantation ( $M_s \approx 10 G$ ) [66] permet donc de définir la valeur de  $2\alpha$ , qui est proche du  $1^\circ$ .

En ce qui concerne l'estimation de l'interaction d'échange, la théorie de groupes prévoit pour les deux structures l'existence de quatre modes de vibration actifs [65]. Ceci est confirmé par des études par spectroscopie Raman à température ambiante, qui mettent en évidence la présence de quatre raies Raman.

A basse température ( $T=2^\circ K$ ), la présence d'un double magnon à  $562 \text{ cm}^{-1}$  a été observée par Moch et Dugautier [66], et le profil de la courbe de dispersion associée à ce double magnon a été affiné à partir d'un modèle d'interactions antiferromagnétiques entre premiers proches voisins porteurs de spins  $S=5/2$  de type Heisenberg. Ce qui a conduit à la connaissance de la valeur  $J_{Fe-Fe} = 10,07 \text{ cm}^{-1} = -14,5 K$ . Les propriétés magnétiques des phases cristallines étant différentes, nous présentons dans ce qui suit un tableau récapitulatif, en plus de la phase amorphe.

Les trois phases cristalline peuvent être considérées comme antiferromagnétiques (la forme pérovskite présente également un ferromagnétisme faible) mais ont aussi des températures ordre-désordre très différentes, puisque  $T_N$  est très différente pour chacune des phases [67].

Phase	$T_N$ (°K)	$\Theta_p$ (°K)	$\Theta_p$ $/T_N$	$F_c$	$\mu$ ( $\mu_B$ )	$H_{hyp}$ ( $k\Omega e$ )	$\Phi_{Fe-F-Fe}$ (°)	Structure
r-FeF <sub>3</sub>	363	-610	1.7	-1	4.45	618	152.15	AF Ferro faible
HTB FeF <sub>3</sub>	110	-300	2.7	0.6 7	4.09	560	142.3 150.7	AF triangulaire 120°
Pyr-FeF <sub>3</sub>	20	-	-	- 0.3 3	3.32	523	141.65	AF 4sous-réseaux 109°

**Tableau 2.3** : Propriétés des différentes phases du FeF<sub>3</sub>.

$\mu$  est le moment à saturation après des études de diffractions neutronique.

$H_{hyp}$  est le champ hyperfin, mesuré à 4,2 K par spectroscopie Mössbauer.

$F_c$  est la fonction de frustration.

Les différentes valeurs des angles de superéchange dans les trois structures, conduisent à une différence d'intensité du couplage antiferromagnétique dans chacune des trois phases. Par conséquent, l'interaction de superéchange doit être plus faible dans la phase pyrochlore. Cependant, ces disparités ne semblent pas être seules à générer une différence aussi importante entre les températures d'ordre magnétique des trois phases. Aussi, les raisons d'un tel comportement résident dans la frustration magnétique confirmée par le rapport  $\Theta_p/T_N$  et la fonction de contrainte.

La possibilité de la contribution de la frustration à la variation de la température est posée de fait, d'autant plus qu'il a été observé, expérimentalement

[67] et analytiquement [68, 69, 70] que la présence de frustration abaisse la valeur de la température critique.

Selon le **tableau 2.3**, si la phase **r-FeF<sub>3</sub>** forme un réseau cubique d'interaction antiferromagnétique, à priori non frustré, ce n'est pas le cas des deux autres phases.

La phase **r-FeF<sub>3</sub>** pourrait être considérée comme non frustrée puisque le rapport  $\Theta_p/T_N \neq 1$ . Cependant, les résultats expérimentaux par spectroscopie Mössbauer et les mesures magnétiques sur le même composé, mettent en avant le caractère frustré du FeF<sub>3</sub>. Cette analyse est soutenue par l'observation sur les comportements magnétiques des composés fluorés mixtes [71, 72]. Cependant, pour expliquer l'évolution de  $\Theta_p$  et  $T_N$  sur les composés fluorés mixtes, il faudrait considérer l'interaction de superéchange, que nous modélisons dans la section suivante, au-delà des premiers proches voisins.

## IX. Modélisation des structures magnétiques par simulation numérique.

Afin de s'affranchir des contradictions soulevées plus haut, des études par simulation numérique basée sur l'algorithme de Metropolis ont été entreprises [79]. Par la suite, ce modèle a permis d'estimer les valeurs des intégrales de superéchange  $\mathbf{J}_1$  et  $\mathbf{J}_2$  dans la phase rhomboédrique r-FeF<sub>3</sub>. La détermination des valeurs de  $\mathbf{J}_1$  et  $\mathbf{J}_2$ , a été faite à partir d'un Hamiltonien d'échange de type Heisenberg :

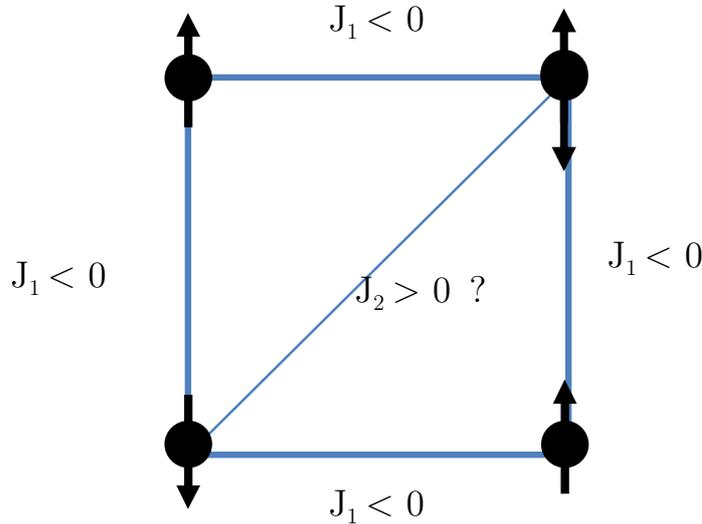
$$H = -\sum_{i,j}^{n_1} J_1 \vec{S}_i \vec{S}_j - \sum_{i,j}^{n_2} J_2 \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (2.3)$$

$n_1$  est le nombre de premiers voisins, et qui dans le cas cubique est  $n_1 = 6$ , et  $n_2$  est le nombre de seconds voisins qui sont au nombre de 12.

La comparaison des valeurs expérimentales et simulées du rapport  $\Theta_p/T_N$  a montré le caractère frustrant de la phase **r-FeF<sub>3</sub>** suite à une compétition d'interaction, malgré que la géométrie (carrée) de cette structure ne permette pas une frustration « topologique » (**figure 2.4**). Les valeurs suivantes ont été obtenues pour  $\mathbf{J}_1$  et  $\mathbf{J}_2$  :

$$\mathbf{J}_1 = -12,9 \text{ K} \quad \mathbf{J}_2 = -2,5 \text{ K}.$$

$\mathbf{J}_1$  et  $\mathbf{J}_2$  sont toutes les deux négatives, donc antiferromagnétiques, ce qui induit une frustration. Le rapport des valeurs obtenues est compatible à la réalité physique. La valeur de  $\mathbf{J}_1$  est en bon accord avec la valeur de l'interaction d'échange ayant permis l'affinement de la forme de la raie associée au double magnons [80].

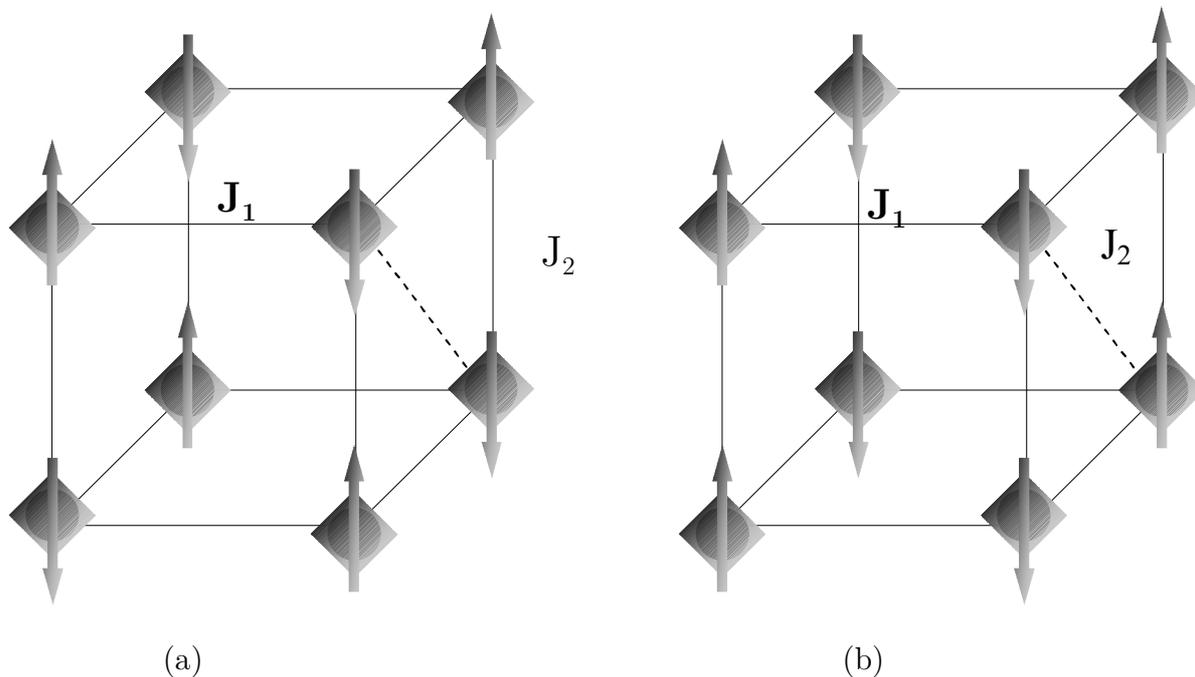


**Figure 2. 4** : illustration de la frustration à partir des interactions antiferromagnétiques déduites de  $\mathbf{J}_1$  et  $\mathbf{J}_2$

A partir du modèle de Heisenberg présenté ci-dessus, l'évolution de la fonction de contrainte a été calculée par simulation, en faisant varier le paramètre  $\mathbf{n}=\mathbf{J}_1/\mathbf{J}_2$ . Les résultats obtenus sont représentés par une courbe dans la (figure2.7). Ces résultats mettent en évidence différentes situations :

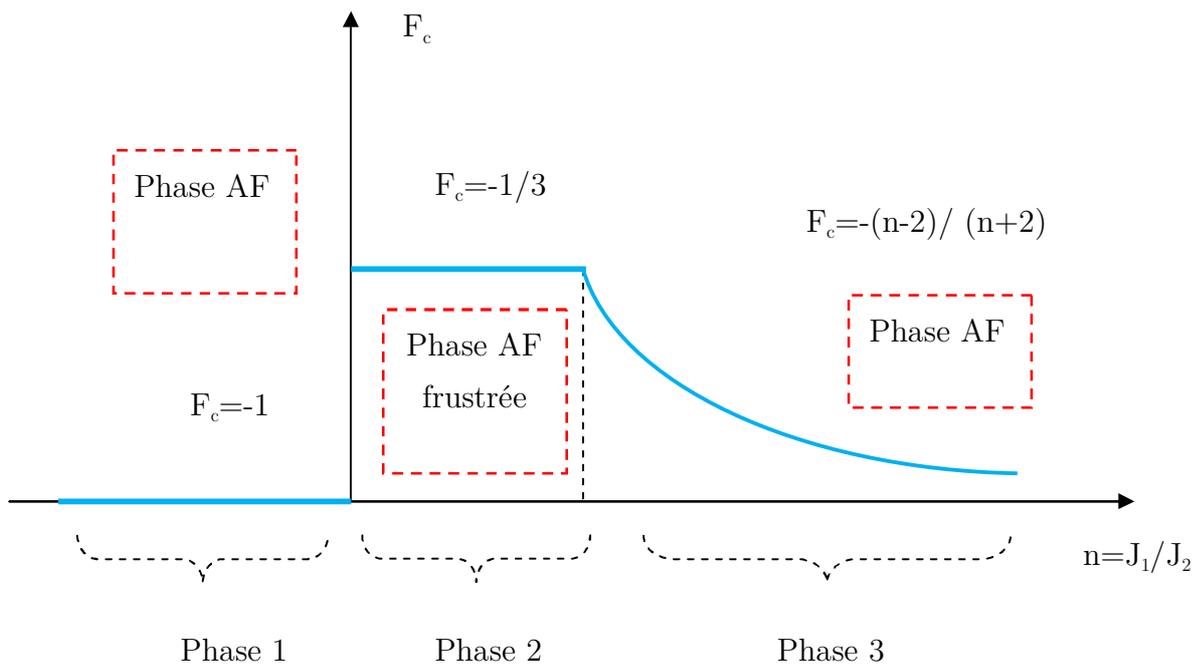
- Dans le cas d'une interaction ferromagnétique ( $\mathbf{J}_2 > 0$ ) entre seconds voisins,  $\mathbf{F}_c < 1$ , il n'existe donc pas de frustration. Cette situation est compatible avec la configuration **type G** avec spins parallèles deux à deux (figure 2.6.b)
- Dans le cas où les interactions entre second plus proche voisin sont antiferromagnétique  $\mathbf{J}_2 < 0$  et  $\mathbf{n} > 4$ , la configuration de groupe d'espace G se conserve. Dans ce cas  $\mathbf{F}_c > 1$ , les interactions sont donc frustrées. La fonction de contrainte diminue exponentiellement lorsque n augmente.
- La situation est plus complexe lorsque  $0 < \mathbf{J}_1/\mathbf{J}_2 < 4$ , où  $\mathbf{F}_c = -1/3$ .
- Dans ce cas, la configuration magnétique la plus stable proposée [30], résulte d'un modèle constitué de files de spin en interaction ferromagnétique couplés en antiferromagnétique figure 2.6.a. Dans cette configuration, les interactions

entre seconds voisins sont satisfaites alors que celles entre seconds voisins sont fortement frustrées.



**Figure 2.6** : différentes configurations magnétiques possibles dans le cas du réseau cubique simple dans l'état fondamental

Les excitations que nous avons réalisées dans le chapitre 3, ont été effectuées dans la phase 2 de la **figure 2.7**, où les deux structures sont frustrées.



**Figure 2.7** : évolution de la fonction de contrainte  $F_c$ , en fonction du rapport  $J_1/J_2$  pour un réseau cubique [82].

## *Chapitre 3 :*

*Excitations magnétiques en  
volume et en surface.*

## Introduction.

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de l'étude par excitations magnétiques que nous avons entrepris sur les deux structures magnétiques  $\text{FeF}_3$  et  $\text{CrF}_3$ , ainsi que l'interprétation qui en découlent

Mais avant cela, nous ferons un rappel sur le concept de l'étude des propriétés des matériaux par excitations magnétiques ainsi que les méthodes qui y sont utilisées. Nous aborderons également les phénomènes résultant de l'excitation que sont l'onde et de la dynamique de spin en volume et à la surface. Des préalables conceptuels que nous suivrons par le formalisme mathématique que suggère l'utilisation de la méthode de raccordement, afin de quantifier l'onde de spin par le calcul de ses états d'énergie.

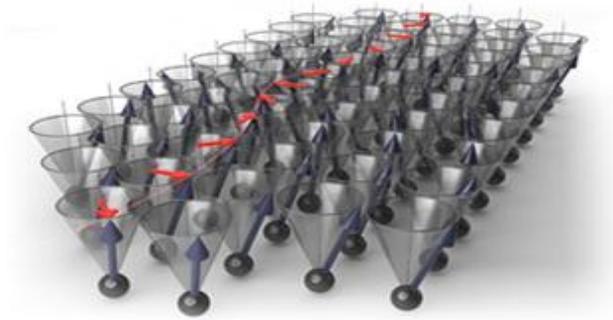
Le spectre d'énergie des magnons devrait ainsi nous offrir un accès aux propriétés magnétiques des structures étudiées et, éventuellement, servir de support fondamentale pour les structures assimilables à celles des composés  $\text{FeF}_3$  et/ou  $\text{CrF}_3$ , dont la structure antiferromagnétique présentant un faible canting des moments magnétiques.

### I. Concept de l'onde de spin.

Dans la matière solide, les atomes ne sont pas isolés, mais ont des interactions quantiques. Lorsqu'on les excite, soit avec un champ extérieur, soit en augmentant la température, les spins effectuent un mouvement de précession, c'est-à-dire qu'ils décrivent un cône autour de la direction de l'aimantation macroscopique du milieu (figure 3.1). La loi mathématique qui régit ce mouvement est donnée par l'équation de Larmor :

$$\vec{\Gamma} = \vec{\mu} \wedge \vec{B} = \gamma \vec{L} \wedge \vec{B} \quad (3.1)$$

Les spins étant assimilables à de petits aimants qui interagissent, la position de l'un détermine celle de ses voisins immédiats, qui fixe à son tour celle de ses voisins. De proche en proche, les spins s'influencent mutuellement, ce qui donne lieu à une précession cohérente. D'un point de vue classique, une perturbation de l'un des spins se répercute progressivement sur la précession des autres ; une onde de spin est ainsi engendrée. Sa longueur d'onde dépend du cristal ; elle est de quelques nanomètres, soit quelques distances interatomiques.



**Figure 3.1** : image d'une onde de spin sur une chaîne spin en interaction ferromagnétique.

Comme les autres types d'ondes, les ondes de spin peuvent être créées, se propager, être réfléchies, interférer, etc....

Les ondes de spin transportent de l'énergie par petites quantités bien définies. Ces quanta d'énergie sont nommés magnons, par analogie aux photons qui sont les quanta des ondes électromagnétiques.

Nous avons abordé plus haut l'interaction et la corrélation des spins entre proches voisins qui sont à l'origine de la formation de l'onde de spin, ainsi que les magnons qui sont les quantas de l'énergie de cette onde. Le lien qu'il y a lieu d'établir entre ces deux idées, est que les magnons sont aussi les valeurs propre de l'Hamiltonien de Heisenberg qui régit les interactions des spins, et que nous développerons dans ce qui suit.

## II. Excitations magnétiques en volume.

L'Hamiltonien de Heisenberg décrit l'interaction d'un ensemble de moments magnétiques localisés.

Dans notre cas, pour le formalisme mathématique des ondes de spin en volume et en surface, nous avons adopté une expression de l'Hamiltonien de Heisenberg suivante :

$$H = H_i + H_{an} + H_{DM} \quad (1)$$

- incluant un terme des interactions isotropes entre premiers et seconds voisins (intra-sous réseaux et inter-sous réseaux),

$$H_i = J_{AB} \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + J_{AA} \sum_{i,i'} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i'} + J_{BB} \sum_{j,j'} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_{j'} \quad (2)$$

Dans le deuxième membre de l'équation(2), le premier terme décrit l'interaction inter-sous réseaux, les deuxième et troisième termes décrivent les interactions intra-sous réseaux, respectivement des sous-réseaux A et B.

- Un terme décrivant la réponse des moments magnétiques à la présence d'un champ externe anisotrope

$$H_{an} = -g\mu_B(H_0 + H_a^A) \cdot \sum_i S_i^Z - g\mu_B(H_0 + H_a^B) \cdot \sum_j S_j^Z \quad (3)$$

Tel que « g » est le facteur de Landé et «  $\mu_B$  » est le magnéton de Bohr.  $H_0$  est le champ extérieur,  $H_a^A$  et  $H_a^B$  sont les champs d'anisotropie agissant respectivement sur les sous-réseaux A et B.

- Le couplage antisymétrique des moments magnétiques,  $H_{DM}$ .

$$H_{DM} = D \cdot (\vec{S}_i \wedge \vec{S}_j) \quad (4)$$

« D » est le vecteur constant de Dzyaloshinskii dont les termes  $d_{ij}$  représentent les aimantations élémentaires des sous réseaux

$\bar{D} = \begin{pmatrix} 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & D_z \end{pmatrix}$  est un tenseur où seul le terme suivant l'axe de facile aimantation est non nul.

Nous exprimerons ce terme en fonction de, l'angle de canting, suivant l'écriture proposée par Liouville et Newman :

$$H_{DM} = D_{ZZ} S_i S_j \sin\theta \quad (5)$$

Il est possible d'exprimer le produit scalaire des spins comme suit :

$$\begin{cases} \vec{S}_i \vec{S}_j = S_i S_j \cos\theta (6) \\ \vec{S}_i \vec{S}_j = \frac{1}{2} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) + S_i^Z S_j^Z (7) \end{cases}$$

L'égalité des membres de droite des équations (6) et (7) nous donnent

$$S_i S_j = \frac{1}{\cos\theta} \left[ \frac{1}{2} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) + S_i^Z S_j^Z \right] \quad (8)$$

En portant (8) dans (5)

$$H_{DM} = D_{ZZ} \frac{\sin\theta}{\cos\theta} \left[ \frac{1}{2} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) + S_i^Z S_j^Z \right] \quad (9)$$

$$\Leftrightarrow H_{DM} = D_{ZZ} \tan\theta \left[ \frac{1}{2} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) + S_i^Z S_j^Z \right] \quad (10)$$

Nous développons dans ce qui suit chaque terme de l'Hamiltonien, afin d'obtenir la matrice dynamique qui nous permettra ensuite d'appliquer la méthode de raccordement.

$$H_1 = J_{AB} \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (11)$$

$$H_2 = J_{AA} \sum_{i,i'} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i'} \quad (12)$$

$$H_3 = J_{BB} \sum_{j,j'} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_{j'} \quad (13)$$

$$H_4 = -g_B (H_0 + H_a^A) \cdot \sum_i S_i^Z \quad (14)$$

$$H_5 = -g_B (H_0 + H_a^B) \cdot \sum_j S_j^Z \quad (15)$$

L'équation de mouvement d'un spin quelconque  $S_k$  est donnée par :

$$i\hbar \frac{dS_k^+}{dt} = [S_k^+, H] \quad (15)$$

$$i\hbar \frac{dS_k^+}{dt} = [S_k^+, H_1] + [S_k^+, H_2] + [S_k^+, H_3] + [S_k^+, H_4] + [S_k^+, H_5] \quad (16)$$

$$\begin{aligned} [S_k^+, H_1] &= +J_{AB} \sum_{i,j} S_i^+ S_j^Z \delta_{k,j} + J_{AB} \sum_{i,j} S_i^Z S_j^+ \delta_{k,i} \\ &- J_{AB} \sum_{i,j} S_i^+ S_j^+ \delta_{k,i} - J_{AB} \sum_{i,j} S_i^Z S_j^+ \delta_{k,j} \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} [S_k^+, H_2] &= +J_{AA} \sum_{i,i'} S_i^+ S_{i'}^Z \delta_{k,i'} + J_{AA} \sum_{i,i'} S_i^Z S_{i'}^+ \delta_{k,i} \\ &- J_{AA} \sum_{i,i'} S_i^+ S_{i'}^+ \delta_{k,i} - J_{AA} \sum_{i,i'} S_i^Z S_{i'}^+ \delta_{k,i'} \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} [S_k^+, H_3] &= +J_{BB} \sum_{j,j'} S_j^+ S_{j'}^Z \delta_{k,j'} + J_{BB} \sum_{j,j'} S_j^Z S_{j'}^+ \delta_{k,i} \\ &- J_{BB} \sum_{j,j'} S_j^+ S_{j'}^+ \delta_{k,j} - J_{BB} \sum_{j,j'} S_j^Z S_{j'}^+ \delta_{k,j'} \end{aligned} \quad (19)$$

$$[S_k^+, H_4] = g\mu_B(H_0 + H_a^A) \cdot \sum_i S_i^+ \delta_{ki} \quad (20)$$

$$[S_k^+, H_5] = g\mu_B(H_0 + H_a^B) \cdot \sum_j S_j^+ \delta_{kj} \quad (21)$$

Dans le cas d'un spin du sous réseau A, c'est à dire (k=i)

$$\begin{aligned} \delta_{ki} &= 1 \\ \delta_{ki'} &= \delta_{kj} = \delta_{kj'} = 0 \end{aligned}$$

Ainsi Pour le sous-réseau A

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dS_i^+}{dt} = [S_i^+, H] &= +J_{AB} \sum_{i,j} S_i^z S_j^+ - J_{AB} \sum_{i,j} S_i^+ S_j^z + J_{AA} \sum_{i,i'} S_i^z S_{i'}^+ - J_{AA} \sum_{i,i'} S_i^+ S_{i'}^z + \\ &g_B(H_0 + H_a^A) \cdot \sum_i S_i^+ \end{aligned} \quad (22)$$

Dans le cas d'un spin du sous réseau B, c'est à dire (k=j)

$$\begin{aligned} \delta_{kj} &= 1 \\ \delta_{kj'} &= \delta_{ki} = \delta_{ki'} = 0 \end{aligned}$$

Et pour le sous-réseau B

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dS_j^+}{dt} = [S_j^+, H] &= +J_{AB} \sum_{i,j} S_i^+ S_j^z - J_{AB} \sum_{i,j} S_i^z S_j^+ + J_{BB} \sum_{j,j'} S_j^z S_{j'}^+ - J_{BB} \sum_{j,j'} S_j^+ S_{j'}^z + \\ &g_B(H_0 + H_a^B) \cdot \sum_j S_j^+ \end{aligned} \quad (23)$$

A très basse température ( $T \sim 0^\circ\text{C}$ ), l'opérateur de spin suivant l'axe ( $\mathbf{Oz}$ ) est supposé indépendant de son site et est remplacé par sa valeur de spin. Cette approximation permet de négliger les fluctuations des spins. Nous écrivons alors :

$$\begin{aligned} S_i^z &= S_{i'}^z = S_A \\ S_j^z &= S_{j'}^z = S_B \end{aligned} \quad (24)$$

Nous obtenons alors pour (22) et (23)

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dS_i^+}{dt} = [S_i^+, H] &= +J_{AB} S_A \sum_{i,j} S_j^+ - J_{AB} S_B \sum_{i,j} S_i^+ + J_{AA} S_A \sum_{i,i'} S_{i'}^+ - J_{AA} S_A \sum_{i,i'} S_i^+ + \\ &g_B(H_0 + H_a^A) \cdot \sum_i S_i^+ \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dS_j^+}{dt} = [S_j^+, H] &= +J_{AB} S_B \sum_{i,j} S_i^+ - J_{AB} S_A \sum_{i,j} S_j^+ + J_{BB} S_B \sum_{j,j'} S_{j'}^+ - J_{BB} S_B \sum_{j,j'} S_j^+ + \\ &g_B(H_0 + H_a^B) \cdot \sum_j S_j^+ \end{aligned} \quad (26)$$

En multipliant par  $\sum_i e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i}$ , on arrive à

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{d\sum_i S_i^+ e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i}}{dt} = & \\
 +J_{AB}S_A \sum_i \sum_{i,j} S_j^+ e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} - J_{AB}S_B \sum_i \sum_{i,j} S_i^+ e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} + J_{AA}S_A \sum_i \sum_{i,i'} S_{i'}^+ e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} - & \\
 J_{AA}S_A \sum_i \sum_{i,i'} S_i^+ e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} + g_B (H_0 + H_a^A) \cdot \sum_i S_i^+ e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} & \quad (27)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{d\sum_j S_j^+ e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j}}{dt} = & \\
 +J_{AB}S_B \sum_j \sum_{i,j} S_i^+ e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} - J_{AB}S_A \sum_j \sum_{i,j} S_j^+ e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} + J_{BB}S_B \sum_j \sum_{j,j'} S_{j'}^+ e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} - & \\
 J_{BB}S_B \sum_j \sum_{j,j'} S_j^+ e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} + g_B (H_0 + H_a^B) \cdot \sum_j S_j^+ e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} & \quad (28)
 \end{aligned}$$

Les équations précédentes nous permettent d'aboutir à de nouvelles équations d'opérateurs  $\alpha^+(\vec{k}, \omega)$  et  $\beta^+(\vec{k}, \omega)$ . D'un point de vue physique, ces équations représentent les déviations de spins dans l'espace des vecteurs d'onde  $\vec{k}$  et qui, dans leur écriture mathématique se définissent comme les transformées de Fourier, respectivement, des opérateurs  $S_i^+$  et  $S_j^+$ .

$$\begin{cases} S_i^+ = \sum_i e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} \alpha_k^+(\vec{k}, \omega) \\ S_j^+ = \sum_j e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} \beta_k^+(\vec{k}, \omega) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \alpha_k^+(\vec{k}, \omega) = \sum_i e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} S_i^+ \\ \beta_k^+(\vec{k}, \omega) = \sum_j e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} S_j^+ \end{cases}$$

Nous tiendrons compte dans ce qui suit de la commutation des opérateurs de sommation :

$$\sum_i \sum_{i,j} = \sum_j \sum_{j,i}$$

Nous introduirons également les coefficients :  $n_{ij}$ ,  $n_{ii}$ ,  $n_{jj}$ ,  $n_{ji}$ ,  $\gamma_{ij}$ ,  $\gamma_{ji}$  tel que  $n_{\lambda\mu}$  est le nombre de voisins au site  $\mu$  de l'opérateur du site  $\lambda$

$$(\lambda, \mu) = (i, i', j, j')$$

$$\gamma_{ij} = e^{-i\vec{k}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} ; \gamma_{ji} = e^{-i\vec{k}(\vec{r}_j - \vec{r}_i)} \quad (29)$$

D'où :

$$i\hbar \frac{d\alpha_{\vec{k}}^+(\vec{k}, \omega)}{dt} = +J_{AB} n_{ji} \gamma_{ij} S_A \beta_{\vec{k}}^+(\vec{k}, \omega) - J_{AB} n_{ij} S_B \alpha_{\vec{k}}^+(\vec{k}, \omega) + J_{AA} n_{i'i} \gamma_{ii'} S_A \alpha_{\vec{k}}^+(\vec{k}, \omega) - J_{AA} n_{ii'} \alpha_{\vec{k}}^+(\vec{k}, \omega) + g_B (H_0 + H_a^A) \cdot \alpha_{\vec{k}}^+(\vec{k}, \omega) \quad (30)$$

$$i\hbar \frac{d\beta_{\vec{k}}^+(\vec{k}, \omega)}{dt} = +J_{AB} n_{ji} \gamma_{ij} S_B \alpha_{\vec{k}}^+(\vec{k}, \omega) - J_{AB} n_{ij} S_A \beta_{\vec{k}}^+(\vec{k}, \omega) + J_{BB} n_{j'j} \gamma_{jj'} S_B \beta_{\vec{k}}^+(\vec{k}, \omega) - J_{BB} n_{jj'} S_B \beta_{\vec{k}}^+(\vec{k}, \omega) + g_B (H_0 + H_a^B) \cdot \beta_{\vec{k}}^+(\vec{k}, \omega) \quad (31)$$

$$\begin{cases} \alpha_{\vec{k}}^+ = \alpha_0^+ e^{-i\omega t} \\ \beta_{\vec{k}}^+ = \beta_0^+ e^{-i\omega t} \end{cases}$$

$$-\hbar\omega \alpha_0^+ + J_{AB} n_{ji} \gamma_{ij} S_A \beta_0^+ - J_{AB} n_{ij} S_B \alpha_0^+ + J_{AA} n_{i'i} \gamma_{ii'} S_A \alpha_0^+ - J_{AA} n_{ii'} \alpha_0^+ + g_B (H_0 + H_a^A) \cdot \alpha_0^+ = 0 \quad (32)$$

$$-\hbar\omega \beta_0^+ + J_{AB} n_{ji} \gamma_{ij} S_B \alpha_0^+ - J_{AB} n_{ij} S_A \beta_0^+ + J_{BB} n_{j'j} \gamma_{jj'} S_B \beta_0^+ - J_{BB} n_{jj'} S_B \beta_0^+ + g_B (H_0 + H_a^B) \cdot \beta_0^+ = 0 \quad (33)$$

En sommant les équations (32) et (33), membre à membre, nous écrivons sous forme matricielle le résultat de cette addition :

$$\begin{pmatrix} \begin{bmatrix} -\hbar\omega - J_{AB} n_{ij} S_B + J_{AA} n_{i'i} \gamma_{ii'} S_A - \\ J_{AA} n_{ii'} + g_B (H_0 + H_a^A) \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} +J_{AB} n_{ji} \gamma_{ij} S_A \\ \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} +J_{AB} n_{ji} \gamma_{ij} S_B \\ \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -\hbar\omega - J_{AB} n_{ij} S_A + J_{BB} n_{j'j} \gamma_{jj'} S_B - \\ J_{BB} n_{jj'} S_B + g_B (H_0 + H_a^B) \end{bmatrix} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_0^+ \\ \beta_0^+ \end{pmatrix} = 0 \quad (34)$$

En suivant les mêmes étapes pour le terme  $H_{DM}$  nous obtiendrons la matrice séculaire suivante :

$$\begin{pmatrix} -t\omega - D_{ZZ}tg\theta n_{ij}S_B & D_{ZZ}tg\theta n_{ij}\gamma_{ij}S_A \\ D_{ZZ}tg\theta n_{ij}\gamma_{ji}S_B & -t\omega - D_{ZZ}tg\theta n_{ij}S_A \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} \alpha_0^+ \\ \beta_0^+ \end{pmatrix} = 0 \quad (35)$$

L'addition des éléments des deux matrices nous donne alors l'écriture matricielle de l'équation du mouvement des spins selon le Hamiltonien donné par l'équation (1):

$$\begin{pmatrix} \{-2\hbar\omega - J_{AB}S_B n_{ij} + J_{AA}n_{ii}\gamma_{ii}S_A - J_{AA}n_{ii}S_A + g\mu_B(H_0 + H_a^A) - n_{ij}S_B D_{ZZ} \tan \theta\} \{J_{AB}n_{ij}\gamma_{ij}S_A + n_{ij}\gamma_{ij}S_A D_{ZZ} \tan \theta\} \\ \{J_{AB}n_{ij}\gamma_{ij}S_B + n_{ij}\gamma_{ij}S_B D_{ZZ} \tan \theta\} \{-2\hbar\omega - J_{AB}n_{ij}S_A + J_{BB}n_{jj}\gamma_{jj}S_B - J_{BB}n_{jj}S_B + g\mu_B(H_0 + H_a^B) - n_{ij}S_A D_{ZZ} \tan \theta\} \end{pmatrix} \\ \times \begin{pmatrix} \alpha_0^+ \\ \beta_0^+ \end{pmatrix} = 0 \quad (36)$$

Les relations de dispersion  $E(\vec{k})$  des états localisés de surface seront obtenues dans notre travail par la méthode de raccordement.

### III. Excitations magnétiques de surface.

Les propriétés magnétiques des atomes près de la surface diffèrent de celles des atomes en volume, en raison de la brisure de symétrie. Dans le cas du magnétisme, c'est de la brisure de symétrie de rotation qu'il s'agit. Elle est à l'origine de l'apparition de magnons à basses température, et s'accompagne d'un paramètre dit paramètre d'ordre, sur lequel repose la théorie de Landau relative aux transitions de phases. La valeur de ce paramètre sera uniformisée grâce à de nouvelles forces.

A la brisure de symétrie de rotation, s'ajoute la brisure de symétrie de translation qui est à l'origine de la différence de l'arrangement géométrique des atomes de la surface à ceux du volume. Ceci s'explique qualitativement par la nécessité de minimiser l'excès d'énergie à la surface, conséquence de la coupure de liaisons lors de la création de la surface.

Ce nouvel ordre à la surface engendre de nouvelles propriétés physiques qui intéressent de plus en plus les physiciens, notamment pour leurs applications technologiques.

Afin de révéler et d'exploiter ces propriétés, de nombreuses méthodes expérimentales et analytiques sont envisageables. L'on cite parmi les techniques

expérimentales; la diffusion inélastique de la lumière, la diffusion Raman, la diffusion de neutrons polarisés et plus récemment l'ISTS qui est construit à partir du STM, utilisant la diffusion inélastique d'électrons. Quant aux méthodes analytiques, elles sont à l'origine basées sur les conditions de Born Van Karman, similaires à celles utilisées pour le calcul des phonons dans la dynamique de réseau. Cependant, comme il a été exposé ci-dessus, la brisure de la symétrie de translation, rend impossible l'application des conditions BVK. Il est donc nécessaire de définir de nouvelles méthodes permettant de raccorder les équations de mouvement du spin d'une couche atomique à une autre. Ces calculs analytiques sont donc développés soit par la méthode de la fonction de Green, soit par la méthode Slab, ou par la méthode de raccordement.

Ces méthodes ont en commun l'objectif de quantifier les états d'énergie de l'onde de spin qui se constitue suite à l'excitation magnétique.

#### IV. Passage du volume à la surface.

Nous énumérons ici les étapes de la méthode de raccordement permettant la quantification des états d'énergie en volume et en surface :

1- Calcul de la matrice dynamique de l'amplitude de l'onde de spin en volume.

Après avoir obtenu la matrice dynamique de l'équation (36),

$$D_b(E, \vec{k}) = \begin{pmatrix} \{-2\hbar\omega - J_{AB}S_B n_{ij} + J_{AA}n_{ii}\gamma_{ii}S_A - J_{AA}n_{ii}S_A + g\mu_B(H_0 + H_\alpha^A) - n_{ij}S_B D_{zz} \tan \theta\} \{J_{AB}n_{ij}\gamma_{ij}S_A + n_{ij}\gamma_{ij}S_A D_{zz} \tan \theta\} \\ \{J_{AB}n_{ij}\gamma_{ij}S_B + n_{ij}\gamma_{ij}S_B D_{zz} \tan \theta\} \{-2\hbar\omega - J_{AB}n_{ij}S_A + J_{BB}n_{jj}\gamma_{jj}S_B - J_{BB}n_{jj}S_B + g\mu_B(H_0 + H_\alpha^B) - n_{ij}S_A D_{zz} \tan \theta\} \end{pmatrix} \quad (37)$$

Qui régit les équations de mouvement des spins, le système d'équations résultant doit satisfaire à la condition des magnons en volume suivante :

$$\det[D_b(E, \vec{k})] = 0$$

D'où :

$$\left| \begin{pmatrix} \{-2\hbar\omega - J_{AB}S_B n_{ij} + J_{AA}n_{ii}\gamma_{ii}S_A - J_{AA}n_{ii}S_A + g\mu_B(H_0 + H_\alpha^A) - n_{ij}S_B D_{zz} \tan \theta\} \{J_{AB}n_{ij}\gamma_{ij}S_A + n_{ij}\gamma_{ij}S_A D_{zz} \tan \theta\} \\ \{J_{AB}n_{ij}\gamma_{ij}S_B + n_{ij}\gamma_{ij}S_B D_{zz} \tan \theta\} \{-2\hbar\omega - J_{AB}n_{ij}S_A + J_{BB}n_{jj}\gamma_{jj}S_B - J_{BB}n_{jj}S_B + g\mu_B(H_0 + H_\alpha^B) - n_{ij}S_A D_{zz} \tan \theta\} \end{pmatrix} \right| = 0 \quad (38)$$

Nous rappelons que l'écriture de la matrice dynamique en fonction de  $\vec{k}$  résulte de la conversion des facteurs de phase en  $\gamma \equiv \gamma(k_x, k_y, k_z)$ , tel que

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{z_{ij}} [e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} + e^{ik_z a} + e^{-ik_z a}] \quad (39)$$

2- La deuxième étape consiste en l'obtention de l'équation séculaire permettant l'obtention des états évanescents accessibles de volume.

Ceci revient à chercher les états de magnons de volume projetés en surface, il faudra alors effectuer la transformation suivante :

$$D_b(E, \vec{k}) = D_b(E, \vec{k}_{//}, \rho) \quad (40)$$

Et que

$$\begin{cases} \vec{k}_{//} = k_x \vec{i} + k_y \vec{j} \\ \rho = e^{ik_z a} \\ \rho^{-1} = e^{-ik_z a} \end{cases} \quad (41)$$

$\vec{k}_{//}$  est le vecteur d'onde à la surface et  $\rho$  est la phase de l'onde de spin dans la direction  $(Oz)$  dans le sens de pénétration dans le volume.

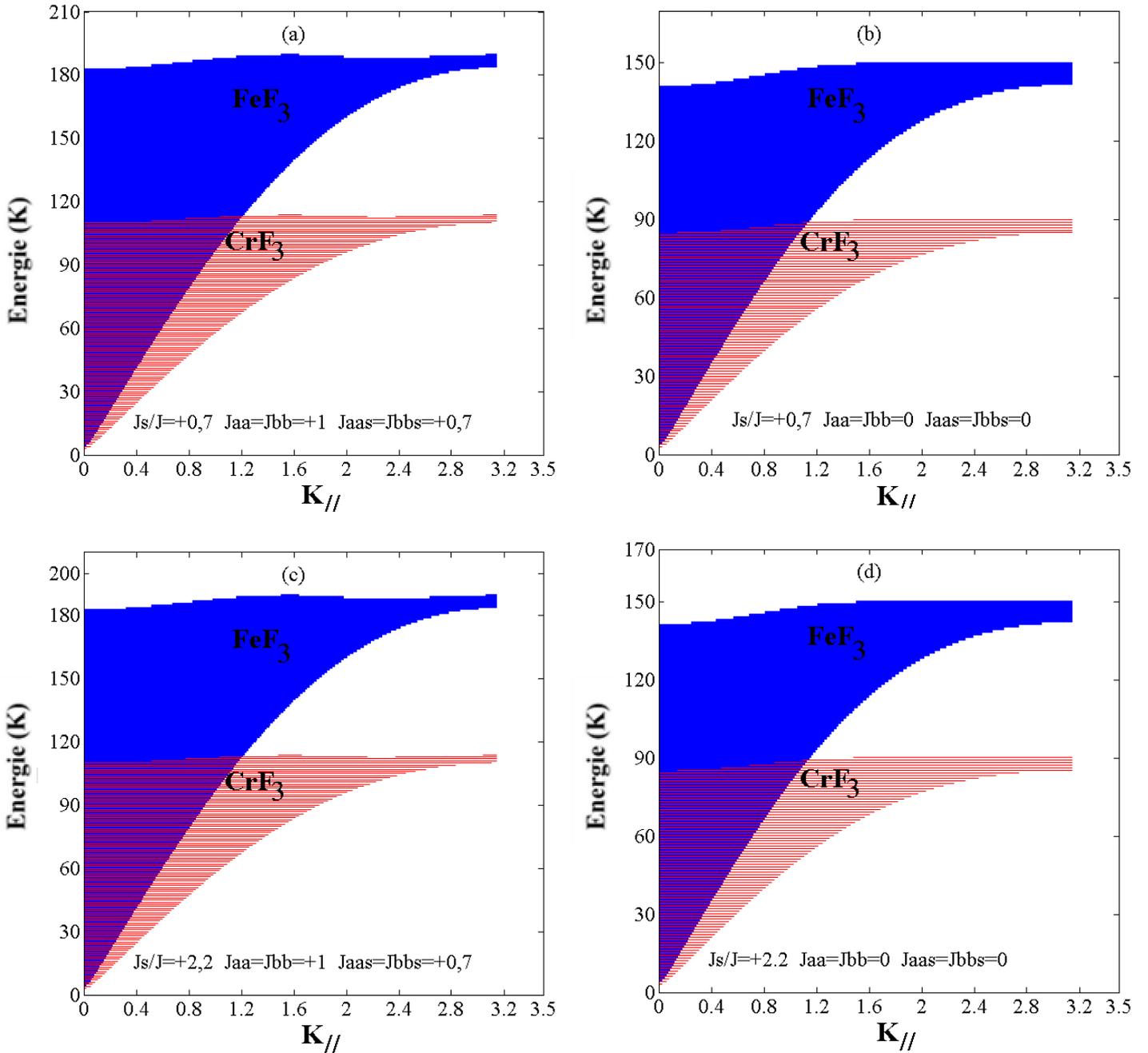
En annulant le déterminant  $|D_b(E, \vec{k}_{//}, \rho)|$ , nous aurons accès à une équation séculaire en fonction de  $\rho$  pour chaque donnée  $(E, \vec{k}_{//})$ .

La solution de cette équation caractérise les différents modes de précession de spin en volume, suivant la direction normale, tel que

$$\begin{cases} \rho = 1 & \text{représente les modes itinérants des magnons en surface} \\ \rho < 1 & \text{représente les modes évanescents accessibles des magnons} \end{cases}$$

## V. Résultats et discussion.

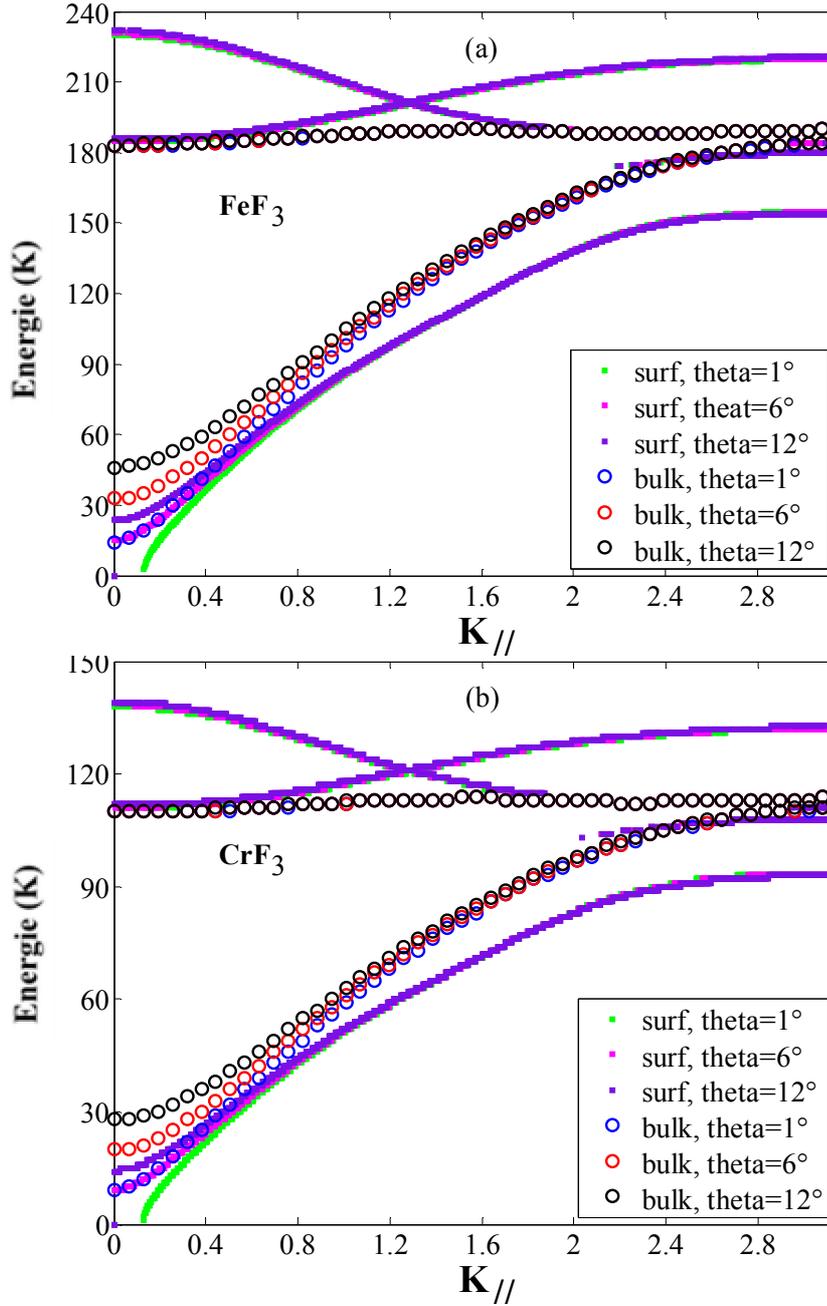
### V.1. Excitations de volume, sans l'interaction DM.

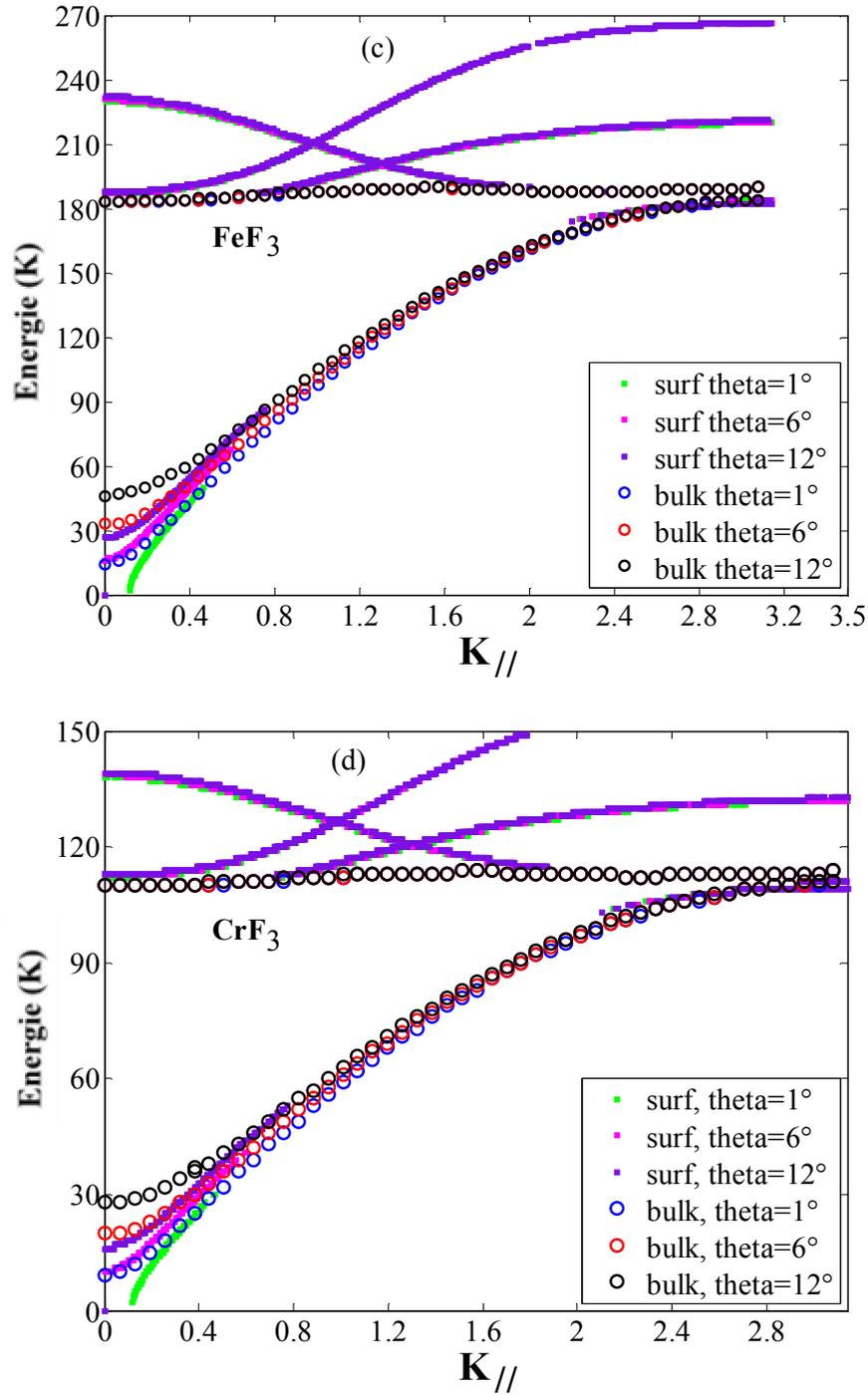


**Figure 3.2** : Etats de magnons de volume pour le  $\text{FeF}_3$  et le  $\text{CrF}_3$ , sans l'interaction DM.

## V.2. Excitations magnétiques en présence de l'interaction DM, en fonction de $J_s/J$ et de l'angle de canting.

Dans cette partie, lors de la superposition des différentes courbes, afin de permettre une meilleure lisibilité graphique, les continuums des états localisés de volume ont été remplacé par leurs contours qui correspondent aux valeurs extrémales de l'énergie calculées pour chaque  $k_{\parallel}$ .





**Figure 3.3** : Etats localisés de volume et de surface pour le FeF<sub>3</sub> et le CrF<sub>3</sub> à  $J_s/J < 1$  (a et b) et à  $J_s/J > 1$  (c et d), pour différentes valeurs de l'angle  $\theta$ .

### V.3. Excitations magnétiques en fonction du rapport $D/J$ .

Dans cette partie, nous ferons varier la valeur du rapport  $D/J$  qui sera désormais noté  $R_i$ . Dans le tableau suivant, nous donnons les valeurs de ce rapport :

$R_i$	$R_1$	$R_2$	$R_3$	$R_4$	$R_5$	$R_6$	$R_7$
valeurs	0.329	0.274	0.235	0.205	0.182	0.164	0.149

Tableau 3.2 : Valeurs du rapport  $D/J$ .

Pour les mêmes raisons que dans la section 2) précédente, nous avons représenté les continuums des modes de volume avec leurs contours.

## a) Etats de volume.

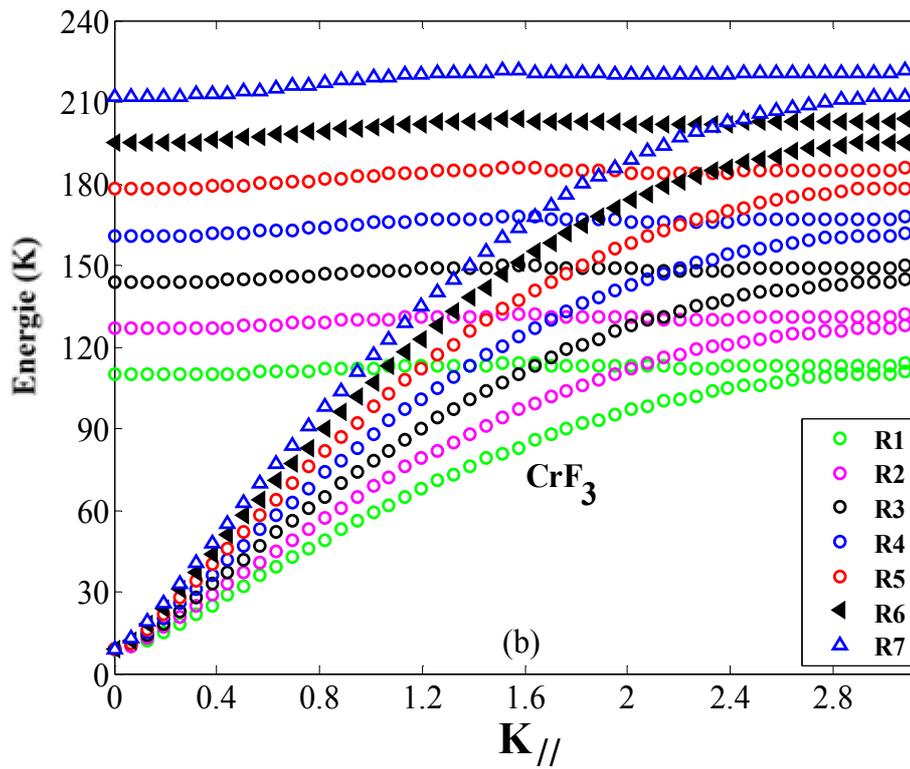
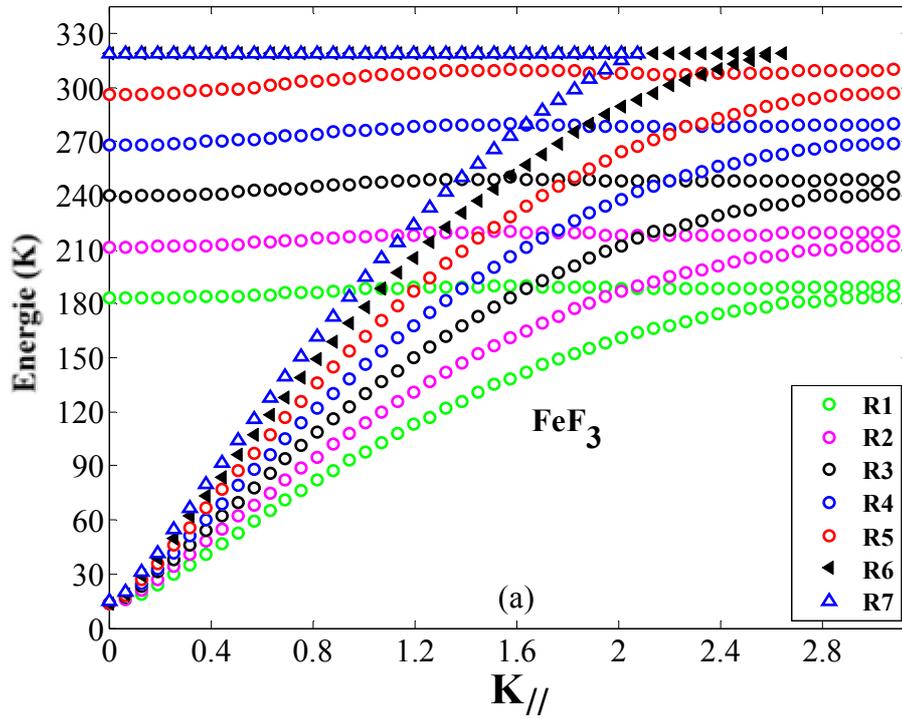


Figure 3.4 : Etats localisés de volume pour le  $\text{FeF}_3$  et le  $\text{CrF}_3$  à  $J_s/J < 1$ , pour différentes valeurs de  $R_i$

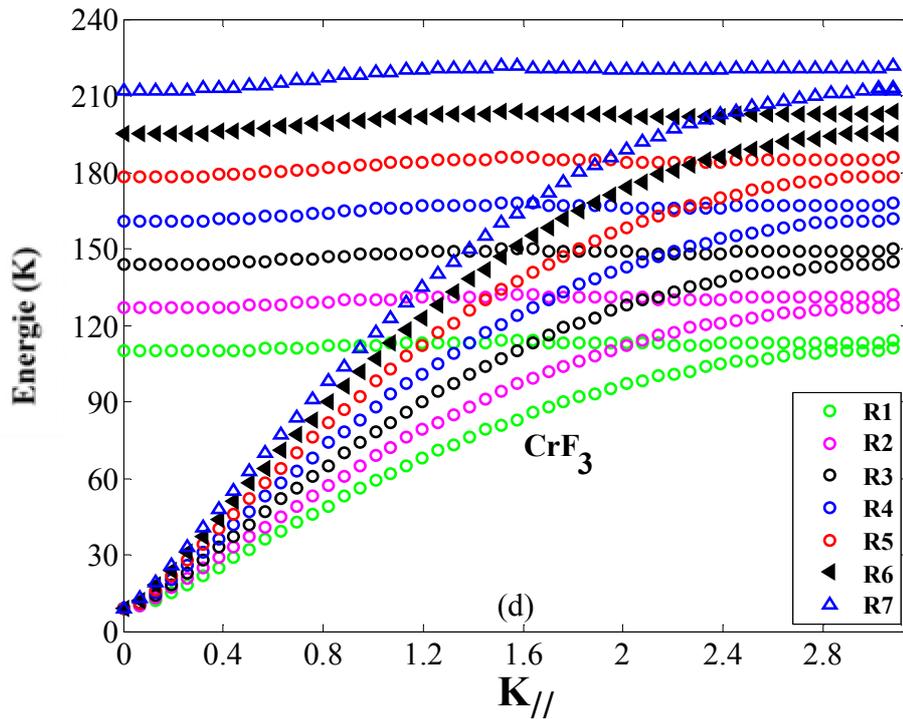
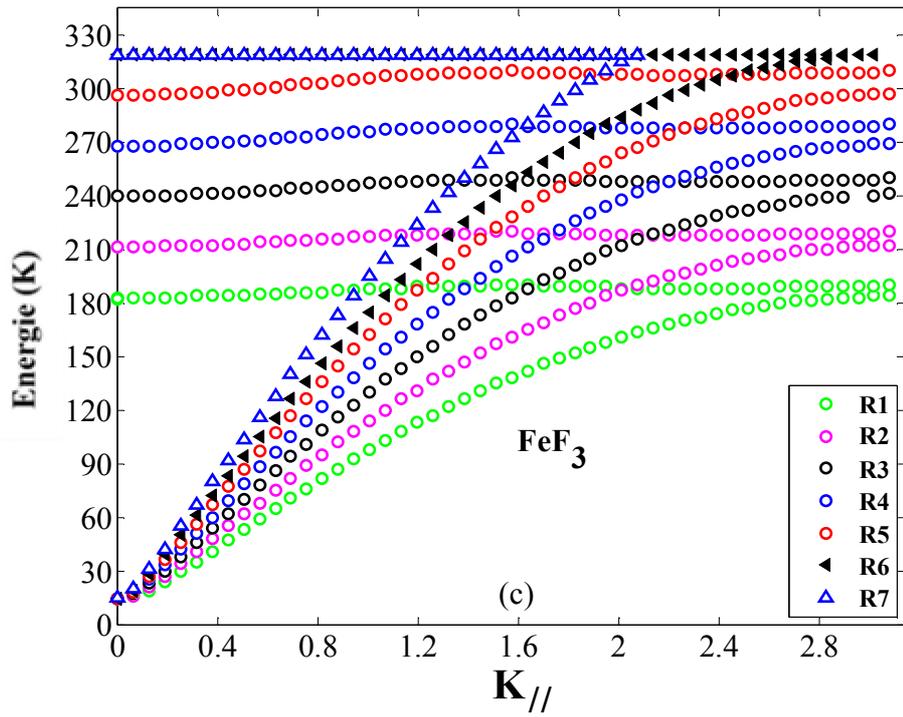
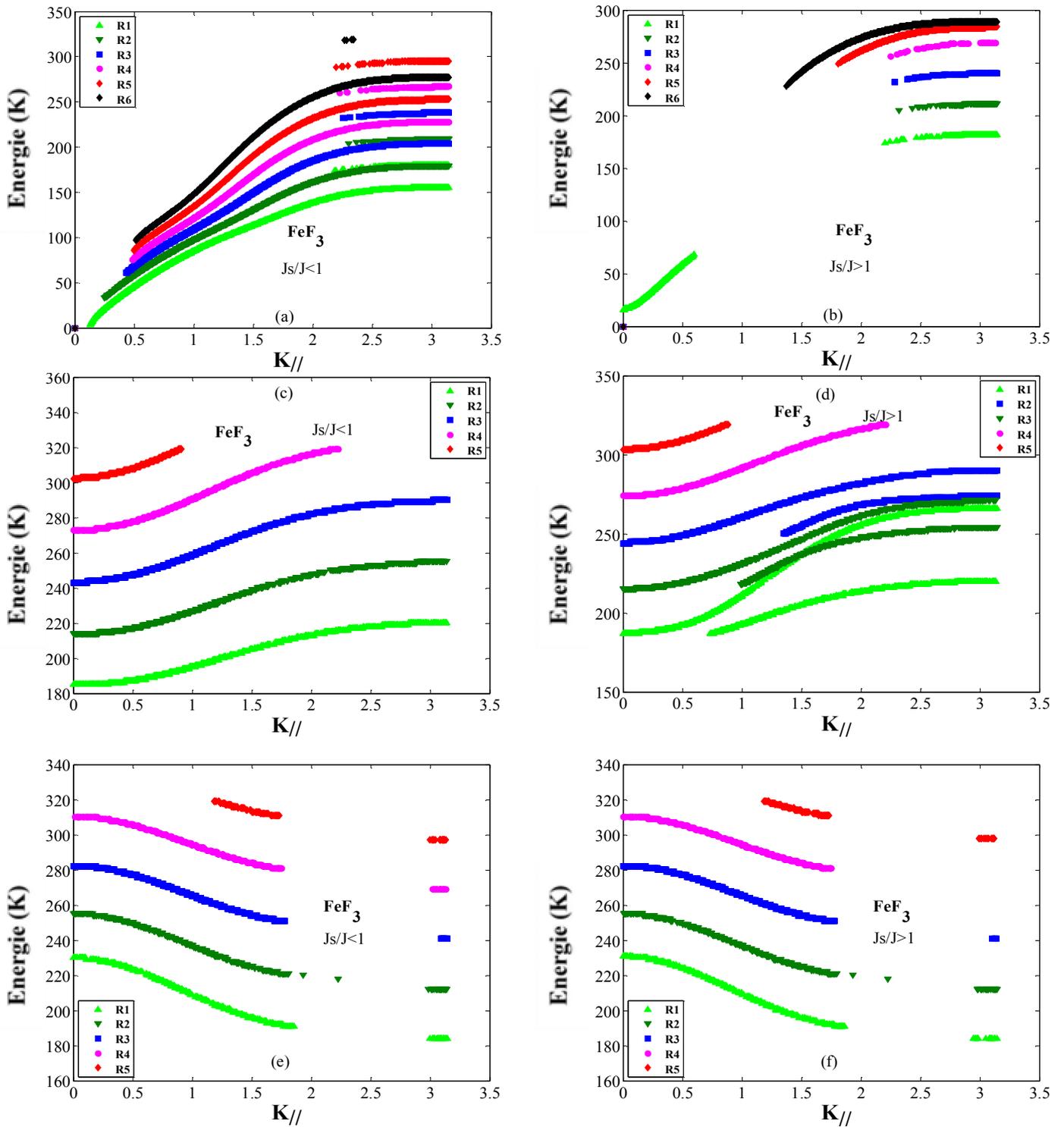
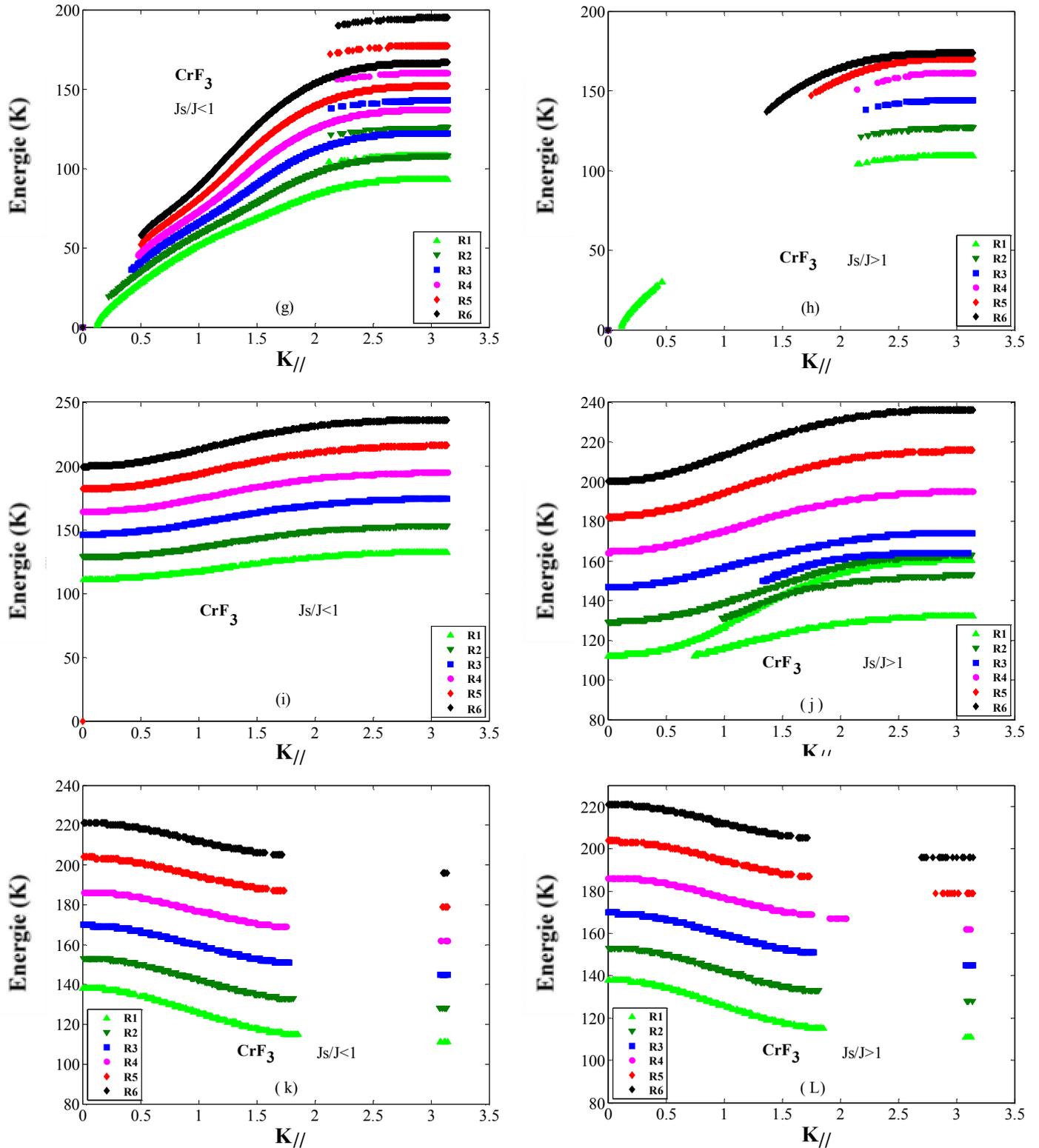


Figure 3.5 : Etats localisés de volume pour le  $\text{FeF}_3$  et le  $\text{CrF}_3$  à  $J_s/J > 1$ , pour différentes valeurs de  $R_i$

## b) Modes de surface.

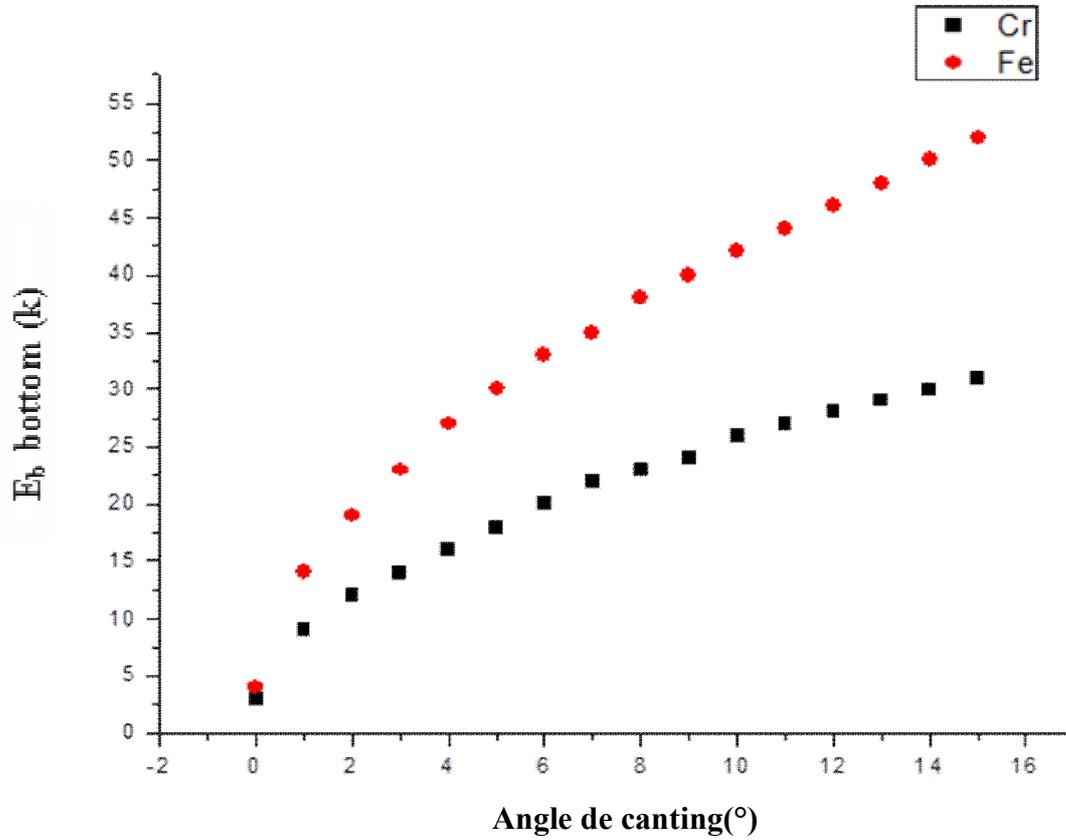


**Figure 3.6** : Etats localisés de surface pour le  $FeF_3$  à  $J_s/J > 1$  et à  $J_s/J < 1$  pour différentes valeurs de  $R_i$ . (a) et (b) modes acoustiques, (c) et (d) modes optiques ascendants, (e) et (f) modes optiques descendants.



**Figure 3.7** : Etats localisés de surface pour le  $\text{FeF}_3$  à  $J_s/J > 1$  et à  $J_s/J < 1$  pour différentes valeurs de  $R_i$ . (g) et (h) modes acoustiques, (i) et (j) modes optiques ascendants, (k) et (l) modes optiques descendants.

#### V.4. Variation du gap d'énergie en fonction de l'angle de canting.



**Figure 3.6** : Evolution du gap d'énergie du bulk en fonction de l'angle de canting pour le  $\text{FeF}_3$  et le  $\text{CrF}_3$

Nous représentons dans la **figure 3.2** les courbes d'excitations de volume sans le terme de l'interaction DM, avec interaction entre seconds voisins pour les figure (a) et (c), contrairement aux figures (b) et (d). Dans cette première partie, nous avons également considéré les deux cas  $J_s/J < 1$  d (a) et (b), et  $J_s/J > 1$  dans (c) et (d). Sans l'interaction DM, la variation du rapport  $J_s/J$  n'influe pas le comportement magnétique de ces structures, tandis que la variation de la valeur du moment magnétique total ainsi que la considération d'un plus grand nombre d'interactions montrent la relation proportionnelle de l'énergie de magnons à ces deux paramètres.

Nous comparons dans le **figure 3.3** les courbes d'excitation de volume et de surface pour le  $\text{FeF}_3$  (**a, c**) et du  $\text{CrF}_3$  (**b, d**) dans le cas d'un Hamiltonien comprenant l'interaction DM. Dans cette partie, en plus de la variation du rapport  $J_s/J$ , tel que  $J_s/J < 1$  dans les figures (a) et (b),  $J_s/J > 1$  dans le cas (c) et (d), nous avons également fait varier l'angle de canting  $\theta_c = 1^\circ, 6^\circ, 12^\circ$  pour chaque cas du rapport  $J_s/J$ . Chacune de ces quatre figures montre un gap d'énergie entre les états localisés de volume et ceux de surface. Si ce gap est d'une proportionnalité importante à la valeur de l'angle de canting, elle l'est bien plus faible à la valeur du moment magnétique total, tandis qu'elle est inverse à la valeur du rapport  $J_s/J$ . ces figures montrent aussi la présence de points d'intersection des modes de surface et ceux du volume, qui s'interprète par l'égalité des états d'énergie des magnons en volume et ceux de surface pour certaines valeurs de  $k_{//}$ .

Dans la troisième partie de ce travail, la superposition des courbes montre que les états de magnons de volume dans les **figures 3.4 et 3.5**, pour les deux composés  $\text{FeF}_3$  et  $\text{CrF}_3$ , ont une énergie et présentent un gap d'autant plus importants que les rapports  $R_i$  sont faibles. A la différence de la structure du  $\text{CrF}_3$ , celle du  $\text{FeF}_3$  présente également un gap d'énergie suivant l'axe des vecteurs d'onde  $k_{//}$  pour des rapports  $R_i \geq R_6$ .

Les états de surfaces ont aussi la même proportionnalité à  $R_i$  que ceux du bulk. Cependant les états localisés de surface, présentent des discontinuités et des points d'intersection avec les états de volume (cut off) dans les **figures 3.6 (e) et (f)** ainsi que les **figure 3.7 (k) et (l)**. Nous constatons aussi la présence des dédoublements pour les modes acoustiques

à  $J_s/J < 1$  dans le cas des deux composés (**figure3.6.a** et **figure3.7.g**) ainsi que pour des valeurs élevés de  $R_t$  dans les **figures 3.6.d** et la **figure3.7.j**.

La figure 4 représente la variation de l'énergie de bottom en fonction de l'angle de canting. L'évolution de la bande interdite de volume en fonction de l'angle de canting montre une augmentation assez sensible dans le cas du  $\text{FeF}_3$  et du  $\text{CrF}_3$ . Cette évolution est plus importante en valeur numérique pour celle du fer. Ces illustrations montrent que la présence de gap d'énergie d'excitations induit l'existence de nouveaux états fondamentaux dus à la présence de canting, donc de non colinéarité et par conséquent, l'apparition de nouvelles configurations magnétiques sont à envisager et à définir.

## Conclusion générale.

Ce travail a été consacré à l'étude des structures magnétiques frustrées, en raison de la compétition entre les différentes interactions, et présentant un faible canting de moments magnétiques. L'enjeu d'étudier ces structures est d'une part de connaître les états magnétique résultant des interactions au-delà des premiers proches voisins, et d'autre part de connaître leur comportement magnétiques sous l'influence de l'interaction DM.

Afin d'explorer l'influence de l'interaction DM, nous avons procédé à la variation de ses deux paramètres, à savoir l'angle de canting et le tenseur  $\overline{\overline{D}}$ . Nous avons alors considéré plusieurs valeurs de l'angle  $\theta$ , tout en restant dans les valeurs  $\theta < 15^\circ$ , afin de se conformer à la réalité physique, où les fluctuations de spin sont quasi nulles à basse température. Quant à la variation de  $\overline{\overline{D}}$ , nous avons préféré faire varier le rapport  $D/J$ , tel que la valeur de  $D$ , connue pour le  $\text{FeF}_3$ ,  $D$  est constante. Cependant la variation de  $J$ , donc de  $D/J$  permet de comprendre l'influence de l'interaction DM, dans les structures similaires au  $\text{FeF}_3$  et  $\text{CrF}_3$ , à différentes valeurs de l'interaction entre premiers voisins  $J$ .

Cette étude nous permet donc de mieux connaître la frustration due à la présence d'une compétition d'interaction, mais aussi d'entrevoir de nouvelles configurations magnétiques correspondant aux nouveaux états obtenus au cours de ce travail.

## Perspectives envisagées.

Après cette étude sur les structures faiblement non-colinéaires, il est envisageable de reprendre la théorie des excitations pour des structures fortement non-colinéaires, et de corrélérer d'un point de vue théorique et simulation la présence de la frustration et la présence de la non-colinéarité.

## Bibliographie

- [1] S. A. Goudsmit, *Journal de Physique*, vol. 28, p. 6 (1967).
- [2] G.E. Uhlenbeck, S. Goudsmit, *Naturwissenschaften*, Vol.13, p. 953, (1925).
- [3] J. Bornarel et al, *Livre Magnétisme Tome 1 Fondements*. Collection Grenoble Sciences (1999).
- [4] T. Jordan, *Quantum Mechanics in Simple Matrix Form*, John Wiley & Sons Ed, New York (1986), Dover reprint (2005).
- [5] P. W. Atkins & R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics Book*, Third Edition, Oxford University Press (1997).
- [6] P. W. Atkins, *Physical Chemistry Book*, Seventh Edition, Oxford University Press (1997).
- [7] D. J. Griths, *Introduction to Quantum Mechanics Book*, Second Edition, Pearson Prentice Hall (2005).
- [8] Carlin, R. C. Lecran, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag (1986).
- [9] J. S. Gardner, M. J. P. Gingras, J. E. Greedan, *Rev. Mod. Phys*, Vol. 82, p. 53 (2010).
- [10] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter Collection*, Oxford University Press (2001).
- [11] J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond Collection*, John Wiley & Sons, Inc, (1963)
- [12] L. Néel (1936a), *Ann. De Phys*, Vol. 5, Pp. 232-279 (1936)
- [13] L. Néel (1936b), *C. R. Acad. Sc*, Vol.203, Pp 304-306 (1936)
- [14] R. Newton and C. Kittel, *Phys. Rev*. Vol. 74, P. 1604 (1948)
- [15] F.Keffer, in *Encyclopedia of Physics*, Vol.18/2, by H.P.J Wijn, Springer (1966)
- [16] H. Bethe, *Zeitschrift für Physik*, Vol. 71, Pp. 205–226 (1931)
- [17] R. Kubo, *Phys. Rev*. Vol. 87, Pp. 568-580 (1952)
- [18] G.H. Wannier, *Physical Review* Vol. 79, P. 357 (1950)
- [19] P. W. Anderson, *Phys. Rev*, Vol. 86, P. 694 (1952)
- [20] C. G. Shull, W. A. Strauser, and E. O. Wollan, *Phys. Rev*, Vol. 83, P. 333 (1951).
- [21] J. Vannimenus & G.Toulouse, *J. Phys. C: Solid State Phys*, Vol. 10, P. 537, (1977)
- [22] J. Robert, *Thèse de Doctorat*, U. Grenoble 1, pages 7,8 (2007)
- [23] P. W. Anderson, *Mater. Res. Bull*. Vol. 8, P. 2 (1973)
- [24] G. Toulouse, *Communication in Physics*, Vol. 2, P. 115 (1977)
- [25] F. Damay, *Thèse d’habilitation*, U. Paris 11, Pp. 9-10 (2011)
- [26] J. Robert, *Thèse de Doctorat*, U. Grenoble 1, P. 8 (2007)
- [27] D. Bono, *Thèse de Doctorat*, U. Paris 11, P. 10, (2004)
- [28] S. Lounis, *Cond-Mat.Mes-Hall*, V. 1, P. 3 (2014)
- [29] M. Lahlou Mimi & J.M. Greneche, *J. Magn. Magn. Mater*, Vol. 150, P. 263 (1995).
- [30] K. Marty, *Thèse de Doctorat*, U. J. Fourier & Ins. Néel, Pp. 20-21 (2009)
- [31] L. Limot, *Thèse de Doctorat*, U. Paris Sud, Pp. 2-7,8 (2000)
- [32] R. Liebmann, *Spinger–Verlag* (1986)
- [33] M. Tamine, *Thèse de Doctorat*, U. du Maine, Pp. 4 – 7 (1994)
- [34] G. Toulouse, *Comm. Physics*, Vol. 2, P. 115 (1977)
- [35] M. Tamine, *Thèse de Doctorat*, U. du Maine (1994)

- [36] G. Férey, R. De Pape, M. Leblanc & J. Pannetier, *Rev.Chim.Min*, Vol. 23, P. 474 (1986)
- [37] P. Hoever, W.F. Wolf and J. Zittartz, *Z.Phys*, B 41,43 (1981)
- [38] G. Sun and T.Oguchi, *J.Phys.Soc.Japan*. Vol. 55 , P. 3117 (1986)
- [39] I.R. Mc Lenaghan & D. Sherrington, *J. Phys. C : Solide State Phys* , Vol. 20, P. 1701 (1987)
- [40] P. Lacorre, Thèse de Doctorat , U. du Maine (1988)
- [41] J.H.H. Perk and H.W. Capel, *Physics Letters*, Vol. 58A, n° 2, 9 (1976)
- [42] H. A. Gronendijk & A. J. Van Duyneveldt, *Physica*, Vol. 98B Pp. 53-59 (1979)
- [43] F. K. Lotgering, *Phys. Chem. Solids* Vol 29, Pp 2193-2197 (1968)
- [44] Ji-Xiang Hu et al, Vol. 47, pp 155–158 (2014).
- [45] Noelia de la Pinta et al, Springer, Vol. 52, Pp 1256–1261 (2013)
- [46] R. Pandit et al, *J. Phys*, Vol. 596, Pp 39–47 (2014)
- [47] Zheng-Ming Hao, Shi-Li Li, Xian-Ming Zhang, *Inorganic Chemistry Communications* Vol. 13, Pp.1100–1102 (2010)
- [48] J. M. D. Coey, *Can. J. Phys*. Vol. 65, P. 1210 (1987)
- [49] I. Dziloshinskij, *IP. Hys. Chem. Solids*, Vol. 4, Pp. 241 (1958)
- [50] J.M. Greneche and F. Varret, Ed. G. Long and F. Grandjean (Plenum Press, New York,) Pp. 161-203 (1993)
- [51] M. Tamine, M. Nogues, J.L. Dormann & J.M. Grenèche, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Pp. 140-144, 1765-1766 (1995)
- [52] M. Tamine, *Surface Science*, Vol. 469, Pp. 45–54 (2000)
- [53] B. Darriet, M. Rat, J. Galy, P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull*, Vol. 6, Pp. 1305 (1971)
- [54] G. Férey, J. Pannetier, *Eur. J. Solid. State. Inorg. Chem*, Vol. 31, P. 697 (1994)
- [55] D. Babel, A. Tressaud, *Inorg. Solid Fluorides*, P.
- [56] Hagenmuller, Eds, Academic Press Inc. New York 77 (1985)
- [57] R. de Pape, G. Férey, *Mat. Res. Bull*, Vol. 21, P. 971 (1986)
- [58] G. Férey, A.M. Leclerc, R. de Pape, J.P Mariot, F. Varret, *Solid State Comm*, Vol. 29, P. 477 (1979)
- [59] R. de Pape, A. Le Bail, F. Lubin, G. Férey, *Rev. Chim. Minérale*, Vol. 24, P. 545 (1987)
- [60] Samuel A. De Kozak, *Rev.chem.Miner*, Vol. 15, P. 268 (1978)
- [61] M. A. Hepworth, K. H. Jack, R. D. Peacock & G. J. Westland, *Acta. Cryst*, Vol.10, P. 63 (1957) ; M. A. Hepworth , *Acta. Cryst*, Vol. 10, P. 345 (1957)
- [62] M. Leblanc, J. Pannetier, G. Ferrey and R. De Pape, *Rev.Chem.Min*, Vol. 22, P. 107 (1985)
- [63] K. H. Jack & R. Maitland, *Proc. Chem. Soc. London*, P. 232 (1957)
- [64] K. H. Jack & V. Gutmann, *Acta. Cryst*, Vol. 4, P. 246 (1951)
- [65] J. Ravez, A. Mogus-Milankovic, J. P. Chaminad & P. Hagenmmuler, *Math. Rest.Bull*, Vol. 19, P. 1311 (1984)
- [66] Levinson, *J. Phys. Chem.Solides* Vol. 29, P. 1331 (1968)
- [67] E.O. Wollan, H.R. Child, W.C.Koehler & M.K.Wilkinson, *Phys.Rev* Vol.112, P.1132 (1958)

- [68] G.K. Wertheim, H.J. Guggenheim & D.N.E Buchann, *Solide State.commun*, Vol. 5, P. 537 (1967)
- [69] I.Dzialoshinsky , *J. Phys. Chem. Solides*, Vol. 4, P. 241 (1958)
- [70] T. Morya, *Phys. Rev*, Vol. 117, P. 635. (1960) ; Vol. 120, P. 91 (1960)
- [71] J. H. Shane & H. Kestigian, *J. Appl. Phys*, Vol. 39, P. 1027 ( 1968)
- [72] F. C. Rossol, R.C. Lecran, H.J. Guggenheim & W.Tabor, *Phys. Letters*, Vol. 28A, P. 689( 1969) ; Herpin, *Théorie du magnétisme P.U.F* (1968)
- [73] P. Daniel, *Thèse de Doctorat*, U. du Maine, Le mans (1990) ;  
P. Daniel, A. Bulou, M. Rousseau, J. Nouet and M. Leblanc, *Phys. Rev*, Vol. B42, P. 10545 (1990)
- [74] P. Moch & C. Dugautier, *Phys. Letter*, Vol. 42A (2), P. 113 (1972)
- [75] G. Ferey, R. De Pape, M. Leblanc & J. Pannetier, *Rev.Chem.Min*, Vol. 23, P. 474 (1986)
- [76] P. Hoever, W.F. Wolf & J. Zittartz, *Z.Phys*, Vol. B41, P. 43 (1981)
- [77] G. Sun & T. Oguchi, *J.Phys.Soc.Japan* Vol. 55, P.3117 (1986)
- [78] I. R. Mc. Lenaghan & D.Sherington, *J. Phys, C : Solid State Phys*, Vol. 20, P. 1701 (1987)
- [79] M. M. Lahlou, Y. Pennec, J. M. Bassat, M. Leblanc, J. M. Grenèche, *Journ.Mag.Mag.Mat*, Vol. 129, P. 289 (1994)
- [80] M. Tamine, M. Nogues, J. L. Dormann, J.M. Grenèche, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol 140–144, Part 3, Pp 1765-1766 (1995)
- [81] M. M Lahlou, *J. Magn. Magn. Materials*, Vols 150, 263-269, Pp. 263,264 (1995)
- [82] M. Tamine, *Surface Science*, Num. 346 , Pp. 264-282 (1996)