HAL
open science

Contribution à l'étude de la conductivité optique du système Pr(1-x)Ca(x)MnO(3)

Rodolphe Sopracase

To cite this version:

Rodolphe Sopracase. Contribution à l'étude de la conductivité optique du système Pr(1-x)Ca(x)MnO(3). Matière Condensée [cond-mat]. Université François Rabelais - Tours, 2005. Français. NNT : . tel-00011295

HAL Id: tel-00011295

https://theses.hal.science/tel-00011295

Submitted on 4 Jan 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ FRANÇOIS RABELAIS
TOURS
École Doctorale : Santé, Sciences, Technologies
Année Universitaire : 2004 - 2005

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE TOURS

Discipline : Physique
Spécialité : Matière Condensée

présentée et soutenue publiquement par :

Rodolphe SOPRACASE

le 28 novembre 2005

TITRE

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA CONDUCTIVITÉ OPTIQUE DU SYSTÈME $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$

Directeur de thèse :
Jean - Claude SORET

Mme Nicole BONTEMPS	Directeur de Recherche CNRS, ESPCI Paris	Rapporteur
M. Paolo CALVANI	Professeur, Università La Sapienza Roma	Rapporteur
Mme Gisèle GRUENER	Maître de Conférence, Université de Tours	
M. Michel HÉRITIER	Professeur, Université Paris - Sud Orsay	Président du jury
M. Charles SIMON	Directeur de Recherche CNRS, CRISMAT Caen	
M. Jean - Claude SORET	Professeur, Université de Tours	

À Pépé Gino (1915 - 2005)

Remerciements

L'étude présentée dans ce mémoire a été effectuée au Laboratoire d'Électrodynamique des Matériaux Avancés (LEMA) de Tours et a été financée par la Région Centre. Je remercie vivement François Gervais, directeur du laboratoire, pour m'avoir accueilli et m'avoir donné les conseils d'un spectroscopiste agguerri.
Je tiens à exprimer ma gratitude à Jean - Claude Soret, mon directeur de thèse, pour m'avoir fait confiance et soutenu pendant ces quelques années. Mes remerciements s'adressent également aux rapporteurs madame Nicole Bontemps et monsieur Paolo Calvani pour avoir consacré de nombreuses heures à la critique de ce manuscrit et aux membres du jury madame Gisèle Gruener, messieurs Michel Héritier et Charles Simon. Merci encore à Paolo de m'accueillir d'ici peu à Rome dans son laboratoire grâce avec le soutien de la Région Centre.
Je remercie Christine Martin du CRISMAT de Caen pour la synthèse et la caractérisation de nombreux échantillons sans lesquels les mesures expérimentales auraient été impossibles à réaliser. Merci également à Virginie Brizé et Cécile Autret - Lambert pour les céramiques qu'elles ont élaborées.
Merci à Gisèle Gruener et Vinh Ta Phuoc qui m'ont appris les techniques de la spectroscopie infrarouge et avec qui j'ai longuement discuté de la physique des oxydes. Merci à Awatef Hassini et Bruno Pignon avec qui j'ai également collaboré.
Merci à Walter Saulquin de s'être énormément investi dans l'étude de la rugosité des céramiques, en effectuant à la fois les mesures d'AFM et leur dépouillement.
Merci aussi à Christine Andraud et Jacques Lafait de l'Institut des Nanosciences de Paris pour leurs conseils sur la rugosité.
Merci à Bernard Martinie pour les nombreuses discussions passionnantes que j'ai eues avec lui.
Merci à tous les autres pour leur sympathie et leur aide, spécialement à ceux qui ne liront dans cette thèse que cette page, et évidemment à mes proches et amis.
Enfin merci aux bidons vides et autre pannes pour le piquant qu'ils ont apporté à mon quotidien.

Sommaire

Introduction **7**

I Les manganites : Structures et mécanismes physiques **11**

1 Généralités sur les manganites **13**
1.1 Définition d'une manganite 13
1.2 Pourquoi étudier les manganites ? 14
1.3 Un peu d'histoire 15
1.3.1 Les expériences 15
1.3.2 La théorie 17
1.4 Les diverses manganites 21
1.4.1 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 22
1.4.2 $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ 23
1.4.3 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 28
1.4.4 Les autres manganites 30
1.5 Les interactions en compétition 31
1.5.1 Les diverses interactions 31
1.5.2 Les Hamiltoniens modèles 39

II Propriétés optiques des solides **53**

2 Description macroscopique de l'interaction rayonnement - matière **55**
2.1 Équations de Maxwell dans un milieu matériel 55
2.2 Relations constitutives - Milieux « linéaires », isotropes et homogènes 56
2.3 Propagation d'une onde plane sinusoïdale dans un milieu « linéaire », isotrope et homogène 57
2.4 Grandeurs optiques 59
2.4.1 Indice complexe de réfraction 59
2.4.2 Réflectivité 60
2.4.3 « Constante » diélectrique généralisée et conductivité optique 61

2.5 Détermination expérimentale de $\widetilde{\epsilon}(\omega)$ à partir de la réflectivité . . 62
2.6 Calcul de $\widetilde{\epsilon}(\omega)$ à partir de modèles microscopiques 63
2.6.1 Réponse classique des charges : le modèle de Drude - Lorentz 63
2.6.2 Réponse quantique des charges 67
2.7 Calcul direct de la conductivité optique 69
2.7.1 Formule de Kubo 69
2.7.2 Modèle de Drude 69
2.7.3 Règle de Somme sur la conductivité dans le modèle de Drude 70
2.7.4 Modèle du petit polaron 70

III Dispositif Expérimental 73

3 Mesure expérimentale de la réflectivité avec un spectromètre par transformée de Fourier 75
3.1 Description de la configuration expérimentale du spectromètre Bruker IFS 66/v 76
3.2 Mesure de la réflectivité absolue 79
3.3 Transformation de Kramers - Krönig de la réflectivité expérimentale 80
3.4 Difficultés générales pour la mesure de la réflectivité 81
3.4.1 Miroir de référence 81
3.4.2 Raccordement des spectres 83
3.4.3 Influence de la rugosité 83
3.5 Protocole de la mesure de la réflectivité 85
3.5.1 Mesures à la température ambiante 85
3.5.2 Mesures en température dans le cryostat 85
3.6 Étude de la rugosité des céramiques 86
3.6.1 Étude sans dépôt métallique 86
3.6.2 Étude avec dépôt métallique 89

IV Résultats Expérimentaux 95

4 Le système $PrMnO_3$ 97
4.1 Préparation et Structure 98
4.2 Réflectivité en température 99
4.3 Description des excitations électroniques de basse énergie 101
4.3.1 Origine du pic à 2 eV 105
4.3.2 Etude du seuil d'absorption 116
4.3.3 Conclusion 121

5 Le système $CaMnO_3$ 123
5.1 Préparation et Structure 123
5.2 Réflectivité en température 124
5.3 Description des excitation électroniques de basse énergie 128
5.3.1 La « bosse » large à 1.1 eV : polaron ou transition $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$?128
5.3.2 Pic intense au - delà de 2 eV 130
5.3.3 Seuil d'absorption 131
5.3.4 Conclusion 134

6 Le système $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ 137
6.1 Préparation et Structure 138
6.2 Étude globale du système $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ à la température ambiante 139
6.2.1 Réflectivité et conductivité optique 139
6.2.2 Description qualitative des excitations électroniques de basse énergie 142
6.2.3 Description quantitative des excitations 146
6.3 Systèmes Ferromagnétiques Isolants $x = 0.2$ et $x = 0.25$ 155
6.3.1 Origine théorique de la phase FI 155
6.3.2 Existence d'un ordre OO dans la phase FI : résultats expérimentaux 157
6.3.3 Réflectivité en température 158
6.3.4 Description en température des excitations électroniques de basse énergie 161
6.4 Systèmes à Ordre de Charge et Ordre Orbital $x = 0.4$, $x = 0.5$ et $x = 0.6$ 173
6.4.1 Résultats théoriques sur la phase à CO et OO 173
6.4.2 Résultats expérimentaux sur la phase à CO et OO 175
6.4.3 Réflectivité en température 176
6.4.4 Description en température des excitations électroniques de basse énergie 183
6.5 Conclusion 193

7 Spectre de phonons en centre de zone de Brillouin des composés $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0$, 0.5 et 1) 195
7.1 Détermination de la symétrie des modes de vibration infrarouge des composés $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0$, 0.5 et 1) 195
7.1.1 Dénombrement des modes de vibration en $\vec{q} = \vec{0}$ des structures pérovskites $A\,B\,X_3$ de symétrie orthorhombique ($Pnma$ - D_{2h}^{16}) 195
7.1.2 Dénombrement des modes de vibration en centre de zone de Brillouin de $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ dans la phase basse température 209

7.1.3 Récapitulatif 215
7.2 Les résultats expérimentaux 216
7.3 Détermination numérique du spectre de phonons des composés $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0$, 0.5, 1) en phase $Pnma$ 216
7.3.1 Principe du calcul des énergies des phonons 219
7.3.2 Recherche des paramètres des potentiels inter - atomiques 219
7.3.3 Les résultats du calcul 221
7.4 Le spectre de phonons de $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ à basse température . 226
7.4.1 Les résultats du calcul 226
7.4.2 Effet de la transition structurale sur les modes de plus haute énergie 230
7.5 Conclusion 231

Conclusion **233**

Annexes **237**

A Modèle semi - classique d'un atome à plusieurs niveaux **239**
A.1 Perturbations dépendantes du temps 239
A.2 « Constante » diélectrique 241

B Modèle semi - classique d'un semiconducteur à deux bandes **243**
B.1 Probabilité nette d'absorption 244
B.2 Coefficient d'absorption 244
B.3 « constante » diélectrique 246
B.4 Règle de sélection sur $\vec{k}$: $\vec{k_v} = \vec{k_c}$ 247

C Modèle quantique de l'interaction phonon - photon **249**
C.1 Seconde quantification 249
C.2 Probabilité de transition 250

D Formule de Kubo **253**

E Détails sur l'interféromètre de Michelson **257**
E.1 Lumière monochromatique 258
E.2 Lumière polychromatique 259

F Structure électronique des composés parents **263**
F.1 Structure électronique de $LaMnO_3$ 263
F.2 Structure électronique de $PrMnO_3$ 265
F.3 Structure électronique de $CaMnO_3$ 265

F.4 Tableaux récapitulatifs des résultats obtenus sur les composés parents 266

G Forme des 25 modes infrarouges **273**
G.1 Modes B_{1u} 273
G.2 Modes B_{2u} 276
G.3 Modes B_{3u} 278

Bibliographie **281**

Acronymes utilisés

AF Ordre Antiferromagnétique
AFI Isolant Antiferromagnétique
BT Basse Température
CAF Ordre Antiferromagnétique Canté
CD Charges Désordonnées
CE Ordre Antiferromagnétique CE
CMR Magnétorésistance Colossale
CO Ordre de Charges
CT Transfert de Charge
DE Double Échange
DMFT Théorie de Champ Moyen Dynamique
DOS Densité d'États
FI Isolant Ferromagnétique
FIR Infrarouge Lointain
FM Métal Ferromagnétique
GULP General Utility Lattice Program
HT Haute Température
JT Jahn - Teller
MC Monte Carlo
MIR Moyen Infrarouge
NIR Proche Infrarouge
OD Désordre des Orbitales
OO Ordre des Orbitales
pCE Ordre Pseudo - CE
PI Isolant Paramagnétique
PM Métal Paramagnétique
PS Séparation de Phase
RI représentations irréductibles
SE Superéchange
SW Poids Spectral, Spectral Weight
Tc Température de Curie
Tco Température d'Ordre de Charges
Tco-oo Température d'Ordre de Charges et d'Orbitales
Tn Température de Néel

Introduction

La famille des oxydes de manganèse, appelés manganites, a été le sujet d'intenses recherches au cours de la dernière décennie. Si les raisons d'un tel engouement sont multiples, la cause principale est la découverte dans ces sytèmes en 1994 par Jin de la magnétorésistance colossale, dont l'application technologique est envisagée dans le domaine du stockage de l'information (mémoires magnétiques et têtes de lectures) ou de l'élaboration de composants électriques (coupe - circuits réversibles en température), et dont la compréhension reste un défi pour la recherche fondamentale.

La chimie combinatoire a permis de synthétiser une famille vaste de manganites, dont les membres possèdent des propriétés variées. Cette richesse de caractères est le résultat d'une *forte corrélation entre les électrons* par la présence de plusieurs *interactions en compétition* et de l'interdépendance entre les propriétés de transport et les ordres magnétiques, de charge et d'orbitales qui apparaissent dans les différentes régions de leurs diagrammes de phases complexe. Cette compétition est également la source de propriétés inhabituelles tels la magnétorésistance colossale et les phénomènes de séparation de phase électronique. En se référant au modèle de Double Échange, proposé par Zener, Anderson et De Gennes, l'amplitude de saut des porteurs de charge est fortement accrue quand leurs spins, alignés aux spins localisés des ions manganèses par la règle de Hund, sont couplés ferromagnétiquement. En effet, dans le cas des manganites à grande largeur de bande dans le domaine des dopages intermédiaires, l'établissement du ferromagnétisme s'accompagne d'une transition isolant - métal. Cependant, comme Millis l'a souligné il y a quelques années, le modèle du double échange seul ne permet pas d'expliquer quantitativement les propriétés de transport à moins d'y adjoindre une composante polaronique liée à l'effet Jahn - Teller. Même ainsi, certaines régions du diagramme de phase restent incomprises, en particulier dans le cas des manganites à largeur de bande étroite, qui présentent des états originaux tels l'Ordre de Charge ou le ferromagnétisme isolant (a priori en contradiction avec le double échange). La spectroscopie optique des manganites, par l'observation des bandes d'absorption de l'infrarouge au visible, est un outil précieux pour l'étude des propriétés électroniques de basse énergie, en particulier si elles sont de nature polaronique.

Le travail présenté est une contribution aux mesures des spectres optiques des manganites à largeur de bande étroite de composition $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 1$). Nous avons mesuré leurs coefficients de réflexion dans le domaine d'énergie compris entre 0.01 et 2.2 eV en fonction de la température variant de 4 à 300 K puis nous en avons déduit la conductivité optique par une transformation de Kramers - Krönig. Nous avons effectué une étude comparée des excitations électroniques à la température ambiante en fonction du dopage. Nous nous sommes également intéressés à l'évolution en température des propriétés optiques des composés parents antiferromagnétiques ($PrMnO_3$ et $CaMnO_3$) et des composés à valence mixte Mn^{3+} / Mn^{4+} (systèmes ferromagnétiques isolants pour $x < 0.3$ et à ordre de charge et des orbitales autour de $x \approx 0.5$).

Première partie

Les manganites : Structures et mécanismes physiques

Chapitre 1

Généralités sur les manganites

1.1 Définition d'une manganite

En toute rigueur, la définition d'une manganite est un oxyde de manganèse dont l'ion Mn est trivalent Mn^{3+} alors que celle d'une manganate est un oxyde de manganèse dont l'ion Mn est tétravalent Mn^{4+}. La manganite naturelle, dont la figure 1.1 est une photographie, est de composition $Mn^{3+}O\,(OH)$.

FIG. 1.1 – Manganite Naturelle $MnO(OH)$ - © 2002 Edwards Mineral, LLC.

Cependant, depuis Jonker and Van Santen [76], le terme « manganite » a été étendu aux composés artificiels à valence mixte Mn^{3+} / Mn^{4+} et se trouve même employé abusivement pour les manganates. Les manganites forment une famille très vaste puisqu'elles peuvent être synthétisées sous différentes structures (tels les

composés lamellaires $(La, Sr)_{n+1}Mn_nO_{3n+1})$ et se prêtent bien à une approche de chimie combinatoire. Nous nous limiterons cependant ici aux composés dit à *structure pérovskite* (représentée figure 1.2) dont la formule chimique s'écrit $Ln_{1-x}AE_xMnO_3$ où Ln est une terre rare (ion trivalent) et AE est un alcalino-terreux (ion divalent). Lorsque nous utiliserons le terme de *manganite*, nous ferons référence à ces derniers.

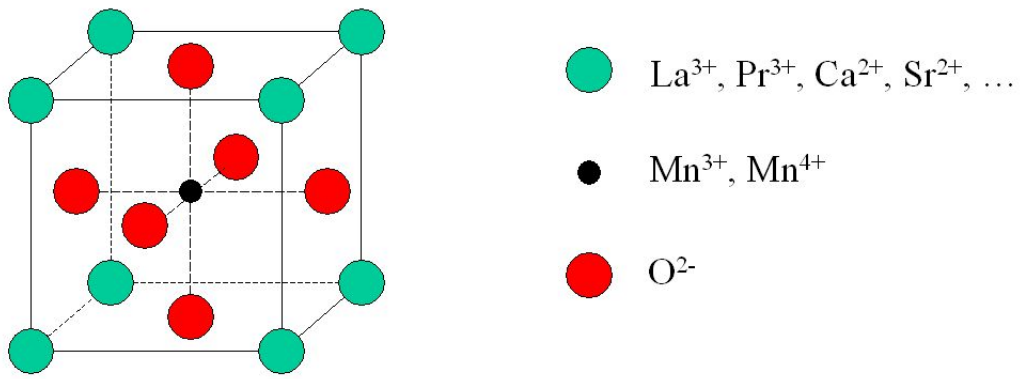


FIG. 1.2 – Structure pérovskite.

Parmi les terres rares utilisées dans la synyhèse des manganites, citons le lanthane (La), le praséodyme (Pr) ou le néodyme (Nd) et parmi les alcalino-terreux le calcium (Ca), le barium (Ba), le strontium (Sr) ou le plomb (Pb). La substitution de la terre rare par un alcalino - terreux, dont la fraction est fixée par la constante x appélé également *dopage*, entraîne la valence mixte Mn^{+3}/Mn^{+4} du manganèse.

1.2 Pourquoi étudier les manganites ?

Il existe de nombreuses raisons pour lesquelles les chercheurs se penchent sur les oxydes de manganèse. Nous allons en donner trois qui nous semblent importantes.

La première raison est la possibilité d'applications technologiques. Certaines manganites présentent des propriétés de magnéto - transport d'une ampleur sans précédent. On appelle la chute brutale de résistivité de plus de 6 ordres de grandeur sous l'application d'un champ magnétique assez faible[1] : la Magnétorésistance Colossale (CMR).

1. Dans le contexte des manganites, on qualifiera de faible un champ magnétique de quelques Tesla. Rappelons que $1\,T$ équivaut à 1.34 K ce qui est faible à l'échelle des températures de transition de phase des manganites.

La deuxième raison est liée à la découverte en 1986 par Bednorz et Müller [14] de la supraconductivité dans la famille des cuprates, perovskite voisine des manganites. Cette découverte a suscité un regain d'intérêt pour ces dernières, d'abord dans l'espoir d'y trouver un composé supraconducteur et ensuite, après la découverte de la CMR, de comprendre cette propriété nouvelle.

La troisième raison, plus fondamentale, est le fait que les manganites sont des systèmes où les *électrons sont fortement corrélés* par la présence de plusieurs *interactions en compétition*. Cette compétition est à l'origine d'une grande richesse au niveau des diagrammes de phases : ils présentent une grande variété d'ordres différents de spins, de charges, d'orbitales et de réseau. Cette compétition est également la source de propriétés inhabituelles tels la CMR et les phénomènes de séparation de phase à l'échelle nanométrique. En d'autres termes, les états des meilleurs cristaux disponibles sont intrinsèquement inhomogènes et se composent de différentes zones (appelés clusters) de phases en compétition, typiquement ferromagnétiques métallique et antiferromagnétiques à ordre de charge. La *séparation de phase* est qualifiée d'*électronique*.

1.3 Un peu d'histoire

1.3.1 Les expériences

1950 : Jonker et Van Santen [76] présentent une étude des manganites polycristallines, de compositions $(La, Sr)MnO_3$, $(La, Ca)MnO_3$ et $(La, Ba)MnO_3$, à structure perovskite. Leur résultat principal est l'apparition dans ces composés du ferromagnétisme attribué à un mécanisme d'échange indirect.

Cette même année, dans une autre publication, Van Santen et Jonker [143] montrent que la résistivité des manganites change à la Température de Curie (Tc) : si $T > T_C$, $\frac{d\rho}{dt} < 0$ le système est isolant et si $T < T_C$, $\frac{d\rho}{dt} > 0$ le système est métallique.

1954 : Volger [168] observe une baisse notable de la résistivité sous champ magnétique dans la phase ferromagnétique.

1955 : Wollan et Koehler [169] décrivent par diffraction de neutrons le diagramme de phase magnétique de $(La, Ca)MnO_3$. En plus de la phase ferromagnétique, ils identifièrent de nombreuses phases à Ordre Antiferromagnétique (AF) (dites de type A, C, CE et G voir figure 1.3) et des phases dites à Ordre de Charges (CO) où il y a une mise en ordre des ions Mn^{3+} / Mn^{4+} concomittante à l'AF. Les composés parents $LaMnO_3$ et $CaMnO_3$ sont antiferromagnétiques de type A et G.

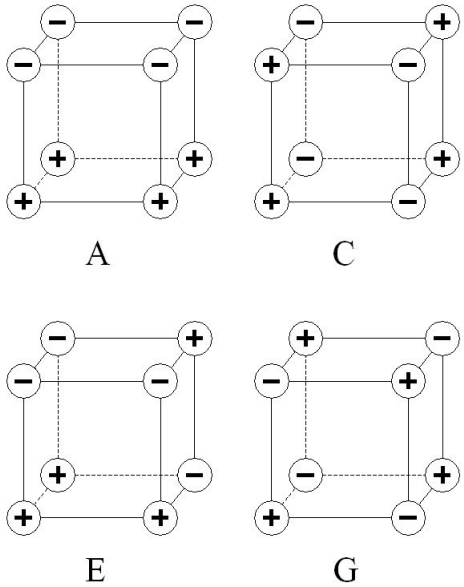


FIG. 1.3 – Ordres antiferromagnétiques A, C, E et G. L'ordre CE, qui correspond à un mélange d'ordre C et E, n'est pas représenté. Le symbole $\oplus$ correspond à un moment magnétique positif (ou plus exactement à sa projection suivant un axe) et $\ominus$ à un moment négatif.

1956 : Jonker [77] observe que le composé parent $LaMnO_3$ est structuralement distordu alors que les composés substitués au calcium ou au strontium ne le sont pas. Cette distorsion est associée à un effet Jahn - Teller (JT).

Au début des années 1980, Jirák [73, 74] et Pollert [130] ont étudié le diagramme de phase de $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ par diffraction de neutrons et de rayons X. Des phases AF de type A, C, CE et G ont été identifiées ainsi qu'un ordre CO concomittant à un Ordre Antiferromagnétique CE (CE). Le système reste isolant quelque soit le dopage et la température (même dans la phase ferromagnétique). Des distorsions structurales reliées à l'effet JT ont aussi été décelées.

1989 : Kusters et al. [42] observent une magnéto - résistance importante dans $Nd_{0.5}Pb_{0.5}MnO_3$.

1994 : Jin [72] découvre dans $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_x$ la Magnétorésistance Colossale (CMR).

1995 : Tokura et al. observent la brusque transition (1er ordre) d'un Isolant à Ordre CO à un Métal Ferromagnétique (FM) par l'application d'un champ magnétique pour $Pr_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$ [159] et $Nd_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$ [94]. Ils en déduisent

que la compétition entre l'Ordre de Charges (CO) et le Métal Ferromagnétique (FM) est un élément clé dans le mécanisme de la CMR.

1.3.2 La théorie

1951 : Zener écrit cette année - là deux articles qui jetteront les bases de l'interprétation du ferromagnétisme dans les manganites. Ces idées seront connues par la suite sous le nom de Double Échange (DE).

Zener [180] commence par proposer un mécanisme qualitatif d'interprétation du ferromagnétisme sans faire référence aux manganites. Le ferromagnétisme provient du couplage *indirect* des niveaux 3d incomplets des éléments de transition via les électrons de conduction. Un couplage direct tendrait au contraire vers une interaction antiferromagnétique (J_{AF}).

Dans son deuxième article [181], Zener explique que le couplage ferromagnétique indirect qu'il a précédemment introduit s'applique aux manganites. Il propose également que ce couplage indirect entre les cations manganèse ait lieu au travers des anions oxygènes par un *double échange* des électrons. Ce mécanisme est représenté dans la figure 1.4. Il correspond simplement au saut simultané d'un électron de l'oxygène vers Mn^{4+}) et d'un électron du Mn^{3+} vers l'oxygène de telle sorte que l'effet global est un saut d'un électron du Mn^{3+} vers Mn^{4+}).

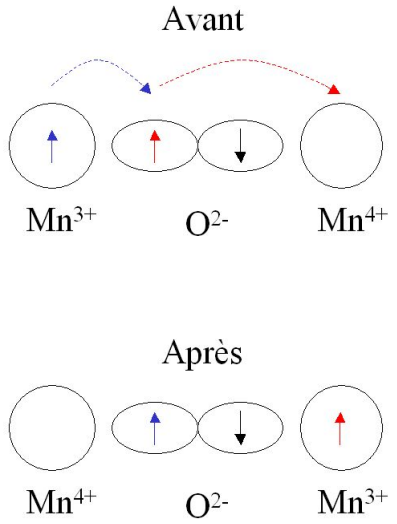


FIG. 1.4 – Représentation schématisée du processus de *double échange* de Zener [181]. Les légendes « avant » et « après » sont indiqués pour aider à la compréhension mais dans la vision de Zener ils sont incorrects en toute rigueur puisque ces deux états sont dégénérés.

En supposant que le remplissage des niveaux $3d$ du manganèse dans le cristal

est le même que celui de l'atome isolé, l'effet du champ cristallin cubique[1] est de séparer les 5 niveaux $3d$ du manganèse en un triplet t_{2g} de plus basse énergie et un doublet e_g de plus haute énergie. Sur un même manganèse, les électrons sont couplés ferromagnétiquement par la règle de Hund. Les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} sont donc dans les états électroniques $t_{2g}^3 e_g^1$ et $t_{2g}^3 e_g^0$ avec les spins alignés. Le couplage entre les t_{2g} des manganèses se fera via les électrons de conduction e_g. Comme ces derniers ne changent pas de spin lorsqu'ils sautent d'ions en ions (avec une probabilité t), Zener suppose que leur énergie cinétique est maximale si le spin total de chaque manganèse est parallèle à celui de son voisin (voir la figure 1.5).

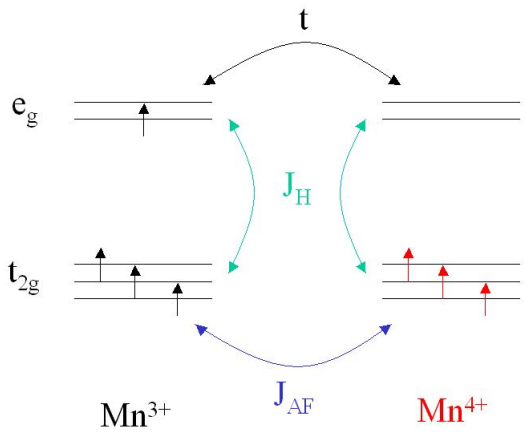


FIG. 1.5 – Couplage ferromagnétique indirect de Zener. J_{AF} symbolise le couplage antiferromagnétique direct, J_H le couplage de Hund ferromagnétique intra - atomique et t la probabilité de saut des électrons de conduction. L'énergie cinétique est maximale quand le couplage inter - site est ferromagnétique.

Pour résumer, bien que le terme de DE ait été introduit par Zener pour décrire le transfert d'un électron d'un manganèse à un autre via un oxygène, le DE est un couplage ferromagnétique entre les manganèses véhiculé par les électrons de conduction.

1955 : Anderson et Hasegawa [8] proposèrent un mécanisme plus détaillé pour le DE. En plus du saut simultanné de l'électron d'un oxygène vers un Mn^{4+} et de celui d'un Mn^{3+} vers cet oxygène, ces sauts peuvent se produirent en deux temps : *tout d'abord* l'oxygène vers le Mn^{4+} *et ensuite* le Mn^{3+} vers l'oxygène. Ce deuxième mécanisme d'amplitude non négligeable s'opère via un état excité intermédiaire par une perturbation du second ordre.

1. L'énergie de la levée de dégénérescence, due au champ cristallin, vaut $10\,Dq = 1 - 2\,\text{eV}$. Se référer par exemple à [31]

Le deuxième résultat obtenu par Anderson et Hasegawa est la probabilité effective de saut d'un manganèse à un autre si les spins de leurs électrons t_{2g} forment un angle θ entre-eux[1] qui est $t_{\text{eff}} = t\cos(\frac{\theta}{2})$ (voir la figure 1.6). Lorsque les spins sont couplés ferromagnetiquement $\theta = 0$, la probabilité de saut est maximale alors qu'elle est nulle lorsque le couplage est anti-ferromagnétique $\theta = \pi$.

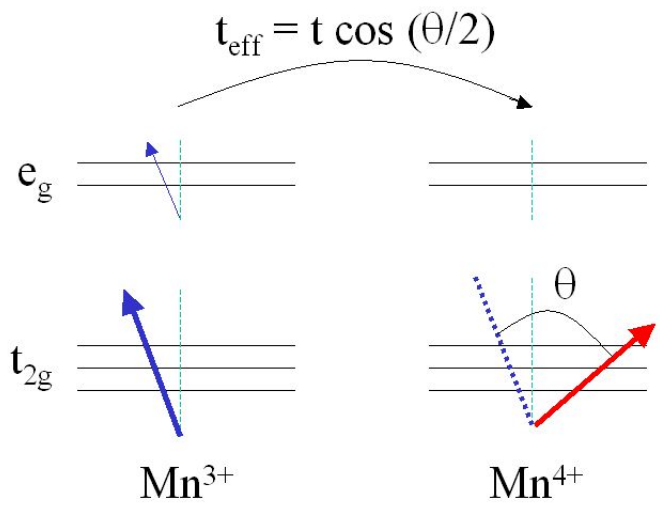


FIG. 1.6 – Représentation schématisée du processus de *Double Échange* d'Anderson et de Hasegawa. L'angle θ est l'angle entre deux spins t_{2g} voisins.

1955 : Goodenough [56] propose une théorie semi - phénoménologique expliquant à la fois les interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques observées dans $(La, Ca)MnO_3$ par Wollan et Koehler [169]. Ce modèle consiste à prendre en compte les orbitales vides du manganèse, leur orientations et leur spins (couplés aux t_{2g} par le couplage de Hund). Cette théorie est désormais désuette puisqu'elle ne fournit aucun argument quantitatif expliquant la stabilité des différentes phases et qu'elle contredit l'existence de certaines phases observées récemment. Les calculs à partir de Hamiltoniens microscopiques modèles (où les interactions fondamentales sont incluses directement) sont aujourd'hui privilégiés.

1. Les 3 spins 1/2 des électrons t_{2g} sont supposés dans leur configuration dite de **haut spin** à cause de la règle de Hund c.-à-d. $S = 3/2$. Pour une telle valeur (élevée) du nombre quantique spin, le passage à la limite classique se justifie et c'est ce que firent Anderson et Hasegawa en considérant des spins classiques (bien qu'ils fournirent également le résultat quantique). On pourra remarquer que dans la plupart des articles récents concernant le DE, les spins t_{2g} sont encore considérés classiquement.

Le grand succès de Goodenough est d'avoir été le premier à identifier la phase CE (voir figure 1.7) associée à un Ordre des Orbitales (OO) (ordre spatial des orbitales) et un Ordre de Charges (CO) (ordre spatial des Mn^{3+} et des Mn^{4+}). La phase CE est l'assemblage dans un plan de chaînes ferromagnétiques en zig-zag couplées antiferromagnétiquement entre-elles, les plans étant couplés antiferromagnétiquement.

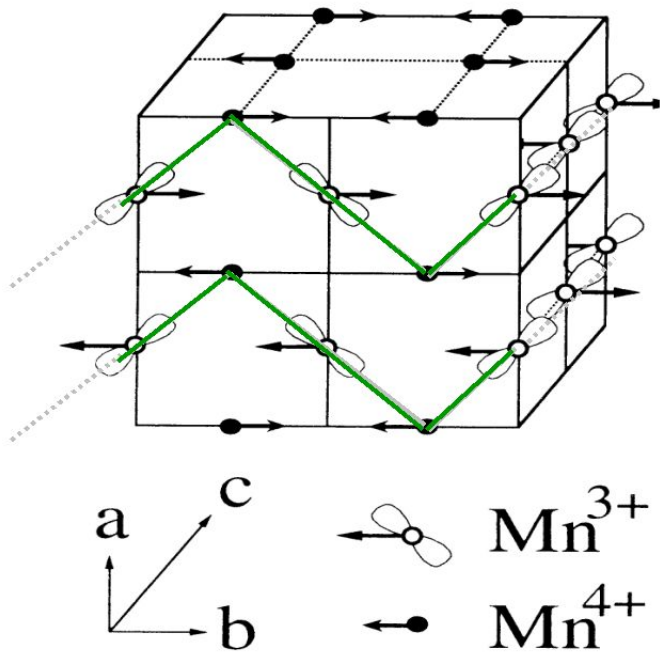


FIG. 1.7 – Ordre antiferromagnétique de type CE associée à un ordre des charges et des orbitales.

1960 : De Gennes [34] introduit la notion de phase à spins cantés qui pourrait apparaître à faible dopage dans un domaine du diagramme de phase où il y a compétition entre le ferromagnétisme dû à l'introduction de Mn^{4+} et l'antiferromagnétisme du composé parent $LaMnO_3$. Un Ordre Antiferromagnétique Canté (CAF) est un ordre magnétique particulier où les spins supposés classiques sont couplés antiferromagnétiquement suivant un axe et ferromagnétiquement suivant un autre (voir figure 1.8). La difficulté expérimentale dans l'identification d'une telle phase réside dans le capacité à la distinguer d'un effet de Séparation de Phase (PS) électronique.

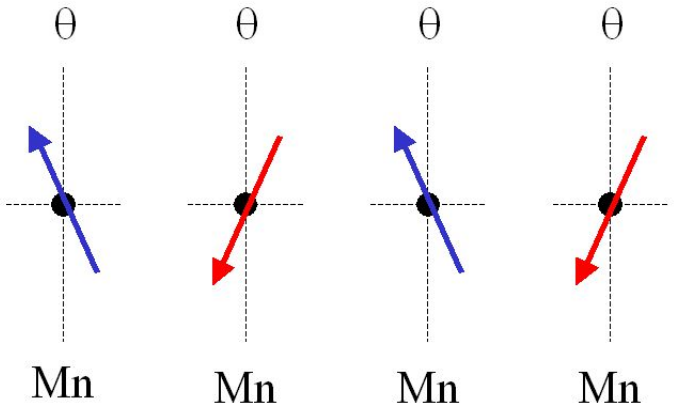


FIG. 1.8 – Etat des spins t_{2g} cantés d'un angle θ suivant le modèle de De Gennes.

1.4 Les diverses manganites

Les diverses manganites $Ln_{1-x}AE_xMnO_3$ ont des propriétés qui peuvent varier considérablement en fonction de la nature des cations (terres rares Ln et alcalino-terreux AE) qui les composent. Si l'on suppose que les électrons de coeur ne jouent aucun rôle dans les excitations de basse énergie du système, le seul paramètre les distinguant entre-eux est leur rayon ionique.

Dans le cadre d'une pérovskite, Goldschmidt [55] a introduit le *facteur de tolérance* Γ *dit de Goldschmidt* :

$$\Gamma = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_{M_N} + r_O)} \tag{1.1}$$

avec r_Y le rayon ionique de l'espèce Y et r_A le rayon cationique moyen ($r_A = (1-x) * r_{Ln} + x * r_{AE}$).

Goldschmidt a montré que la structure est stable si le paramètre Γ est proche de l'unité, la structure cubique est alors parfaite. Si Γ est légèremment différent de un, la structure reste pérovskite mais se distord. Si Γ est très différent de un, la structure obtenue n'est plus une pérovskite.

Quand le rayon cationique est diminué, Γ devient plus petit que 1 et l'angle $Mn - O - Mn$ devient inférieur à 180°. Plus cet angle s'écarte de 180°, plus l'amplitude de saut des porteurs d'un Mn vers un autre diminue réduisant ainsi la largeur de bande (voir page 33).

Cette tendance à la localisation des charges avec la diminution du facteur de tolérance a été observé expérimentalement. La figure 1.9 montre que quand Γ diminue, la T_C baisse témoignant d'un mécanisme de DE moins efficace.

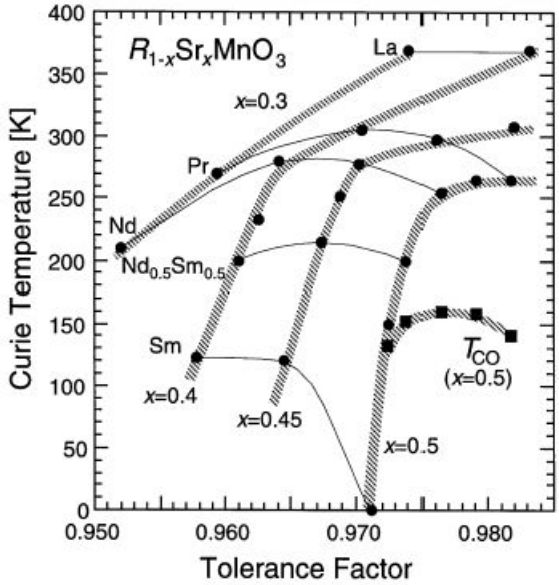


FIG. 1.9 – Évolution de la Tc en fonction de Γ pour $RE_{1-x}Sr_xMnO_3$ avec RE=La, Pr, Nd, Sm et leur solution solide (figure tirée de [157]).

1.4.1 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$

$La_{1-x}Ca_xMnO_3$ est la manganite la plus étudiée pour plusieurs raisons. Historique, tout d'abord, puisque c'est celle étudiée par Jonker et Van Santen [76]. D'élaboration, ensuite, car elle peut être synthétisée sans difficulté à tous les dopages du diagramme de phase. Physique, enfin, car la CMR y est très élevée (plus que dans $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ par exemple).

$La_{1-x}Ca_xMnO_3$ est un composé à largeur de bande moyenne (facteur de tolérance $0.89 < \Gamma < 0.91$ [76]). Cela implique un diagramme de phase où le FM et l'AF à CO sont présents sur une grande gamme de dopage à Basse Température (BT). Le diagramme de phase de Choeng and Hwang [26] est représenté en figure 1.10.

Pour $x = 0$, à Haute Température (HT) le système est un Isolant Paramagnétique (PI) (distordu par l'effet JT) alors qu'en dessous de la Température de Néel (Tn), il est un AFI de type A. Pour $x = 1$, on a un PI au dessus de la T_N et un AFI de type G à BT .

À petit dopage, nous observons un régime complexe où diverses phases sont présentes : un Isolant Ferromagnétique (FI), un Ordre de Charges (CO) et un Ordre Antiferromagnétique Canté (CAF). Comme, il l'a déjà été indiqué auparavant les phases à spins cantés semblent correspondre en réalité à un phénomène de Séparation de Phase (PS) électronique (ferromagnétique et antiferromagnétique).

Pour $0.18 < x < 0.5$, le système subit une transition d'un Isolant Paramagné-

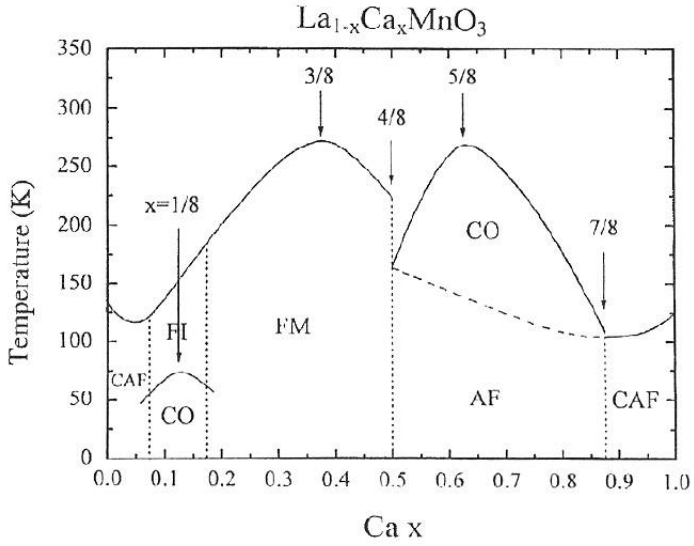


FIG. 1.10 – Diagramme de phase de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ par Choeng and Hwang [26].

tique (PI) vers un Métal Ferromagnétique (FM) à une Température de Curie (Tc) de 200-250 K conformemment au DE.

Pour $0.5 < x < 0.88$, le système subit deux transitions succesives quand la température baisse. Tout en restant d'abord PI, il subit une transition de localisation des charges en passant d'une phase PI de type Charges Désordonnées (CD) à une phase CO à une Température d'Ordre de Charges (Tco) d'environ 200-250 K. En fait, les orbitales s'ordonnent à cette température et nous parlerons plus volontiers d'une Température d'Ordre de Charges et d'Orbitales (Tco-oo). En dessous d'une T_N de 100-150 K, le système devient un Isolant Antiferromagnétique (AFI) tout en restant Isolant à Ordre de Charge (il y a transition d'une phase PI - CO à une phase AFI - CO).

La richesse du diagramme de phase de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ne peut s'expliquer par le seul mécanisme du DE :

- le Double Échange (DE) impliquerait un état FM dès que le dopage x est différent de 0 ou 1,
- le DE seul ne permet donc pas d'expliquer l'asymétrie trou - électron ($x < 0.5$ - $x > 0.5$) du diagramme de phase.

Il y a donc nécessairement compétition entre le DE et d'autres interactions. Cette compétition serait en particulier à l'origine de la CMR aux frontières de la phase FM.

1.4.2 $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$

Le système $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ est très étudié car il est l'archétype de la manganite à largeur de bande étroite (petit facteur de tolérance). Le grand intérêt de

ce composé (outre le fait qu'il présente aussi de la CMR dans la phase CO par exemple) est que les rayons des cations Pr et Ca ont des valeurs très proches. Il en résulte que le rayon cationique moyen est constant dans tout le diagramme de phase et que par conséquent le facteur de tolérance variera peu. Le désordre introduit par la substitution cationique sera de ce fait réduit. C'est ce système que nous avons choisi d'étudier dans cette thèse.

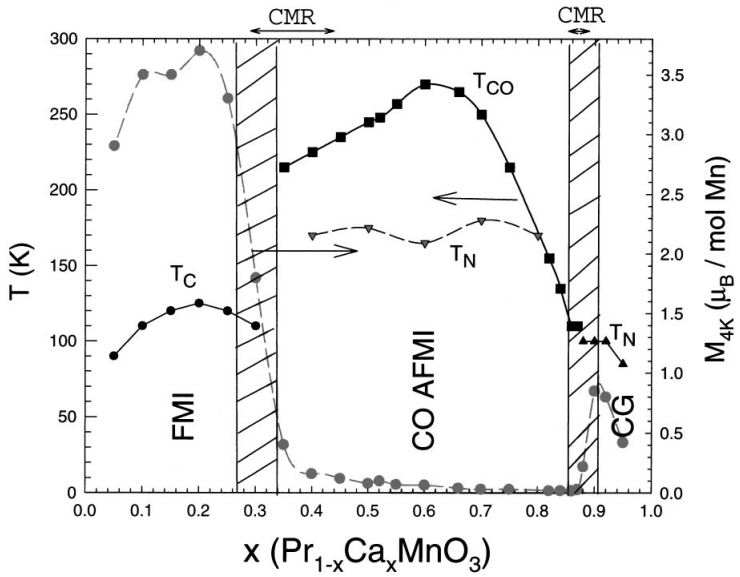


FIG. 1.11 – Diagramme de phase de $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ par Christine Martin [103].

Dans tout le diagramme de phase *dopage - température* (figure 1.11), le système est PI à HT. Nous allons maintenant détailler la partie basse température des différents dopages. Les composés parents sont antiferromagnétiques : de type A pour $PrMnO_3$ et G pour $CaMnO_3$.
Pour $x < 0.3$, le système est FI.
Pour $0.3 < x < 0.85$, le système subit deux transitions de phase successives en abaissant la température : une première transition de localisation de charge vers 250 K d'une phase PI - CD vers une PI - CO/OO et une deuxième transition magnétique vers 150 K d'un état PI - CO/OO vers un état AFI - CO/OO. Plus précisémment, Jirák [74] propose une phase de type CE pour $x = 0.5$ (on pourra voir qu'elle est particulièrement stable), une phase à Ordre Pseudo - CE (pCE) 1.12 pour $x = 0.4$ et $x = 0.6$, une phase C pour $0.7 \leq x < 0.85$ et de la Séparation de Phase (PS) FI et pCE pour x=0.3.
Pour $x > 0.85$, Christine Martin [103] observe une phase CG (Cluster Glass) c.-à-d. un agglomérat vitreux de petits domaines FM dans une matrice AF.

La phase CE qui a fait l'objet d'une partie de notre étude est concomittante d'un Ordre de Charges (CO) c.-à-d. d'une alternance des Mn^{3+} et des Mn^{4+} comme sur un damier. Pour $x = 1/2$, le damier est « idéal ». Si nous nous écartons

un peu de 0.5 (pour x=0.4 ou 0.6 par exemple), celui - ci n'est pas destabilisé et l'excès ou le déficit de charges peut être vu comme générateur de défauts en son sein. Pour $x < 0.5$, des électrons supplémentaires (formant des Mn^{3+}) sont disposés aléatoirement dans le sous - réseau des Mn^{4+}. Comme les voisins des Mn^{3+} supplémentaires sont des Mn^{4+} suivant l'axe perpendicule au plan des zig - zag, le DE a tendance à aligner les Mn^{3+} et les Mn^{4+} ferromagnétiquement. Ceci permet de comprendre qualitativement l'origine de la phase pCE (possedant un couplage ferromagnétique inter - plans) par rapport à la phase CE (possedant un couplage antiferromagnétique inter - plans). Pour $x > 0.5$, les défauts sont des trous (des Mn^{4+}) dans le sous-réseau des Mn^{3+} induisant également un ordre pCE.

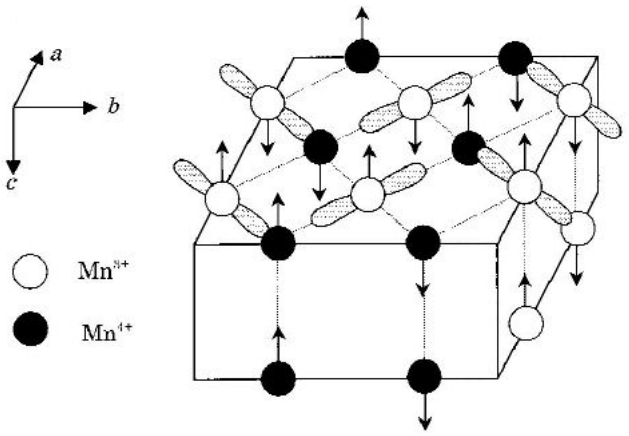


FIG. 1.12 – La phase pCE (pseudo CE) est une phase CE où les plans des zig - zag ne sont pas couplés antiferromagnétiquement mais ferromagnétiquement (figure tirée de [126]).

Un autre aspect du système $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ qui nous a intéressé est la présence de la phase FI sur une large gamme de dopage. Nous pouvons d'ailleurs remarquer l'absence de phase FM dans tout le diagramme, ce qui distingue ce système des autres manganites, et qui est cohérent avec une largeur de bande étroite. La phase FI est cependant incompatible avec une interaction de DE seule : elle présente donc un grand intérêt. Savoir si elle possède un ordre de charge et/ou un ordre des orbitales est également de première importance.

Tomioka [158] a montré qu'un champ magnétique affecte fortement les propriétés de $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ et qu'il peut réussir à produire une phase FM, absente en champ nul. Pour $x = 0.35$, un champ de quelques Tesla fait chuter la résistivité de plus de 8 ordres de grandeur à basse température (figure 1.13). La magnétorésistance est dite colossale (CMR). Elle s'accompagne d'une transition isolant - métal, antiferromagnétisme - ferromagnétisme sous champ magnétique (voir figure 1.14). À champ fixé non nul (quelques Tesla), le système isolant à haute

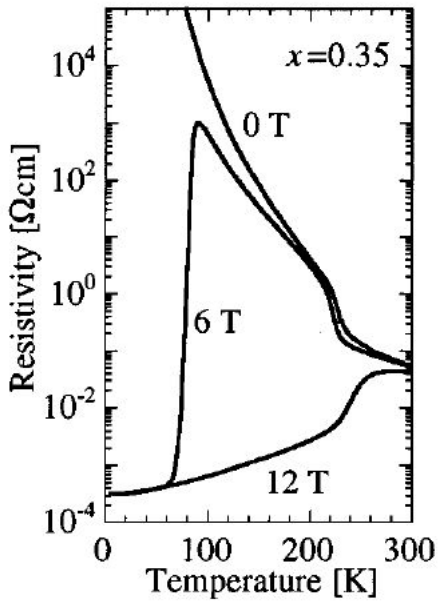


FIG. 1.13 – Dépendance en température de la résistivité de $Pr_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$ sous champ magnétique de 0, 6 et 12 T (figure tirée de [158]).

température devient ferromagnétique métallique en dessous d'une centaine de Kelvin. Le caractère abrupt de cette transition et la présence d'un hystérésis en température suggèrent fortement une transition du premier ordre (une caractéristique commune à la magnétorésistance des manganites).

L'effet du champ magnétique, observé à $x = 0.3$ et $x = 0.35$, est également présent aux compositions $x = 0.4$, $x = 0.45$ et $x = 0.5$ [158] bien qu'il faille un champ de plus de 20 Tesla pour détruire la phase CO très robuste de $x = 0.5$ (voir figure 1.16).

La transition isolant - métal peut aussi être obtenue sous pression comme le montre la figure 1.15 pour $x = 0.3$. Une pression de 1.5 GPa fait chuter la résistivité de près de 10 ordres de grandeur. La transition isolant - métal, abrupte et hystérétique en température, nous laisse supposer une transition du premier ordre.

L'existence d'une transition isolant - métal à la fois sous champ et sous pression[1] montre, que même dans un composé à largeur de bande étroite, le DE entre en compétition avec les autres interactions. Le champ magnétique tend à aligner

1. Une autre façon d'induire la transition isolant - métal est d'appliquer une *pression interne chimique* qui joue localement sur les distances et les angles $Mn-O-Mn$. Plus précisemment, substituer un cation par un autre de même valence mais de taille différente (comme Ca^{2+} par Sr^{2+}) revient à modifier la pression interne locale sur les manganèses. Une autre façon de voir cela est de considérer que le rayon cationique moyen a changé à dopage constant ce qui implique

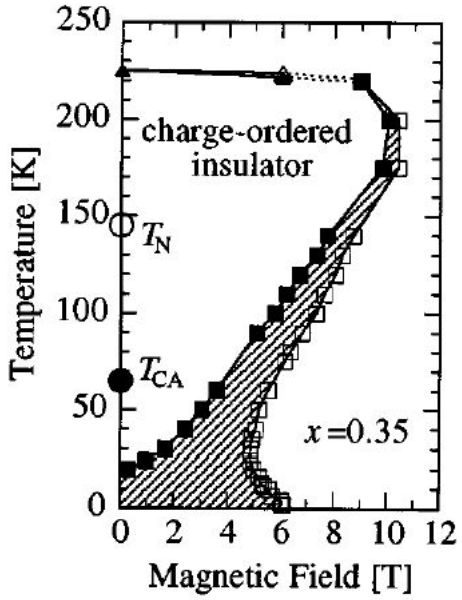


FIG. 1.14 – Diagramme de phase température - champ magnétique de $Pr_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$ (figure tirée de [158]). La partie gauche est AFI - CO/OO. La partie droite est FM. La zone hachurée est hystérétique.

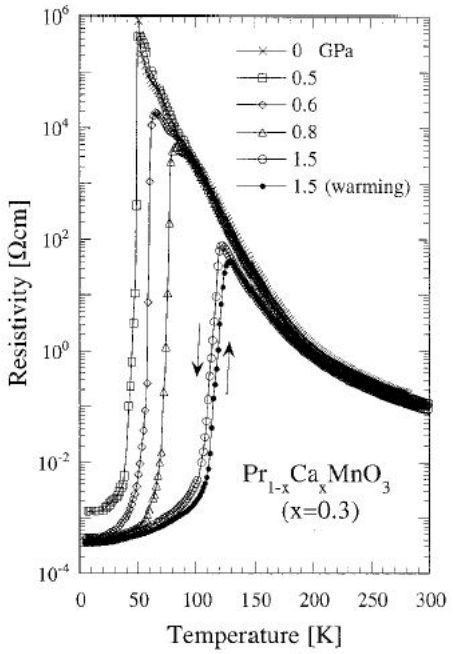


FIG. 1.15 – Dépendance en température de la résistivité de $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ sous pression (figure tirée de [116]). L'hystérésis n'est représenté que pour P=1.5 GPa.

les spins ferromagnétiquement ce qui augmente la probabilité de saut des porteurs. L'action d'une pression extérieure sur le système diminue les paramètres de maille du réseau cristallin, ce qui réduit les distances $Mn-O-Mn$ et augmente l'amplitude de saut (voir page 33).

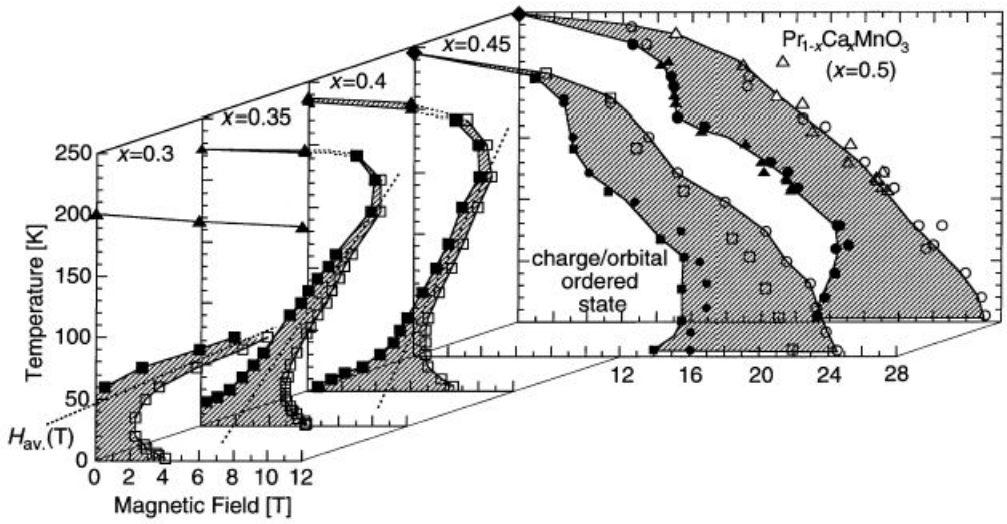


FIG. 1.16 – Diagramme de phase température - champ magnétique pour $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ à divers dopages. Nous remarquons que le champ magnétique nécessaire pour détruire l'ordre de charge augmnente quand on s'approche de $x = 0.5$ (figure tirée de [157]).

1.4.3 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$

$La_{1-x}Sr_xMnO_3$ est après $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ la manganite la plus étudiée. Ce composé possède une Température de Curie (Tc) élevée (environ 350 K pour $x = 0.3$) ce qui en fait un candidat de choix pour les applications. Son facteur de tolérance étant proche de un, il est le prototype de la manganite à grande largeur de bande aux propriétés dominées par le Double Échange (DE).

En effet, le diagramme de phase (figure 1.17), montre qu'à basse température le ferromagnétisme est présent sur un large domaine de dopage (F sur $0.1 < x < 0.5$). Le ferromagnétisme est de plus métallique (FM sur $0.17 < x < 0.5$) conformemment au DE sauf sur un petit intervalle où il est isolant (FI sur $0.10 < x < 0.16$). À haute température, le système est isolant pour $x < 0.26$ et métallique pour $0.26 < x < 0.5$ (voir aussi figure 1.18).

Dans le cadre du traitement du DE à la Zener, la délocalisation des porteurs de charge (c.-à-d. la métallicité) induit un couplage ferromagnétique entre les spins.

que le facteur de tolérance et l'amplitude de saut ont également changé.

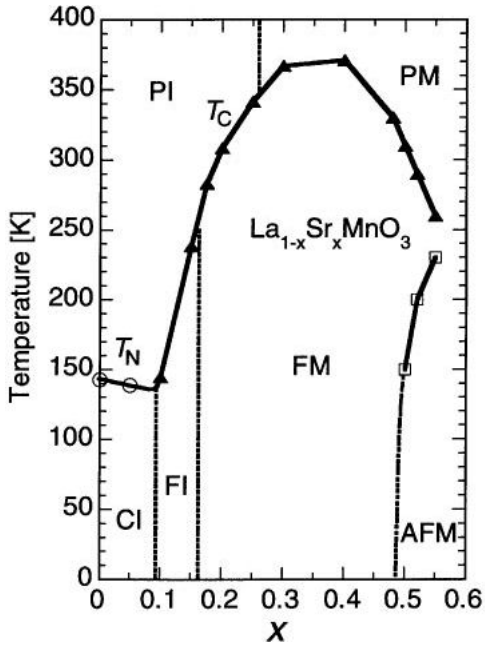


FIG. 1.17 – Diagramme de phase de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ tiré de [157].

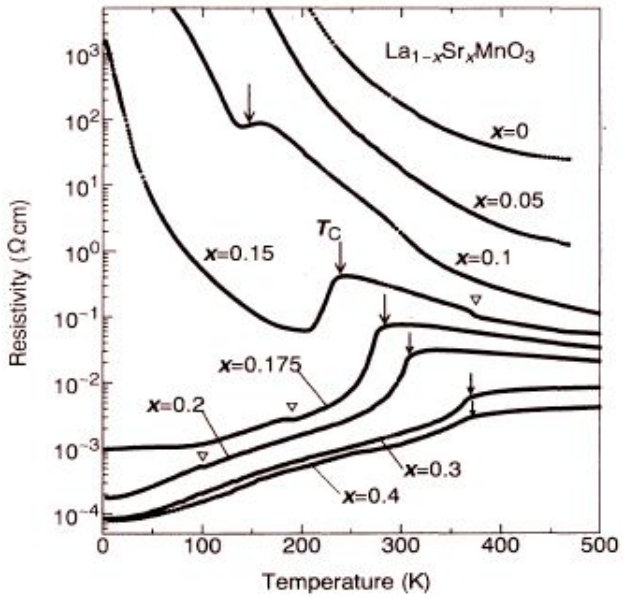


FIG. 1.18 – Résistivité ρ en fonction de la température de cristaux de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (figure tirée de [163]). Quand $\frac{d\rho}{dt} > 0$, le composé est métallique et quand $\frac{d\rho}{dt} < 0$, il est isolant.

C'est pourquoi, nous nous attendrions à trouver une phase Métal Paramagnétique (PM) à HT qui deviendrait FM en dessous de la T_c. La phase PM serait le précurseur à haute température de la phase FM. Si cela est bien le cas pour $0.26 < x < 0.5$, le système est un Isolant Paramagnétique (PI) au dessus de T_c pour $0.17 < x < 0.26$. La phase FI est en contradiction encore plus flagrande avec le DE. Il est donc nécessaire d'introduire d'autres ingrédients physiques pour interpréter ces résultats en considérant les interactions en compétition avec le DE [109] (comme par exemple un couplage Jahn - Teller [112]), les autres degrés de liberté du système (charge, orbitale, réseau) ou encore en traitant le DE de manière plus précise (c.-à-d. dans des approches non - perturbatives [49]).

Au delà de $x = 0.5$, l'existence d'une phase AFI de type A (c.-à-d. des plans ferromagnétiques couplés antiferromagnétiquement) illustre une fois encore la compétition entre le Double Échange (DE) et le Superéchange (SE). Cette phase possèderait également un OO uniforme d'orbitales $d_{x^2-y^2}$.

1.4.4 Les autres manganites

Les composés $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ou $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ sont des composés à largeur de bande intermédiaire à celles de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ et $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$. Leurs diagrammes de phase [84, 103] sont effectivemment à mi chemin des deux. La figure 1.19 illustre l'évolution de l'état fondamental en fonction du dopage et de la largeur de bande.

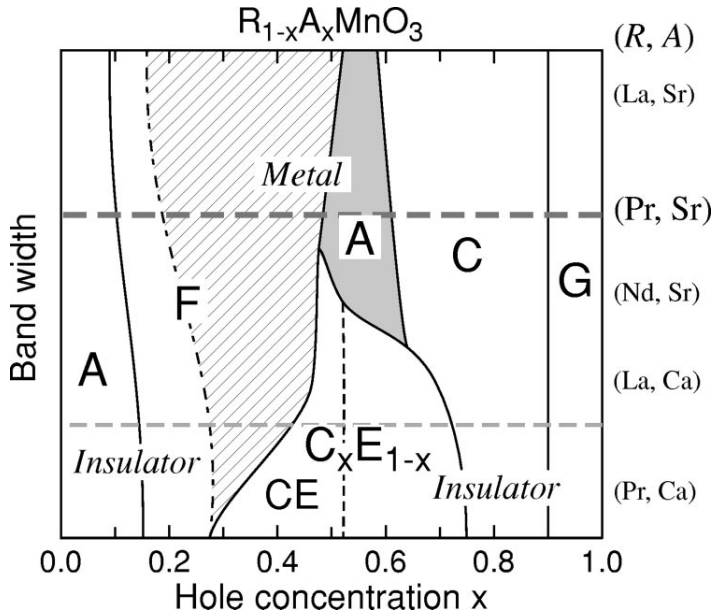


FIG. 1.19 – Diagramme de phase basse température de $RE_{1-x}AE_xMnO_3$(figure tirée de [86]). F, A, C, CE et G indiquent les diverses phases habituelles alors que C_xE1-x correspond à une phase CO/OO incommensurable.

Les deux principales observations que nous faisons sur la figure 1.19 sont :
- un tendance au FM dans les composés à grande largeur de bande et à l'AFI pour ceux à petite largeur de bande,
- un ordre de charge bien stabilisé pour les composés à faible largeur de bande (pour un dopage autour de 1/2) alors qu'il est inexistant pour ceux à grande largeur de bande.

1.5 Les interactions en compétition

Les manganites forment un système complexe où plusieurs interactions ajoutent ou opposent leurs effets pour l'établissement d'un état fondamental (qui peut être une phase particulière ou une de PS électronique) dans des conditions données (température, dopage, champ magnétique, pression, ...). Ces interactions sont en compétition. Pour réussir à comprendre les diagrammes de phase complexes des manganites, il est crucial d'écrire un Hamiltonien modèle où intervient les interactions pertinentes du problème et de tenter de le résoudre par différentes approches.

1.5.1 Les diverses interactions

Au vu des résultats expérimentaux, les diverses interactions intervenant dans les manganites sont le Double Échange (DE), le Superéchange (SE), les couplages électron - phonon et électron - électron. L'effet du réseau induit également un autre effet que l'interaction électron - phonon : le champ cristallin.

Le champ cristallin

L'effet de champ cristallin est très important dans la physique des oxydes des métaux de transitions et donc dans la physique des manganites. Il consiste à prendre en compte la perte de l'invariance par rotation dans un cristal.

Considéré isolé, le manganèse possède cinq orbitales $3d$ dégénérées. Cette dégénérescence est due à l'invariance par rotation continue du moment cinétique orbital du sous-espace à $l = 2$ dans l'espace des positions $\mathbb{R}^3$. Si l'on place ce manganèse dans un réseau cubique tridimentionnel, l'invariance par rotation continue se transforme en un invariance par rotation discrète. Le système est inchangé par toute rotation de $n\frac{\pi}{2}$ autour des axes (x, y, z). Le résultat est que la dégénérescence des orbitales $3d$ est partiellement levée.

On obtient deux sous - groupes d'orbitales, représentés sur la figure 1.20 : un triplet (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) appelé t_{2g} et un doublet ($d_{3z^2-r^2}$, $d_{x^2-y^2}$) appelé e_g. L'énergie des niveaux t_{2g} est plus basse de celle des niveaux e_g de la quantité Δ_{CC} valant (se référer par exemple à [31]) :

$$\Delta_{CC} = \frac{5\,Z\,q}{3\,a^5}\left\langle r^4 \right\rangle = 10\,Dq \tag{1.2}$$

où a est la distance manganèse - oxygène, $Z\,q$ la charge de l'oxygène (soit $-2\,e$) et $\langle r^4 \rangle$ le résultat d'une intégrale facilement calculable à partir de la fonction radiale $R_{32}(r)$ ($\langle r^4 \rangle = \int_0^\infty r^6\, R_{32}^2(r)\, dr$. $10\,Dq$ est l'ancienne notation *dite de Van Vleck*.

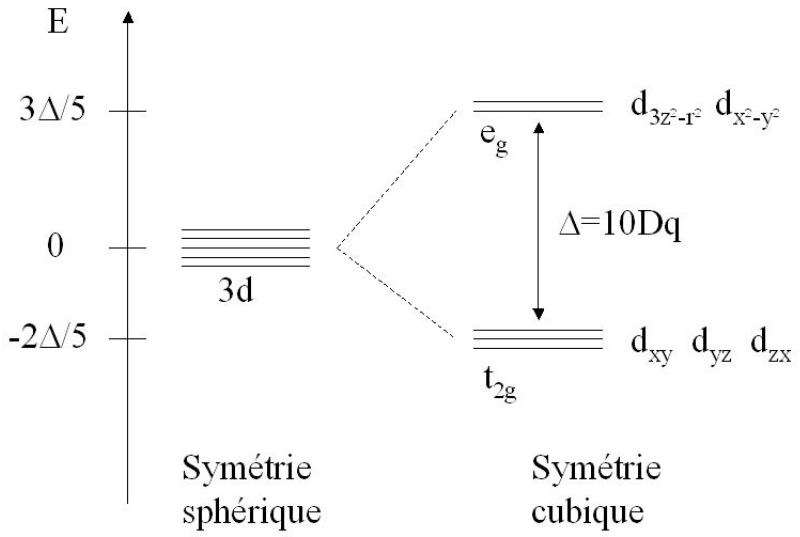


FIG. 1.20 – Effet du champ cristallin sur les orbitales $3d$.

Le Double Échange

Le DE est une interaction indirecte qui couple ferromagnétiquement les spins des électrons localisés t_{2g} des manganèses via la délocalisation des électrons itinérants e_g. C'est par le gain d'énergie cinétique des électrons de conduction dont les spins sont alignés à ceux des t_{2g} par la règle de Hund que le ferromagnétisme est favorisé. Le Hamiltonien de DE comportera en conséquence un terme d'énergie cinétique et un terme de couplage de Hund.

$$H_{DE} = -\widehat{T} + H_{\text{Hund}} \tag{1.3}$$

Terme d'énergie cinétique Dans le langage de la seconde quantification, si nous considèrons que les électrons de conduction ne peuvent sauter qu'entre des sites plus proches voisins, le terme d'énergie cinétique du Hamiltonien s'écrit (en représentation de Wannier dans l'approximation des liaisons fortes) :

$$\widehat{T} = \sum_{<i,j>,\gamma,\gamma',\sigma} t^{i,j}_{\gamma,\gamma'}\, c^{+}_{i,\gamma,\sigma}\, c_{j,\gamma',\sigma} \tag{1.4}$$

La sommation porte sur les sites plus proches voisins $< i, j >$, les deux états de spin (σ) et les deux orbitales e_g des manganèses (γ). Les termes t^{ij}, c^+ et c sont les amplitudes de saut, les opérateurs de création et d'annihilation.

En toute rigueur, cinq orbitales devraient être prises en compte mais nous nous restreindrons au doublet e_g : les électrons des orbitales t_{2g} étant supposés localisés, leur effet se traduira par le couplage de Hund. Par ailleurs, les orbitales $2p$ de l'oxygène devraient également être considérées mais nous supposerons que leur forte hybridation avec les orbitales e_g des manganèses se traduira après combinaison linéaire par deux nouvelles orbitales que nous noterons $e_g^{'}$. Le symbole prime sera omis par la suite.

L'intégrale de saut t se calcule par le le recouvrement des orbitales d du manganèse et p de l'oxygène, ce qui s'écrit en suivant la notation de Slater et Koster [149], $t \propto (pd\sigma)$. Elle dépend des distances et des angles manganèse - oxygène : $t \propto 1/d^{\alpha}_{\text{Mn - O}}$ avec $\alpha > 1$ et $t \propto \cos(\widehat{\text{Mn - O - Mn}})$ [62] . Rappelons que, dans l'approximation des liaisons fortes, pour un système tridimensionnel, la largeur de bande W vaut $W = 12\,t$.

Couplage de Hund La règle de Hund oblige l'alignement des trois spins t_{2g} en un état $S = 3/2$. En conséquence, les trois électrons t_{2g} d'un manganèse peuvent être considérés comme un seul spin localisé. De plus, la valeur 3/2 est suffisamment élevée pour que la vue classique de ce spin soit une bonne approximation. Ces deux résultats simplifient considérablement le problème.

La question en suspend est de savoir comment interagissent les électrons itinérants e_g avec les spins classiques t_{2g}. On peut montrer (voir [31]) que cette interaction impliquera principalement leurs spins en faveur d'un couplage ferromagnétique similaire à celui de Hund de la physique atomique.

$$H_{\text{Hund}} = -\,J_H \sum_i \overrightarrow{s_i} \cdot \overrightarrow{S_i} \tag{1.5}$$

Les $\overrightarrow{S_i}$ sont les spins classiques, habituellement normalisés à un $\left|\overrightarrow{S_i}\right| = 1$, le 3/2 étant inclus dans $J_H > 0$. Ils sont définis en coordonnées sphériques $\overrightarrow{S_i} = (\sin\theta_i \cos\Phi_i, \sin\theta_i \sin\Phi_i, \cos\theta_i)$.

Les $\overrightarrow{s_i}$ sont les spins quantiques des électrons e_g définis par :

$$\overrightarrow{s_i} = \sum_{\gamma,\alpha,\beta} c^+_{i,\gamma,\alpha}\, \overrightarrow{\sigma}_{\alpha,\beta}\, c_{i,\gamma,\beta} \tag{1.6}$$

où $\overrightarrow{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ sont les matrices de Pauli.

Enfin, nous pouvons remarquer qu'un fort couplage de Hund défavorise la double occupation. Dans l'hypothèse d'un fort couplage de Hund, si deux électrons se trouvent sur la même orbitale, l'un des deux doit avoir son spin aligné au spin localisé. À cause du principe de Pauli, l'autre spin doit être opposé au spin localisé. Cependant, si ces deux électrons se séparent et occupent chacun un site différent, alors chacun peut avoir son spin parallèle au spin localisé. Ce dernier cas est plus stable d'une énergie $2J_H$ par rapport au premier.

Le Superéchange

Dans la limite où tous les électrons e_g sont retirés du système ($x = 1$), le DE n'induit plus aucun couplage entre les spins t_{2g} puisque celui-ci est véhiculé par les électrons de conduction. Les spins localisés deviennent libres. Pourtant, $CaMnO_3$[1] est AF - G. En conséquence, un couplage antiferromagnétique doit exister entre les spins localisés. Ceci n'est pas étonnant puisque les électrons t_{2g} peuvent être couplé par une interaction d'échange dite de Superéchange (SE) dont l'effet peut être interprété semi - phénoménologiquement par les règles du de Goodenough - Kanamori - Anderson [7, 56, 88, 92].

Le Hamiltonien effectif de cette interaction antiferromagnétique est celui de Heisenberg (voir aussi [172]).

$$H_{AF} = J_{AF} \sum_{<i,j>} \overrightarrow{S_i} \cdot \overrightarrow{S_j} \tag{1.7}$$

La constante de couplage $J_{AF} > 0$ bien que supposée petite par rapport à t^{ij} et J_H reste cruciale dans certaines portions du diagramme de phase des manganites.

L'interaction électron - phonon

L'interaction électron - phonon la plus simple dans le contexte des manganites est celle entre les modes de vibration JT de l'octahèdre MnO_6 et les électrons e_g. Elle affecte donc uniquement l'ion Mn^{3+} (et pas l'ion Mn^{4+}).

L'effet Jahn - Teller La dégénérescence résiduelle des orbitales t_{2g} et e_g est partiellement levée par le mouvement du réseau. Les ions oxygènes entourant l'ion manganèse peuvent réajuster leurs position créant une asymétrie entre les différentes directions qui suprime la dégénérescence. Lorsqu'un système est dans un état électronique dégénéré, il se déforme spontanément pour lever cette dégénérescence et abaisser son énergie[1] (voir figure 1.21).

1. Le cas de $LaMnO_3$, qui est AF-A, est un peu plus subtil puisque l'une des deux orbitales e_g est remplie. Mais en faisant l'hypothèse qu'une distorsion JT lève la dégénérescence en e_g et ne rende qu'une seule de ces deux orbitales actives, le principe de Pauli induit une interaction AF effective entre les e_g (et aussi entre les t_{2g} par couplage de Hund).

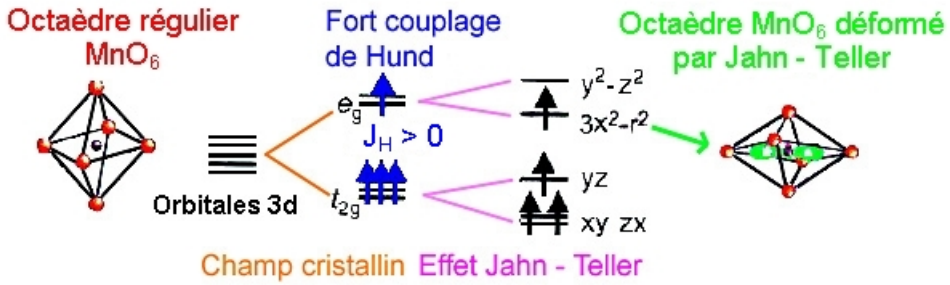


FIG. 1.21 – Effets combinés du champ cristallin, de l'effet JT et du couplage de Hund sur un octaèdre MnO_6.

Le système trouve un compromis entre son abaissement en énergie par la levée de dégénérescence (linéaire dans la distorsion) et son élévation de l'énergie élastique de distorsion (quadratique dans la distorsion).

La distorsion peut être statique (comme dans $LaMnO_3$) ou dynamique (dans les composés dopés) c.-à-d. que l'octaèdre MnO_6 n'est pas figé dans une configuration distordue mais évolue au cours du temps entre plusieurs états avec un effet moyen nul.

Le Hamiltonien de l'effet JT s'écrit pour les niveaux e_g (se référer par exemple à [31, 172]) :

$$H_{JT} = -g\left[\mathcal{Q}_2 T_x + \mathcal{Q}_3 T_z\right] + \frac{1}{2} M\omega_0^2 \left(\mathcal{Q}_2^2 + \mathcal{Q}_3^2\right) \tag{1.8}$$

où T_x et T_z sont les matrices de Pauli du pseudo - spin du doublet d'orbitales e_g, $g = -\frac{2\sqrt{6}}{21}\frac{9}{a^4}\langle r^2\rangle$ (avec a la distance Mn - O moyenne), M la masse de l'oxygène, $\mathcal{Q}_2$ et $\mathcal{Q}_3$ (voir figure 1.23) les modes normaux de vibration des oxygènes contre le manganèse et ω_0 la pulsation de ces modes.

En passant en coordonnées polaires ($\mathcal{Q}_3 = \mathcal{Q}\cos\theta$ et $\mathcal{Q}_2 = \mathcal{Q}\sin\theta$), on trouve les valeurs propres de cet Hamiltonien :

$$E_{\pm} = \pm g\mathcal{Q} + \frac{1}{2} M\omega_0^2 \mathcal{Q}^2 \tag{1.9}$$

Le gain en énergie est le plus important pour $\mathcal{Q}_{\text{optimal}} = \frac{|g|}{M\omega_0^2}$ ce qui donne

$$E_{\text{optimal}} = -\frac{g^2}{2M\omega_0^2} \tag{1.10}$$

1. Le théorème Jahn - Teller (1937) : *any non-linear molecular system in a degenerate electronic state will be unstable and will undergo distortion to form a system of lower symmetry and lower energy thereby removing the degeneracy* [71]

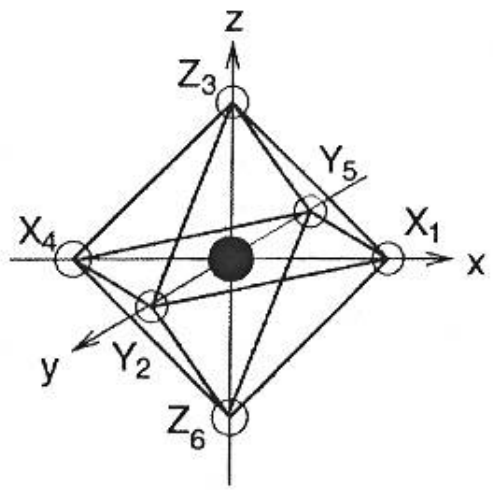


FIG. 1.22 – Coordonnées conventionnellement utilisées pour indiquer les déplacements des ions oxygènes dans l'octaèdre MnO_6. Figure tirée de [31].

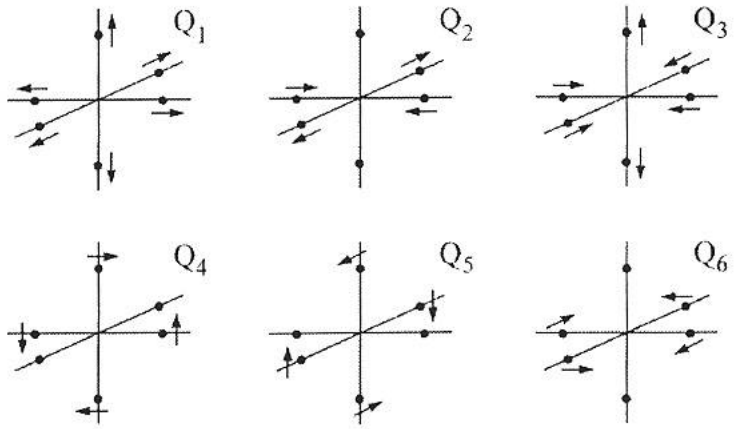


FIG. 1.23 – Modes normaux de vibration des oxygènes autour du manganèse. Les modes $\mathcal{Q}$ intervenant dans la levée de dégénérescence des électrons e_g sont $\mathcal{Q}_2$ et $\mathcal{Q}_3$. Figure tirée de [31]. Les axes sont ceux de la figure 1.22.

On en déduit que l'écart en énergie entre les deux niveaux, dont la dégénérescence a été levé par l'effet JT, vaut :

$$E_{\mathrm{JT}} = \frac{g^2}{M\,\omega_0^2} \tag{1.11}$$

On remarque que ces résultats sont indépendant de θ ce qui signifie qu'aucune distorsion particulière n'est privilégiée sur une autre. Ils ne concernent cependant qu'un octaèdre isolé et en pratique, ce n'est jamais le cas. Chaque oxygène appartenant simultanément à deux octaèdres voisins, des effets coopératifs finissent par lever cette dégénérescence (voir par exemple [4]). Les angles θ les plus utiles sont indiqués figure 1.24. Des effets anharmoniques négligés dans les calculs précédents conduisent aussi à une levée de dégénérescence.

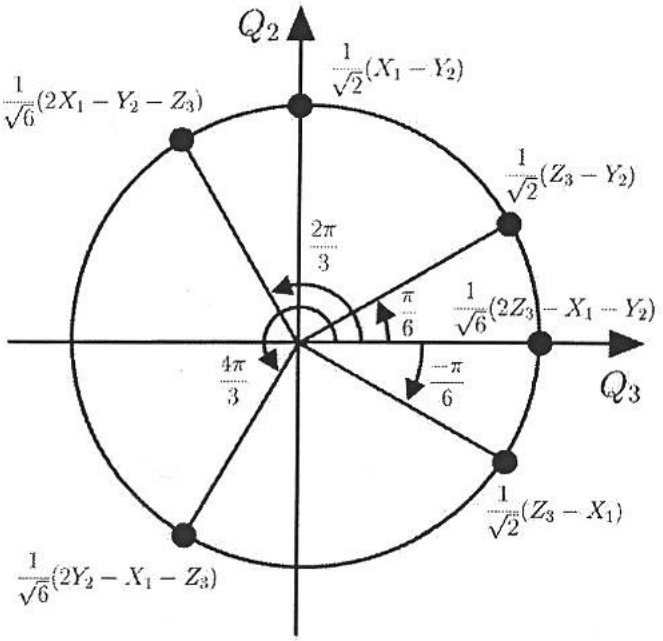


FIG. 1.24 – Cas particuliers de distorsions JT pour les angles θ indiqués (les coordonnées X, Y, Z sont celles de la figure 1.22). Figure tirée de [31].

L'interaction électron - phonon L'interaction électron - phonon totale dans le réseau résulte de la somme des effets JT individuels de chaque octaèdre. Dans un composé dopé, le peuplement des niveaux e_g devenant non - trivial, il faut réécrire H_{JT} en seconde quantification.

Les opérateurs de pseudo - spin des orbitales e_g étant

$$T_i^x = (1/2) \sum_\sigma \left(c_{i,a,\sigma}^+ c_{i,b,\sigma} + c_{i,b,\sigma}^+ c_{i,a,\sigma} \right) \tag{1.12a}$$

$$T_i^y = -(\mathbf{i}/2) \sum_\sigma \left(c_{i,a,\sigma}^+ c_{i,b,\sigma} - c_{i,b,\sigma}^+ c_{i,a,\sigma} \right) \tag{1.12b}$$

$$T_i^z = (1/2) \sum_\sigma \left(c_{i,a,\sigma}^+ c_{i,a,\sigma} - c_{i,b,\sigma}^+ c_{i,b,\sigma} \right) \tag{1.12c}$$

le Hamiltonien de l'interaction électron - phonon s'écrit

$$H_i^{JT} = -2g \left(\mathcal{Q}_{2i} T_i^x + \mathcal{Q}_{3i} T_i^z \right) + k_{JT}/2 \left(\mathcal{Q}_{2i}^2 + \mathcal{Q}_{3i}^2 \right) \tag{1.13}$$

avec k_{JT} la constante de raideur définie par $k_{JT} = M\omega_0^2$.

L'interaction électron - phonon totale s'écrit alors, en considérant tous les sites,

$$H_{\text{électron - phonon}} = \sum_i H_i^{JT} \tag{1.14}$$

Les modes $\mathcal{Q}_2$ et $\mathcal{Q}_3$ sont ceux définis précédemment. Certains auteurs [67, 176] (ou encore [19, 108] dans un modèle classique d'élasticité) ajoutent à leur Hamiltonien un terme dit de *respiration* (breathing) qui correspond au mode $\mathcal{Q}_1$. Celui-ci ne lève pas la dégénérescence du doublet e_g mais peut avoir son importance. Dans le contexte des manganites, les modes $\mathcal{Q}$ de vibration sont considérés comme des *phonons classiques* car le traitement quantique reste pour l'instant ardu.

Si on considère un Hamiltonien comportant à la fois un terme d'énergie cinétique et l'interaction électron - phonon, la constante de couplage électron - phonon λ sans dimension caractéristique de la force de l'interaction s'écrit

$$\lambda = \frac{g}{\sqrt{k_{JT} t}} = \frac{g}{\sqrt{M\omega_0^2\, t}} \tag{1.15}$$

L'interaction électron - électron

Deux ingrédients jouant un rôle crucial dans la physique des oxydes des métaux de transition tirent leur origine des corrélations électroniques : la répulsion coulombienne sur site des électrons (l'énergie U de Hubbard) et le Transfert de Charge (CT) des orbitales $2p$ de l'oxygène vers le manganèse (l'énergie Δ_{CT}).

U de Hubbard L'interaction dite U de Hubbard est la répulsion coulombienne de deux électrons sur la même orbitale d'un même site. Cependant dans le contexte des manganites, elle n'est souvent pas prise en compte parce qu'en

première approximation le couplage de Hund joue un rôle équivalent. En effet, il défavorise la double occupation d'une même orbitale e_g.

Par ailleurs , un terme $U^{'}$ caractérise la répulsion coulombienne de deux électrons sur deux orbitales différentes d'un même site. Ce terme est également négligé si l'on considère qu'il existe un effet JT. Ce dernier pénalise l'occupation par un électron de l'orbitale e_g de plus haute énergie et favorise la dissémination des charges sur différents sites. Comme cela est également le cas avec $U^{'}$, l'inclusion d'un seul de ces deux termes est nécessaire pour l'analyse du fondamental.

En spectroscopie, de tels termes deviennent cruciaux dans l'analyse des résultats si la fenêtre expérimentale va au-delà de 5 eV, ce qui n'est pas notre cas puisqu'elle se limite à 2.2 eV.

Transfert de charge L'existence d'un couplage de CT provient de la présence d'oxygènes (ligand) entre les manganèses. En première approximation, les orbitales $2p$ de O sont plus basses en énergie que les e_g du manganèse de Δ_{CT}. Le mouvement des électrons e_g ayant lieu via les oxygènes est donc affecté par la valeur de Δ_{CT}. Ainsi d'un point de vue spectroscopique, le transfert de charge est le mécanisme attribuant habituellement aux excitations à plus haute énergie (vers $3-4$ eV). Cependant, la compétition qui peut exister entre CT, U, J_H et JT et l'hybridation des orbitales O_{2p} et e_g laissent supposer que l'excitation attribuée à Δ_{CT} est en réalité une combinaison de ces phénomènes (voir annexe F).

Constantes de couplage

Voici un tableau 1.1 donnant l'ordre de grandeur des diverses constantes de couplage intervenant dans la physique des manganites.

Constante de couplage	J_{AF}	t	Δ_{CC}	J_H	Δ_{CT}	U	λ
Ordre de grandeur	0.05	0.5	1	2	3	6	1-1.5

TAB. 1.1 – Constantes de couplages des principales interactions exprimées en eV (sauf pour λ qui est sans unité).

1.5.2 Les Hamiltoniens modèles

En prenant en compte les diverses interactions exposées dans les paragraphes précédents, un Hamiltonien réaliste pour les manganites s'écrit :

$$H = H_{DE} + H_{AF} + H_{\text{él-ph}} + H_{\text{él-él}} \tag{1.16}$$

Cependant, en dépit de certaines approximations déjà effectuées, un tel Hamiltonien est encore trop complexe pour être résolu. D'autres simplifications doivent

être effectuées. La première consiste à négliger systématiquement l'interaction électron - électron. La deuxième consiste à considérer une seule ou deux orbitales e_g. Considérer un couplage des électrons e_g avec les phonons JT n'a évidemment de sens qu'avec deux orbitales.

Modèle ferromagnétique Kondo sur réseau ou modèle à une orbitale

Le modèle à une orbitale (appelé parfois modèle Kondo ferromagnétique sur réseau ou modèle de Double Échange (DE)) est le premier modèle à avoir été largemment étudié pour les manganites. Il est obtenu :

- en négligeant le couplage avec les phonons,
- en négligeant l'interaction de Coulomb entre les electrons e_g,
- en supposant qu'une distorsion JT statique lève la dégénérescence des niveaux e_g de tous les manganèses, ce qui nous permet de ne considérer qu'une seule orbitale dans le Hamiltonien.

Il s'écrit

$$\begin{aligned} H &= H_{DE} + H_{AF} \\ &= -t \sum_{<i,j>,\sigma} \left(c^{+}_{i,\sigma} c_{j,\sigma} + c.c \right) - J_H \sum_{i,\alpha,\beta} c^{+}_{i,\alpha} \overrightarrow{\sigma}_{\alpha,\beta} c_{i,\beta} \cdot \overrightarrow{S_i} \\ &\quad + J_{AF} \sum_{<i,j>} \overrightarrow{S_i} \cdot \overrightarrow{S_j} \end{aligned} \tag{1.17}$$

où $c^{+}_{i,\sigma}$ et $c_{i,\sigma}$ sont les opérateurs création et annihilation d'un électron e_g de spin σ localisé sur le site i.

Bien que simple, ce modèle est suffisant pour comprendre les mécanismes du ferromagnétisme et sa compétition avec l'antiferromagnétisme qui peut donner naissance à des phénomènes de PS électronique.

Cas où $J_{AF} = 0$ La thermodynamique du DE a été étudié par Furukawa [49] au delà du champ moyen par des approches non - perturbatives comme la Théorie de Champ Moyen Dynamique (DMFT) et la simulation de Monte Carlo (MC). Ses résultats, prenant en compte les fluctuations de spin à température finie, ont une évolution en accord avec l'expérience. Dans la limite où $J_H = \infty$, la T_c en fonction de x suit une loi en cloche du type $x(1-x)$ (voir figure 1.25). Elle est maximale au quart - remplissage $x = 1/2$ et nulle pour les composés parents. La resistivité à faible aimantation suit la loi $\frac{\rho}{\rho_0} = 1 - CM^2$ avec $C \approx 4$ pour une aimantation normalisée à l'unité M très petite devant un [47].

La fonction spectrale $A(\omega, \vec{k})$ des bandes e_g polarisées en spin est proportionnelle à la polarisation des spins localisés t_{2g} c.-à-d. à l'aimantation M normalisée à un.

$$A_{\uparrow} \propto (1+M)/2 \tag{1.18a}$$

$$A_{\downarrow} \propto (1-M)/2 \tag{1.18b}$$

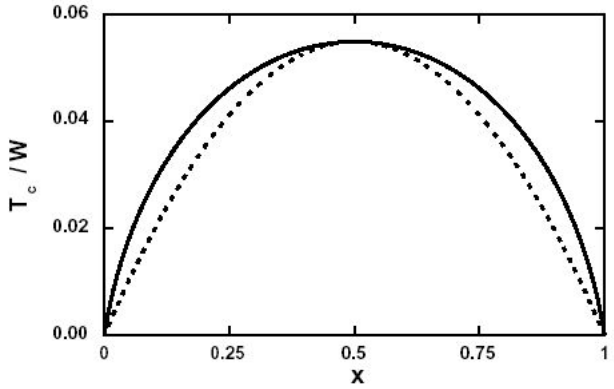


FIG. 1.25 – Température de Curie quand $J_H = \infty$ (trait plein) tirée de [49]. La courbe en pointillée de la forme $T_c \propto x(1-x)$ est donnée en comparaison.

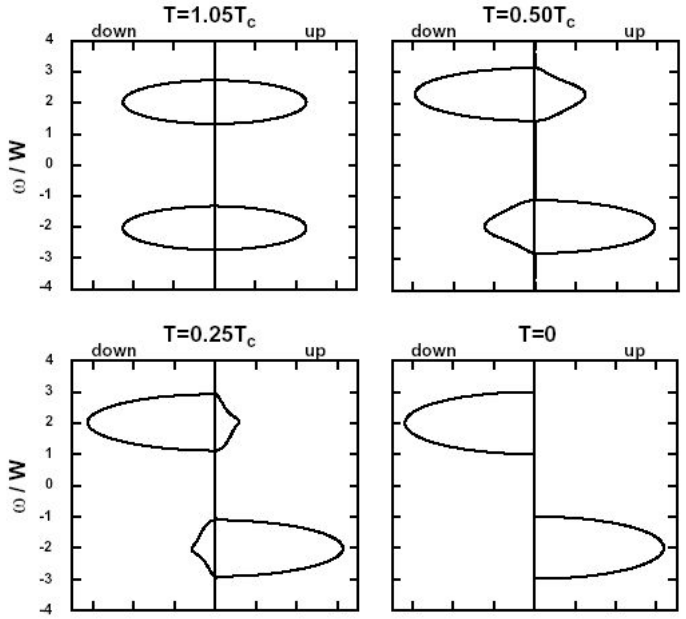


FIG. 1.26 – Dépendance en température de la DOS pour $J_H/W = 2$ et $x = 0.3$ avec une $Tc = 0.019W$. Des pics sont observés à $\omega = \pm J_H$ (figure tirée de [49]).

Ces relations sont également valables pour la Densité d'États (DOS) (qui est proportionnelle à la fonction spectrale intégrée en $\vec{k}$).

L'effet de l'aimantation est visible sur la dépendance en température de la DOS polarisée en spin représentée sur la figure 1.26. Deux sous - bandes existent à $\omega = \pm J_H$. Dans l'état fondamental, la sous - bande la plus basse se compose uniquement de *spins hauts* et la bande de *spins bas* n'existe qu'à plus haute énergie, le système est ferromagnétique. La sous - bande de *spins bas* de basse énergie se peuple quand la température augmente et le système devient paramagnétique au dessus de la T_c.

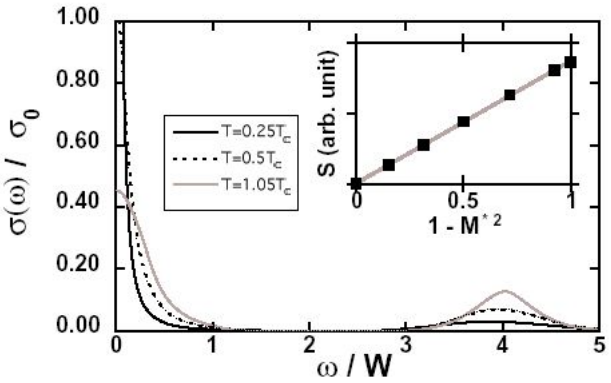


FIG. 1.27 – Dépendance en température de la conductivité optique pour $J_H/W = 2$ et $x = 0.3$. Insert : poids spectral intégré de la contribution à haute énergie $\omega = 2J_H$ (figure tirée de [49]).

L'effet sur le spectre de conductivité optique, de la dépendance en température de la DOS par le mécanisme du DE, est visible sur la figure 1.27 : quand la température baisse en dessous de la T_C, le Poids Spectral (SW) du pic de Drude augmente alors que celui du pic à $2\,J_H$ diminue. La transition optique à $\omega = 2\,J_H$ est l'excitation d'un électron de la sous-bande à $\omega = -J_H$ vers la sous-bande à $\omega = +J_H$. Comme les DOS de ces sous - bandes sont proportionnelles respectivement à $(1+M)/2$ et $(1-M)/2$ et qu'une transition optique conserve le spin, le poids spectral total est proportionnel au produit des DOS initiale et finale c.-à-d. à $1 - M^2$.

Le DE provoque un décallage du niveau de Fermi μ avec l'aimantation M d'une quantité $\Delta\mu/W \propto M^2$ [48] (voir figure 1.28).

Yunoki [174] a obtenu les diagrammes de phase du modèle à une orbitale par simulation MC en dimensions $D = 1$, $D = 2$ (voir figure 1.29 (a) et (b)) à BT en fonction du couplage de Hund et du dopage. Autant une valeur élevée du couplage de Hund qu'un dopage en trou favorisent la stabilité de la phase ferromagnétique, conformément au DE.

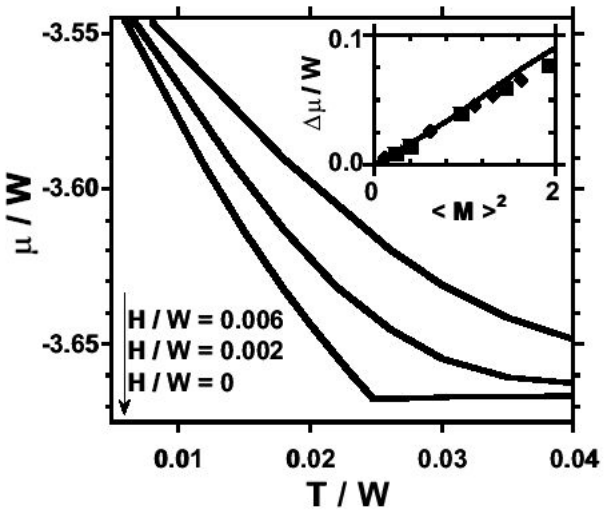


FIG. 1.28 – Dépendance en température du potentiel chimique μ à $J_H/W = 4$ et $x = 0.2$ sous champ magnétique. Figure tirée de [48, 49].

Remarquons qu'à dopage nul ($\langle n \rangle = 1$), le système est AF même en l'absence d'un terme de SE dans le Hamiltonien. En effet, en supposant une phase ferromagnétique à dopage nul, la règle de Hund serait bien vérifiée puisque les spins e_g et t_{2g} seraient parallèles, mais le principe de Pauli empêcherait les électrons de conduction de bouger. En conséquence, leur énergie cinétique serait nulle et l'argument du DE de Zener qui dit que l'énergie cinétique est maximale en cas de couplage ferromagnétique ne s'appliquerait pas. D'un autre côté, si les spins t_{2g} sont couplés AF, le principe de Pauli n'interdit pas le saut d'un électron e_g sur le site plus proche voisin. Bien que les e_g doivent payer l'énergie de Hund pour cela, leur énergie cinétique devient non nulle et l'état AF est plus stable. Une telle analyse, semblable à celle faite pour un isolant de Mott, ne s'applique que parce que la dégénérescence des orbitales e_g a été levée. Dans le cas contraire, le système aurait été FM.

Entre la phase antiferromagnétique à $\langle n \rangle = 1$ et ferromagnétique à (typiquement) $\langle n \rangle = 1/2$, la question est de savoir comment passer de l'une à l'autre. De Gennes a proposé la phase CAF, mais de nombreux résultats laissent plutôt penser à l'existence d'un phénomène de PS électronique. La PS apparaît, par exemple, dans les deux diagrammes de phases MC en $D = 1$ et $D = 2$ à faible dopage de Yunoki. Ses résultats de DMFT (obtenus avec l'aide de Furukawa [174]) montrent qu'il en est de même à température finie (avec une PS qui peut être entre AF et FM et AF et PI) (voir (c) de la figure 1.29). Cette PS provient du fait qu'il existe une discontinuité dans la variation du nombre moyen $\langle n \rangle$ d'électron e_g avec le potentiel chimique μ. Certaines densités comprises $0.8 < \langle n \rangle < 1$ sont inaccesibles donc *instables*. Pour conserver macroscopiquement la densité de

porteurs fixée par substitution chimique, le système est obligé de se séparer en domaines à $\langle n \rangle = 1$ (AF) et à $\langle n \rangle < 0.8$ (FM).

Yunoki a enfin identifié une phase de corrélations de spins incommensurables (phase IC sur la figure 1.29). Comme celle-ci existe pour des valeurs faibles de J_H, elle ne semble pas pouvoir exister dans les manganites.

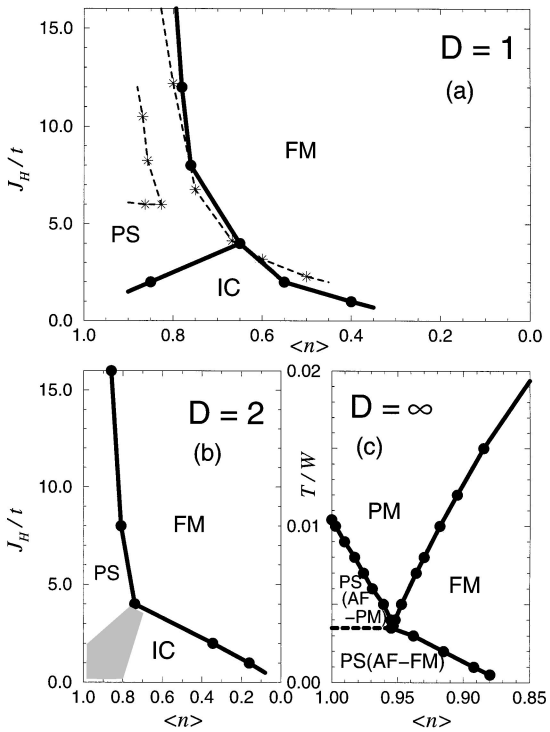


FIG. 1.29 – Diagramme de phase du modèle à une orbitale (ferromagnétique Kondo). AF, FM, PS et IC désignent les phases à corrélations antiferromagnétiques, ferromagnétiques, à PS et à corrélations de spins incommensurables. (a) et (b) représentent les diagrammes de phase couplage de Hund J_H - dopage $\langle n \rangle = 1 - x$, obtenus en $D = 1$ et $D = 2$ par MC à BT. $\langle n \rangle = 1$ est AF (non représenté). (c) est le diagramme de phase température - dopage des composés faiblement dopés obtenu par DMFT avec $J_H/W = 4$. Figure tirée de [174].

Cas où $J_{AF} \neq 0$ Bien que la valeur estimée de la constante de couplage AF J_{AF} puisse sembler faible, son influence sur le diagramme de phase est beaucoup plus importante que celle à laquelle nous pourrions nous attendre *a priori*. En effet, dans la limite $J_{AF} = 0$, les modèles sont trop biaisés en faveur du ferromagnétisme et si nous nous plaçons dans le cadre du modèle à deux orbitales en présence de couplage électron - phonon, l'introduction de J_{AF} est cruciale pour trouver la phase CE à $x = 0.5$.

Yunoki et Moreo [177] ont étudié le diagramme de phase du modèle à une orbitale en présence de couplage AF en dimension $D = 1$ par calculs de MC à BT (voir figure 1.30). Des domaines importants de PS sont présents et leur importance augmente avec J_{AF}. Une phase FM existe autour de $x = 0.5$ à petit J_{AF} alors qu'à grand J_{AF} le système est AF à $x = 0.5$. Entre ces deux phases (à un J_{AF} moyen), il existe une phase intermédiaire au ferromagnétisme et à l'antiferromagnétisme qui est isolante (avec un arrangemment de spins $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$). Cette phase est le précurseur de la phase CE obtenue à $x = 0.5$ avec un modèle à deux orbitales car elle apparaît comme une compétition entre ferromagnétisme et antiferromagnétisme.

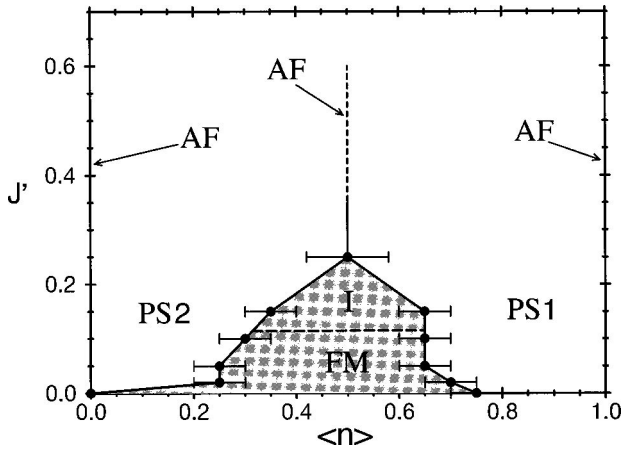


FIG. 1.30 – Diagramme de phase du modèle à une orbitale en fonction du couplage J_{AF} noté ici $J^{'}$ avec $J_H = 8$ à BT. I correspond à une phase intermédiaire isolante avec l'ordre de spins $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ (figure tirée de [177]).

Modèle à deux orbitales

Le modèle à deux orbitales mène à des résultats beaucoup plus réalistes et complexes que le modèle à une orbitale. Il est également plus difficile à étudier. Deux approches sont possibles : un modèle à deux orbitales comprenant un terme d'interaction électron - phonon JT ou un terme de répulsion coulombienne. Certains auteurs (voir par exemple [31]) pensent que ces deux approches sont équivalentes (dans le sens qu'elles conduisent aux mêmes résultats) pour la description du fondamental.

Toute étude théorique des manganites qui espère être quantitative nécessite l'introduction des degrés de liberté des orbitales, en plus de ceux de charge et de spin. Les expériences montrent clairement que l'OO existe dans certaines régions du diagramme de phase des manganites. Citons en particulier les expériences de Diffraction Résonnante des Rayons X ($LaMnO_3$: [120, 166], $La_{1-x}Sr_xMnO_3$: [41], $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$: [122], $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$: [59, 164–166]).

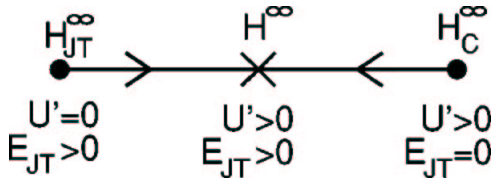


FIG. 1.31 – Représentation schématique des deux approches théoriques possibles dans la description des manganites. Les cas aux extrémités gauches et droites sont les cas limites. Le cas réel est intermédiaire (figure tirée de [65]).

C'est pourquoi nous considérererons dans la suite un Hamiltonien où seront distinguées les deux orbitales e_g et où sera inclu un terme électron - phonon JT. En principe, une interaction coulombienne (U de Hubbard) devrait également être ajoutée mais heureusement le fort couplage de Hund J_H entre les spins e_g et t_{2g} joue dans un certain sens le même rôle qu'une interaction de Coulomb puisqu'il pénalise énergétiquement la double occupation d'une orbitale. De plus, une constante de couplage électron - phonon JT λ élevée ou intermédiaire défavorise la double occupation d'un même site mais sur des orbitales différentes avec des spins parallèles (comme le ferait une répulsion coulombienne U' sur un même site entre deux électrons sur des orbitales différentes). Par conséquent, pour l'étude du fondamental, un terme de JT suffit permet de négliger U'. Evidemment, pour une étude plus réaliste ou spectroscopique à haute énergie, il faudrait inclure à la fois des termes JT et de répulsion coulombienne (voir figure 1.31).

En prenant cela en considération, le Hamiltonien du modèle à deux orbitales dans une approche Jahn - Teller s'écrit :

$$\begin{aligned} H &= -\widehat{T} + H_{\text{Hund}} + H_{AF} + H_{\text{él-ph}} \\ &= -\sum t^{ij}_{\gamma,\gamma',\sigma}\, a^{+}_{i,\gamma,\sigma}\, a_{j,\gamma',\sigma} - J_H \sum_{i,\gamma} \overrightarrow{s_{i,\gamma}} \cdot \overrightarrow{S_j} + J_{AF} \sum_{<i,j>} \overrightarrow{S_i} \cdot \overrightarrow{S_j} \\ &\quad -2g \sum_i \left(Q_{2i} T_i^x + Q_{3i} T_i^z\right) + k_{JT}/2 \sum_i \left(Q_{2i}^2 + Q_{3i}^2\right) \end{aligned} \tag{1.19}$$

Les hypothèses sont :
- les spins localisés t_{2g} sont supposés classiques,
- les phonons sont également décrits classiquement.

Les diagrammes de phase obtenus après étude d'un tel Hamiltonien sont complexes et mettent de nouveau en avant la compétition entre ferromagnétisme et antiferromagnétisme.

Cas non - dopé Yunoki [175] a étudié le cas non - dopé $x = 0$ en fonction du couplage électron - phonon λ (avec $J_H = 8$, $J_{AF} = 0.05$). Les résultats obtenus en

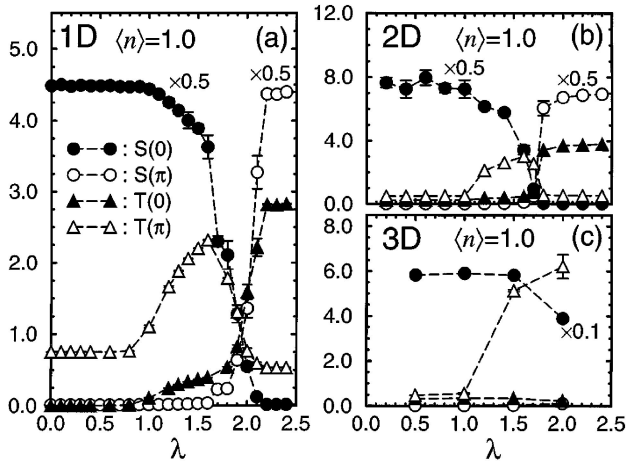


FIG. 1.32 – Facteurs de structure de spin $S(q)$ et d'orbitale $T(q)$ pour le modèle à deux orbitales avec phonons JT dans le composé non-dopé $x = 0$. λ est la couplage électron - phonon. $J_H = 8$ et $J_{AF} = 0.05$ (figure tirée de [175]).

dimension $D = 1$, $D = 2$ ou $D = 3$ sont présentés sur la figure 1.32. Cette étude montre l'influence de λ qui est le nouvel ingrédient ajouté par rapport au modèle à une orbitale. Les résultats montrent qu'à un faible λ ou intermédiaire le système est ferromagnétique ($S(0)$ élevé et $S(\pi) = 0$) alors qu'à fort $\lambda \approx 2$, il est AF ($S(0) = 0$ et $S(\pi)$ élevé). Pour les orbitales, le facteur de structure $T(q)$ est faible pour $q = 0$ et $q = \pi$ à petit λ. Le système est donc dans une phase de Désordre des Orbitales (OD). À grand λ, $T(0)$ est grand et $T(\pi)$ est petit. Le système possède un OO de type F (OO - F par analogie au ferromagnétisme) c.-à-d. que tous les e_g ont la même orbitale. Pour un $\lambda \approx 1.5$ intermédiaire, $T(0)$ est faible et $T(\pi)$ est élevé. L'OO est de type AF (OO - AF par analogie à l'antiferromagnétisme) c.-à-d. que les e_g possèdent alternativement une orbitale différente. Un OO - AF signifie qu'une combinaison particulière est favorisée sur le sous-réseau des sites pairs, alors qu'une autre combinaison est favorisée sur l'autre sous-réseau (sites impairs). Les orbitales obtenues sont des combinaisons linéaires des deux orbitales e_g du problème initial. De la même façon un ordre de spin peut exister avec des spins pointant le long des axes x ou y plutôt que suivant l'axe de quantification z. Les orbitales $x^2 - y^2$ et $3z^2 - r^2$ n'ont rien de particulières et des combinaisons linéaires peuvent être énergétiquement meilleures.

Expérimentalement, il a été montré que les composés parents à $x = 0$ tels $LaMnO_3$ ou $PrMnO_3$ sont des AF - A (c.-à-d. des plans ferromagnétiques couplés AF) et OO - AF (car OO alterné des $3x^2 - r^2$ et $3y^2 - r^2$). Ceci correspond sur la figure 1.32à un couplage JT $\lambda \approx 1.5$ intermédiaire[1].

Le résultat d'un OO - AF et d'un ordre ferromagnétique (dans les plans) peut

1. La différence entre le ferromagnétisme pur du modèle (figure 1.32) et l'AF-A expérimental peut disparaître si le couplage J_{AF} augmente légèrement (voir figure 1.33 tirée de [67])

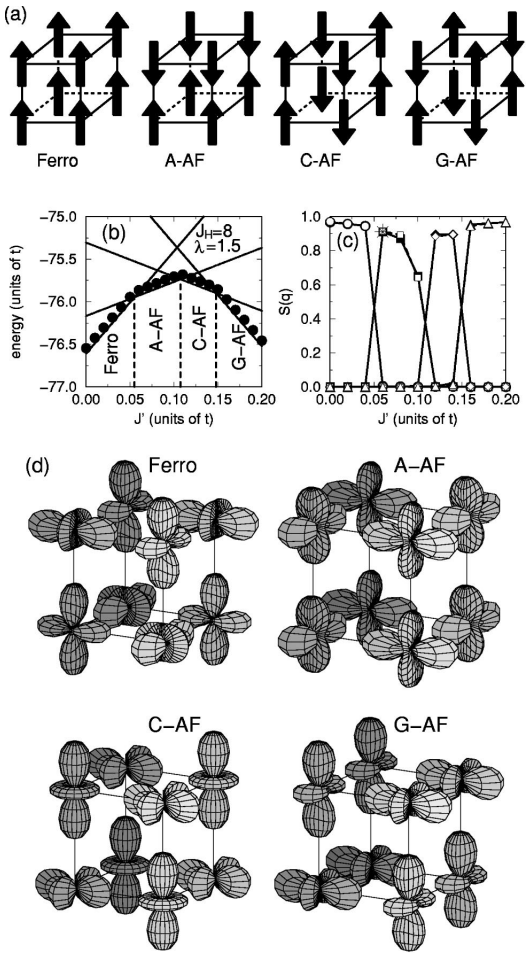


FIG. 1.33 – (a) Énergie du fondamental d'un modèle à deux orbitales pour $x = 0$, $J_H = 8$ et $\lambda = 1.5$ en fonction du couplage antiferromagnétique J_{AF} noté $J^{'}$ [67]. (b) Rappel sur les ordres de spins. (c) Ordre orbital trouvé par [67] dans le cas des différents ordres de spins. Remarque sur le cas A - AF : l'OO représenté ici est $y^2 - z^2$, $z^2 - x^2$. La prise en compte d'une légère rotation des octaèdres permet de retrouver l'OO observé expérimentalement : $3x^2 - r^2$, $3y^2 - r^2$. Figure tirée de [67].

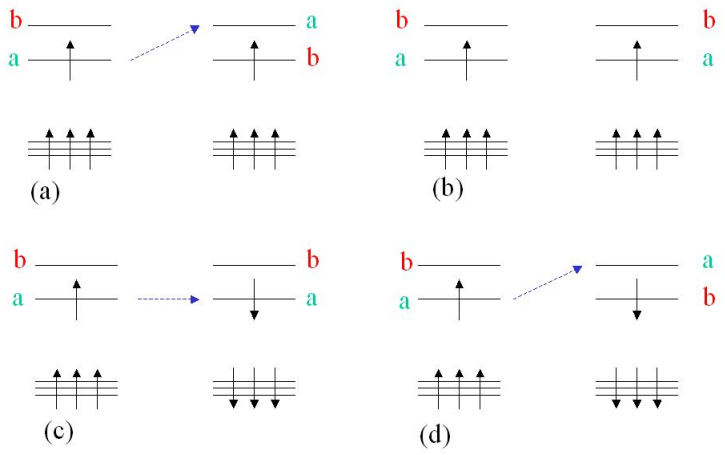


FIG. 1.34 – Les quatres cas possibles d'ordre des spins et des orbitales pour deux manganèses voisins. Les lettres a et b désignent les deux orbitales e_g séparées de E_{JT}.

être retrouvé par un raisonnement simple. Considérons un calcul perturbatif des amplitudes de saut entre plus-proches voisins et supposons que ce saut n'existe effectivement qu'entre les mêmes orbitales (en d'autres terme le *pseudo - spin* est conservé dans un saut ou encore l'amplitude de saut *à la Slater - Koster* [62,149] est négligeable). La figure 1.34 représente les quatres cas configurations de spins et d'orbitales pour deux sites voisins (spins de même sens ou opposés et orbitales identiques ou alternées). Dans le cas (a), les spins sont ferromagnétiques et les orbitales alternées. Les électrons e_g peuvent sauter d'un manganèse à l'autre mais doivent payer la différence d'énergie entre les orbitales E_{JT}. Au second ordre en perturbation, le gain d'énergie du système est de $\Delta E_{(\mathrm{a})} = -t^2/E_{JT}$. Dans le cas (b), avec un arrangement uniforme de spins et d'orbitales, le système est figé (les e_g ne peuvent sauter). Dans le cas (c), avec des orbitales uniformes mais des spins alternés, un saut d'un électron e_g ne coûte pas d'énergie JT (puisque l'orbitale ne change pas) mais coûte $2J_H$ puisque le spin de e_g sera opposé à celui des t_{2g}. Le gain d'énergie sera donc de $\Delta E_{(\mathrm{c})} = -t^2/2E_H$. Enfin, dans le cas (d), à la fois les spins et les orbitales sont alternées donc le gain d'énergie sera de $\Delta E_{(\mathrm{d})} = -t^2/(2J_H + E_{JT})$.

Le fondamental est la cas où le gain d'énergie (en valeur absolue) est le plus grand. C'est soit le cas (a) soit le cas (c). Si $2J_H$ est grand devant E_{JT} , le fondamental est la situation (a) de spins couplés ferromagnétiquement et d'un ordre orbital alterné (OO - AF). λ prend alors une valeur intermédiaire ($\lambda \approx 1.5$). C'est ce cas qui est observé expérimentalement. Si E_{JT} est grand devant $2J_H$ (c.-à-d. λ grand), le fondamental est la situation (c) de spins AF et de OO - F.

Cas dopé Si les techniques MC et DMFT sont relativement bien maîtrisées dans le cas non-dopé, les choses se compliquent énormément quand $x \neq 0$. En particulier, à très petit x, les différents trous distordent leur environnement immédiat en formant des polarons qui peuvent impliquer à la fois les degrés de liberté de spin, d'orbitale ou de réseau. Si à l'extérieur des polarons, le système pourrait être considéré comme non-dopé, à l'intérieur en revanche, le système s'écarte considérablement de ce cas idéal pour tous ces degrés de liberté. Quand le nombre de polarons augmente (en même temps que x), les polarons peuvent s'arranger de manière à former une structure périodique ou peuvent fusionner pour former une zone de phase différente (nous parlons dans ce cas d'un *cluster* ou de Séparation de Phase (PS) suivant la taille du domaine).

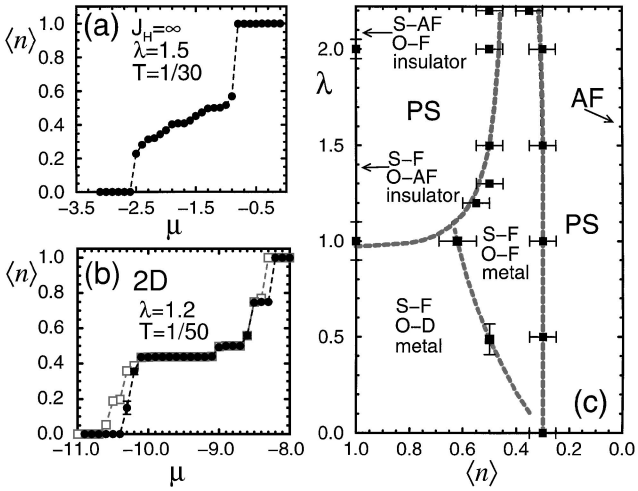


FIG. 1.35 – Densité électronique $\langle n \rangle = 1 - x$ en fonction du potentiel chimique μ pour le modèle à deux orbitales avec phonons JT (les valeurs des constantes de couplage sont indiquées). (a) $D = 1$, (b) $D = 2$, (c) Diagramme de phase du modèle à deux orbitales en $D = 1$ avec $J_H = 8$ et $J_{AF} = J' = 0.05$. Figure tirée de [175].

Le diagramme de phase $D = 1$ du modèle à deux orbitales dans le cas dopé est présenté en figure 1.35 (c) (tirée de [175]). Les tracés représentant la densité e_g avec $\langle n \rangle = 1 - x$ en fonction du potentiel chimique μ sont en 1.35 (a-b), $D = 1$ et $D = 2$ respectivement. L'observation de discontinuités sur ces derniers (présentes également dans un modèle à une orbitale) indique que certaines densités sont instables et que ce régime correspond à une PS électronique. L'introduction d'autres ingrédients (comme le désordre, les contraintes ou une interaction coulombienne à longue portée) pourra transformer ces phases à PS en des arrangemments périodiques complexes des spins, des orbitales et du réseau. Expérimentalement, si des états de PS électronique ont semble - t'il été observés [162], l'existence de phases aux arrangements complexes ne fait, elle, aucun doute (exemples : phases CE - CO/OO, phases OO, phases FI ou même phase F - CO [98]). Sur la figure

1.35 (c), le diagramme de phase obtenu est complexe et montre de nombreuses phases en compétition. Pour un couplage électron - phonon $\lambda < 1$ et à petite densité de trous, une phase FM - OD est observée à BT. Pour $\lambda > 1$, à petit x, nous observons un phénomène de PS entre les phases à OO - AF et FM - OO - F. L'introduction d'autres ingrédients devrait également conduire à des distributions complexes de spins, de charges et d'orbitales. Si le dopage augmente vers $x \approx 0.5$, le fondamental est FM - OO - F. Cette phase évoque la phase AFM - A trouvée expérimentalement pour les composés à largeur de bande intermédiaire (tels ceux dopés au Sr) à $x = 0.5$. Si le couplage électron - phonon λ augmente, une phase à Ordre de Charge, précurseur de la phase CE - CO/OO, peut être trouvée (se référer à la figure 6.27 présentée dans le chapitre 6.4). Si $x > 0.3$, le fondamental est une PS entre FM - OO - F et AFI.

Ces résultats sont en bon accord avec l'expérience et une manière de se déplacer dans ce diagramme de phase en fonction du composé étudié consiste à faire varier λ. En effet, comme on est à amplitude de saut t constante, un composé à grande largeur de bande est équivalent à un λ petit. Un composé à largeur de bande étroite est équivalent à un λ grand.

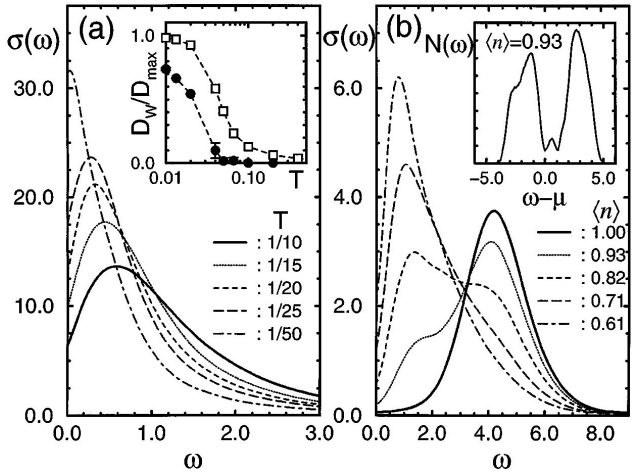


FIG. 1.36 – Conductivité optique du modèle à deux orbitales (l'excitation à $2J_H$ n'apparaît pas)(a) à $\lambda = 1.0$ et $\langle n \rangle = 0.7$. L'insert montre le poids spectral du pic de Drude pour le modèle à deux orbitales (cercles) et pour le modèle à une orbitale (carrés) de [174]. (b) à différents $\langle n \rangle$ pour $\lambda = 1.5$ et $T = 1/10$. L'insert montre la DOS séparée par J_H pour $\langle n \rangle = 0.93$. Figure tirée de [175].

Yunoki [175] calcule la conductivité optique du modèle à deux orbitales (voir figure 1.36). Dans la figure 1.36 (a), on observe l'évolution en température de $\sigma(\omega)$ avec $x = 0.3$ et $\lambda = 1.0$ c.-à-d. dans la phase FM - OD près de la frontière avec la phase PS. À la fois à température haute et intermédiaire, un pic large est observé autour de $\omega \approx 1$. Ce pic se décalle progressivement vers des énergies plus basses quand la température est abaissée jusqu'à se transformer en un pic de

Drude. Dans l'insert de 1.36 (a), le poids spectral du pic de Drude s'annule à HT suggérant une transition métal - isolant. La figure 1.36 (b) représente l'évolution de la conductivité optique avec le dopage à HT. À $\langle n \rangle = 1$ ($x = 0$), une excitation à haute énergie correspond à une transition entre les niveaux e_g séparé par JT des manganèses Mn^{3+}. C'est l'énergie E_{JT} qui est d'autant plus grande que le couplage électron - phonon λ est grand. Au fur et à mesure que le système est dopé, ce pic se décalle vers la gauche et un deuxième pic à plus basse énergie apparaît. Ceci correspond à une diminution de λ et l'apparition d'excitations $Mn^{3+} - Mn^{4+}$.

Deuxième partie

Propriétés optiques des solides

Chapitre 2

Description macroscopique de l'interaction rayonnement - matière

2.1 Équations de Maxwell dans un milieu matériel

On définit dans un milieu matériel la polarisation et l'aimantation $\overrightarrow{P}$ et $\overrightarrow{M}$ comme les densités de moments électriques et magnétiques microscopiques par unité de volume. La description macroscopique du champ électromagnétique fait alors intervenir quatre champs de vecteurs :

- le champ électrique $\overrightarrow{E}$;
- le champ magnétique $\overrightarrow{B}$;
- l'induction électrique $\overrightarrow{D}$;
- l'excitation magnétique $\overrightarrow{H}$.

Par rapport au vide qui correspond à un milieu où $\overrightarrow{P}$ et $\overrightarrow{M}$ sont nuls, les deux champs supplémentaires $\overrightarrow{D}$ et $\overrightarrow{H}$ sont définis par :

$$\overrightarrow{D} = \epsilon_0 \overrightarrow{E} + \overrightarrow{P} \tag{2.1a}$$

$$\overrightarrow{B} = \mu_0 \left(\overrightarrow{H} + \overrightarrow{M} \right) \tag{2.1b}$$

Le champ électromagnétique se calcule, à partir des densités de charge et de courant ρ et $\overrightarrow{j}$, par les équations de Maxwell. Dans un *milieu électriquement neutre* ($\rho = 0$), elles s'écrivent :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0 \tag{2.2a}$$
$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \tag{2.2b}$$
$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \tag{2.2c}$$
$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \tag{2.2d}$$

2.2 Relations constitutives - Milieux « linéaires », isotropes et homogènes

Les équations de Maxwell ne suffisent pas à la détermination du champ électromagnétique. En effet, rien dans le système d'équations aux dérivées partielles qu'elles constituent caractérise le milieu où se propage le champ électromagnétique.

Pour permettre un calcul du champ électromagnétique associé à un milieu donné, il convient d'ajouter des relations qui précisent les propriétés de ce milieu. Contrairement aux équations de Maxwell qui sont exactes, ces relations que l'on appelle relations constitutives du milieu étudié, sont approchées. Une approximation consiste à se limiter au cas où ces relations sont linéaires ; on dit alors que le milieu est lui-même linéaire.

Ces relations prennent alors la forme suivante.

(i) une relation linéaire entre $\vec{P}$ et $\vec{E}$ qui fait intervenir le *tenseur de susceptibilité diélectrique* $\overline{\overline{\chi}}_d$ de la substance polarisée considérée :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \overline{\overline{\chi}}_d \vec{E} \tag{2.3}$$

Les composantes de $\overline{\overline{\chi}}_d$ sont des nombres sans dimension indépendants du système d'unités.

La définition 2.1a du champ $\vec{D}$ conduit à :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \overline{\overline{\epsilon}}\, \vec{E} \qquad \text{avec} \qquad \overline{\overline{\epsilon}} = \epsilon_0 \left(1 + \overline{\overline{\chi}}_d\right) \tag{2.4}$$

$\overline{\overline{\epsilon}}$ s'appelle permittivité du milieu ; on utilise également les dénominations de « *constante* » *diélectrique* et de *fonction diélectrique*.

(ii) une relation linéaire entre $\vec{M}$ et $\vec{H}$ qui fait intervenir le *tenseur de susceptibilité magnétique* $\overline{\overline{\chi}}_m$ de la substance aimantée considérée :

$$\vec{M} = \overline{\overline{\chi}}_m \vec{H} \tag{2.5}$$

Les composantes de $\overline{\overline{\chi}}_m$ sont des nombres sans dimension indépendants du système d'unités.

Il s'ensuit d'après 2.1b :

$$\overrightarrow{B} = \mu_0 \left(\overrightarrow{H} + \overrightarrow{M}\right) = \overline{\overline{\mu}}\,\overrightarrow{H} \qquad \text{avec} \qquad \overline{\overline{\mu}} = \mu_0 \left(1 + \overline{\overline{\chi}}_m\right) \tag{2.6}$$

$\overline{\overline{\mu}}$ s'appelle *perméabilité magnétique* du milieu.

(iii) une relation linéaire entre $\overrightarrow{j}$ et $\overrightarrow{E}$ qui constitue la forme locale de la loi d'Ohm, et fait intervenir le *tenseur de conductivité* $\overline{\overline{\sigma}}$ du milieu considéré :

$$\overrightarrow{j} = \overline{\overline{\sigma}}\,\overrightarrow{E} \tag{2.7a}$$

Lorsque les propriétés physiques d'un milieu possèdent la symétrie cubique, on dit que le milieu est *isotrope*. Dans ce cas, les tenseurs $\overline{\overline{\epsilon}}$, $\overline{\overline{\mu}}$, $\overline{\overline{\sigma}}$ se réduisent à des scalaires. On les notera, dans la suite, en utilisant les mêmes symboles sans les doubles barres. Il s'ensuit que dans un *millieu linéaire isotrope* les vecteurs $\overrightarrow{D}$, $\overrightarrow{E}$, $\overrightarrow{j}$, d'une part, et les vecteurs $\overrightarrow{B}$, $\overrightarrow{H}$, d'autre part, sont parallèles.

En général, ϵ, μ, σ sont des fonctions scalaires réelles de la position. Dans un *milieu homogène*, les propriétés sont constantes d'un point à l'autre de matériau, et dans ce cas, on parle de « constantes » caractéristiques du milieu. On doit cependant garder à l'esprit qu'il s'agit d'un abus de langage puisqu'en général ϵ, μ, σ sont *fonction de la fréquence*.

2.3 Propagation d'une onde plane sinusoïdale dans un milieu « linéaire », isotrope et homogène

L'ensemble des équations de Maxwell et des relations constitutives forment un système complet d'équations permettant de déterminer le champ électromagnétique.

Supposons le cas d'une onde électromagnétique plane de pulsation ω et de vecteur d'onde $\overrightarrow{k} = \overrightarrow{k_1} + \mathbf{i}\,\overrightarrow{k_2}$ et cherchons les conditions pour qu'une telle solution soit compatible à la fois avec les équations de Maxwell et avec les relations constitutives décrivant un milieu « linéaire », isotrope, homogène, non magnétique[1] ($\mu = \mu_0$) et électriquement neutre.

Il est commode d'utiliser des notations complexes pour représenter le champ électromagnétique en convenant que seules les parties réelles ont un sens physique.

1. Dans le cas des milieux magnétiques, l'approximation $\mu = \mu_0$ est réalisée très au-delà de la fréquence de résonance magnétique (typiquement quelques gigahertz).

Les champs varient alors en :

$$\overrightarrow{E}(\vec{r},t) = \overrightarrow{E_0}\,\mathrm{e}^{\mathbf{i}(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} \tag{2.8a}$$
$$\overrightarrow{D}(\vec{r},t) = \overrightarrow{D_0}\,\mathrm{e}^{\mathbf{i}(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} \tag{2.8b}$$
$$\overrightarrow{B}(\vec{r},t) = \overrightarrow{B_0}\,\mathrm{e}^{\mathbf{i}(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} \tag{2.8c}$$
$$\overrightarrow{H}(\vec{r},t) = \overrightarrow{H_0}\,\mathrm{e}^{\mathbf{i}(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} \tag{2.8d}$$

avec les relations entre les amplitudes des champs,

$$\overrightarrow{D_0} = \epsilon(\omega)\,\overrightarrow{E_0} \tag{2.9a}$$
$$\overrightarrow{H_0} = \frac{\overrightarrow{B_0}}{\mu_0} \tag{2.9b}$$

imposées par les relations constitutives.

Les équations de Maxwell peuvent ainsi se réécrire, en tenant compte de la loi d'Ohm, et après quelques manipulations élémentaires :

$$\epsilon(\omega)\,\overrightarrow{k}\cdot\overrightarrow{E_0} = 0 \tag{2.10a}$$
$$\overrightarrow{k}\cdot\overrightarrow{B_0} = 0 \tag{2.10b}$$
$$\overrightarrow{k}\wedge\overrightarrow{E_0} = \omega\,\overrightarrow{B_0} \tag{2.10c}$$
$$\overrightarrow{k}\wedge\overrightarrow{B_0} = -\frac{\widetilde{\epsilon}(\omega)}{c^2}\,\overrightarrow{E_0} \tag{2.10d}$$

où nous avons défini une *constante diélectrique généralisée* sans dimension :

$$\widetilde{\epsilon}(\omega) = \frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_0} + \mathbf{i}\,\frac{\sigma(\omega)}{\epsilon_0\,\omega} \tag{2.11}$$

À partir de 2.10c, il est possible de substituer $\overrightarrow{E_0}$ à $\overrightarrow{B_0}$ dans 2.10d ; on obtient ainsi :

$$\left(\overrightarrow{k}\cdot\overrightarrow{E_0}\right)\overrightarrow{k} = \left[\overrightarrow{k}^{\,2} - \omega^2\,\frac{\widetilde{\epsilon}(\omega)}{c^2}\right]\overrightarrow{E_0} \tag{2.12}$$

L'équation 2.10a admet deux solutions : $\epsilon(\omega) = 0$ ou $\overrightarrow{k}\cdot\overrightarrow{E_0} = 0$. Il convient de discuter ces deux cas séparément.

(i) Modes longitudinaux

Si $\epsilon(\omega) = 0$, la relation 2.9a conduit à $\overrightarrow{D_0} = \overrightarrow{0}$. De plus, lorsque $\epsilon(\omega) = 0$ et $\overrightarrow{k}\cdot\overrightarrow{E_0} \neq 0$, on tire de l'équation 2.12 que $\overrightarrow{E_0}$ et $\overrightarrow{k}$ sont parallèles pourvu que $\widetilde{\epsilon}(\omega) = 0$, faute de quoi disparaît le type de solution vérifiant 2.8 que nous recherchons. Il résulte alors de 2.10b et de 2.10d que $\overrightarrow{B_0} = \overrightarrow{0}$, de même $\overrightarrow{H_0} = \overrightarrow{0}$ d'après 2.9b.

Ainsi, les zéros de la « constante » diélectrique déterminent les fréquences des modes de vibration du champ de dépolarisation $\overrightarrow{E} = -\frac{\overrightarrow{P}}{\epsilon_0}$ qui est induit dans le milieu par les phonons optiques longitudinaux de grande longueur d'onde.

(ii) Modes transverses
Si $\overrightarrow{k} \cdot \overrightarrow{E_0} = 0$, $\overrightarrow{E_0}$ est orthogonal à $\overrightarrow{k}$, de même que $\overrightarrow{D_0}$ qui lui est parallèle. Il résulte de 2.10b que $\overrightarrow{B_0}$ (de même $\overrightarrow{H_0}$) est également transverse. De 2.10c on tire que $\left(\overrightarrow{k}, \overrightarrow{E_0}, \overrightarrow{B_0}\right)$ forment un trièdre direct comme dans le cas d'une onde plane se propageant dans le vide.
Finalement, on déduit de 2.12 la relation :

$$\overrightarrow{k}^2 = \omega^2 \frac{\widetilde{\epsilon}(\omega)}{c^2} \tag{2.13}$$

qui constitue *l'équation de dispersion* des ondes électromagnétiques transverses dans le milieu considéré. La relation 2.13 généralise l'équation de dispersion pour l'onde plane dans le vide qui est le cas particulier obtenu pour $\widetilde{\epsilon}(\omega) \equiv 1$.

2.4 Grandeurs optiques

2.4.1 Indice complexe de réfraction

De l'équation de dispersion 2.13, on peut définir l'indice complexe de réfraction :

$$N(\omega) = n(\omega) + \mathbf{i}\,\kappa(\omega) = \sqrt{\widetilde{\epsilon}(\omega)} \tag{2.14}$$

où $n(\omega) \geq 0$ est appelé l'indice de réfraction et $\kappa(\omega) \geq 0$ est le coefficient d'atténuation, appelé encore coefficient d'extinction. Il est utile de remarquer que si $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ représentent respectivement les parties réelle et imaginaire de $\widetilde{\epsilon}(\omega)$, on obtient immédiatement :

$$\epsilon_1(\omega) = n^2 - \kappa^2 \tag{2.15a}$$
$$\epsilon_2(\omega) = 2\,n\,\kappa \tag{2.15b}$$

D'autre part, de 2.13 on tire facilement les équations :

$$\overrightarrow{k_1}^2 - \overrightarrow{k_2}^2 = \frac{\omega^2}{c^2}\,\epsilon_1(\omega) = \frac{\omega^2}{c^2}\left(n^2 - \kappa^2\right) \tag{2.16a}$$
$$2\,\overrightarrow{k_1} \cdot \overrightarrow{k_2} = \frac{\omega^2}{c^2}\,\epsilon_2(\omega) = 2\,\frac{\omega^2}{c^2}\,n\,\kappa \tag{2.16b}$$

de sorte que si les parties réelle et imaginaire du vecteur d'onde $\overrightarrow{k}$ sont des vecteurs parallèles, on trouve :

$$\left\|\overrightarrow{k_1}\right\| = \frac{\omega}{c}\,n \tag{2.17a}$$

$$\left\|\overrightarrow{k_2}\right\| = \frac{\omega}{c}\,\kappa \tag{2.17b}$$

Si l'on suppose que le vecteur $\overrightarrow{k}$ est dirigé vers les x croissants, les champ électrique et magnétique auront la forme :

$$\overrightarrow{E} = \overrightarrow{E_0}\,\mathrm{e}^{-\frac{\omega}{c}\kappa x}\,\mathrm{e}^{\mathbf{i}\frac{\omega}{c}(n\,x-c\,t)} \tag{2.18a}$$

$$\overrightarrow{B} = \overrightarrow{B_0}\,\mathrm{e}^{-\frac{\omega}{c}\kappa x}\,\mathrm{e}^{\mathbf{i}\frac{\omega}{c}(n\,x-c\,t)} \tag{2.18b}$$

On voit que l'onde électromagnétique se propage dans le milieu avec la vitesse de phase c/n et que son amplitude présente une décroissance exponentielle, d'autant plus marquée que κ est grand. L'atténuation de l'intensité lumineuse est alors donnée par :

$$I = \frac{1}{\mu_0}\left\|\left\langle \Re\left[\overrightarrow{E}\right]\wedge\Re\left[\overrightarrow{B}\right]\right\rangle\right\| = \frac{1}{2\,\mu_0}\left\|\Re\left[\overrightarrow{E}\wedge\overrightarrow{B}^*\right]\right\| = I_0\,\mathrm{e}^{-2\frac{\omega}{c}\kappa x} \tag{2.19a}$$

avec $I_0 = \epsilon_0\,n\,c\,\overrightarrow{E_0}\cdot\overrightarrow{E_0}^*/2$ (les notations $\Re[\,]$ et $\langle\,\rangle$ signifient respectivement partie réelle et valeur moyenne temporelle sur la période $T = 2\,\pi/\omega$). Le coefficient d'absorption α, défini par la décroissance relative de l'intensité lumineuse par unité de longueur dans la direction de propagation, est alors :

$$\alpha(\omega) = 2\,\frac{\omega}{c}\kappa \tag{2.20}$$

2.4.2 Réflectivité

Dans nos expériences, l'onde électromagnétique incidente arrive suivant un angle quasi normal à l'échantillon. Le coefficient de réflexion $R(\omega)$ s'écrit, d'après les relations de Fresnel,

$$R(\omega) = \frac{I_r(\omega)}{I_i(\omega)} = \left|\frac{N(\omega)-1}{N(\omega)+1}\right|^2 \tag{2.21}$$

avec $I_i(\omega)$ et $I_r(\omega)$ les intensités des ondes incidentes et réfléchies.
De la définition de l'indice complexe de réfraction 2.14, on tire :

$$R(\omega) = \left|\frac{\sqrt{\widetilde{\epsilon}(\omega)}-1}{\sqrt{\widetilde{\epsilon}(\omega)}+1}\right|^2 = \frac{(n(\omega)-1)^2+\kappa(\omega)^2}{(n(\omega)+1)^2+\kappa(\omega)^2} \tag{2.22}$$

D'autre part, on définit la réfléctivité complexe $\widetilde{r}(\omega)$ de telle sorte que

$$R(\omega) = |\widetilde{r}(\omega)|^2 \quad \text{avec} \quad \widetilde{r}(\omega) = r(\omega)\,\mathrm{e}^{\mathbf{i}\theta(\omega)} \tag{2.23}$$

À partir de 2.21, on obtient immédiatement que la réflectivité complexe s'écrit aussi

$$\widetilde{r}(\omega) = \frac{N(\omega) - 1}{N(\omega) + 1} \tag{2.24}$$

ce qui nous permet d'en déduire son module et sa phase grâce à 2.22 :

$$r(\omega) = \sqrt{\frac{(n(\omega) - 1)^2 + \kappa(\omega)^2}{(n(\omega) + 1)^2 + \kappa(\omega)^2}} \tag{2.25a}$$

$$\theta(\omega) = \arctan\left(\frac{\kappa(\omega)}{n(\omega) - 1}\right) - \arctan\left(\frac{\kappa(\omega)}{n(\omega) + 1}\right) \tag{2.25b}$$

2.4.3 « Constante » diélectrique généralisée et conductivité optique

La « constante » diélectrique généralisée a été définie en 2.11 par :

$$\widetilde{\epsilon}(\omega) = \frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_0} + \mathbf{i}\,\frac{\sigma(\omega)}{\epsilon_0\,\omega}$$

Il est commode de réécrire celle-ci en effectuant le changement de fonction suivant :

$$\left\{\begin{array}{rcl} \epsilon(\omega) & = & \epsilon_0\,\epsilon_\infty - \sigma_2(\omega)/\omega \\ \sigma(\omega) & = & \sigma_1(\omega) \end{array}\right. \tag{2.26}$$

ce qui conduit à l'expression usuelle de la « constante » diélectrique généralisé :

$$\widetilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty + \mathbf{i}\,\frac{\widetilde{\sigma}(\omega)}{\epsilon_0\omega} \tag{2.27}$$

où $\widetilde{\sigma}(\omega) = \sigma_1(\omega) + \mathbf{i}\,\sigma_2(\omega)$ désigne la conductivité optique complexe et ϵ_∞ la constante diélectrique infinie qui est définie comme la valeur, supposée constante, de la « constante » diélectrique généralisée aux pulsations au delà de la gamme expérimentale.

La définition 2.27 conduit aux deux égalités reliant la conductivité optique complexe à la « constante » diélectrique généralisée

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\sigma_2(\omega)}{\epsilon_0\omega} \tag{2.28a}$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\sigma_1(\omega)}{\epsilon_0\omega} \tag{2.28b}$$

où l'on rappelle que $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ désignent les parties réelles et imaginaires de la « constante » diélectrique généralisée.

Après inversion des relations précédentes, nous trouvons :

$$\sigma_1(\omega) = \epsilon_0\,\omega\,\epsilon_2(\omega) \tag{2.29a}$$

$$\sigma_2(\omega) = \epsilon_0\,\omega\,(\epsilon_\infty - \epsilon_1(\omega)) \tag{2.29b}$$

Il est utile de remarquer que la partie réelle de la conductivité optique complexe $\sigma_1(\omega)$ dépend uniquement de la partie imaginaire de $\widetilde{\epsilon}(\omega)$, sans que ϵ_∞ n'y intervienne, et qu'elle est exactement égale à la conductivité optique dépendant de la fréquence $\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega)$. Les définitions 2.11 et 2.27 sont ainsi totalement équivalentes quant à la détermination de la conductivité optique.

2.5 Détermination expérimentale de $\widetilde{\epsilon}(\omega)$ à partir de la réflectivité

La technique expérimentale de spectroscopie en réflectivité par transformée de Fourier donne une mesure du coefficient de réflexion $R(\omega)$. Cette grandeur réelle positive ne fournit qu'une partie de l'information nécessaire à la connaissance des fonctions optiques qui sont des nombres complexes (tels la « constante » diélectrique généralisée ou l'indice complexe de réfraction). Pour déterminer $n(\omega)$ et $\kappa(\omega)$, il est donc nécessaire d'après 2.25 de connaître la phase de la réflectivité complexe $r(\omega)$, son module n'étant que la racine carrée du coefficient de réflexion. Quand $n(\omega)$ et $\kappa(\omega)$ sont connus, 2.15 permet de trouver $\widetilde{\epsilon}(\omega)$.

Si l'on fait les hypothèses, plausibles dans cette expérience de réflectivité, que la réponse à l'excitation optique est linéaire[1] et causale[2], il est justifié d'utiliser la théorie de la réponse linéaire. Cette dernière permet d'établir en particulier les relations de Kramers - Krönig qui sont des relations reliant partie réelle et imaginaire ou module et phase des fonction de réponse complexe.

La phase $\theta(\omega)$ est ainsi reliée au coefficient de réflexion $R(\omega) = |\widetilde{r}(\omega)|^2$ par :

$$\theta(\omega) = -\frac{\omega}{\pi}\,\wp\int_0^{+\infty}\frac{\ln\left[R(\omega')\right]}{\omega'^2-\omega^2}\,d\omega' \tag{2.30}$$

où $\wp$ signifie valeur principale.

1. La source est supposée d'intensité faible c.-à-d. qu'elle n'est pas, en pratique, un laser de puissance qui puisse induire des effets optiques non-linéaires

2. Le principe de causalité est rarement mis en défaut !!!!

2.6 Calcul de $\widetilde{\epsilon}(\omega)$ à partir de modèles microscopiques

Quand on s'intéresse à l'interaction du rayonnement avec la matière, le comportement d'un matériau est trivial aux pulsations limites. Aux très hautes pulsations, le matériau ne subit pas d'interaction avec le rayonnement, se comporte ainsi comme le vide et par conséquent $\epsilon(\omega \to \infty) = \epsilon_0$ (ce qui est équivalent à $\widetilde{\epsilon}(\omega \to \infty) = 1$). À la pulsation nulle, la fonction diélectrique statique est constante. On la note $\epsilon_{\mathrm{DC}} = \epsilon(\omega \to 0)$. Entre ces deux limites, le système répond à des excitations diverses et la fonction diélectrique s'écrit comme la somme de plusieurs contributions.

Dans le cas d'un matériau conducteur, les *porteurs libres* (ou charges libres tels les électrons des couches externes dans un métal) sont excités optiquement à basse énergie de la pulsation nulle à la pulsation plasma. Cette excitation est ainsi nommée plasmon.

Dans le cas d'un matériau isolant mais c'est également vrai, à plus haute énergie, dans le cas d'un matériau conducteur, les *porteurs liés* (ou charges liées tels les électrons de coeur d'un atome) sont excités optiquement dans tout le domaine des pulsations supérieures à l'infrarouge. Les excitations optiques observées dans le visible et l'ultraviolet peuvent ainsi être liées au dépiègeage de porteurs localisées ou la transition des charges entre des bandes électroniques.

Dans le cas d'un matériau solide cristallin, les atomes formant le réseau sont excités collectivement sous la forme de vibrations cohérentes qui se propagent. Ces excitations observable à basse énergie, dans le domaine de l'infrarouge lointain, sont appelées phonons. Nous pouvons encore nous représenter les phonons comme les vibrations cohérentes des ions, charges liées du réseau cristallin.

La « constante » diélectrique généralisée, somme de ces contributions, s'écrit alors :

$$\widetilde{\epsilon}(\omega) = \widetilde{\epsilon}_{\mathrm{plasmon}}(\omega) + \widetilde{\epsilon}_{\mathrm{phonons}}(\omega) + \widetilde{\epsilon}_{\mathrm{charges\ liés}}(\omega) + \epsilon_\infty \tag{2.31}$$

2.6.1 Réponse classique des charges : le modèle de Drude - Lorentz

Le modèle de Drude - Lorentz regroupe deux modèles distincts dont les expressions mathématiques sont cependant voisines : le modèle de Lorentz pour les charges liées et le modèle de Drude pour les charges libres. Nous verrons par ailleurs que le deuxième est un cas particulier du premier. Lorsqu'il sera fait mention, dans les chapitres ultérieurs, du modèle de Drude - Lorentz de la

conductivité optique, cela sera pour faire référence à l'équation 2.44 reportée ici :

$$\sigma(\omega) = \sum_j \frac{\epsilon_0 \, \mathcal{A}_j \, \gamma_j \, \omega^2}{(\Omega_j^2 - \omega^2)^2 + (\gamma_j \, \omega)^2} \tag{2.32}$$

Réponse des charges liées : le modèle de Lorentz

En mécanique classique, le modèle le plus simple pour décrire la réponse d'une charge liée (tels les électrons de coeur ou les ions du réseau cristallin) à un champ électromagnétique se propageant dans un milieu est un oscillateur harmonique forcé et amorti (voir [16, 36]). Ce modèle est parfois nommé (notamment en physique atomique) modèle de l'*électron élastiquement lié*. La fréquence de l'oscillateur Ω est liée à la force de rappel de la charge piégée. Si nous négligeons la force d'origine magnétique due à $\overrightarrow{B}$, la force extérieure agissant sur l'oscillateur est le champ électrique $\overrightarrow{E}$ s'exerçant sur la charge. L'amortissement γ est la conséquence d'une force phénoménologique de frottements visqueux correspondant aux interactions de la charge avec le milieu dans lequel elle « baigne ». Ce milieu va par ailleurs se modifier par la dynamique de cette charge en son sein. En première approximation nous pouvons prendre en compte cette réaction du milieu en considérant que les valeurs de la masse et de la charge sont modifiées : il est l'usage de dire qu'elles sont *renormalisées par les interactions* et la masse et la charge sont dites *effectives*. L'ajout de l'étoile à m^* et e^* indique qu'il s'agit de grandeurs renormalisées. Ceci conduit naturellement à l'équation :

$$m^* \Re \left[\ddot{\overrightarrow{r}} \right] = -m^* \gamma \Re \left[\dot{\overrightarrow{r}} \right] - m^* \Omega^2 \Re \left[\overrightarrow{r} \right] - e^* \Re \left[\overrightarrow{E} \right] \tag{2.33}$$

où nous utilisons la notation complexe pour exprimer le champ électrique $\overrightarrow{E} = \overrightarrow{E_0} \, e^{-\mathbf{i}\omega t}$ et le vecteur position $\overrightarrow{r} = \overrightarrow{r_0} \, e^{-\mathbf{i}\omega t}$ puisque l'on cherche la solution en régime permanent sinusoïdal appelé aussi *régime forcé*.

De la forme comlexe de 2.33, nous déduisons facilement la dépendance de $\overrightarrow{r}$ en $\overrightarrow{E}$:

$$\overrightarrow{r} = \frac{-e^*}{m^*} \frac{1}{(\Omega^2 - \omega^2) - \mathbf{i} \, \gamma \omega} \overrightarrow{E} \tag{2.34}$$

Chaque charge ou oscillateur induisant un moment dipolaire $\overrightarrow{p} = -e^* \overrightarrow{r}$, on peut tirer de 2.34 la polarisabilité microscopique α_P définie par $\overrightarrow{p} = \epsilon_0 \, \alpha_P \overrightarrow{E}$:

$$\alpha_P(\omega) = \frac{e^{*\,2}}{\epsilon_0 \, m^*} \frac{1}{(\Omega^2 - \omega^2) - \mathbf{i} \, \gamma \omega} \tag{2.35}$$

Comme de nombreuses charges sont soumises aux mêmes forces, il est commode de définir la densité d'oscillateur par unité de volume $n = N/V$. En faisant l'hypothèse que le champ local de Lorentz (donné par la relation de Clausius - Mossotti) est négligeable, la polarisation macroscopique s'écrit $\overrightarrow{P} = n\,\overrightarrow{p} = \epsilon_0\, n\, \alpha_P\, \overrightarrow{E}$.

De la définition 2.3 de la susceptibilité diélectrique, nous déduisons immédiatement son expression complexe :

$$\chi(\omega) = \frac{n\, e^{*\,2}}{\epsilon_0 m^*} \frac{1}{(\Omega^2 - \omega^2) - \mathbf{i}\,\gamma\omega} \tag{2.36}$$

En généralisant au cas de plusieurs oscillateurs non couplés, il en résulte enfin l'expression de la « constante » diélectrique généralisée dans le cas du modèle de Lorentz :

$$\widetilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \chi_j(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{n_j\, e_j^{*\,2}}{\epsilon_0 m_j^*} \frac{1}{(\Omega_j^2 - \omega^2) - \mathbf{i}\,\gamma_j\omega} \tag{2.37}$$

Quelques commentaires peuvent être faits sur ce résultat :

(i) Force d'oscillateur

Il est parfois utile pour comparer les forces relatives de chaque oscillateur de définir la quantité sans dimension de force d'oscillateur f_j de l'oscillateur j. De manière générale, nous pouvons écrire que :

$$\chi_j(\omega) \;=\; \frac{n\, e^2}{m\,\epsilon_0} \frac{f_j}{(\Omega_j^2 - \omega^2) - \mathbf{i}\,\gamma_j\omega} = \frac{n_j\, e_j^{*\,2}}{m_j^*\,\epsilon_0} \frac{1}{(\Omega_j^2 - \omega^2) - \mathbf{i}\,\gamma_j\omega} \tag{2.38}$$

(où $n = N/V$ est le *nombre total de charges* intervenant dans les oscillateurs) et nous en déduisons immédiatement la force d'oscillateur :

$$f_j = \frac{n_j\, e_j^{*\,2}\, m}{n\, e^2\, m_j^*} \tag{2.39}$$

La force d'oscillateur permet aussi de relier la mécanique classique à la mécanique quantique où la règle de somme dite de Thomas - Reiche - Kuhn stipule que $\sum_j f_j = 1$ avec $f_j = \frac{2\,m\,\Omega_j}{\hbar}\,\langle \phi_i\,|X|\,\phi_0\rangle$ (Ox est pris comme l'axe de polarisation du champ électromagnétique).

(ii) Onde transverse - onde longitudinale

Si nous ne considérons qu'un seul oscillateur j, en $\omega = \Omega_j$, nous trouvons que $\widetilde{\epsilon}(\Omega_j) \neq 0$, l'onde est nécessairement transverse. Nous pouvons ainsi noter $\Omega_j = \Omega_{TO\,j}$ et $\gamma_j = \gamma_{TO\,j}$.

La relation 2.37 se réécrit alors :

$$\widetilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{n\,e^2}{m\,\epsilon_0}\,\frac{f_j}{(\Omega_{TO\,j}^2 - \omega^2) - \mathbf{i}\,\gamma_{TO\,j}\,\omega} \tag{2.40}$$

Pour trouver un mode longitudinal, il faut une pulsation telle que la « constante » diélectrique s'annule. À cause de l'amortissement $\gamma_{TO\,j}$, cela est impossible puisqu'il restera toujours une partie imaginaire.
Si nous nous plaçons dans le cas particulier où tous les amortissements sont nuls, nous trouvons que les fréquences transverses $\Omega_{TO\,j}$ sont les pôles de la fonction diélectrique.

(iii) Partie réelle et imaginaire de la « constante » diélectrique $\widetilde{\epsilon}(\omega)$
Les parties réelles et imaginaires de la « constante » diélectrique s'écrivent :

$$\epsilon_1(\omega) \;=\; \epsilon_\infty + \sum_j \frac{n\,e^2}{m\,\epsilon_0}\,\frac{f_j\,(\Omega_{TO\,j}^2 - \omega^2)}{(\Omega_{TO\,j}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_{TO\,j}^2\,\omega^2} \tag{2.41a}$$

$$\epsilon_2(\omega) \;=\; \sum_j \frac{n\,e^2}{m\,\epsilon_0}\,\frac{f_j\,\gamma_{TO\,j}\,\omega}{(\Omega_{TO\,j}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_{TO\,j}^2\,\omega^2} \tag{2.41b}$$

(iv) Simplification et lien avec l'expérience
Pour simplifier les notations et faire plus aisément le lien avec les mesures expérimentales, nous définirons l'*amplitude* $\mathcal{A}_j$ de l'oscillateur j, proportionnelle à la force d'oscillateur f_j, par :

$$\mathcal{A}_j \;=\; \frac{n\,e^2}{m\,\epsilon_0}\,f_j \;=\; \frac{n_j\,e_j^{*\,2}}{m_j^*\,\epsilon_0} \tag{2.42}$$

La fonction diélectrique s'écrit alors :

$$\widetilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{\mathcal{A}_j}{(\Omega_j^2 - \omega^2) - \mathbf{i}\,\gamma_j\,\omega} \tag{2.43}$$

et la conductivité optique s'obtenant simplement par la relation 2.29a vaut :

$$\sigma(\omega) = \sum_j \frac{\epsilon_0\,\mathcal{A}_j\,\gamma_j\,\omega^2}{(\Omega_j^2 - \omega^2)^2 + (\gamma_j\,\omega)^2} \tag{2.44}$$

Une règle de somme utile pour cette dernière est :

$$\int_0^{+\infty} \sigma(\omega)\,d\omega = \frac{\pi}{2}\sum_j \mathcal{A}_j \tag{2.45}$$

Le SW d'une telle excitation est proportionnel à son amplitude et donc à sa force d'oscillateur.

(v) Relation de Lyddane - Sachs - Teller

Dans le cas particulier d'un oscillateur unique avec un amortissement nul, la « constante » diélectrique s'écrit

$$\widetilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\mathcal{A}}{\Omega_{TO}^2 - \omega^2} \quad \text{avec} \quad \widetilde{\epsilon}(0) = \epsilon_\infty + \frac{\mathcal{A}}{\Omega_{TO}^2} \tag{2.46}$$

Il existe un mode longitudinal solution de l'équation $\widetilde{\epsilon}(\omega) = 0$, de pulsation $\Omega_{LO} > \Omega_{TO}$:

$$\Omega_{LO}^2 = \Omega_{TO}^2 (1 + \frac{\mathcal{A}}{\Omega_{TO}^2 \epsilon_\infty}) \tag{2.47}$$

Nous en déduisons la relation dite de Lyddane - Sachs - Teller :

$$\frac{\widetilde{\epsilon}(\omega)}{\epsilon_\infty} = \frac{\Omega_{LO}^2 - \omega^2}{\Omega_{TO}^2 - \omega^2} \quad \text{avec} \quad \frac{\epsilon(0)}{\epsilon_\infty} = \frac{\Omega_{LO}^2}{\Omega_{TO}^2} \tag{2.48}$$

Réponse des charges libres : le modèle de Drude

L'interaction d'un champ électromagnétique sur une charge libre est décrit phénoménologiquement par le modèle de Drude (voir [11] page 16). Il revient à considérer le modèle de Lorentz dans le cas particulier où la force de rappel en est nulle ($\Omega_{TO} = 0$).

La « constante » diélectrique s'écrit alors :

$$\widetilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Omega_P^2}{\omega(\omega - \mathbf{i}\,\gamma_P)} \quad \text{avec} \quad \Omega_P^2 = \frac{n\,e^{*\,2}}{\epsilon_0 m^*} \tag{2.49}$$

où Ω_P et γ_P sont dénommés respectivement la pulsation et l'amortissement plasma.

2.6.2 Réponse quantique des charges

L'objectif de cette partie est de montrer que les expressions classiques et quantiques de la « constante » diélectriques sont identiques à une constante multiplicative près, la force d'oscillateur. Dans la partie expérimentale, nous ferons souvent référence à la *vision sur site* et à la *vision de bandes*. Elles désignent l'interaction du rayonnement avec un atome isolé pour la première et avec un système décrit par des bandes d'énergie, tel un semiconducteur, pour la seconde.

Modèle semi - classique d'un atome à plusieurs niveaux

Si on suppose que l'atome, initialement dans son état fondamental, est excité par une onde plane (supposée pour simplifier non - résonnante, ce qui signifie que ω ne coïncide avec aucune des pulsations de Bohr associées aux transitions partant du fondamental), il apparaît sur l'atome un moment dipolaire électrique $\langle D \rangle (t)$ oscillant à la pulsation ω (mouvement forcé) et proportionnel au champ $\overrightarrow{E}$ quand celui - ci est petit (réponse linéaire). On peut montrer, ce qui a été fait en annexe A, que les résultats obtenus sont très voisins de celui de l'oscillateur de Lorentz :

$$\widetilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_i \frac{n\, e^2}{m\, \epsilon_0} \frac{f_i}{(\omega_i^2 - \omega^2) - \mathbf{i}\gamma\omega} \tag{2.50}$$

où les forces d'oscillateur f_i valent $f_i = \frac{2m\,\omega_i}{\hbar} \left| \langle \varphi_i \left| Z \right| \varphi_0 \rangle \right|^2$.

Modèle semi - classique d'un semiconducteur à deux bandes

Il concerne l'excitation optique d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Les calculs de ce modèle étant détaillés en annexe B, nous en citerons les résultats principaux :

(i) La fonction diélectrique obtenue est identique à celle de l'oscillateur classique de Lorentz sans amortissement :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{N}{\Omega} \frac{e^2}{m\epsilon_0} \frac{f_{cv}}{\omega_{cv}^2 - \omega^2} \tag{2.51}$$

(ii) avec la force d'oscillateur

$$f_{cv} = \frac{4}{N\, m\, \hbar\, \omega_{c,v}} \left| P_{cv} \right|^2 \left[f_{FD}(\boldsymbol{\mathcal{E}}_v) - f_{FD}(\boldsymbol{\mathcal{E}}_c) \right] \tag{2.52}$$

(iii) Une règle de sélection optique impose que $\vec{k_v} = \vec{k_c}$.

(iv) Un amortissement peut évidemment être ajouté phénoménologiquement.

Modèle quantique de l'interaction phonon - photon

La réponse des ions au champ électromagnétique, quand à la fois le champ et les positions ont été quantifiés, est encore une fois celle du modèle de Lorentz. Les calculs ont été effectués pour le cas des processus dit à un phonon en annexe C.

2.7 Calcul direct de la conductivité optique

La théorie de la réponse linéaire permet de calculer la relation entre la conductivité optique complexe et la fonction de corrélation courant - courant pour un Hamiltonien perturbé par un champ électromagnétique : c'est la formule dite de Kubo (voir [53, 101, 133]).

2.7.1 Formule de Kubo

La formule de Kubo

$$\widetilde{\sigma}_{\alpha\,\beta}(\vec{q},\omega) = \frac{1}{\mathbf{i}\,\omega}\left[\chi^{\text{ret}}_{j_\alpha\,j_\beta}(\vec{q},\omega) - e^2\delta_{\alpha\,\beta}\left\langle\frac{\partial^2 H}{\left(\partial\overrightarrow{\Pi}\right)^2}\right\rangle_{H(0)}\right] \tag{2.53}$$

donne une expression du tenseur de conductivité optique complexe en fonction du vecteur d'onde $\vec{q}$ et de la pulsation ω. Elle s'écrit à partir de la fonction de corrélation retardée courant - courant $\chi^{\text{ret}}_{j_\alpha\,j_\beta}(\vec{q},\omega)$ et de la dérivée seconde du Hamiltonien H par rapport à l'impulsion $\overrightarrow{\Pi}$. e est la charge élémentaire. Des calculs permettant de retrouver cette relation sont fournis en annexe D page 253.

2.7.2 Modèle de Drude

Si nous considèrons le hamiltonien le plus simple avec uniquement un terme d'énergie cinétique, la conductivité est donné par le deuxième terme de la formule de Kubo ou terme diamagnétique (le terme de corrélation courant - courant est nul). Comme il y a n électrons par unité de volume ($n = N/V$), la conductivité mesurée vaut donc :

$$\widetilde{\sigma}_{\alpha\,\beta}(\vec{0},\omega) = -\delta_{\alpha\,\beta}\,\frac{n\,e^2/M}{\mathbf{i}(\omega+\mathbf{i}\delta)} \tag{2.54}$$

en ajoutant un petit facteur $\mathbf{i}\,\delta = \mathbf{i}/\tau$ de convergence à ω.

Avec un hamiltonien de liaisons fortes $\varepsilon(k) = -t\cos(k)$, nous trouvons que la conductivité s'écrit :

$$\widetilde{\sigma}_{\alpha\,\beta}(\vec{0},\omega) = -\delta_{\alpha\,\beta}\,\frac{\langle T\rangle}{\mathbf{i}(\omega+\mathbf{i}\delta)} \tag{2.55}$$

où $\langle T\rangle$ est la valeur moyenne de l'énergie cinétique.

2.7.3 Règle de Somme sur la conductivité dans le modèle de Drude

En utilisant l'identité $\lim_{\delta\to 0}\frac{1}{\omega+\mathbf{i}\,\delta}=\wp\,(\frac{1}{\omega})-\mathbf{i}\pi\delta(\omega)$ sur la relation 2.54, nous déduisons que

$$\widetilde{\sigma}_{\alpha\,\beta}(\vec{q},\omega)=\delta_{\alpha\,\beta}\frac{n\,e^2}{M}\left[\pi\delta(\omega)+\mathbf{i}\wp\,(\frac{1}{\omega})\right] \tag{2.56}$$

d'où en découle la règle de somme :

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\Re\left[\widetilde{\sigma}_{\alpha\,\beta}(\omega)\right]\,d\omega=\frac{\pi\,n\,e^2}{M}\delta_{\alpha\,\beta} \tag{2.57}$$

Celle-ci peut être réécrite de manière plus générale en :

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\sigma_{\alpha\,\beta}(\omega)\,d\omega=\pi\,n\,e^2\left\langle\frac{\partial^2 H}{\left(\partial\overrightarrow{\Pi}\right)^2}\right\rangle_{H(0)}\delta_{\alpha\,\beta} \tag{2.58}$$

2.7.4 Modèle du petit polaron

Le petit polaron est la quasi - particule obtenue dans la limite du couplage fort électron - phonon dans le Hamiltonien de petit polaron (Hamiltonien de Fröhlich modifié pour tenir compte du réseau). Le lecteur désirant connaître les étapes du calcul permettant d'obtenir la conductivité optique de ce modèle est prié de se référer à [40, 101, 139].

Le Hamiltonien d'un tel système s'écrit

$$H = J\sum_{j\,\delta}C^+_{j+\delta}C_j+\sum_{\vec{q}}\omega_{\vec{q}}\,a^+_{\vec{q}}a_{\vec{q}}+V_{ep} \tag{2.59}$$

où V_{ep} et Q_j sont définis par

$$V_{ep} = D\sum_j C^+_j C_j\,Q_j \tag{2.60a}$$

$$Q_j = \sum_{\vec{q}}\sqrt{\frac{\hbar}{2MN\,\omega_{\vec{q}}}}\mathrm{e}^{\mathbf{i}\,\vec{q}\cdot\vec{R}_j}\left(a_{\vec{q}}+a^+_{-\vec{q}}\right) \tag{2.60b}$$

En appliquant la formule de Kubo dans la limite des grandes longueurs d'onde $\sigma(\omega) = \lim_{q\to 0} \sigma(q,\omega)$, on trouve la conductivité optique du modèle du petit polaron

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc}(T)\, \frac{\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2E_{\text{vib}}}\right)}{\frac{\hbar\omega}{2E_{\text{vib}}}}\, \mathrm{e}^{-\frac{(\hbar\omega)^2}{8E_b\, E_{\text{vib}}}} \tag{2.61}$$

avec

$$\sigma_{dc}(T) = \frac{A}{E_{\text{vib}}\sqrt{2E_b\, E_{\text{vib}}}}\, \mathrm{e}^{-\frac{E_b}{2E_{\text{vib}}}} \tag{2.62}$$

$$\tag{2.63}$$

À haute température, quand $k_B T \geq \frac{\hbar\omega_0}{2}$ où $\hbar\omega_0$ est l'énergie de phonon, l'énergie de vibration E_{vib} vaut $E_{\text{vib}} = k_B T$ alors qu'à basse température, quand $k_B T < \frac{\hbar\omega_0}{2}$, E_{vib} vaut l'énergie de point zéro $E_{\text{vib}} = \frac{\hbar\omega_0}{2}$.

Le tracé de la fonction $\sigma(\omega)$ montre que si E_b est suffisamment élevé et si E_{vib} est suffisamment bas, une telle fonction présente une allure presque gaussienne centrée aux environs de $2\,E_b$. Un pic expérimental situé à une énergie deux fois supérieure à celle attendue peut être un indice trahissant un petit polaron.

Dans la limite basse température, Emin [39, 40] a ainsi montré que

$$\sigma(\omega, T \to 0) = \frac{A}{\omega}\, \mathrm{e}^{-\frac{(2\,E_b - \hbar\omega)^2}{4\,E_b\,\hbar\omega_0}} \tag{2.64}$$

En plus du petit polaron, d'autres modèles polaroniques existent. Une revue exhaustive de leurs propriétés optiques se trouve en [20].

Troisième partie

Dispositif Expérimental

Chapitre 3

Mesure expérimentale de la réflectivité avec un spectromètre par transformée de Fourier

La spectroscopie est l'étude expérimentale des spectres c.-à-d. de la dépendance en fréquence des grandeurs physiques. En matière condensée, on s'intéresse à l'interaction rayonnement - matière, ce qui implique qu'un dispositif de mesure se compose d'une source de lumière, d'un dispositif d'analyse et d'un détecteur. Un spectromètre (on dit également un spectroscope) peut étudier, suivant sa configuration, la lumière émise, absorbée, transmise ou réfléchie par le matériau ou milieu considéré. Nous avons mesuré la lumière réfléchie (en incidence normale) par nos échantillons a été analysée par un spectromètre Bruker IFS 66/v par transformée de Fourier. Le coeur du dispositif expérimental est un interféromètre de Michelson (se référer par exemple à [105, 152]), qui en fabriquant l'interférogramme de la lumière étudiée permet de déduire la décomposition en fréquence de cette dernière.

Un spectromètre par transformée de Fourier est capable de mesurer une vaste gamme d'énergie allant de l'Infrarouge Lointain (FIR) au début de l'Ultraviolet (UV) en passant par le Moyen Infrarouge (MIR) et le Proche Infrarouge (NIR). En se référant à la figure 3.1, nous voyons que le FIR va de 5 à $400\,\mathrm{cm}^{-1}$, le MIR de 400 à $4000\,\mathrm{cm}^{-1}$, le NIR de 4000 à $12500\,\mathrm{cm}^{-1}$, le visible de 12500 à $25000\,\mathrm{cm}^{-1}$ et l'ultraviolet (UV) au delà de $25000\,\mathrm{cm}^{-1}$ (quelques rappels sur les conversions unités en note de bas de page[1]).

1. 1 eV équivaut à $8065\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $1.519\,10^{15}$ Hz. Réciproquement $1\,\mathrm{cm}^{-1}$ représente $1.240\,10^{-4}$ eV et $1.884\,10^{11}$ Hz.

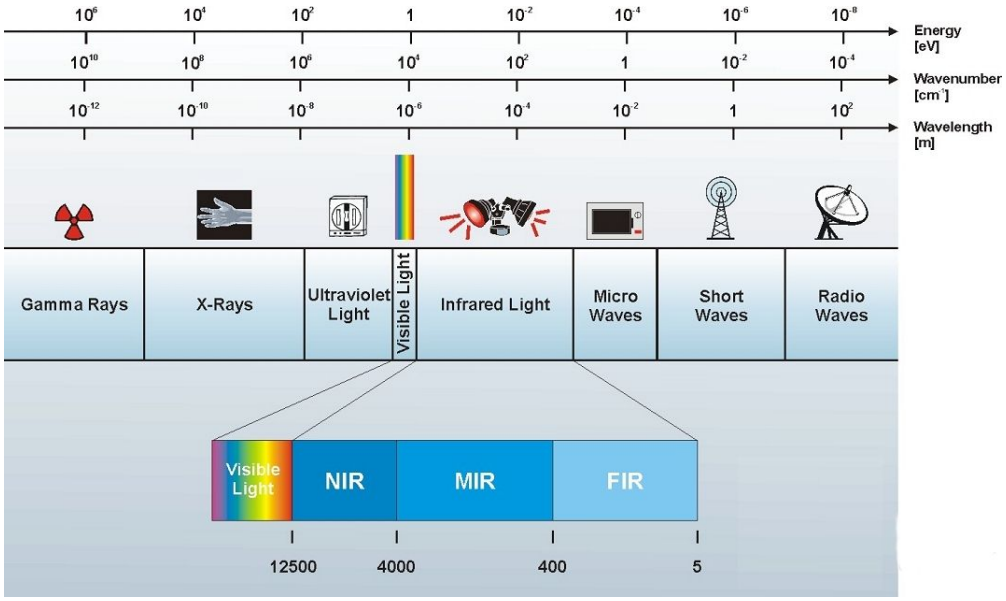


FIG. 3.1 – La gamme spectrale mesurable par un spectromètre par transformée de Fourier va du FIR au début de l'UV. Source `http://www.bruker.fr/FR/spectro.php`.

3.1 Description de la configuration expérimentale du spectromètre Bruker IFS 66/v

Le spectromètre Bruker IFS 66/v nous permet de mesurer les spectres en fréquence dans 4 gammes optiques suivant la configuration de celui-ci. Les termes FIR, MIR, NIR et visible, et NIR-MIR renverront par la suite aux 4 gammes expérimentales obtenues par les 4 configurations du spectromètre. En l'absence de cryostat, la gamme expérimentale va en nombre d'onde de 30 à 24000 cm^{-1} pour laquelle nous distinguons (figure 3.2) :

- le FIR, mesuré entre 30 et 700 cm^{-1}, obtenu par la combinaison d'une source Hg[1], d'une séparatrice Mylar® et d'un détecteur DTGS/PE,
- le MIR, mesuré entre 400 et 8000 cm^{-1}, avec une Globar®, une KBr et un DTGS,
- le NIR et le visible, mesurés entre 8000 et 24000 cm^{-1}, avec une halogène W, une quartz et une diode Si, et
- le NIR-MIR, gamme à cheval entre le MIR et le NIR, mesuré de 2000 à 12000 cm^{-1}, avec une halogène W, une quartz et un DTGS.

1. Nous avons utilisé assez souvent dans le FIR la Globar® au lieu de la source au mercure. La coupure basse est alors à 50 cm^{-1}.

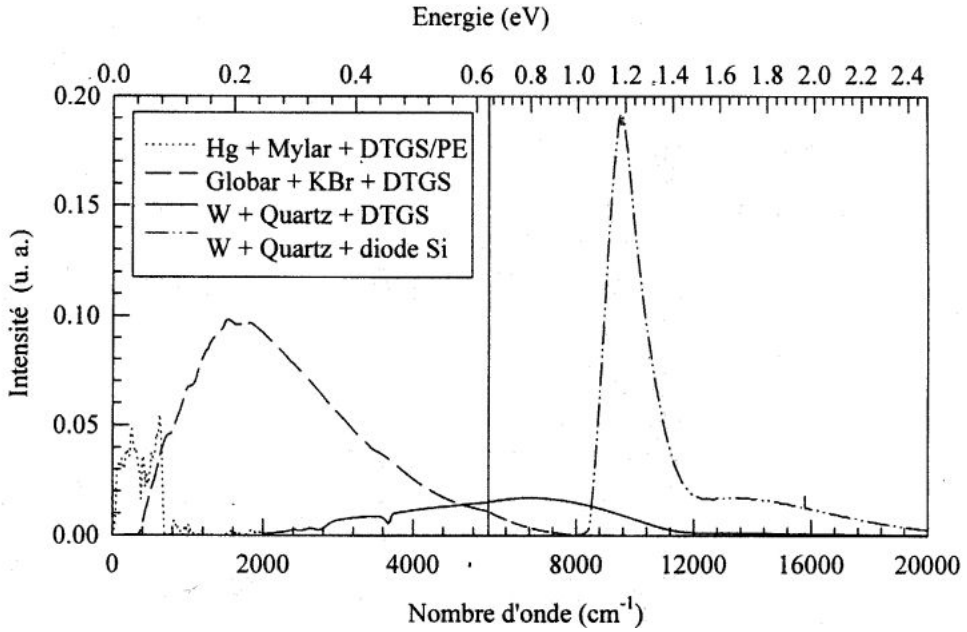


FIG. 3.2 – Les 4 configurations (source / séparatrice / détecteur) utilisées dans le spectromètre Bruker IFS 66/v pour mesurer les gammes (de haut en bas) : FIR, MIR, NIR-MIR et NIR - visible.

Pour s'affranchir, dans le FIR et le MIR, des contributions des molécules polaires présentes dans l'air, telles l'eau et le CO_2, le spectromètre fonctionne sous un vide de 7 à 8 mBar. Dans le NIR-MIR et le NIR, les mises sous vide et sous air successives ont tendance à dérégler la séparatrice en quartz ce qui nous oblige à laisser le spectromètre en permanence sous air.

En s'aidant du schéma 3.3, nous allons suivre le chemin optique parcouru dans le spectromètre.

(1) Les sources

Ce sont des lampes qui émettent dans différentes gammes spectrales :

- une lampe à décharge à vapeur de mercure Hg dans le FIR (émission entre 10 et 700 cm^{-1}),
- une lampe à incandescence en céramique de carbure de silicium SiC Globar® dans le MIR (émission entre 50 et 8500 cm^{-1}), et
- une lampe halogène en tungstène W dans le NIR et le visible (émission entre 3000 et 30000 cm^{-1}).

(2) Le diaphragme

Il permet de contrôler le diamètre du faisceau (entre 0.25 et 12 mm).

(3) Le polariseur

Il s'agit de filtres ajustables permettant de faire varier l'axe de polarisation

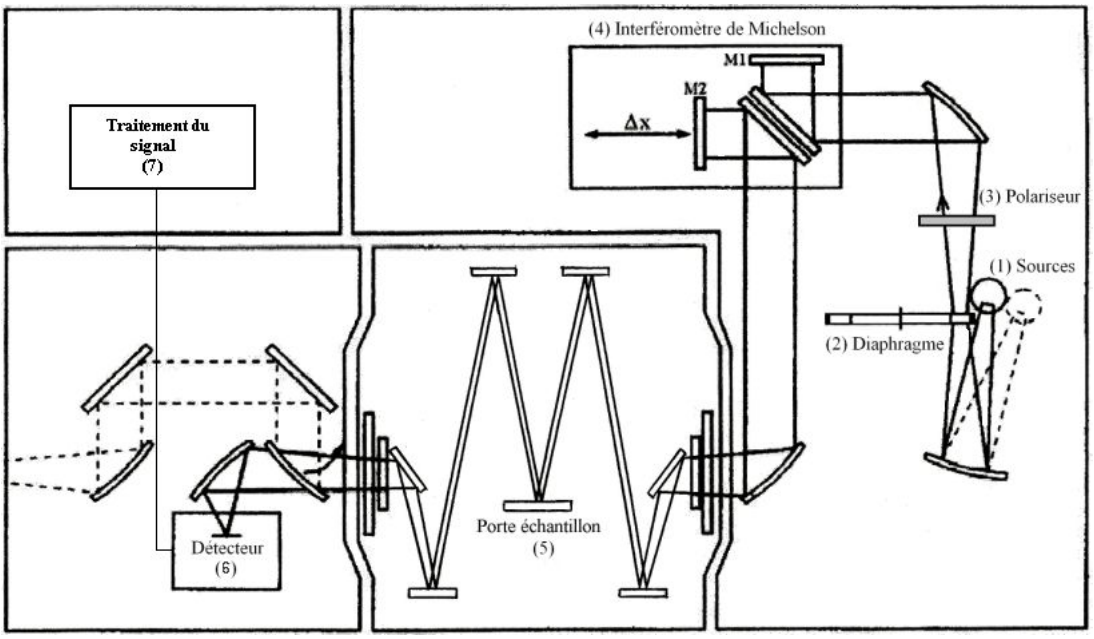


FIG. 3.3 – Schéma du montage optique du spectromètre Bruker IFS 66/v

de la lumière de la source. Nous ne nous sommes pas servis de polariseurs mais uniquement de filtres non - polarisants dans ces travaux.

(4) L'interféromètre de Michelson

Il se compose de deux miroirs (dont un mobile, repéré par sa position Δx) et d'une séparatrice. Sa description détaillée se trouve en annexe E. L'interférogramme est la courbe de l'intensité du signal optique mesurée par le détecteur en fonction de la position du miroir mobile.

La séparatrice utilisée dépend de la gamme spectrale étudiée. Elle est :

- un multi-couche de films de polyester Mylar® pour le FIR transmission de 30 à 680 cm^{-1}),
- en bromure de potassium KBr avec une couche de germanium Ge pour le MIR (transmission de 370 à 7800 cm^{-1}), et
- en quartz pour le NIR et le visible (transmission de 9000 à 25000 cm^{-1}).

(5) Le porte - échantillon

C'est le support qui permet de maintenir l'échantillon et de le présenter en incidence quasi normale au faisceau. Lors des mesures à la température ambiante, il s'agit d'un simple support réglable, mais lors des mesures à basse température, il est intégré à un cryostat.

La fenêtre permettant l'entrée du faisceau dans le cryostat sous vide est :

- en polypropylène pour le FIR (gamme de transmission du polypropylène de 10 à 1000 cm^{-1}), et
- en bromure et en iodure de thallium $TlBr-TlI$, plus communément appelé

KRS-5, pour le MIR, NIR et le visible (transmission du KRS-5 de 250 à $17500\,\mathrm{cm}^{-1}$).

(6) Les détecteurs

Ils mesurent l'intensité du signal lumineux (qui est un point de l'interférogramme fabriqué par l'interféromètre) en convertissant ce dernier en un signal électrique. Ils dépendent de la gamme spectrale et sont :

- au sulfate de trigycine deutérée avec une fenêtre en polyéthylène DTGS/PE dans le FIR (détection de 10 à $700\,\mathrm{cm}^{-1}$),
- au sulfate de trigycine deutérée DTGS dans le MIR (détection de 370 à $10000\,\mathrm{cm}^{-1}$), et
- une diode en silicium Si dans le NIR et le visible (détection de 9500 à $25000\,\mathrm{cm}^{-1}$).

(7) Traitement du signal

Des mesures succesives de l'interférogramme (typiquement plusieurs centaines), commandées par un dispositif électronique relié à un ordinateur, sont effectuées par des aller - retours du miroir mobile. Leur moyenne permet d'améliorer significativement le rapport signal sur bruit de la mesure. Un laser hélium - néon $He - Ne$, signal monochromatique de nombre d'onde $\sigma = 15798.5\,\mathrm{cm}^{-1}$, donne à l'électronique une référence connue. L'ordinateur effectue ensuite une transformation voisine d'une transformée de Fourier pour déduire de l'interférogramme le spectre en fréquence.

3.2 Mesure de la réflectivité absolue

La transformation de Kramers - Krönig, opération nécessaire pour l'obtention du spectre de conductivité optique ,est sensible aux faibles variation de la réflectivité. Pour obtenir des spectres fiables de conductivité optique, il est par conséquent d'autant plus nécessaire de prendre en compte les diverses sources d'erreurs sur la réflectivité. En spectroscopie de réflexion, l'objectif final est ainsi de déterminer la valeur absolue de la réflectivité du matériau étudié.

La détermination expérimentale de la réflectivité d'un échantillon s'effectue par deux manipulations simples :

1. la mesure du spectre lumineuxde la source : $S_{\text{source}}(\lambda)$
2. la mesure du spectre de la lumière de la source qui s'est réfléchie sur l'échantillon : $S_{\substack{\text{source réfléchie}\\ \text{par l'échantillon}}}(\lambda) = S_{\text{source}} \times R_{\text{échantillon}}$

La réflectivité de l'échantillon est alors déduite en faisant le rapport du deuxième spectre sur le premier :

$$R_{\text{échantillon}}(\lambda) = \frac{S_{\substack{\text{source réfléchie}\\ \text{par l'échantillon}}}}{S_{\text{source}}} \tag{3.1}$$

3.3 Transformation de Kramers - Krönig de la réflectivité expérimentale

Les fonctions optiques sont des grandeurs complexes. La conductivité optique $\sigma(\omega)$ est par exemple reliée à la partie imaginaire de la fonction diélectrique généralisée $\widetilde{\epsilon}(\omega)$. Or le coefficient de réflexion mesuré $R(\omega)$ est une grandeur réelle positive, module de la réflectivité complexe $|\widetilde{r}(\omega)|$, à laquelle il manque la phase. Pour connaître cette dernière, il est nécessaire d'effectuer une transformation de Kramers - Krönig (applicable puisque la réponse est supposé linéaire et causale).

Le logiciel OPUS, élaboré par Bruker, contrôlant le spectromètre Bruker IFS 66/v inclut un algorithme de transformation de Kramers - Krönig qui à partir du coefficient de réflexion mesuré $R(\omega)$ donne la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. Les seuls paramètres d'entrée sont les pulsations (en réalité les nombres d'onde) de coupure basse et haute.

La transformation de Kramers - Krönig de $R(\omega)$ implique en théorie une intégration de $\omega = 0$ à $+\infty$, ce qui n'est évidemment pas possible. L'intervalle d'intégration est limitée par deux facteurs : les bornes de la fenêtre expérimentale et la mémoire de l'ordinateur effectuant l'intégration numérique. Les effets de telles bornes, ainsi que de l'incertitude de la mesure expérimentale, sont extrêmement complexes. Ils diffèrent par exemple si la réflectivité est proche de un (cas métallique) ou si elle est nettement plus faible (cas isolant). Des détails à ce sujet (en particulier pour le cas métallique) peuvent être trouvés dans [153] mais citons tout de même un résultat important : les incertitudes ou « perturbations » à une fréquence ω_0 dans la réflectivité se propagent après la transformation de Kramers - Krönig aux autres fréquences $\omega' \neq \omega_0$ dans les fonctions optiques. Heureusement, ces perturbations se propagent de façon « locale » c.-à-d. que leur effet sur la phase de la réflectivité complexe est négligeable à des fréquences très éloignées de la région perturbée.

La procédure de traitement de la réflectivité expérimentale que nous avons employé, en vu de la transformation de Kramers - Krönig, est la suivante :

- ajustement soigné de la réflectivité expérimentale sur la base les fonctions de Drude - Lorentz,
- extrapolation du spectre de réflectivité à basse énergie (entre 0 et 0.01 eV) par l'ajout d'un oscillateur de Drude étroit et de faible amplitude évitant que le pic phonon de plus basse énergie devienne négatif en conductivité optique,
- extrapolation du spectre de réflectivité à haute énergie par l'ajout d'un oscillateur de Drude - Lorentz vers $3 - 3.5$ eV (cette excitation, usuellement attribuée au transfert de charge, possède des paramètres en accord qualitatif avec des mesures à haute énergie sur d'autres manganites).

En ce qui concerne le calcul numérique de la transformation de Kramers - Krönig du spectre de réflectivité extrapolé, l'énergie de coupure basse est bien entendu prise à 0 eV et celle de coupure haute à 36 eV. Une modification raisonnable des paramètres de l'extrapolation à basse énergie (pic de Drude) n'entraîne pas de modification supérieure à 10 % sur le poids spectral du pic phonon de plus basse énergie (dit externe) et de variation notable (au maximum quelques pourcents) à plus haute énergie. D'une manière analogue, une variation prudente des paramètres de l'oscillateur vers $3 - 3.5$ eV n'induit pas d'effets supérieurs à quelques pourcents dans la conductivité optique en dessous de 2 eV. Le fait d'augmenter l'énergie de coupure haute, bien au - delà de 36 eV, est quant à lui sans aucun effet sur la transformation de Kramers - Krönig[1].

3.4 Difficultés générales pour la mesure de la réflectivité

L'obtention de la réflectivité absolue du matériau de la réflectivité mesurée de l'échantillon (céramique) (formule 3.1) nécessite un protocole rigoureux (détaillé en section 3.5). Il est important de disposer d'une bonne mesure du spectre de la source. Dans une configuration en réflectivité, elle est obtenue après réflexion sur un miroir (idéalement parfait mais dont l'écart à $R(\lambda) = 1$ devra être considéré). Par ailleurs, le fait que les mesures se fassent sur 4 gammes spectrales ou l'utilisation d'un cryostat modifient le chemin optique emprunté par la lumière ce qui nous conduit à procéder à plusieurs renormalisations des spectres (voir la section 3.5) et à leur raccordement plus ou moins délicat. Enfin nos échantillons sont des céramiques qui nécessitent une prise en compte de la diffusion de la lumière par leur rugosité. Tout ceci nous permet de déterminer la réflectivité absolue du matériau à $\pm 2\,\%$.

3.4.1 Miroir de référence

La première difficulté consiste en la mesure du spectre de la source $S_{\text{source}}(\lambda)$. En effet, l'utilisation d'une platine montée en réflectivité oblige à mesurer celle - ci après une réflexion sur un miroir de référence. En première approximation, nous pouvons considérer que sa réflectivité est égale à un, mais cela n'est pas nécessairement le cas. Tout dépend de la nature du miroir et du domaine de fréquence étudié.

C'est pourquoi il est utile de manière générale de d'éliminer l'effet du miroir pour en déduire le spectre réel de la source. Pour cela, il suffit de rechercher dans

1. La réflectivité devient très rapidement quasi constante aux énergies au - delà du pic à $3 - 3.5$ eV. Or la formule 2.30 montre qu'un coefficient de réflexion constant à haute énergie est sans effet sur la phase de la réflectivité à plus basse énergie en raison de la décroissance en $1/\omega^2$ de l'intégrant.

la littérature la réflectivité absolue du miroir de référence. On en déduit alors :

$$S_{\text{source}} = \frac{S_{\substack{\text{source réfléchie par le}\\ \text{miroir de référence}}}}{R_{\substack{\text{absolue du miroir}\\ \text{de référence}}}} \quad \text{avec}$$

$$S_{\substack{\text{source réfléchie par le}\\ \text{miroir de référence}}} = S_{\text{source}} \times R_{\substack{\text{absolue du miroir}\\ \text{de référence}}} \tag{3.2}$$

ce qui donne dans 3.1

$$R_{\text{échantillon}} = \frac{S_{\substack{\text{source réfléchie}\\ \text{par l'échantillon}}} \times R_{\substack{\text{absolue du miroir}\\ \text{de référence}}}}{S_{\substack{\text{source réfléchie par le}\\ \text{miroir de référence}}}} \tag{3.3}$$

Deux types de miroirs de référence ont été employés : un miroir $E.R.2$ ou un dépôt d'argent.

Le miroir de référence que nous avons employé est en argent recouvert d'une couche de protection ($E.R.2$) le mettant à l'abri de l'oxydation et lui permettant un nettoyage aisé à l'alcool. Newport, son fabriquant, fournit son spectre de réflectivité (voir figure 3.4). Il est très proche de celui de l'argent sur la gamme $1000 - 25000\,\text{cm}^{-1}$ à savoir qu'il vaut plus de 97 % jusqu'à $20000\,\text{cm}^{-1}$. En ce qui concerne, le domaine des basses énergies, nous avons mesuré son spectre en prenant comme référence un wafer de silicium avec une couche d'argent fraîchement déposée et il montre également un excellent comportement entre 50 et $1000\,\text{cm}^{-1}$.

Le dépôt d'argent sur la céramique permet de soustraire la rugosité ce que nous détaillerons par la suite. Si nous supposons un miroir parfaitement plan, la réflectivité absolue de ce dépôt, considéré comme un miroir de référence, est celle de l'argent. Elle vaut également plus de 97 % entre 50 et $20000\,\text{cm}^{-1}$. Il existe cependant une bande d'absorption au delà (vers $24000\,\text{cm}^{-1}$) qui rend l'utilisation de l'argent moins intéressante à plus haute énergie que celle de l'aluminium par exemple. Ceci s'observe très simplement sur ordinateur en utilisant l'extension IMD du programme XOP[1].

Ces miroirs de référence peuvent ainsi être considérés comme parfaits à $\pm 2\,\%$ sur la gamme $50 - 20000\,\text{cm}^{-1}$ et il n'est pas nécessaire de prendre en compte leur dépendance en fréquence comme c'est le cas à plus haute énergie. Il y a introduction d'une erreur systématique de $2-3\,\%$ dans la réflectivité qui se traduit par une erreur systématique du même ordre de grandeur dans la conductivité (en faisant l'hypothèse que l'effet du miroir est une simple constante multiplicative de 97 %, voir [153] page 139).

1. IMD - XOP est disponible à l'adresse `http://www.esrf.fr/computing/scientific/xop2.1/intro.html`. Les indices optiques et les spectres de réflectivité de nombreux matériaux (plus de 150) peuvent être visualisés simplement avec IMD - XOP. Ce logiciel, paramétrable, calcule ces grandeurs pour un empilement de plusieurs couches de nature et d'épaisseur différentes, avec un ajout éventuel de rugosité aux interfaces.

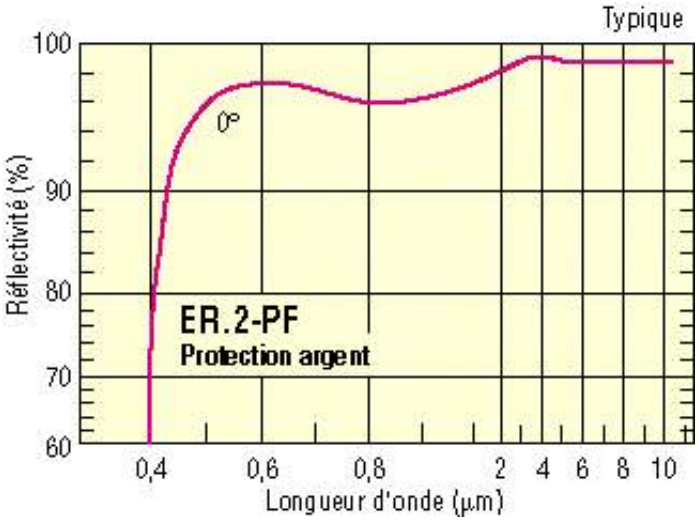


FIG. 3.4 – Réflectivité du miroir Newport en argent avec couche $E.R.2$. Source `http://www.newport.com/Optique/Miroirs/2/productmain.aspx`

3.4.2 Raccordement des spectres

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les mesures de la réflectivité se font sur 4 gammes différentes avec des dispositifs et des chemins optiques différents. Ceci provoque un désaccord du niveau des 4 spectres pouvant atteindre pouvant atteindre 10 %. Les diverses renormalisations, telles qu'elles sont décrites en 3.5, sont effectuées gamme par gamme. Le désaccord est alors réduit à moins de 3 %. Pour raccorder les 4 spectres entre eux, le niveau de chaque gamme est réajusté au niveau du MIR par un coefficient multiplicatif. La gamme du MIR est habituellement choisie comme référence de la spectroscopie infrarouge. En effet, la plage en fréquence couverte par le MIR est large (de 400 à 8000 cm^{-1}) et les divers composants du spectromètre y sont les plus performants.

3.4.3 Influence de la rugosité

Les effets de la surface d'un échantillon sur les spectres optiques est un sujet délicat. Takenaka [154] en fournit une étude sur une manganite métallique. De manière générale, un échantillon, même après un polissage soigneux au 1/4 de micron et d'autant plus une céramique, n'est jamais absolument plan et nous pouvons même dire qu'il reste très rugueux à l'échelle des longueurs d'ondes optiques mesurées. Une grande partie de la lumière incidente sera diffusée dans toutes les directions par la rugosité de surface et ne sera pas mesurée par le détecteur. La détermination précise des grandeurs optiques nécessite de connaître la réflectivité absolue du matériau étudié ce qui nous oblige à déterminer le coefficient de diffusion de la lumière due à la rugosité. Celui - ci serait facile à corriger s'il s'agissait d'une constante multiplicative, malheureusement ce n'est pas le cas car

la quantité de lumière diffusée varie avec sa longueur d'onde.

$$R_{\text{échantillon}} = R_{\substack{\text{absolue du}\\ \text{matériau}}} \times C_{\substack{\text{lumière diffusée}\\ \text{par la rugosité}}} \tag{3.4}$$

Approche empirique

La procédure empirique couramment employée consiste à déposer sur l'échantillon une couche d'un métal dont la réflectivité absolue est bien connue (comme l'argent ou l'or). Le dépôt doit être suffisament épais pour être opaque sur toutes les longueurs d'onde et suffisament mince pour qu'il suive le profil de rugosité de la céramique. Il suffira alors de mesurer la réflectivité de l'échantillon avec son depôt pour en déduire le coefficient de rugosité :

$$C_{\substack{\text{lumière diffusée}\\ \text{par la rugosité}}} \approx \frac{R_{\substack{\text{échantillon avec}\\ \text{dépôt métallique}}}}{R_{\substack{\text{absolue du}\\ \text{métal déposé}}}} \tag{3.5}$$

Nous déduisons ainsi que :

$$R_{\substack{\text{absolue du}\\ \text{matériau}}} = \frac{R_{\text{échantillon}} \times R_{\substack{\text{absolue du}\\ \text{métal déposé}}}}{R_{\substack{\text{échantillon avec}\\ \text{dépôt métallique}}}} \tag{3.6}$$

Approche semi - théorique

La procédure semi - théorique consiste d'abord à quantifier la rugosité par un dispositif expérimental dédié à la mesure de la topographie d'échantillons (tel un profilomètre ou un AFM) et de déduire la dépendance en longueur d'onde de la diffusion de la lumière par un modèle théorique.

Les théories décrivant l'interaction de la lumière avec une surface rugueuse sont nombreuses, complexes et difficilement solubles analytiquement. Le modèle simple, le plus couramment utilisé, est le modèle de Kirchhoff [13,22,124], valable dans la limite des moyennes et fortes rugosités ($g \geq 1$). En incidence quelconque, son expression est :

$$C_{\substack{\text{lumière diffusée}\\ \text{par la rugosité}}}(\lambda) = \mathrm{e}^{-g} \quad \text{avec} \quad g = k^2\,\sigma^2\,(\cos\theta_1 + \cos\theta_2)^2 \tag{3.7}$$

où σ est la rugosité quadratique moyenne, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ le vecteur d'onde et θ_1 et θ_2 les angles incident et réfléchi de la lumière.
En incidence normale, nous trouvons :

$$C_{\substack{\text{lumière diffusée}\\ \text{par la rugosité}}}(\lambda) = \mathrm{e}^{-\frac{16\,\pi^2\,\sigma^2}{\lambda^2}} \tag{3.8}$$

3.5 Protocole de la mesure de la réflectivité

Nous détaillons dans cette section le protocole que nous avons suivi pour mesurer la réflectivité absolue d'un matériau à la température ambiante et en fonction de la température dans le cryostat.

3.5.1 Mesures à la température ambiante

La mesure de la réflectivité à la température ambiante met en oeuvre une procédure relativement rapide et fiable. Elle se décompose en les étapes suivantes :

(i) Polissage des échantillons au quart de micron

(ii) Mesure à l'AFM de la rugosité des échantillons polis

(iii) Mesure de la réflectivité des echantillons par rapport au miroir $ER.2$ sur les 4 gammes spectrales

(iv) Dépôt d'une couche métallique sur les échantillons

(v) Mesure de la réflectivité des échantillons avec dépôt par rapport au miroir $ER.2$ sur les 4 gammes spectrales

(vi) Ajustement du spectre (v) raccordé par un modèle de diffusion et confrontation à la rugosité AFM

(vii) Renormalisation gamme par gamme du spectre sans dépôt par le spectre avec dépôt (équation 3.6)

(viii) Raccordement des 4 spectres renormalisés

Si la qualité des dépots est suffisamment bien contrôlée, l'étape (ii) et (vi) peuvent être omises. Par ailleurs, l'étape (ii) peut aussi avoir lieu après l'étape (v).

3.5.2 Mesures en température dans le cryostat

La mesure de la réflectivité en température met en oeuvre une procédure beaucoup plus lourde. Elle se décompose en les étapes suivantes :

(i) Polissage des échantillons au quart de micron

(ii) Etude à l'AFM de la rugosité des échantillons polis

(iii) Mesure de la réflectivité des échantillons dans le cryostat par rapport à $ER.2$ sur les 4 gammes spectrales

(iv) Mesure de la réflectivités des échantillon hors du cryostat par rapport à $ER.2$ sur les 4 gammes spectrales

(v) Dépôt d'une couche métallique sur les échantillons

(vi) Mesure de la réflectivité des échantillons avec dépôt par rapport au miroir $ER.2$ hors du cryostat sur les 4 gammes spectrales

(vii) Ajustement du spectre (vi) raccordé par un modèle de diffusion et confrontation à la rugosité AFM

(viii) Renormalisation du spectre sans dépôt hors cryostat par le spectre avec dépôt hors cryostat (équation 3.6). Nous avons ainsi accès à la réflectivité du matériau brut à la température ambiante : $R_{\substack{\text{absolue du matériau}\\ \text{hors cryostat}}}$

(ix) Renormalisation gamme par gamme des spectres en température par le spectre hors cryostat obtenu en (viii). Cette procédure permet d'éliminer les effets géométriques lié à la présence du cryostat et en particulier de sa fenêtre optique.

(x) Raccordement des 4 spectres renormalisés

Nous en déduisons la réflectivité absolue du matériau en fonction de la température :

$$R_{\substack{\text{absolue du}\\ \text{matériau}}}(T) = \frac{R_{\substack{\text{échantillon dans}\\ \text{le cryostat}}}(T)}{R_{\substack{\text{échantillon dans}\\ \text{le cryostat}}}(300\,K)} \times R_{\substack{\text{absolue du matériau}\\ \text{hors cryostat}}} \tag{3.9}$$

3.6 Étude de la rugosité des céramiques

3.6.1 Étude sans dépôt métallique

Même après un polissage au quart de micron, les céramiques que nous avons étudiées restent rugueuses. Nous avons observé l'état de surface des échantillons par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et par Microscopie à Force Atomique (AFM). Les mesures sur un AFM de modèle Solver de marque NT - MDT ont été effectuées par Walter Saulquin et celles sur un MEB S4160 de chez Hitachi par Virginie Brizé.

Nos céramiques synthétisées par voie citrate modifiée [37], tels les composés $CaMnO_3$ et $LaMnO_3$ élaborés au LEMA par Virginie Brizé et Awatef Hassini respectivement, présentent après polissage un bel état de surface à grande échelle mais une rugosité importante à plus petite échelle. À l'oeil nu ou à la binoculaire, elles sont lisses et brillantes. Leurs profils obtenus à l'AFM (figure 3.6) sont très accidentés. Au MEB (figure 3.5), nous observons simultanément ces deux résultats par la présence de nombreux petits trous sur une surface lisse.

En revanche, nos céramiques fabriquées par voie solide, tel $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ élaboré au CRISMAT (Caen) par Christine Martin, présentent des propriétés contraires. À l'oeil nu, leur surface est constellée de nombreux trous entre lesquels la surface est brillante (un peu comme une tranche de gruyère). Leurs profils obtenus à l'AFM sont nettement plus lisses. De nouveau au MEB, nous remarquons conjointement ces deux propriétés.

Nous sommes ainsi conduits à supposer qu'il existe (au moins) deux échelles de rugosité.

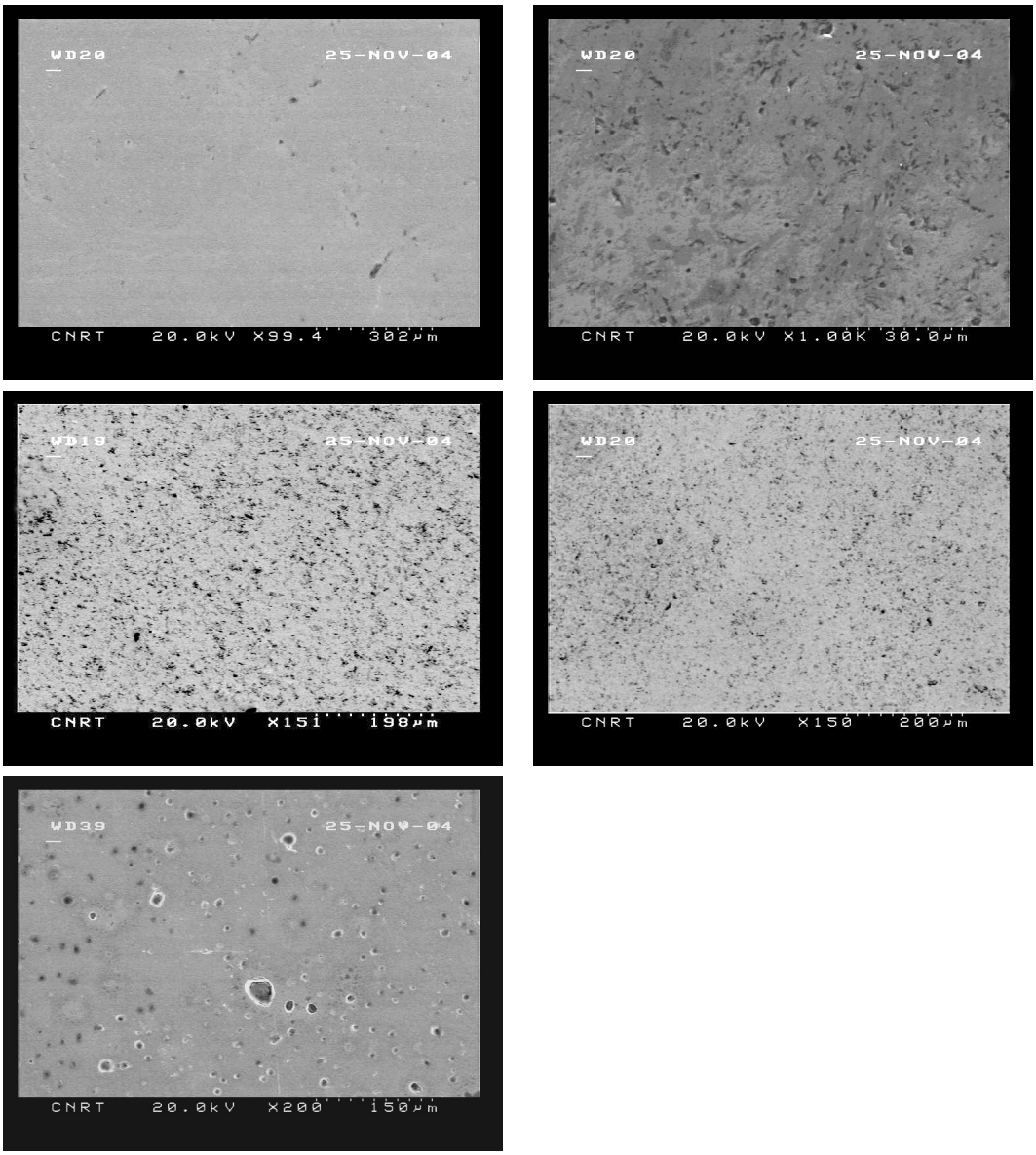


FIG. 3.5 – Acquisition par MEB d'images des céramiques de $CaMnO_3$ (en haut à gauche : grande échelle et en haut à droite : petite échelle), $LaMnO_3$ (au milieu à gauche) et $PrMnO_3$ (au milieu à droite) synthétisées par voie citrate modifiée [37] et $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ (en bas à gauche) synthétisée par voie solide.

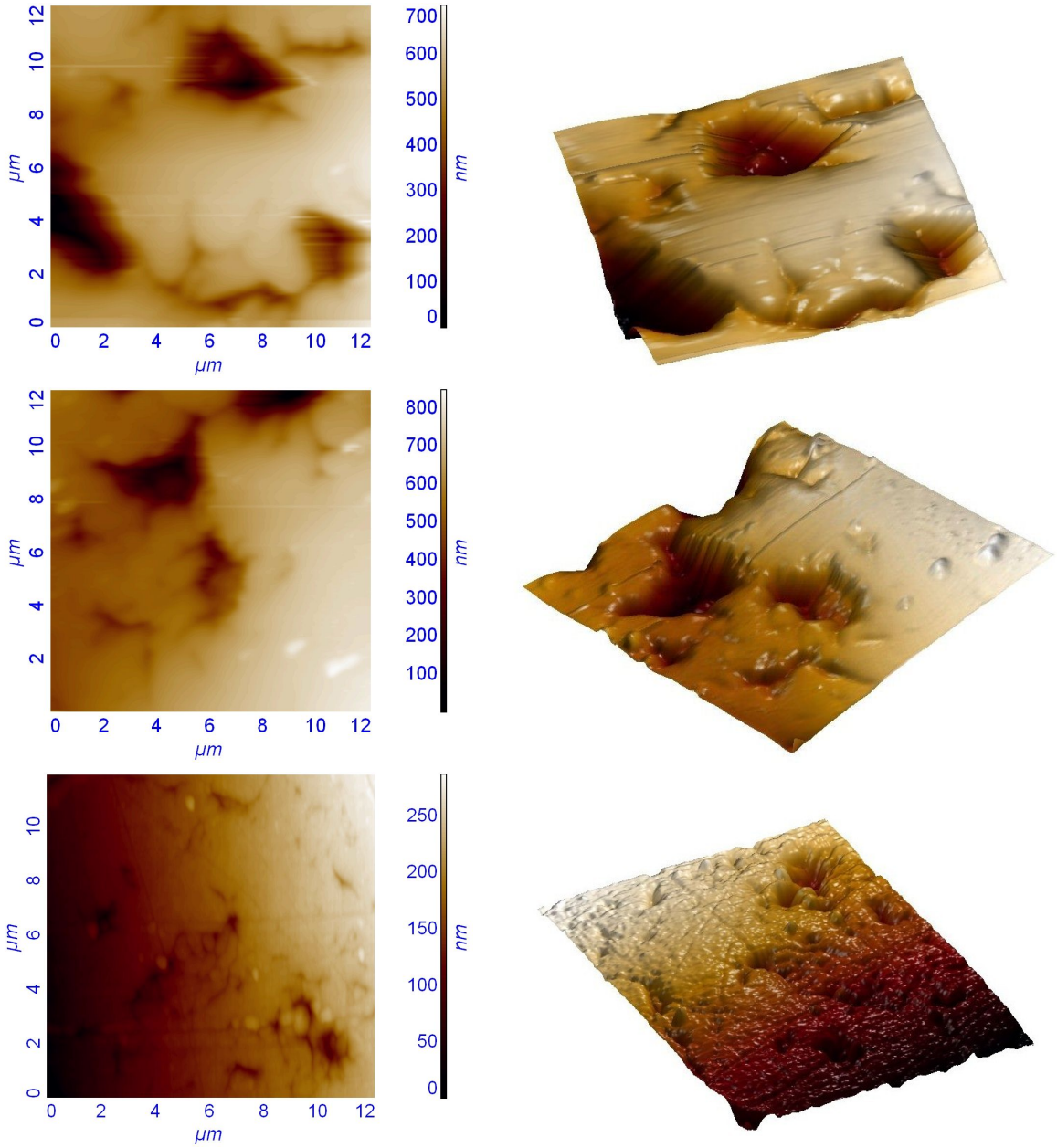


FIG. 3.6 – Acquisition par AFM d'images des céramiques de $CaMnO_3$ (en haut) et $LaMnO_3$ (au milieu) synthétisées par voie citrate modifiée et $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ (en bas) synthétisée par voie solide. Les images de gauche sont les vues 2D et celles de droite les vues 3D correpondantes, à la même échelle.

L'AFM fournit pour chaque acquisition un paramètre statistique caractérisant l'état de surface : la rugosité quadratique moyenne σ définie par

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_i (Z_i - \overline{Z})^2} \tag{3.10}$$

avec N le nombre de points mesurés, Z_i la hauteur du point i et $\overline{Z}$ la valeur moyenne des Z_i.

Les tailles des domaines explorés à l'AFM étant petits, la rugosité d'une mesure à l'autre varie suivant la topographie locale. Le paramètre σ mesurée sur un seul domaine ne représente pas la valeur de la rugosité macroscopique. Néanmoins, plusieurs mesures successives sur des zones différents des échantillons ont montré que l'ordre de grandeur de σ est conservé. Le tableau 3.1, indiquant la rugosité issue des acquisitions représentés sur la figure 3.6, illustre bien que les céramiques $CaMnO_3$ et $LaMnO_3$ élaborées par voie citrate modifiée présentent une rugosité plus importante que $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ élaborée par voie solide. L'étude d'un domaine « propre » (pas trop accidenté) à l'AFM devrait caractériser majoritairement la rugosité de petite échelle.

Composé	σ (nm)
$CaMnO_3$	114
$LaMnO_3$	139
$Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$	64

TAB. 3.1 – Rugosités quadratiques moyennes σ (en nanomètres), fournies par l'AFM, pour les acquisitions des céramiques présentées sur la figure 3.6.

La mesure de la réflectivité des céramiques obtenues par voie solide montrent une baisse de la réflectivité de près de 10 % lorsque nous changeons le diamètre du diaphragme de 1 à 5 mm. La réflectivité des céramiques fabriquées par voie citrate modifiée est, par contre, quasi invariante avec la largeur du faisceau. Si dans le premier cas, la prise en compte de la rugosité à grande échelle est évidemment nécessaire, il est naïf de penser que dans le second cas la rugosité à plus petite échelle est sans effet sur la réflectivité.

3.6.2 Étude avec dépôt métallique

Pour soustraire tous les types de rugosités (petite et grande échelle), il convient de mesurer la réflectivité avant et après un dépôt métallique avec le diaphragme le plus grand possible. Nous pouvons supposer alors que l'effet de l'état de surface de la céramique est moyenné. Remarquons tout de suite qu'avec un faisceau de diamètre élevé, la mesure après dépôt dans le NIR provoque la saturation du

détecteur à diode au silicium. L'utilisation d'un filtre est requis, ce qui nous a conduit à avoir une coupure du spectre au - delà de 17500 cm^{-1}, ce qui n'est pas gênant puisque c'est également la limite expérimentale due à la fenêtre en KRS-5 du cryostat.

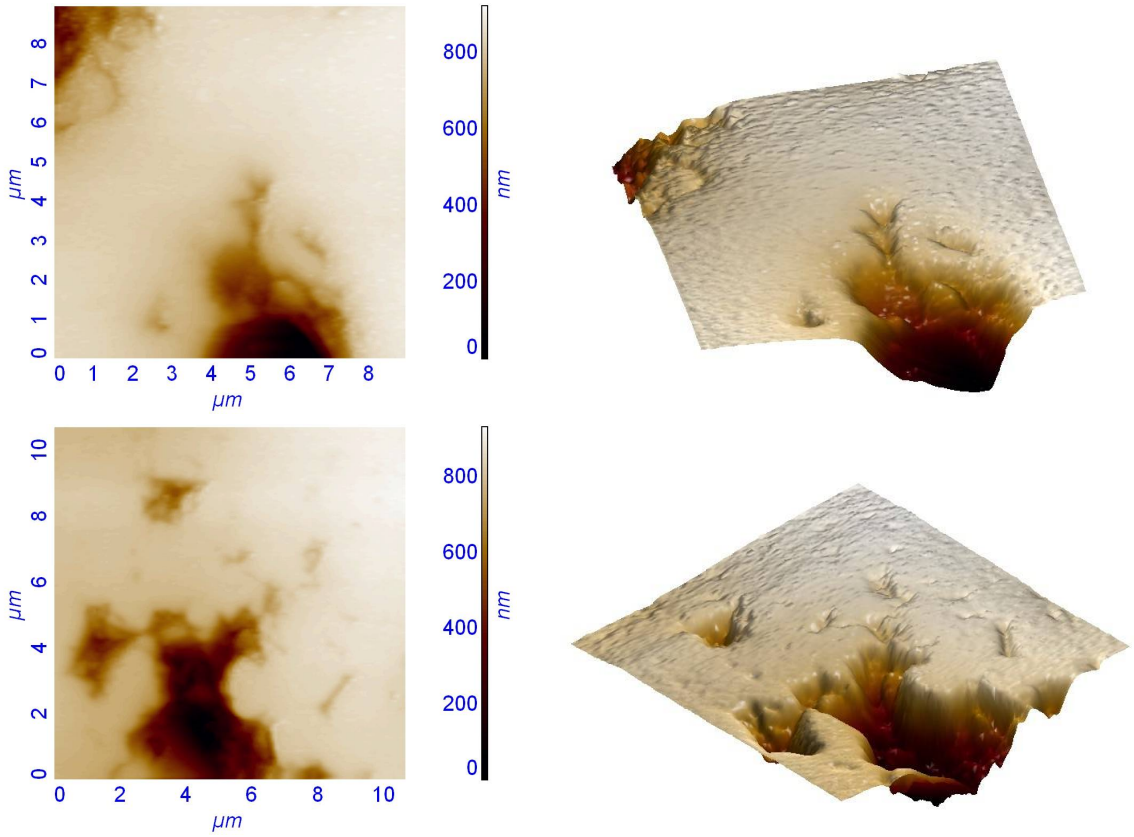


FIG. 3.7 – Acquisition par AFM d'images des céramiques de $CaMnO_3$ (haut) et $LaMnO_3$ (bas) après un dépôt d'argent. L'image de gauche est une vue 2D et celle de droite une vue 3D à la même échelle.

Nous avons déposé sur nos céramiques une couche d'argent de l'ordre de 2000 Å avec un dispositif PECS (Precision Etching Coating System), comportant un contrôle de l'épaisseur, de marque Gatan fonctionnant sur le principe du dépôt par flux ionique. Nous avons vérifié par des acquisitions successives à l'AFM en différents endroits des échantillons que la rugosité reste homogène spatialement après le dépôt et que le paramètre σ a peu varié. Des images après dépôt sont présentées sur le figure 3.7 et les paramètres de rugosité correspondant sont regroupés dans le tableau 3.2. En sachant que les zones explorées avec et sans dépôt sont différentes (puisqu'il n'est pas possible de faire autrement expérimentalement), nous illustrons le faible effet du dépôt sur la rugosité par la comparaison des tableaux 3.1 et 3.2.

Composé	σ (nm)
$CaMnO_3$	143
$LaMnO_3$	174

TAB. 3.2 – Rugosités quadratiques moyennes σ (en nanomètres), fournies par l'AFM, pour les acquisitions des céramiques après le dépôt d'argent présentées sur la figure 3.7.

Nous avons mesuré la réflectivité, de la céramique $CaMnO_3$ synthétisée par voie citrate modifiée, après le dépôt d'argent. Alors que le coefficient de réflexion de l'argent est de plus de 97 % sur notre gamme expérimentale, nous pouvons constater une chute de la réflectivité avec l'augmentation de la fréquence (voir figure 3.8). Elle est plus marquée à petit qu'à grand nombre d'onde. Nous allons interpréter ce changement de pente par la présence d'une grande et d'une petite rugosité.

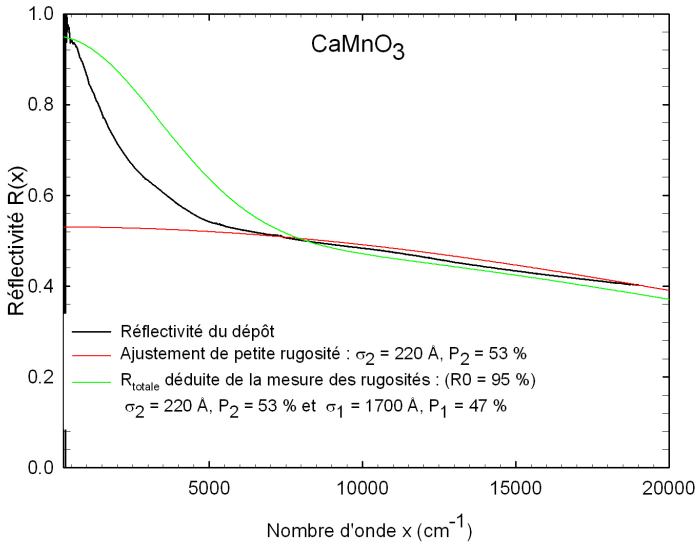


FIG. 3.8 – Réflectivité mesurée de la céramique $CaMnO_3$ après dépôt (courbe noire). Ajustement de la petite rugosité par le modèle de Kirchhoff (équation 3.8) (courbe rouge). Réflectivité totale déduite de la mesure des deux rugosités (équation 3.11).

Commençons par étudier la gamme $[7000, 20000]\,\mathrm{cm}^{-1}$. Nous avons ajusté la réflectivité par le modèle de Kirchhoff (équation 3.8). Nous interprétons ce

profil de spectre par la diffusion due à la petite rugosité de $\sigma_2 = 220\,\text{Å}$ pour un pourcentage $P_2 = 53\,\%$. Pour expliquer la réflectivité dans le reste de la gamme, nous sommes amenés à rechercher la grande rugosité, correspondant au complément des 53 % ($P_1 = 47\,\%$).

Comme nous pouvons le voir sur les acquisitions AFM de $CaMnO_3$ avec dépôt (figures 3.7 (haut)), la grande rugosité correspond aux défauts profonds dont les points les plus bas sont proches de la référence $z = 0$ alors que la petite rugosité correspond aux plateaux d'altitude maximale.

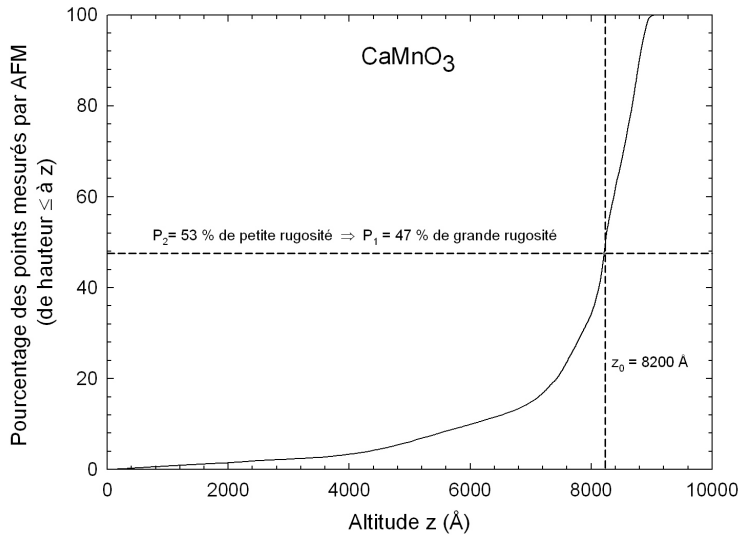


FIG. 3.9 – Distribution statistique de la hauteur des points mesurés à l'AFM pour la céramique $CaMnO_3$ avec dépôt.

La recherche de la grande rugosité nous a amené à considérer la distribution statistique de la hauteur des points mesurés à l'AFM. La figure 3.9 représente le pourcentage des points dont la hauteur est en dessous d'une altitude z donnée. L'altitude $z = 0$ de référence, est définie comme le point le plus bas par rapport à la surface « polie » de l'échantillon. Par exemple, 10 % des points ont une hauteur inférieure à 6000 Å. La grande rugosité, qui représente $P_1 = 47\,\%$, possède une hauteur inférieure à $z_0 = 8200\,\text{Å}$. La petite rugosité représentant $P_2 = 53\,\%$ possède une hauteur supérieure à $z_0 = 8200\,\text{Å}$.

Les valeurs quadratiques moyennes, de la grande et de la petite rugosité, des points mesurés à l'AFM ont été calculées en fonction de l'altitude z (frontière arbitraire entre ces deux rugosités) par l'utilisation de l'équation 3.10. Elles sont représentées sur la figure 3.10. Puisque nous venons de montrer que la frontière est de hauteur $z_0 = 8200\,\text{Å}$, sur cette même figure nous lisons que la petite rugosité

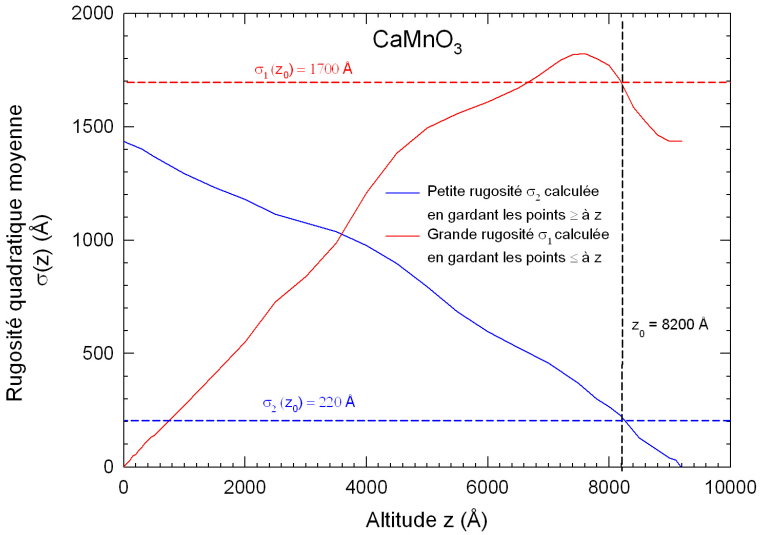


FIG. 3.10 – Variation des rugosités (petite et grande) quadratiques moyennes calculées à partir des mesures AFM de $CaMnO_3$ avec dépôt en fonction de l'altitude z définie comme la frontière arbitraire entre ces deux rugosités.

quadratique moyenne vaut 220 Å et la grande 1700 Å. Nous pouvons remarquer que cette étude de la petite rugosité quadratique moyenne est quantitativement exacte puisque nous retrouvons la valeur $\sigma_2 = 220$ Å obtenue par l'ajustement de la réflectivité avec le modèle de Kirchhoff (figure 3.8). Nous définissons la grande rugosité quadratique moyenne par $\sigma_1 = 1700$ Å.

Dans l'hypothèse que les deux rugosités sont indépendantes, nous proposons que le coefficient total de diffusion par la rugosité soit la somme des coefficients de diffusion des deux rugosités (chaque rugosité est définie par l'équation 3.8). La réflectivité totale est le produit de la réflectivité de l'argent R_0 par le coefficient total de diffusion, soit :

$$R_{\text{totale}}(x) = R_0 \left(P_1 \, \mathrm{e}^{-16\,\pi^2\,\sigma_1^2\,x^2} + P_2 \, \mathrm{e}^{-16\,\pi^2\,\sigma_2^2\,x^2} \right) \tag{3.11}$$

avec x le nombre d'onde.

Les paramètres P_1, P_2, σ_1 et σ_2 sont connus ; nous avons représenté la réflectivité totale $R_{\text{totale}}(x)$ sur la figure 3.8 avec un $R_0 = 95\,\%$. Ce modèle rend compte quantitativement de la réflectivité expérimentale après dépôt à haute énergie et qualitativement à basse énergie, ce qui justifie la pertinence de la description de la rugosité d'une céramique à petite et grande échelle. L'AFM est un outil adapté pour mesurer quantitativement la petite rugosité mais seulement qualitativement la grande rugosité.

Quatrième partie

Résultats Expérimentaux

Chapitre 4

Le système $PrMnO_3$

Le composé parent $PrMnO_3$ est d'un point de vue électronique identique à $LaMnO_3$. La valence de l'ion manganèse est Mn^{3+}. La configuration électronique des niveaux $3d$ de Mn est donc d^4 dans un état dit de haut spin où les spins des quatres électrons sont parallèles entre - eux en raison de la règle de Hund. Une énergie de champ cristallin $\Delta_{CC} \approx 1\,\text{eV}$ sépare les cinq niveaux $3d$ en un doublet e_g et un triplet t_{2g} ce qui donne la configuration $t^3_{2g\uparrow}\, e^1_{g\uparrow}$ ou $t^3_{2g\downarrow}\, e^1_{g\downarrow}$.

Les niveaux e_g étant doublement dégénérés du point de vue des orbitales, le théorème Jahn - Teller s'applique et une distorsion JT lève la dégénérescence des niveaux e_g : le niveau e_{g1} occupé par un électron et le niveau e_{g2} vide. Il s'ensuit une structure orthorhombique avec les distorsions des octaèdres MnO_6 du type $GdFeO_3$. Cet effet Jahn - Teller est coopératif ; il est considéré en général comme le mécanisme responsable de l'ouverture du gap dans la bande e_g à demi - remplie et du caractère isolant de $PrMnO_3$.

Le fort couplage de Hund des niveaux $t_{2g\uparrow}$ ($t_{2g\downarrow}$) avec les niveaux e_g provoque la séparation du niveau e_{g1} simplement occupé en deux sous - niveaux : $e_{g1\uparrow}$ ($e_{g1\downarrow}$) rempli et $e_{g1\downarrow}$ ($e_{g1\uparrow}$) vide.

Les orbitales t_{2g} sont supposées s'hybrider faiblement avec les orbitales O_{2p} et l'ensemble des trois électrons des niveaux t_{2g} de spins parallèles peut être considérés comme un spin localisé $S = 3/2$. Au contraire, les orbitales e_g dont les lobes pointent vers les atomes d'oxygène voisins, s'hybrident fortement avec les O_{2p}.

$PrMnO_3$ subit deux transitions de phase en température :

- À très haute température, le système est paramagnétique, pseudo-cubique et ne présente pas de distorsion JT.
- En dessous de $T_{JT} \approx 820\,\text{K}$ ($750\,\text{K}$ pour $LaMnO_3$), la distorsion JT apparaît et la dégénérescence des niveaux $e_{g\uparrow}$ est levée. En conséquence, puisque seule la sous-bande $e_{g1\uparrow}$ est remplie et que la grande longueur des octaèdres est alternativement dirigé suivant a ou b, on a apparition d'un OO Dans un plan (a, b), l'orbitale occupée est alternativement une $d_{3x^2-r^2}$ et une $d_{3y^2-r^2}$. Suivant l'axe c, l'orbitale occupée est toujours la même (voir

figure 4.1). Par analogie avec les ordres magnétiques, l'OO est dit de type C (pour $LaMnO_3$, voir [67, 120]).

- En dessous de $T_N = 100\,\mathrm{K}$, le système acquiert un AF de type A : les plans (a, b) sont ferromagnétiques mais couplés antiferromagnétiquement suivant l'axe c [63, 118, 135].
- L'état fondamental de $PrMnO_3$ est ainsi de type (AF - A) - (OO - C).

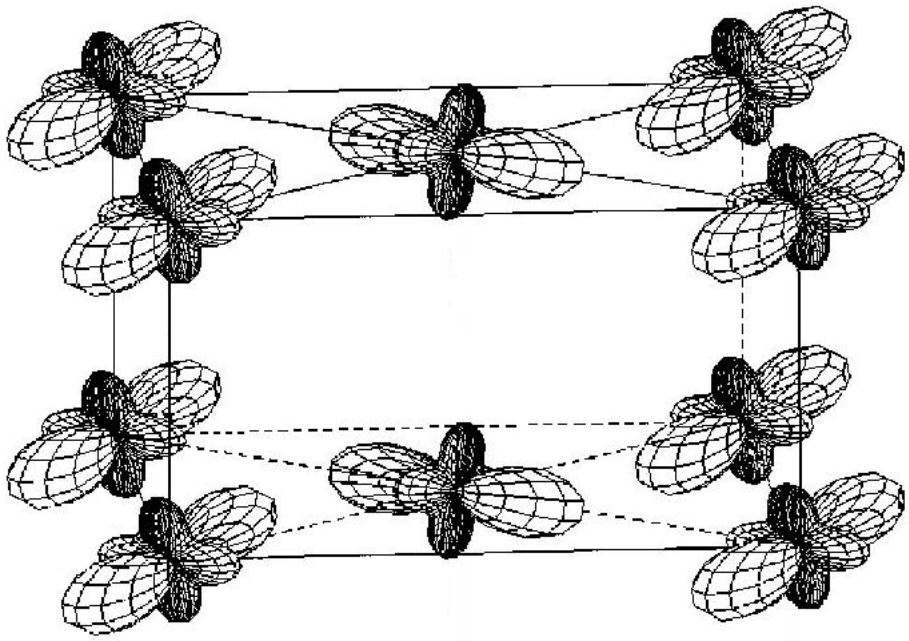


FIG. 4.1 – Ordre Orbital de type C de $PrMnO_3$ en dessous de T_{JT}. On observe un ordre alterné des orbitales $d_{3x^2-r^2}$ et de $d_{3y^2-r^2}$ dans les plans.

4.1 Préparation et Structure

L'échantillon de $PrMnO_3$, que nous avons étudié, a été élaboré au LEMA par Cécile Autret. Il s'agit d'une céramique obtenue par voie citrate modifiée [37]. Le gel a été calciné à $750°\,C$ pendant 5 heures. La poudre obtenue a ensuite été pressée sous forme d'une pastille avec une pression de $2\,\mathrm{tonnes/cm^2}$. La pastille a enfin été frittée à $1250°\,C$ sous air pendant 12 heures.

Afin d'obtenir la surface la plus réfléchissante possible, un polissage au 1/4 de micron a été effectué par l'utilisation successive de papiers abrasifs et de pâtes au diamant.

Les mesures de diffraction des rayons X de longueur d'onde $\lambda = 1.5406\,\text{Å}$ à la température ambiante (voir figure 4.2) ont montré que l'échantillon est monophasé, de groupe d'espace $Pbnm$ avec les paramètres cristallins $a = 5.4490(3)\,\text{Å}$, $b = 5.7852(3)\,\text{Å}$ et $c = 7.5939(4)\,\text{Å}$. Le volume de la maille élémentaire vaut

$V = 239.39(2)\text{Å}^3$. Ces résultats sont en très bon accord avec les échantillons stoechiométriques décrits dans la littérature [27, 63, 75, 87]. Hemberger [63] remarque par ailleurs, qu'à la différence de $LaMnO_3$, $PrMnO_3$ est peu sensible aux conditions de croissance et aux divers cycles thermiques indiquant ainsi une bonne stabilité de sa stoechiométrie.

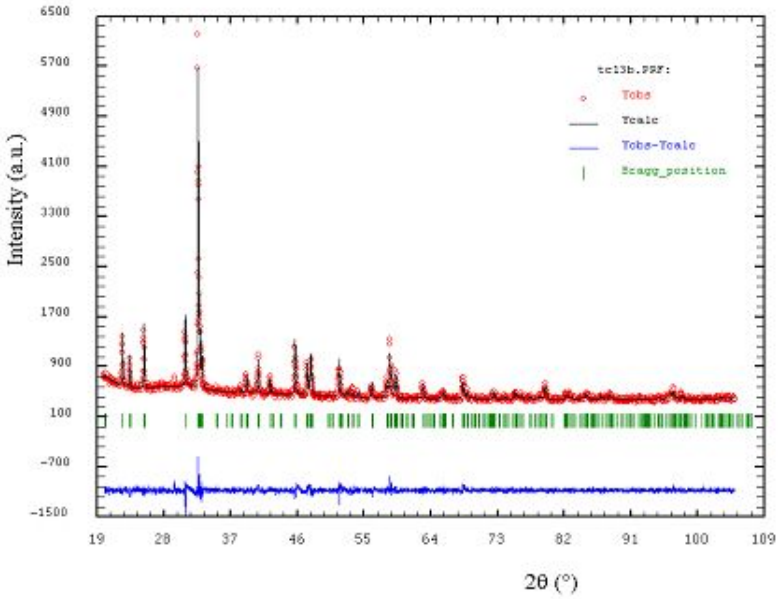


FIG. 4.2 – Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda = 1.5406$ Å) de $PrMnO_3$ à la température ambiante. Affinement : $\chi^2 = 1.50$, $R_{\text{Bragg}} = 5.81$

La position des atomes dans la maille, les distances $Mn - O$ et les angles $Mn - O - Mn$ sont indiqués dans le tableau 4.1. Ces résultats sont en assez bon accord avec [75, 135].

La structure orthorhombique $Pbnm$ de $PrMnO_3$ peut être décrite comme une pérovskite avec deux types de distorsions par rapport à la structure cubique :

- des inclinaisons (tilting) et des rotations des octaèdres MnO_6 rendant les angles $Mn - O - Mn$ inférieurs à 180 °, et
- une distorsion JT de l'octaèdre avec une liaison $Mn - O$ longue et deux courtes, la liaison longue étant alternativement dans les directions a et b (voir figure 4.3).

4.2 Réflectivité en température

La réflectivité de l'échantillon de $PrMnO_3$ a été mesurée en température de 4 K à l'ambiante. Son évolution est représentée sur la figure 4.4. Le spectre dans la région entre de 0.1 et 2 eV, correspondant aux excitations électroniques, ne semble

Atome	x	y	z	B_{eq} (Å^2)
Pr	-0.009(1)	0.0622(3)	0.25	0.17(6)
Mn	0.5	0	0	0.09(1)
O_1	0.105(4)	0.482(3)	0.25	1
O_2	0.730(4)	0.311(3)	0.042(3)	1
Mn-O_1	Mn-O_2 (X2)	Mn-O_1-Mn	Mn-O_2-Mn	
1.987(6) Å	1.86(2) Å 2.21(2) Å	145.7(3)°	154.2(4)°	

TAB. 4.1 – Positions des atomes dans la maille, distances $Mn - O$ et angles $Mn - O - Mn$ obtenus par rayons X à la température ambiante dans $PrMnO_3$. O_1 est un oxygène apical et O_2 un oxygène équatorial. B_{eq} est le facteur d'agitation thermique.

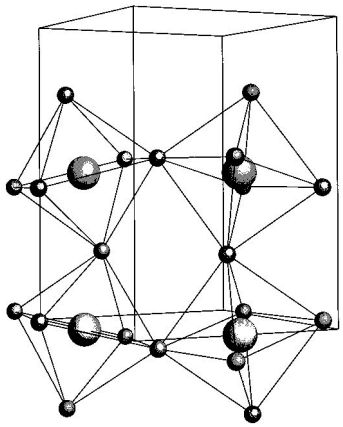


FIG. 4.3 – Structure orthorhombique *Pbnm* de $PrMnO_3$. Les grosses sphères sont les atomes de Mn et les petites sont les O. Les Pr ne sont pas représentés. Figure tirée de [9].

pas dépendre de la température. En réalité, en étudiant les spectres de manière plus précise, nous notons une légère évolution en température. Sa reproductibilité a été vérifiée sur plusieurs cycles thermiques. Nous déduisons la conductivité optique par transformation de Kramers - Krönig après extrapolation à haute (de 2.2 à 36 eV) et basse (de 0.5 à 10 meV) énergies (par le moyen de deux oscillateurs faiblement dépendants[1] de la température), conformément au protocole défini en 3.3. Comme cela se voit sur la figure 4.5, le pic à 2 eV dépend sensiblement de la température, ce qui illustre bien le fait qu'une faible variation dans la réflectivité peut induire une modification notable de la conductivité optique. Les nombreux pics visibles en dessous de 0.1 eV dans la réflectivité et la conductivité sont les modes phonons (figure 4.6).

4.3 Description des excitations électroniques de basse énergie

De manière générale, deux approches pouvant sembler radicalement opposées peuvent être employées dans l'attribution des excitations électroniques de basse énergie : l'approche sur site et l'approche de bandes.

- L'approche sur site revient à considérer les octaèdres MnO_6 comme quasi-isolés les uns des autres. Les diverses excitations optiques des porteurs ne peuvent avoir lieu qu'entre les niveaux d'un octaèdre[2] ou entre deux plus proches voisins.
- L'approche de bandes revient à considérer que les octaèdres forment un réseau périodique ce qui implique l'existence d'une structure de bandes.

Dans de nombreux cas, les deux approches conduisent à des résultats qualitativement similaires quant à l'attribution des pics. Trois points importants sont d'ores et déjà à considérer :

(i) l'effet de l'ordre magnétique (via le Double Échange (DE)) est différent suivant la nature de l'excitation et l'approche (sur site ou de bandes) considérées,

(ii) la règle de sélection $\Delta L = \pm 1$ interdit les transitions entres les niveaux $3d$ dans une approche sur site et les pénalise dans une approche de bandes,

(iii) l'hybridation des niveaux O_{2p} avec les niveaux e_g rend possible certaines transitions entre niveaux $3d$.

1. pour les besoins du raccord des spectres.
2. Il est d'ailleurs l'usage de parler des orbitales atomiques $3d$ du manganèse et $2p$ des oxygènes pour faire référence aux orbitales moléculaires des octaèdres.

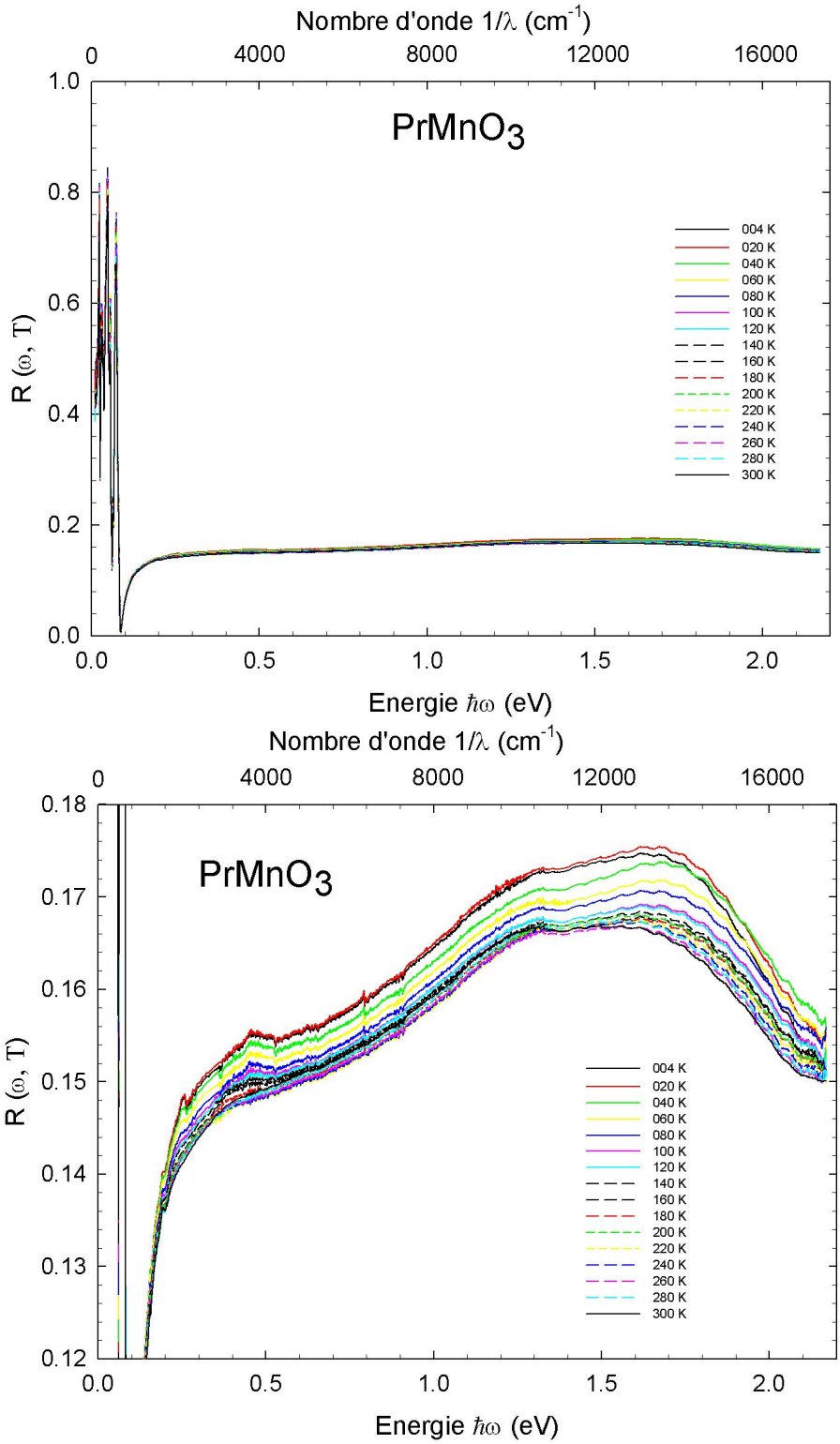


FIG. 4.4 – Dépendance en température de la réflectivité de $PrMnO_3$. Agrandissement de la réflectivité sur toute la gamme en énergie.

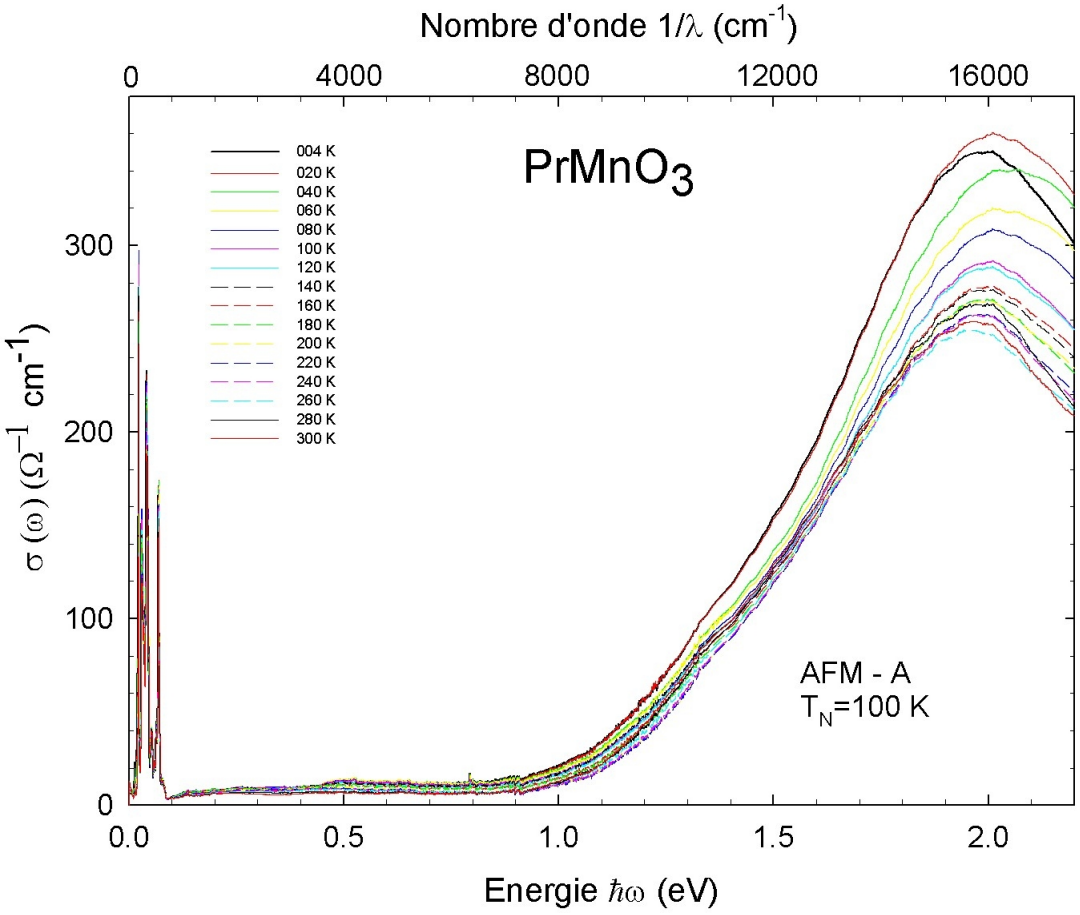


FIG. 4.5 – Dépendance en température de la conductivité optique de $PrMnO_3$.

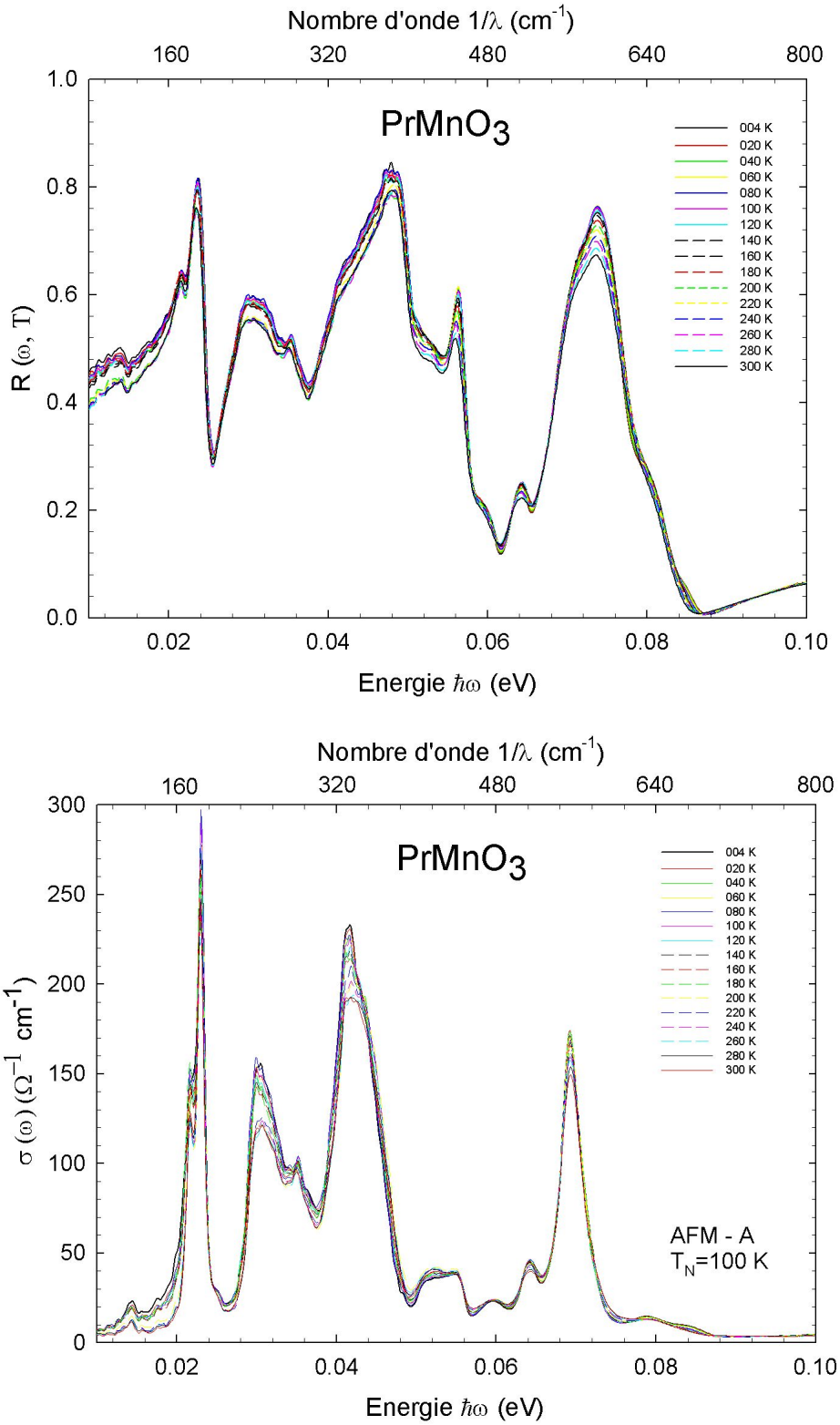


FIG. 4.6 – Dépendance en température de la réflectivité et de la conductivité optique des phonons de $PrMnO_3$.

4.3.1 Origine du pic à 2 eV

Plusieurs faits expérimentaux caractérisent le pic à 2 eV (figure 4.5) :
- la variation sensible de son intensité avec la température,
- le rôle apparent de la T_N (l'intensité paraît croitre autant entre 300 K et 100 K qu'entre 100 K et 4 K),
- le pic à 2 eV est large (environ 1 eV à mi - hauteur).

L'attribution des excitations optiques renvoit à la problématique de la détermination, de l'amélioration ou de la vérification de la structure électronique du composé étudié. Les résultats obtenus par divers auteurs et techniques sont résumés en annexe F pour $PrMnO_3$ dans le tableau F.4. Comme ces études sont peu nombreuses, il est utile de se référer également à celles concernant $LaMnO_3$, résumées dans les tableaux F.1, F.2, F.3 dans cette même annexe.

En particulier, la position de la bande remplie (ou du niveau) $2p$ de l'oxygène est sujette à controverse, mais elle est généralement située entre les bandes (niveaux) remplies t_{2g} et e_{g1}. On la considère par ailleurs large et partiellement hybridées aux électrons $3d$ du manganèse.

Plusieurs excitations optiques peuvent être envisagées à l'origine du pic à 2 eV :
- la transition d'un électron d'une bande (niveau) t_{2g} vers une bande (niveau) e_g, c'est une excitation de champ cristallin,
- la transition d'une électron d'une bande (niveau) O_{2p} vers une bande (niveau) e_g, c'est une excitation de CT, ou
- la transition d'une bande (niveau) e_{g1} vers une bande (niveau) e_{g2}, c'est une excitation JT.

Champ cristallin

Puisqu'une excitation optique conserve le spin, deux mécanismes permettent la transition d'un électron d'une bande (niveau) t_{2g} vers une bande (niveau) e_g : celle d'un $t_{2g\uparrow}$ vers un $e_{g2\uparrow}$ ou celle d'un $t_{2g\downarrow}$ vers un $e_{g1\downarrow}$. Le premier coûte l'énergie de champ cristallin plus celle JT, $\Delta_{CC} + E_{JT}$, et le second l'énergie de champ cristallin plus l'énergie de Hund $\Delta_{CC} + E_{J_H}$. Comme Δ_{CC} vaut environ 1 eV, E_{JT} plus de 1 eV et E_{J_H} quelques eV, on peut raisonnablement penser que ces excitations ne sont pas visibles dans notre fenêtre expérimentale qui est limitée à 2.2 eV.

Transfert de charge

Une excitation de CT consiste à exciter un électron d'une bande (niveau) O_{2p} vers une bande (niveau) e_g. En supposant par exemple que le site où a lieu la transition soit de spin haut, deux transitions optiques de CT sont possibles :

(i) la transition d'un électron $O_{2p\uparrow}$ vers une bande (niveau) $e_{g2\uparrow}$ dont le coût énergétique est par définition du CT Δ_{CT},

(ii) la transition d'un électron $O_{2p\downarrow}$ vers une bande (niveau) $e_{g1\downarrow}$ de coût énergétique $\Delta_{CT} - E_{JT} + E_{J_H}$

Deux arguments permettent d'écarter l'hypothèse de l'attribution du CT au pic à 2 eV : son coût énergétique qui serait supérieur à 2 eV et sa dépendance en température qui devrait être faible voire nulle.

– **Coût énergétique d'une excitation de CT**
L'énergie Δ_{CT} de l'excitation (i) a été estimée par la majorité des auteurs[1] comme supérieure à 3 eV à la fois pour $PrMnO_3$ (se reporter au tableau F.4) et $LaMnO_3$ (tableaux F.1, F.2, F.3), ce qui est en dehors de notre fenêtre expérimentale. S'il est déjà peu probable que le pic a 2 eV soit une excitation de CT, la dépendance en température nous permettra d'écarter définitivement cette hypothèse.
L'énergie de CT de (ii) $\Delta_{CT} - E_{JT} + E_{J_H}$ est encore supérieure puisque $E_{J_H} > E_{JT}$. Il est encore moins probable que cette excitation soit observable.

– **Dépendance en température**
La dépendance en température est différente si nous considérons une approche sur site ou une approche de bandes.

. **Approche sur site**
Dans une approche sur site, une excitation de transfert de charge est indépendante de l'ordre magnétique.
Puisqu'une transition optique conserve le spin, l'électron O_{2p} subissant une excitation de CT doit avoir le même spin que le niveau polarisé e_{g2} final. L'orbitale O_{2p} étant complète, il existe toujours un électron dont le spin soit compatible avec l'état final. L'état de spin du niveau e_{g2} étant par fort couplage de Hund parallèle au spin localisé des niveaux t_{2g}, cette transition est indépendante de l'ordre magnétique.
En faisant l'hypothèse que la légère contraction du réseau à basse température modifie faiblement les positions en énergie des niveaux O_{2p} et e_g, nous en déduisons que l'excitation de transfert de charge est indépendante de la température. Ce n'est pas ce que nous observons pour le pic à 2 eV.

1. Certains auteurs identifient précisemment le pic à 2 eV comme une excitation de CT. Ces résultats relativement anciens sont controversés. Pour la lisibilité des tableaux en annexes, nous avons pris la liberté en l'indiquant de réinterpréter leurs conclusions dans la vision plus moderne $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$.

. **Approche de bandes**
Dans une approche de bandes, l'interaction de DE provoque une augmentation de la DOS de la bande e_g avec l'alignement ferromagnétique des spins (voir page 40, ainsi que [49]). En dessous de la $T_N \approx 100\,\mathrm{K}$, $PrMnO_3$ étant AF - A, nous pouvons supposer que la DOS de la bande de l'état final e_g augmente en raison de l'existence de plans ferromagnétiques. Par ailleurs, nous faisons l'hypothèse que la bande de l'état initial O_{2p} est modifiée faiblement par la légère contraction du réseau à basse température. Nous en déduisons que le SW de la transition de CT évolue légèrement avec la température puisque l'effet du DE ne se traduit que sur la bande de l'état final et non sur celle de l'état initial. Le SW d'une transition $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ doit évoluer, en revanche, de manière plus significative avec l'aimantation puisque autant l'état initial que l'état final sont affectés par le DE. Expérimentalement, nous remarquons que le comportement du pic à 2 eV est très sensible à la température.

Comme le pic à 2 eV *n'est qu'à* 2 *eV* et évolue en température, nous écartons l'hypothèse du transfert de charge.

Transition $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$

L'énergie JT entre les bandes (niveaux) e_{g1} et e_{g2} a été estimée par diverses techniques (voir tableaux F.1, F.2, F.3 et F.4) autour de 2 eV. Mais analyser le pic à 2 eV comme la transition optique $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ peut sembler incongru puisqu'elle est normalement interdite sur site par une règle de sélection sauf en considérant une transition inter-bande ou une hybridation entre les orbitales e_g et O_{2p}.

De nouveau, la dépendance en température est différente si l'on se place dans une approche sur site ou une approche de bandes.

– **Approche sur site et exciton**
Une approche sur site de la transition $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ implique nécessairement l'hybridation des niveaux O_{2p} avec les niveaux e_g pour former de nouveaux états $e_{g1'}$ et $e_{g2'}$. À cause du fort couplage de Hund, le spin de l'électron sur $e_{g1'}$ est parallèle à celui des t_{2g}. Or puisqu'une transition optique conserve le spin, après excitation, le spin de l'électron sur $e_{g2'}$ sera toujours parallèle à celui des t_{2g}. Cette transition est donc indépendante de l'ordre magnétique et si nous supposons que les niveaux $e_{g1'}$ et $e_{g2'}$ n'évoluent pas en température, on obtient une transition indépendante de la température.
Ceci est visiblement en contradiction avec l'expérience qui montre une évolution significative (observée également par Quijada [136] dans $LaMnO_3$). Par ailleurs, dans des systèmes tels $PrMnO_3$ ou $LaMnO_3$ où la distorsion Jahn - Teller est dite statique, l'écart en énergie entre les niveaux $e_{g1'}$ et $e_{g2'}$ devrait peu varier d'un site à l'autre, ce qui devrait nous donner une

excitation optique de largeur étroite. Ceci est encore une fois en contradiction avec l'expérience puisque le pic à 2 eV possède une largeur à mi - hauteur de l'ordre de 1 eV.
Pour expliquer cette largeur anormalement grande, Allen et Perebeinos [5] ont proposé un mécanisme sur site assisté par des phonons. L'excitation électronique de plus basse énergie serait alors un orbiton[1] qui serait auto - piégé par une déformation locale du réseau. Par conséquent, cette excitation est similaire à un exciton de Frenkel observé dans les cristaux moléculaires [137]. Conformément au principe de Franck - Condon, son spectre de conductivité optique sera convolué à des processus multi - phononiques, provoquant un élargissement conséquent du pic[2]. Ce processus sur site étant indépendant de l'ordre magnétique, le seul effet de la température apparaîtra dans le peuplement des phonons qui impliquera une légère évolution du spectre (en particulier au seuil d'absorption).
Bien que cette approche soit séduisante, car de tels effets ont pu être observés dans des processus Raman résonnants [104] et que nous avons, nous-même, remarqué un couplage de la transition avec les phonons (voir page 116), elle ne rend pas compte de l'amplitude de l'évolution en température du pic à 2 eV.

– **Approche de bandes**
Rappelons que la règle de sélection $\Delta L = \pm 1$ n'interdit plus totalement une transition $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ dans une approche de bandes (comme c'est le cas sur site) mais l'affaiblit [110]. L'hybridation des niveaux e_g et des O_{2p} est toujours présente et augmente la probabilité de la transition.
Dans le cas où la bande e_{g1} est totalement remplie (le système est isolant), un alignement ferromagnétique des spins permet grâce au mécanisme du DE un abaissement de l'énergie du fondamental par un gain d'énergie cinétique. Dans un modèle à une bande, Furukawa [49] a montré que la DOS de la bande e_g augmente quand les spins s'alignent.
Comme en dessous de la $T_N \approx 100$ K, $PrMnO_3$ est AF - A (plans ferromagnétiques couplés antiferromagnétiquement), nous supposons que la DOS de la bande e_g augmente. En prolongeant cette idée à un modèle à deux bandes, les DOS des e_{g1} et e_{g2} augmentent toutes deux. Nous attendons donc un accroissement de la probabilité de transition et du poids spectral du pic en conductivité optique.
Ce comportement du SW a été prédit théoriquement par Millis dans un modèle à deux bandes [110] conduisant à un état fondamental ferromagnétique pour un composé parent à $x = 0$. Une augmentation du SW a également

1. Une excitation qui modifie avec ou sans propagation la nature de l'orbitale [6,60,141]. Ici cela serait une orbitale $e_g^{1'}$ en $e_g^{2'}$.
2. La structure fine liée aux nombreux pics multi - phononique sera difficilement observable du fait que les énergies de phonons sont beaucoup plus petites que E_{JT}.

été prédite théoriquement par Ahn et Millis [1–3] pour $LaMnO_3$ dans la phase AF - A, et a été vérifiée expérimentalement par Quijada [136].
Puisque dans $PrMnO_3$ cette propriété est vérifiée par le pic à 2 eV (valeur en accord avec l'énergie JT obtenus dans d'autres études sur $LaMnO_3$ et $PrMnO_3$, voir tableaux F.1, F.2, F.3 et F.4), il est naturel d'attribuer ce pic à une excitation inter - bandes $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ de bandes.

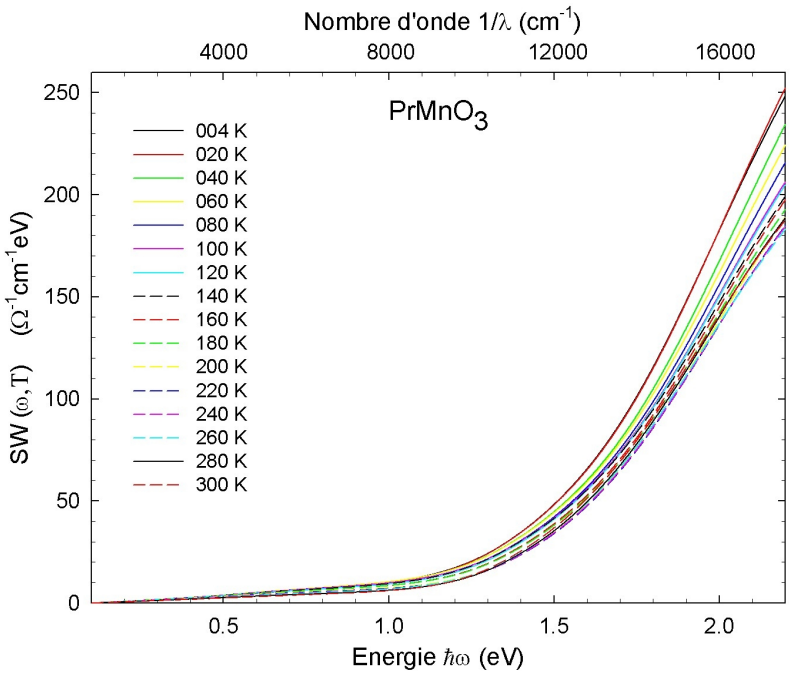
Étude quantitative du poids spectral de la transition $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$

Nous pouvons voir sur la figure 4.7 (a) que le SW à 2.2 eV[1] n'est pas conservé quand la température varie. Il y a un transfert de poids spectral des hautes énergies vers les basses énergies quand la température diminue. Pour retrouver (ou approcher) la règle de somme de conservation du poids spectral total, il faudrait pouvoir mesurer les excitations à $2J_H \approx 4$ eV et $E_{JT} + 2J_H \approx 6$ eV qui correspondent à la transition d'un électron vers une bande à spin opposé au sien. Quijada [136] observe l'attaque du pic à $2J_H$ à la limite de sa fenêtre expérimentale pour $LaMnO_3$.

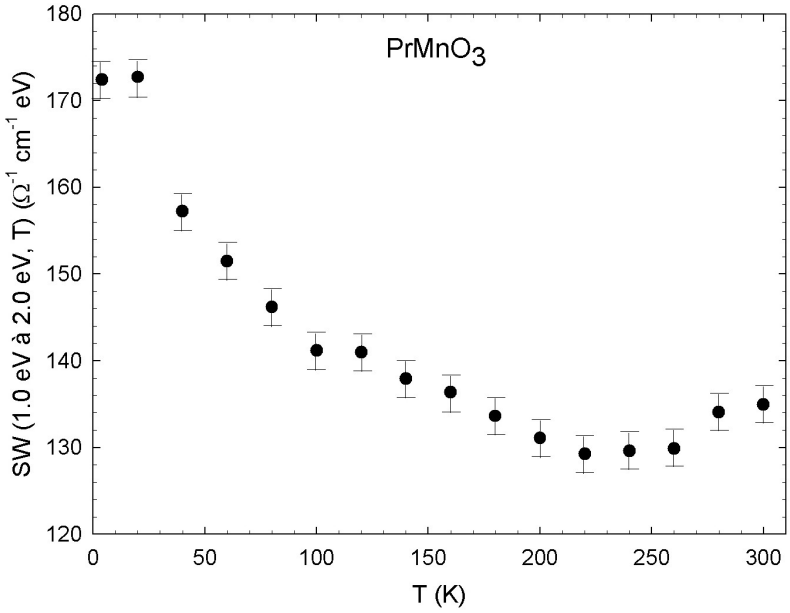
L'étude plus précise de l'évolution en température de la transition $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$, nous a conduit à intégrer la conductivité optique entre 1 et 2 eV. La coupure à basse énergie permet de nous affranchir des effets d'une éventuelle non-stoechiométrie en oxygène (polarons) ou d'un problème de raccordement des gammes spectrales. La coupure à haute énergie permet de limiter l'effet du raccordement du spectre expérimental avec l'extrapolation à haute énergie. En effet, l'extrapolation consiste en l'ajout d'un pic (à ≈ 3.5 eV) suffisament éloigné de la borne haute de la fenêtre expérimentale (2.2 eV) pour que l'effet de la « propagation » d'une excitation aux autres fréquences par la transformation de Kramers - Krönig (voir section 3.3) soit faible, ce qui justifie la coupure haute énergie.

Sur la figure 4.7.b, nous voyons que le SW du pic (plus précisemment de la moitié basse énergie du pic) est pratiquement indépendant de la température au dessus de 200 K. Quand la température baisse, il augmente faiblement jusqu'à $T_N \approx 100$ K. Si la température continue à baisser, l'augmentation devient plus importante jusqu'à ce que le poids spectral atteigne la saturation vers 20 K. Entre 220 et 100 K, le SW gagne 8 %, tandis qu'il augmente de plus de 20 % entre 100 et 4 K, soit une augmentation totale de 32 % entre 220 et 4 K. Finalement entre 300 et 4 K, l'augmentation est de 27 %. À titre de comparaison, Quijada a observé

1. Le poids spectral à ω_0 est l'intégrale de la conductivité de 0 à ω_0 : $SW(\omega_0) = \int_0^{\omega_0} \sigma(\omega)\, d\omega$. Il est souvent plus pertinent de considérer l'évolution en température du nombre de porteurs effectifs $N_{\text{eff}}(\omega_0) = \frac{2m\, V_{\text{maille}}}{\pi\, e^2}\, SW(\omega_0)$ plutôt que celle du poids spectral. En effet, les paramètres de mailles peuvent évoluer significativement avec la température. Cependant, dans notre gamme de température [4, 300] K, ce n'est pas le cas (voir par exemple [140] pour $LaMnO_3$), la variation du volume de la maille élémentaire est négligeable par rapport à celle du poids spectral et N_{eff} et SW restent proportionnels. Nous nous contenterons donc d'étudier le poids spectral.



(a) Poids spectral inférieur à $\hbar\omega$
(conductivité optique intégrée entre 0 et $\hbar\omega$).



(b) Poids spectral entre 1 et 2 eV
(conductivité optique intégrée entre ces deux bornes).

FIG. 4.7 – Dépendance en température du poids spectral de $PrMnO_3$.

une augmentation de 24 % dans $LaMnO_3$ entre 300 et 10 K.

Si nous supposons qu'à 220 K, le système est dans une phase paramagnétique *propre* (où les effets d'agitation thermique et de fluctuations ferromagnétiques sont négligeables) ce qui est une hypothèse vraisemblable puisque le poids spectral est minimal, l'observation d'une augmentation du SW de 32 % est satisfaisante puisque pouvant être interprétée :

- *à partir du scénario qualitatif suivant :*
  Bien au - dessus de T_N, dans l'état paramagnétique HT, il y a une équiprobabilité pour que les spins d'ions voisins soient parallèles ou opposés. Par conséquent, la moitié des couples d'ions voisins (ceux alignés ferromagnétiquement) peuvent participer à la transition $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ puisqu'une excitation optique conserve le spin. Cependant, dans la phase AF - A à BT, les quatre spins voisins dans le plan (a, b) sont parallèles alors que les deux autres spins voisins le long de l'axe c sont opposés et seulement 2/3 des manganèses peuvent participer à la transition optique. En conséquence, le SW de la transition à BT est plus élevé de 33 % qu'à HT.
- *par un calcul de liaisons fortes :*
  Une augmentation du poids spectral de 27 % entre 300 et 4 K est proche du résultat de Ahn et Millis [3] qui est de $30 - 50$ %.

Deux commentaires supplémentaires peuvent être faits sur la partie droite de la figure 4.7 :

(i) Le poids spectral commence à augmenter à partir de 200 K avec la diminution de la température, cependant l'augmentation du SW s'accélère à $T = T_N \approx 100$ K. Cette observation renforce l'idée que l'ordre magnétique joue un rôle prédominant dans l'amplitude de la transition optique mais souligne aussi le rôle des corrélations magnétiques à plus haute température.

(ii) Plusieurs auteurs [128, 138] ont proposé que $LaMnO_3$ est un semi - conducteur à gap indirect. Il est tentant de faire cette hypothèse pour $PrMnO_3$ et d'expliquer l'augmentation de poids spectral à haute température par un mécanisme assisté par des phonons.

Étude quantitative de l'effet du magnétisme sur la transition $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$

Le poids spectral de $PrMnO_3$ considéré sur toute la gamme expérimentale (à l'exception du domaine des phonons dont la contribution au SW est supposé négligeable) est représenté sur la figure 4.8. Nous remarquons de nouveau que le SW augmente de manière importante en dessous de la T_N. Il est donc légitime de tenter de relier cette variation de SW à la mise en place de l'ordre antiferromagnétique de type A. L'évolution en température de l'aimantation dans les plans

a été étudié par Mukhin [118] (voir figure 4.9) et semble suivre celle du poids spectral.

Le magnétisme dans les plans (a,b) et suivant l'axe c évoluent avec la température de manière opposée, pour pouvoir relier l'évolution de l'aimantation à la variation du poids spectral, il est donc nécessaire de prendre en compte, même schématiquement, l'anisotropie de la conductivité optique. Malheureusement l'échantillon étant une céramique, nous avons été conduis à faire l'hypothèse simplificatrice que chaque axe (x, y et z) compte pour 1/3 de la conductivité optique totale et ainsi donc pour 1/3 du poids spectral. Nous allons montrer qu'une telle hypothèse est justifiée dans notre situation.

- Si la longueur d'onde λ de la lumière lumière incidente est inférieure à la taille moyenne L des grains, alors la réflectivité totale est la somme des contributions de chaques grains [127]. La taille des grains de notre céramique font entre 1 et 2 microns, le pic mesuré en conductivité optique étant à 2 eV soit 0.625 microns, nous avons bien $\lambda < L$. Chaque axe compte pour 1/3 de la réflectivité totale (voir [89]).
- En faisant l'hypothèse (naturelle dans une vision sur site et plausible dans une vision de bandes) que les profils de la transition $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ sont identiques suivant les 3 directions de l'espace mais que leurs intensités diffèrent, nous déduisons du fait que chaque axe compte pour 1/3 de la réflectivité qu'il compte également pour 1/3 de la conductivité optique.

Dans les plans (a,b), la DOS des bandes $e_{g1\uparrow}$ et $e_{g1\downarrow}$ dépend de l'aimantation $M(T)$. Quand le plan est paramagnétique $M = 0$, il y a autant de spins $t_{2g\uparrow}$ que $t_{2g\downarrow}$ donc autant de niveaux $e_{g1\uparrow}$ que $e_{g1\downarrow}$ par un fort couplage de Hund. Les bandes ont la même DOS. Quand le plan est ferromagnétique $M = 1$, il n'y a plus que des $t_{2g\uparrow}$, la bande $e_{g1\downarrow}$ n'existe plus et celle $e_{g1\uparrow}$ possède une DOS doublée par rapport au cas paramagnétique. De manière générale, les DOS des $e_{g1\uparrow}$ et $e_{g1\downarrow}$ suivent linéairement l'aimantation (voir page 40) : la première augmente quand la seconde diminue. Elles s'écrivent :

$$\mathrm{DOS}(e_{g1\uparrow}^{(\mathrm{a,b})}) \propto \frac{1 + M(T)}{2} \tag{4.1a}$$

$$\mathrm{DOS}(e_{g1\downarrow}^{(\mathrm{a,b})}) \propto \frac{1 - M(T)}{2} \tag{4.1b}$$

Les DOS des bandes vides $e_{g2\uparrow}$ et $e_{g2\downarrow}$ évoluent comme celles des bandes e_{g1} (voir figure 4.10).

D'après la Règle d'Or de Fermi, la probabilité de transition est proportionnelle au produit des DOS des états initiaux et finaux. Comme les transitions optiques conservent le spin, la probabilité totale de la transition $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ est la somme des probabilités des transitions $e_{g1\uparrow} \rightarrow e_{g2\uparrow}$ et $e_{g1\downarrow} \rightarrow e_{g2\downarrow}$. En conséquence, elle

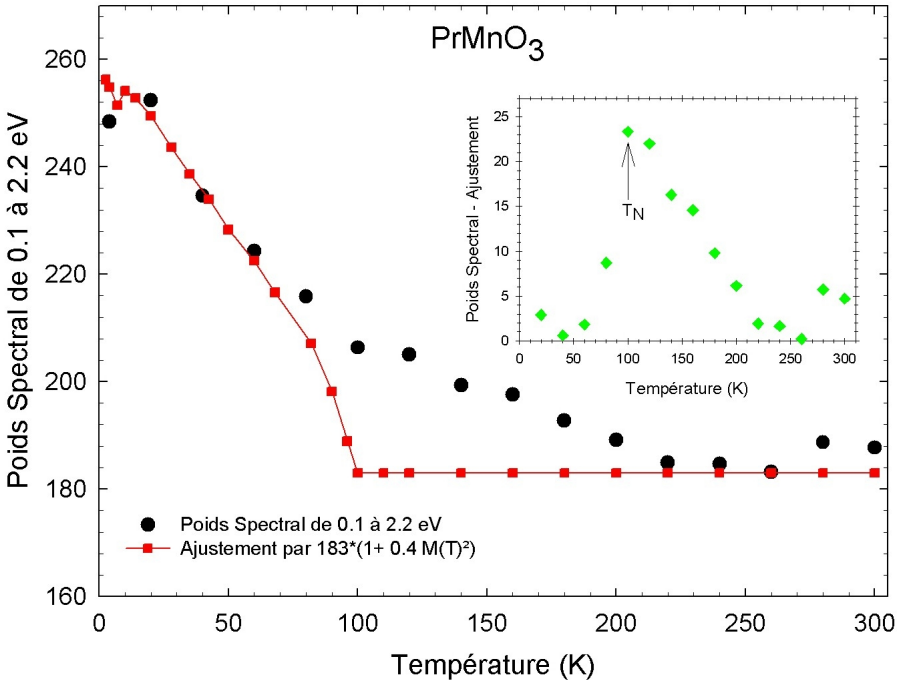


FIG. 4.8 – Dépendance en température du poids spectral intégré de 0.1 à 2.2 eV de $PrMnO_3$. Son ajustement par une fonction du type $C\,(1+\beta\,M(T)^2)$ (avec $C = 183$ et $\beta = 0.4$) est donné. L'insert montre la différence entre le poids spectral et l'ajustement. $M(T)$ est tirée de [118].

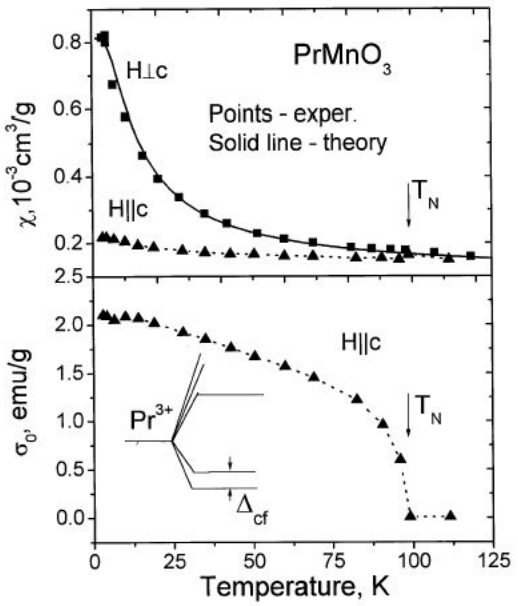


FIG. 4.9 – Dépendance en température de la susceptibilité (a) et de l'aimantation spontannée (b) dans les plans (a,b) de $PrMnO_3$. Figure tirée de [118].

est proportionnelle à :

$$(\frac{1+M(T)}{2})^2 + (\frac{1-M(T)}{2})^2 = \frac{1+M(T)^2}{2} \tag{4.2}$$

Suivant l'axe c, l'évolution des DOS avec $M(T)$ est alternée d'un plan à l'autre puisqu'il y a établissement d'un ordre antiferromagnétique. Considérons un plan (a,b) en particulier. Quand $M = 0$, ce plan (a,b) et l'axe c sont paramagnétiques. Les DOS des bandes $e_{g1\uparrow}$ et $e_{g1\downarrow}$ dans ce plan sont égales et celles des plans voisins le sont également. Quand $M = 1$, ce plan (a,b) est ferromagnétique $M = 1$, l'axe c est antiferromagnétique et les deux plans voisins sont couplés antiferromagnétiquement au plan (a,b). Dans (a,b), la DOS de la bande $e_{g1\uparrow}$ est maximale, celle $e_{g1\downarrow}$ est nulle alors que dans un plan voisin la DOS de la bande $e_{g1\uparrow}$ est nulle et celle de la bande $e_{g1\downarrow}$ est maximale. Par conséquent, l'évolution de la DOS d'une bande de spin donné dans un plan voisin suivant l'axe c est la même que celle du spin opposé dans le plan (a,b).
Si dans le plan (a,b), nous avons :

$$\mathrm{DOS}(e_{g1\uparrow}^{(\mathrm{a,b})}) \propto \frac{1+M(T)}{2} \tag{4.3}$$

alors dans un plan voisin suivant l'axe c,

$$\mathrm{DOS}(e_{g1\uparrow}^{(\mathrm{a,b})\ \mathrm{voisin}}) \propto \frac{1-M(T)}{2} \tag{4.4}$$

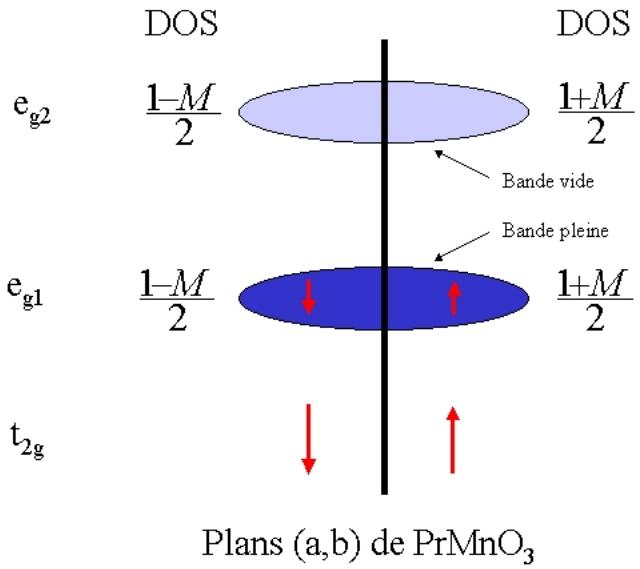


FIG. 4.10 – Représentation schématique de la DOS des bandes $e_{g1\uparrow}$, $e_{g1\downarrow}$ et $e_{g2\downarrow}$, $e_{g2\uparrow}$ dans le plan (a,b) en fonction de l'aimantation M dans le plan.

Comme les DOS des bandes e_{g2} évoluent comme celle des bandes e_{g1}, il faut faire la même distinction entre un plan (a,b) et ses plans voisins. Ceci est résumé sur la figure 4.11.

Si nous faisons l'hypothèse que les transitions optiques suivant l'axe c ont lieu entre plus proches voisins, une excitation $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ impliquera nécessairement deux bandes évoluant de manière opposée avec l'aimantation puisqu'une transition optique conserve le spin. Le poids spectral sera ainsi proportionnel à :

$$2\,\frac{1-M(T)}{2}\,\frac{1+M(T)}{2} = \frac{1-M(T)^2}{2} \tag{4.5}$$

En prenant en compte le fait que les plans (a,b) compte pour les 2/3 du SW et l'axe c pour 1/3 du SW, le poids spectral total est proportionnel à :

$$\text{Poids spectral} \propto \frac{2}{3}\,\frac{1+M(T)^2}{2}\,A + \frac{1}{3}\,\frac{1-M(T)^2}{2}\,B = C\,(1+\beta\,M(T)^2) \tag{4.6}$$

avec

$$A = \frac{3}{2}\,C\,(1+\beta) \tag{4.7a}$$

$$B = 3\,C\,(1-\beta) \tag{4.7b}$$

$$\frac{A}{B} = \frac{1}{2}\,\frac{1+\beta}{1-\beta} \tag{4.7c}$$

L'ajustement du poids spectral de la figure 4.8 par 4.6 en utilisant la courbe d'aimantation $M(T)$ de Mukhin [118] (figure 4.9) est pertinent en dessous de la T_N et au dessus de 200 K. Nous trouvons $C = 183$, $\beta = 0.4$ et $A/B = 1.17$.

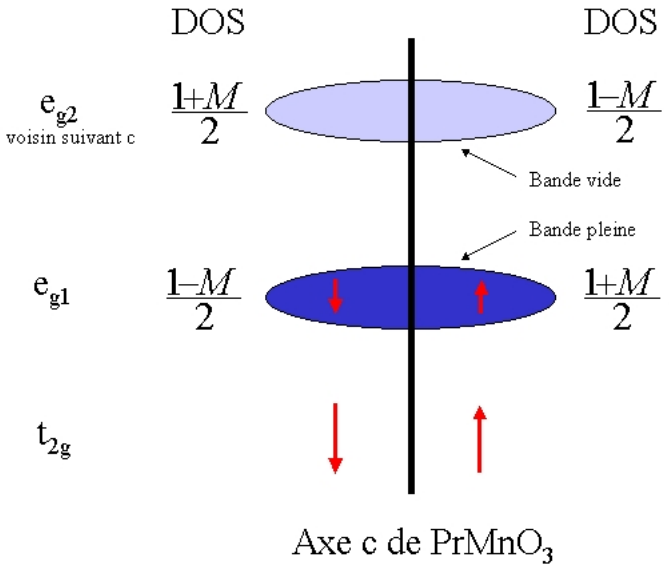


FIG. 4.11 – Représentation schématique de la DOS des sous - bandes $e_{g1\uparrow}$, $e_{g1\downarrow}$ d'un plan (a,b) et $e_{g2\downarrow}$, $e_{g2\uparrow}$ d'un plan (a,b) voisin suivant l'axe c en fonction de l'aimantation M du plan (a,b).

La différence notable entre le poids spectral et l'ajustement dans le domaine de température compris entre T_N et 200 K (voir insert de la figure 4.8) augmente quand baisse la température jusqu'à disparaître brutalement à la T_N. Nous notons une similitude entre la forme de cette courbe et l'évolution du signal RPE obtenu par Tovar [161] sur $LaMnO_3$ (voir figure 4.12).

Nous attendons que les fluctuations de spin donnent une contribution non-nulle au poids spectral, si les excitations optiques restent relativement locales. Nous pouvons aussi imaginer que cette contribution soit liée à des fluctuations d'orbitales (Murakami [120]). Cependant, dans ce cas on attend une plus grande gamme de température que $[200, 300]$ K puisque $T_{JT} \approx 820$ K.

Quoiqu'il en soit les mesures d'ellipsométrie polarisée de Kovaleva [91] sur $LaMnO_3$ laissent penser que ces fluctuations (vraisemblablement de spin) n'ont lieu que dans les plans (a,b) puisque si N^b_{eff} et N^c_{eff} évoluent fortement en dessous de la $T_N \approx 140$ K, N^c_{eff} n'évolue plus du tout au-dessus et N^b_{eff} évolue plus doucement avec un domaine d'évolution plus franc entre la T_N et 200 K (voir figure 4.13).

4.3.2 Etude du seuil d'absorption

$LaMnO_3$ a été vu par divers auteurs comme un semiconducteur à gap indirect. Pickett [128] a calculé par LSDA sa structure de bandes dans la phase AF - A avec la structure distordue observée expérimentalement (voir figure 4.14). Il trouve un gap indirect d'environ 0.4 eV. Au vu des similarités entre $LaMnO_3$ et $PrMnO_3$ (même valence des manganèses et distorsion JT dans les deux cas), il

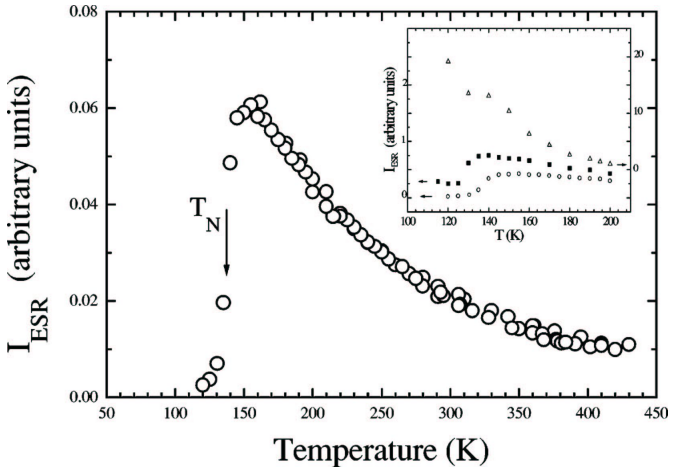


FIG. 4.12 – Dépendance en température du spectre de Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) doublement intégré de $LaMnO_3$. Insert : $LaMnO_{3.03}$ (□), $LaMnO_{3.05}$ (△). Figure tirée de [161].

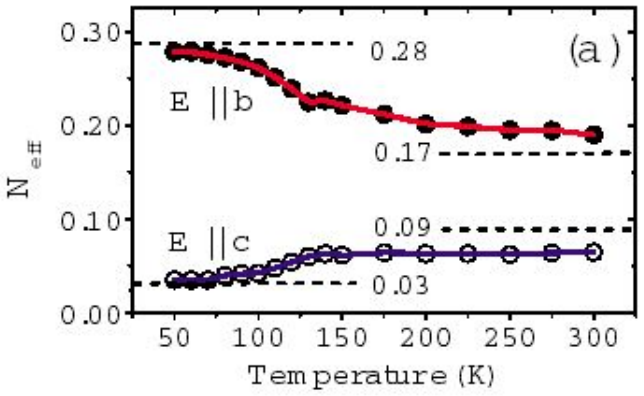


FIG. 4.13 – Dépendance en température du nombre de porteurs effectifs (proportionnel au poids spectral) dans les plans (a,b) ou suivant l'axe c. Figure tirée de [91].

est raisonnable d'essayer de caractériser ce dernier par un gap indirect.

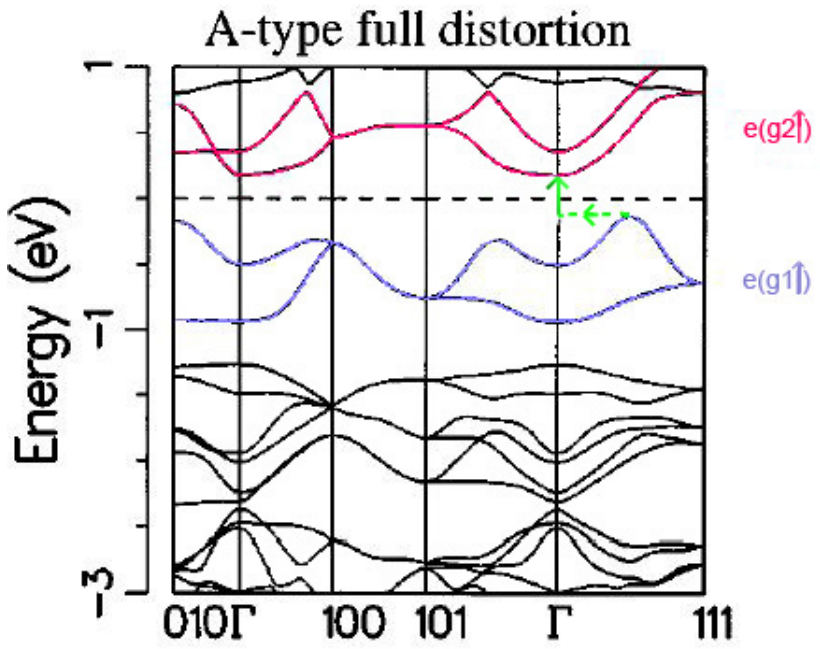


FIG. 4.14 – Structure de bandes de $LaMnO_3$ (AF - A, distorsions structurales) calculée par LSDA tirée de [128]. Les flèches vertes indiquent la transition indirecte $e_{g1\uparrow} \rightarrow e_{g2\uparrow}$ (l'absorption d'un phonon pour les pointillés et d'un photon pour le trait plein).

Pour étudier l'évolution en température du seuil d'aborption de $PrMnO_3$ et vérifier si nous pouvons retrouver un comportement de gap indirect, des coupes à énergie fixée de la partie imaginaire de la fonction diélectrique ϵ_2 au voisinnage du seuil ont été effectuées pour toutes les températures. Ces coupes sont représentées figure 4.15. Comme nous l'avons vu dans la section précédente, en dessous de la T_N (et même de 200 K à cause des fluctuations ferromagnétiques), l'évolution des fonctions optiques est guidée par la mise en place du ferromagnétisme qui risque de masquer des phénomènes moins intenses. S'il existe un mécanisme d'excitation optique assisté par des phonons, il ne pourra être observé qu'à HT là où les fluctuations ferromagnétiques n'existent plus et le peuplement des phonons prend de l'importance.

En ne considérant qu'un seul mode phonon, la partie imaginaire de la fonction diélectrique s'écrit :

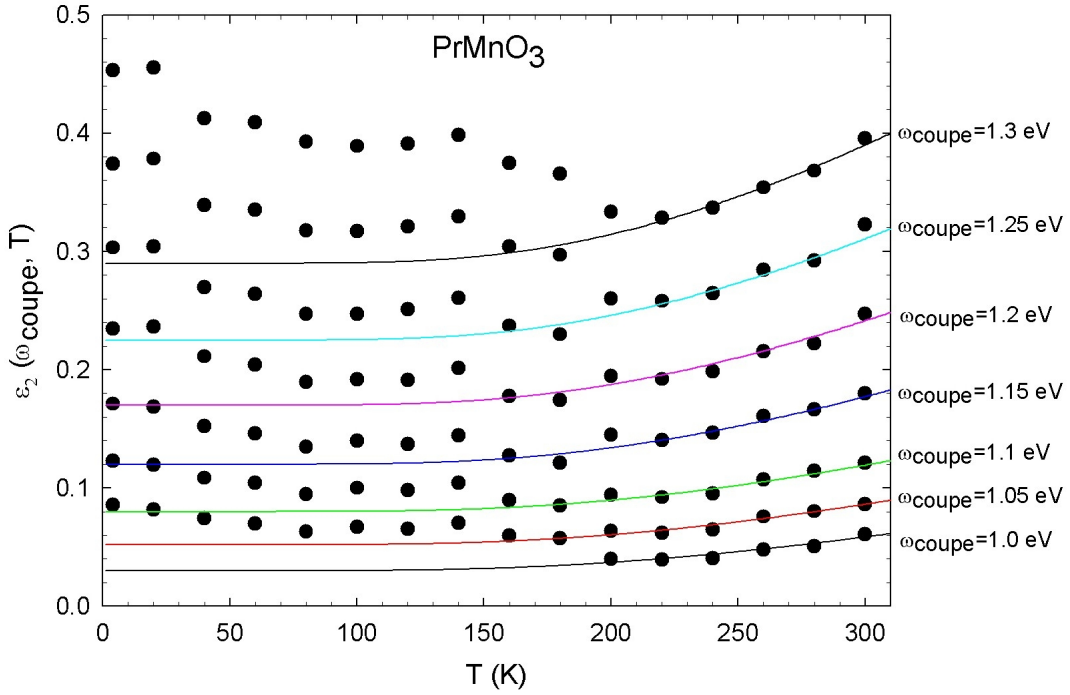


FIG. 4.15 – Coupes de la partie imaginaire de la fonction diélectrique de $PrMnO_3$ au voisinnage du seuil d'absorption à énergie fixée en fonction de la température. Leurs ajustements par $A\,N_{\mathrm{BE}}(T)+B$ où $N_{\mathrm{BE}}(T)$ est la fonction de Bose - Einstein sont représentés. L'énergie de phonon a été prise à $E_{ph} = 0.07\,\mathrm{eV}$. Les paramètres A et B sont indiqués dans le tableau 4.2.

$$\begin{aligned}\epsilon_2(\omega) &= \tfrac{1}{\omega^2} \quad \left[\left|\chi_{\text{émission}}\right|^2 \left(N_{\text{BE}}(T)+1\right)\left(\hbar\,\omega - E_g - E_{ph}\right)^2 \right.\\ &\qquad \left. + \left|\chi_{\text{absorption}}\right|^2 N_{\text{BE}}(T)\left(\hbar\,\omega - E_g + E_{ph}\right)^2\right] \end{aligned} \tag{4.8}$$

que nous pouvons réécrire comme la somme d'un terme dépendant de la température (où intervient la statistique de Bose - Einstein $N_{BE}(T)$) et d'un autre indépendant de la température :

$$\epsilon_2(\omega) = A\left(\omega\right) N_{\text{BE}}(T) + B\left(\omega\right) \quad \text{avec} \quad N_{\text{BE}}(T) = \frac{1}{e^{E_{ph}/k_B T} - 1} \tag{4.9}$$

où $A\left(\omega\right)$, $B\left(\omega\right)$ et $C\left(\omega\right) = A\left(\omega\right) - B\left(\omega\right)$ sont définis par

$$\begin{aligned} A\left(\omega\right) &= \tfrac{1}{\omega^2} \quad \left[\left|\chi_{\text{émission}}\right|^2 \left(\hbar\,\omega - E_g - E_{ph}\right)^2 \right.\\ &\qquad \left. + \left|\chi_{\text{absorption}}\right|^2 \left(\hbar\,\omega - E_g + E_{ph}\right)^2\right] && (4.10\text{a})\\ B\left(\omega\right) &= \tfrac{1}{\omega^2} \quad \left|\chi_{\text{émission}}\right|^2 \left(\hbar\,\omega - E_g - E_{ph}\right)^2 && (4.10\text{b})\\ C\left(\omega\right) &= \tfrac{1}{\omega^2} \quad \left|\chi_{\text{absorption}}\right|^2 \left(\hbar\,\omega - E_g + E_{ph}\right)^2 && (4.10\text{c}) \end{aligned}$$

En se plaçant à une fréquence fixée ω_{coupe}, nous pouvons déterminer $A\left(\omega_{\text{coupe}}\right)$ et $B\left(\omega_{\text{coupe}}\right)$ en ajustant l'évolution en température de $\epsilon_2\left(\omega\right)$ par l'équation 4.9. C'est ce qui a été fait sur la figure 4.15 en prenant comme énergie de phonon $E_{ph} = 0.07\,\text{eV}$ (mode dit d'étirement ou de « stretching »). Des valeurs plus grandes ou plus petites que $0.07\,\text{eV}$ ne permettent pas d'ajuster l'évolution en température de ϵ_i à toutes les énergies. Les paramètres $A\left(\omega_{\text{coupe}}\right)$, $B\left(\omega_{\text{coupe}}\right)$ et $C\left(\omega_{\text{coupe}}\right)$ sont indiqués dans le tableau 4.2.

ω_{coupe}	$A\left(\omega_{\text{coupe}}\right)$	$B\left(\omega_{\text{coupe}}\right)$	$C\left(\omega_{\text{coupe}}\right)$
1	0.40	0.03	0.37
1.05	0.48	0.052	0.43
1.1	0.55	0.08	0.47
1.15	0.80	0.12	0.68
1.2	1.0	0.17	0.83
1.25	1.2	0.23	0.98
1.3	1.4	0.29	1.11

TAB. 4.2 – Paramètres d'ajustement $A(\omega)$ et $B(\omega)$ apparaissant dans l'équation 4.9 pris à $\omega = \omega_{\text{coupe}}$ fixé représentés sur la figure 4.15 avec une énergie de phonon de $E_{ph} = 0.07\,\text{eV}$. Le paramètre $C(\omega)$ est également déduit.

En faisant l'hypothèse simplificatrice (valable au voisinage du seuil d'absorption) que l'élément de matrice d'émission d'un phonon $\chi_{\text{émission}}$ (combinaison du

Hamiltonien dipolaire électrique et d'un couplage électron-phonon) est indépendant de ω,

$$\sqrt{B(\omega)\,(\hbar\omega)^2} \tag{4.11}$$

doit être linéaire en $\hbar\omega$. C'est ce que nous pouvons remarquer sur la figure 4.16 (a). Nous en déduisons que l'énergie du seuil d'absorption (gap) vaut $E_g = 0.83\,\text{eV}$.
Si la même hypothèse est faite pour $\chi_{\text{absorption}}$,

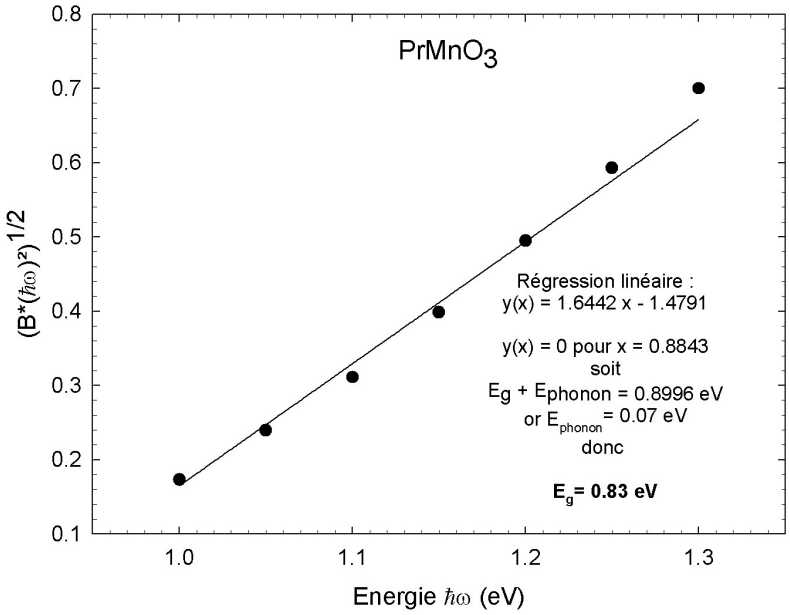
$$\sqrt{C(\omega)\,(\hbar\omega)^2} \tag{4.12}$$

doit également être linéaire, ce qui est visible sur la figure 4.16 (b).
L'énergie du seuil d'absorption E_g vaut alors $E_g = 0.84\,\text{eV}$ ce qui est cohérent avec le résultat précédent. Ceci est également en bon accord avec les seuils d'absorption obtenus par d'autres auteurs pour $PrMnO_3$ et $LaMnO_3$ (voir tableaux F.1, F.2, F.3 et F.4).

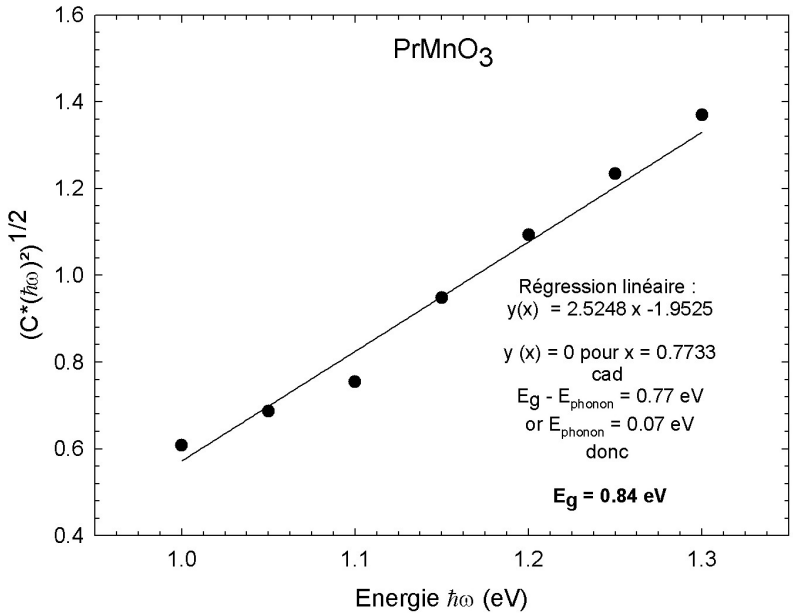
4.3.3 Conclusion

La conductivité optique de $PrMnO_3$ est caracterisée par un pic à 2 eV dont le poids spectral dépend de la température. Nous avons interprété l'origine de cette excitation optique comme la transition interbandes $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ qui résulte de l'effet Jahn - Teller. Nous avons utilisé la densité d'état, obtenue à partir du modèle du double échange à une orbitale proposé par Furukawa [49], pour étudier l'évolution en température du poids spectral. Nous montrons que les propriétés optiques de basse énergie ($< 2\,\text{eV}$) de l'isolant antiferromagnétique de type A $PrMnO_3$, résultent essentiellement des interactions de Jahn - Teller et de double échange. Les corrélations magnétiques subsistent dans la phase paramagnétique jusqu'à $2\,T_N$.

Enfin, l'analyse détaillée du seuil d'absorption montre que $PrMnO_3$ est un isolant à gap indirect avec $E_g \approx 0.8\,\text{eV}$.



(a) $\sqrt{B(\omega)\,(\hbar\omega)^2}$



(b) $\sqrt{C(\omega)\,(\hbar\omega)^2}$

FIG. 4.16 – Dépendance en énergie des contributions au seuil d'absorption de $PrMnO_3$: $B\,(\omega)$ en (a) et de $C\,(\omega)$ en (b) definies en 4.10.

Chapitre 5

Le système $CaMnO_3$

$CaMnO_3$ est un composé parent très différent de $PrMnO_3$ puisque la valence du manganèse est Mn^{4+}. La configuration électronique des niveaux $3d$ de Mn est donc d^3 dans un état de haut spin où les spins des trois électrons sont parallèles en raison de la règle de Hund. Une énergie de champ cristallin $\Delta_{CC} \approx 1\,\text{eV}$ sépare les niveaux e_g des t_2g ce qui donne la configuration $t_{2g}^3\, e_g^0$.

Les orbitales t_{2g} sont supposés s'hybrider faiblement avec les O_{2p} et sur un site les trois électrons t_{2g} de spins parallèles peuvent être considérés comme un spin localisé $S = 3/2$.

À HT, le système est dans une phase paramagnétique. À BT, le système est antiferromagnétique de type G ($T_N \approx 130\,\text{K}$), ce qui signifie que les spins localisés sont couplés antiferromagnétiquement dans les trois directions de l'espace.

5.1 Préparation et Structure

L'échantillon de $CaMnO_3$ étudié a été élaboré au LEMA par Virginie Brizé. Il s'agit d'une céramique obtenue par voie citrate modifiée [37]. Le gel a été calciné à $700°\,C$ pendant 5 heures (montée en température en 2 h et descente en 2 h). La poudre obtenue a ensuite été pressée sous forme d'une pastille dans une presse isostatique avec une pression de 3000 bar pendant 15 minutes (après une montée en pression de 15 min). La pression a ensuite été redescendue jusqu'à 2000 bar par palier de 200 bar d'une durée de 2 min chacun. La redescente de 2000 bar à la pression atmosphérique s'est faite en 15 min. La pastille a ensuite été frittée à $1300°\,C$ sous air pendant 24 heures (montée $1°/min$) puis recuite sous O_2 à $800°\,C$ pendant 1 h.

La céramique a ensuite été polie au 1/4 de micron.

Des mesures de diffraction des rayons X de longueur d'onde $\lambda = 1.5406\,\text{Å}$ (voir figure 5.1) à la température ambiante ont montré que l'échantillon est monophasé, de groupe d'espace $Pbnm$ avec les paramètres cristallins $a = 5.258(5)\,\text{Å}$, $b =$

5.278(5) Å et $c = 7.443(5)$ Å.

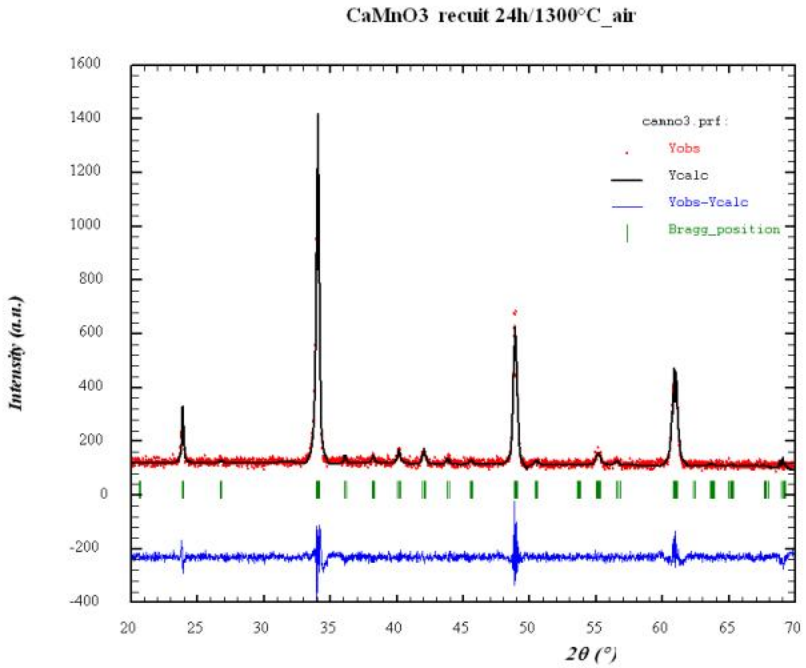
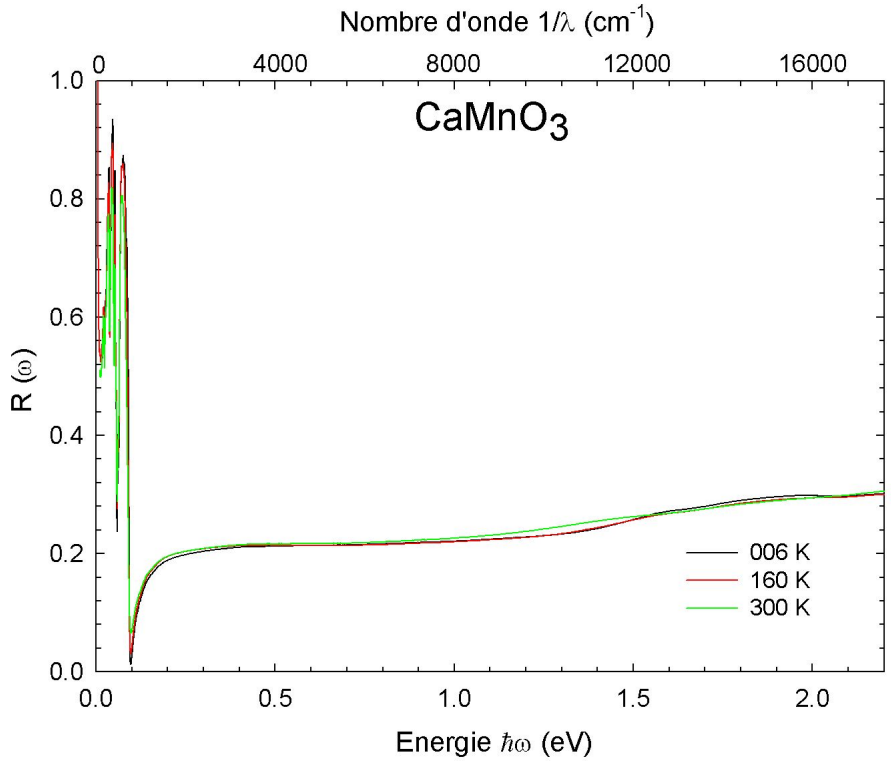


FIG. 5.1 – Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda = 1.5406$ Å) de $CaMnO_3$ à la température ambiante. Affinement : $\chi^2 = 1.10$, $R_{\text{Bragg}} = 1.53$

Ces résultats sont en très bon accord avec les échantillons stoechiométriques décrits dans la littérature [58, 73, 100, 129].

5.2 Réflectivité en température

La réflectivité de l'échantillon de $CaMnO_3$ a été mesurée à 6, 160 et 300 K. Elle est représentée sur la figure 5.2. La région au dessus de 0.1 eV correspondant aux excitations électroniques ne semble dépendre que faiblement de la température. En réalité, en regardant un agrandissement des spectres de réflectivité, nous observons une légère évolution. La conductivité optique est déduite par une transformation de Kramers - Krönig après extrapolation à haute (36 eV) et basse (0.5 meV) énergies (voir section 3.3). Sur la figure 5.2, nous pouvons remarquer que le sommet du premier grand pic d'excitation électronique se situe au delà de la gamme expérimentale. Son attaque vers 1.5 eV varie sensiblement avec la température. Les nombreux pics en dessous de 0.1 eV, observables dans la réflectivité et la conductivité, sont les modes phonons (voir figure 5.4).



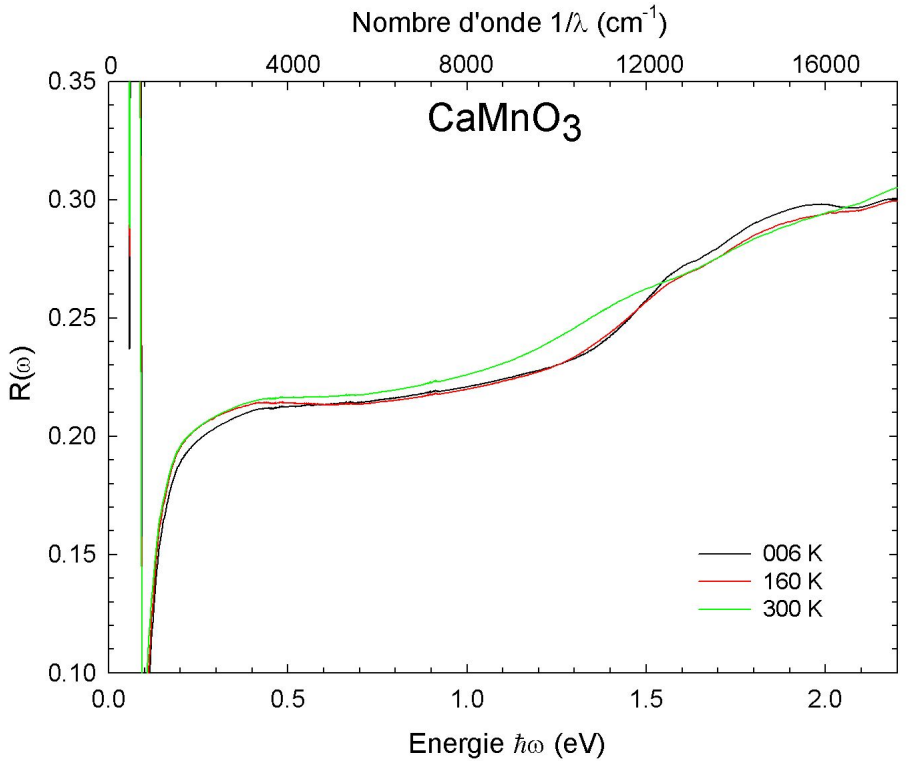


FIG. 5.2 – Dépendance en température de la réflectivité de $CaMnO_3$. Agrandissement de la réflectivité sur toute la gamme en énergie.

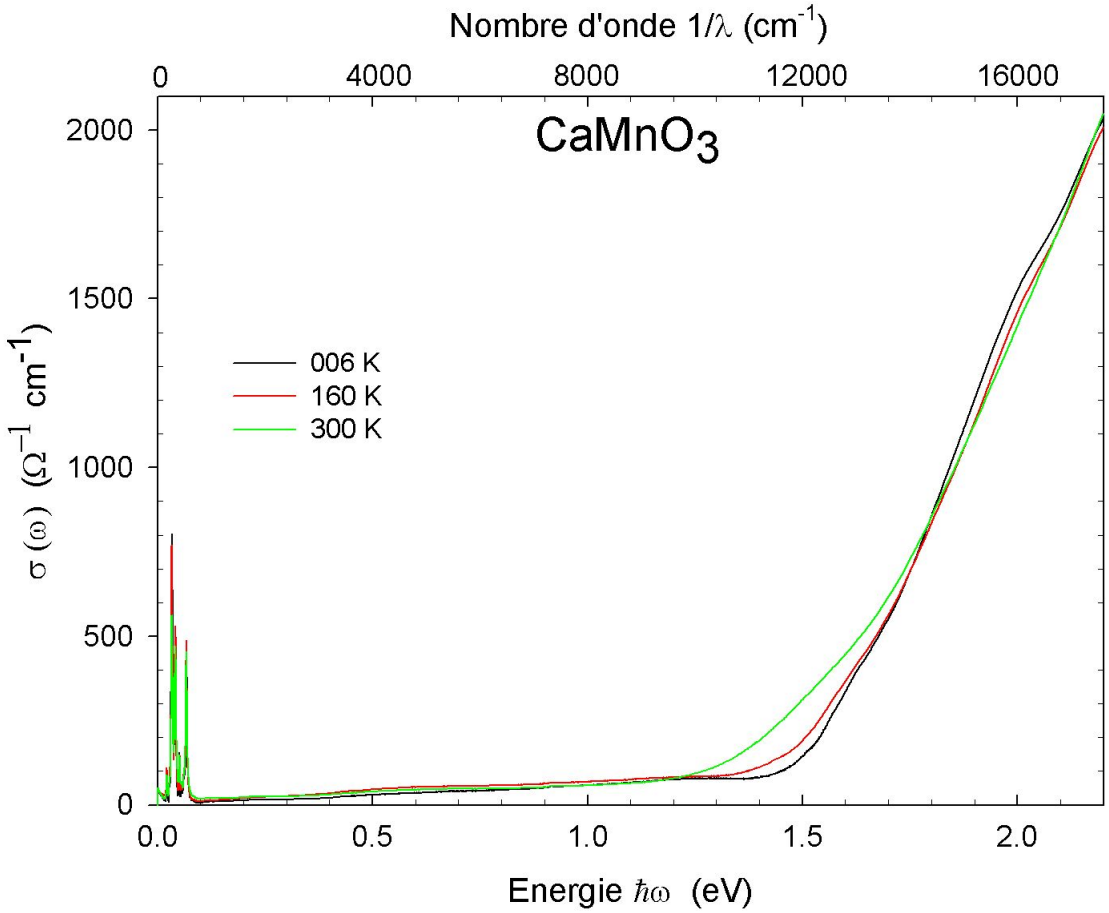


FIG. 5.3 – Dépendance en température de la conductivité optique de $CaMnO_3$.

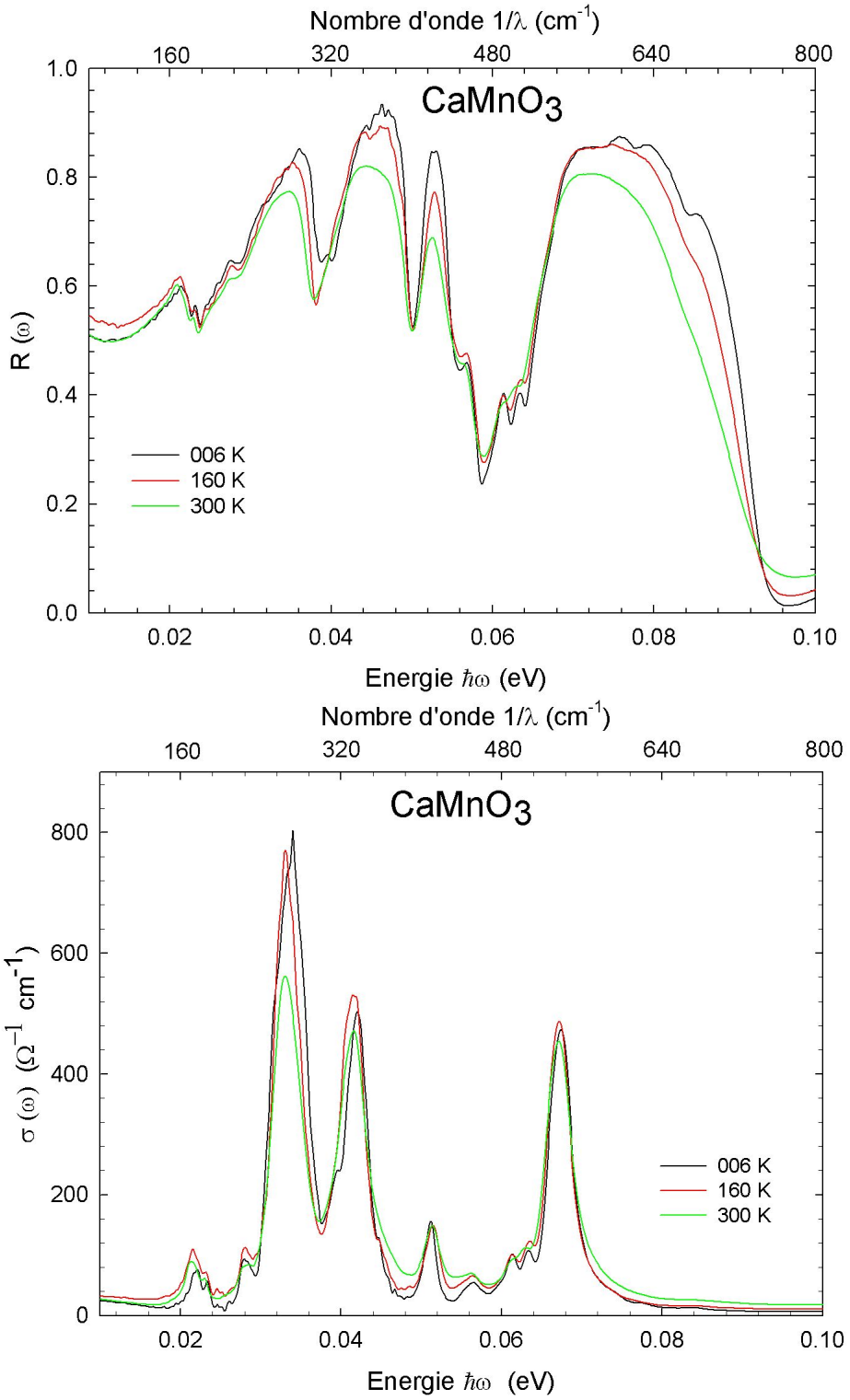


FIG. 5.4 – Dépendance en température de la réflectivité et de la conductivité optique des phonons dans $CaMnO_3$.

5.3 Description des excitation électroniques de basse énergie

Sur la figure 5.2, deux contributions à la conductivité optique sont observables : un pic très intense au delà de 2 eV et une bosse large et peu intense centrée vers 1.1 eV.

5.3.1 La « bosse » large à 1.1 eV : polaron ou transition $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$?

Pour Loshkareva [97], la bande d'absorption large à basse énergie est liée à la non-stoechiométrie en oxygène de l'échantillon. Plus précisemment, il propose l'excitation d'un électron de la bande $e_{g1\uparrow}$ vers la bande e_g ou plus simplement d'un site Mn^{3+} vers un site Mn^{4+}. Cette interprétation en terme de polaron est raisonnable d'un point de vue énergétique puisqu'il trouve cette excitation centrée vers 0.7 eV[1].

Excitation polaronique

Le scenario d'un polaron permet de rendre compte du SW de la transition optique. En effet, bien que peu intense en comparaison du pic à haute énergie, le poids spectral de cette « bosse large » est loin d'être négligeable : typiquement, on obtient $60\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ eV par un ajustement gaussien[2].

- **Approche sur site**
  Dans une vision sur site, les nombres moyens de premiers voisins Mn^{4+} dont le spin est identique à celui du Mn^{3+} sont différents dans la phase paramagnétique à HT et dans la phase AF-G à BT. Nous attendons donc un effet de la température sur ce type d'excitation. De plus, il faut à BT que les transitions se fassent entre second voisins puisqu'une excitation vers un premier voisin, nécessairement couplé antiferromagnétiquement, rajoute l'énergie de Hund $2\,J_H \approx 3 - 4$ eV.

- **Approche de bandes**
  Par ailleurs, une vision de bandes à BT semble difficile à concevoir puisque une largeur de bande non nulle de la bande e_{g1} nécessite une délocalisation des électrons e_{g1}, or celle-ci n'est pas favorisée dans l'approximation du DE à cause des premiers voisins couplés antiferromagnétiquement.

1. Nous verrons dans le chapitre consacré au système $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ que le pic observable en conductivité optique d'un polaron se situe suivant x entre 0.5 et 1 eV.
2. Dans ce même chapitre, nous verrons aussi qu'un tel SW pour un polaron correspondrait à un dopage effectif $x \approx 0.98$ or $x = 1 - 2\delta$ pour $CaMnO_{3-\delta}$, $\delta \approx 0.01$

- **Polarons magnétiques**
  Une troisième hypothèse sur site, peut être formulée : il s'agit des polarons magnétiques [24,25,57,58,96,123] qui sont des objets d'une taille supérieure au petit polaron, habituellement considéré dans les manganites. Dans un polaron magnétique, les spins sont couplés ferromagnétiquement par le DE. L'excitation optique considérée dans ce cas consiste par le saut d'un électron d'un site Mn^{3+} vers un site voisin Mn^{4+} à l'intérieur même du polaron magnétique.

En résumé, sauf (peut-être) le cas du polaron magnétique, nous attendons un effet sensible de la température sur le SW d'origine polaronique. Cet effet n'est pas observé.

Excitation $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$

Dans nos spectres, l'énergie mesurée de 1.1 eV est supérieure aux 0.7 eV obtenus par Loshkareva [97]. Cette remarque qui n'interdit pas une interprétation en terme de polaron, permet aussi d'envisager un mécanisme de type $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$. Ce scénario qui implique l'existence de Mn^{3+}, n'est possible que s'il existe une non-stoechiométrie en oxygène, comme dans la vision polaronique. Cette énergie de 1.1 eV est d'ailleurs comparable avec les valeurs que nous trouvons pour les composés $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$. Néanmoins le poids spectral « élevé » observé est peu compatible avec ce type de transition généralement peu intense[1].

- **Approche sur site**
  Dans une vision sur site, ce scénario possède l'avantage, de ne pas nécessiter de transitions entre second voisins à BT puisque la transition $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ a lieu au sein du même manganèse. Elle est donc nécessairement indépendante de l'ordre magnétique et donc de la température, ce qui est bien ce que nous observons.

- **Approche de bandes**
  Une vision de bandes semble peu appropriée pour la transition $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ pour la même raison que dans le cas d'une excitation polaronique : la formation des bandes e_{g1} et e_{g2} necessite la délocalisation des électrons e_{g1} par le DE qui est pénalisée dans la phase BT. Une telle transition devrait donc être caractérisée par une dépendance en température, ce qui n'est pas observé.

1. Dans le chapitre sur $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$, nous verrons que l'énergie $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ est comprise entre 1 et 2 eV. Un SW de $60\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ eV correspondrait à un dopage effectif de $x \approx 0.6$ soit un $\delta \approx 0.2$.

Cette « bosse large » à basse énergie montre à la fois des caractéristiques de type polaronique et de type $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ sur site. L'approche polaronique est étayée par l'observation du poids spectral élevé et son indépendance en température s'il s'agit d'un polaron magnétique. Par contre, la position en énergie et l'absence d'effet de la température, appuyent la seconde approche. Il est ainsi difficile de conclure sur l'origine de cette « bosse ». Néanmoins, la largeur importante de l'excitation ($\approx 1\,\text{eV}$) laisse suggérer que les deux excitations sont en fait présentes et se superposent. Quoiqu'il en soit le rôle de la stoechiométrie en oxygène y joue un rôle crucial.

5.3.2 Pic intense au - delà de 2 eV

Le pic situé au - delà de 2 eV est très intense (supérieur à $2000\,\Omega^{-1}cm^{-1}$) et présente une évolution en température uniquement au seuil d'absorption. La configuration électronique de $CaMnO_3$ étant $t_{2g}^3\,e_g^0$ et sachant que les niveaux O_{2p} sont proches en énergie des niveaux t_{2g} (voir tableaux F.5 et F.6 en annexe F), ce pic peut être interprété suivant deux type transitions : une excitation de champ cristallin ou un transfert de charge.

Champ cristallin

C'est l'excitation d'un électron de la bande ou d'un niveau $t_{2g\uparrow}$ ($t_{2g\downarrow}$) vers $e_{g\uparrow}$ ($e_{g\downarrow}$). Compte tenu de la dispersion des bandes (voir figure 5.5) et de l'énergie de champ cristallin $\Delta_{CC} \approx 1\,\text{eV}$, un pic au-delà de 2 eV avec un seuil d'absorption vers 1.5 eV peut être raisonnablement interprété en terme de $t_{2g} \rightarrow e_g$. Cette excitation est cependant interdite sur site et pénalisée en termes de bandes à cause de la règle de sélection $\Delta L = \pm 1$. L'hybridation des O_{2p} avec t_{2g} (faible) et avec les e_g (forte) augmente la probabilité de transition. Des mécanismes de transitions optique d'ordre supérieur (telles les transitions quadripolaires) rendant l'excitation observable pourraient être imaginés : c'est l'absorption directe interdite [173]. Quoiqu'il en soit l'effet de l'ordre magnétique et donc de la température devrait être faible sur l'amplitude d'une telle excitation. En effet, suivant une vision sur site, l'ordre magnétique n'intervient pas et est toujours possible puisque le niveau e_g est vide. Dans la vision de bandes, seules les DOS des bandes $e_{g\uparrow}$ et $e_{g\downarrow}$ sont modifiées lors de l'établissement de l'ordre magnétique mais pas celle des t_{2g} (qui sont considérés comme localisés) ; nous attendons alors l'absence d'un effet global de la mise en ordre des spins e_g sur ce type d'excitation.

Transfert de charge

C'est l'excitation d'un électron de la bande (niveau) O_{2p} vers la bande (niveau) e_g. L'amplitude de cette transition est indépendante de la température dans

une vision sur site puisqu'il y a autant de O_{2p} de spins haut que bas ce qui la rend indépendante de l'ordre magnétique. Elle devrait par ailleurs être faiblement dépendante de la température dans une vision de bandes puisque seules les DOS des bandes e_g sont alors modifiées (comme pour le champ cristallin) mais pas la bande O_{2p}. Comme cette excitation n'est pas limitée par une règle de sélection comme pour la transition de champ cristallin, la forte intensité du pic s'explique bien par le transfert de charge. De plus, son énergie est cohérente avec celle prévue théoriquement (voir tableaux F.5 et F.6 en annexe F).

Le pic au-delà de 2 eV semble donc correspondre principalement à une excitation de transfert de charge.

5.3.3 Seuil d'absorption

Si le transfert de charge explique convenablement les ordres de grandeur de l'intensité et de l'énergie du pic ainsi que son indépendance en température, il n'explique pas la variation du seuil d'absorption. Deux explications sont envisageables : un effet de l'ordre magnétique (par une modification de l'enérgie du gap ou de la composante de champ cristallin) ou un effet des phonons (par un effet de gap indirect).

La structure de bandes de $CaMnO_3$ calculée par LDA [145] ou LSDA [128] (voir aussi tableaux F.5 et F.6 en annexe F) montre que le gap entre les bandes $t_{2g\uparrow}$ et $e_{g\uparrow}$ est plus petit que celui entre les bandes O_{2p} et $e_{g\uparrow}$ et qu'il est à la fois direct et indirect dans les deux cas. C'est cette complexité qui rend l'étude quantitative du seuil d'absorption de $CaMnO_3$ délicate (à la différence de $PrMnO_3$ dont la structure de bandes apparaît plus simple).

Par exemple pour Satpathy (voir figure 5.5), la première transition entre une bande pleine et une bande vide est une excitation $t_{2g\uparrow} \rightarrow e_{g\uparrow}$ pour un gap d'environ 0.9 eV direct en $\vec{k} = X$ et indirect (via un phonon) entre X et Γ. Pour le transfert de charges, le gap est direct en $\vec{k} = X$ et indirect entre Γ et X d'énergie environ 2 eV environ.

Tout d'abord, bien qu'une analyse similaire à celle effectuée pour $PrMnO_3$ soit difficilement réalisable, nous pouvons remarquer que l'effet des phonons sur le gap semble réel puisqu'en essayant d'ajuster les coupes en énergie de la partie imaginaire de fonction diélectrique (voir figure 5.6) donnée par

$$\epsilon_2(\omega) = A(\omega)\, N_{\mathrm{BE}}(T) + B(\omega) \quad \text{avec} \quad N_{\mathrm{BE}}(T) = \frac{1}{\mathrm{e}^{E_{ph}/k_B T} - 1} \tag{5.1}$$

avec $\omega = \omega_{\mathrm{coupe}}$, nous obtenons que pour chaque énergie de coupe associé à un couple de paramètres $\{A(\omega_{\mathrm{coupe}}),\, B(\omega_{\mathrm{coupe}})\}$, la fonction $N_{BE}(T)$ est inchangée. L'énergie du phonon y apparaissant est $E_{ph} = 0.04$ eV. Ceci montre l'importance

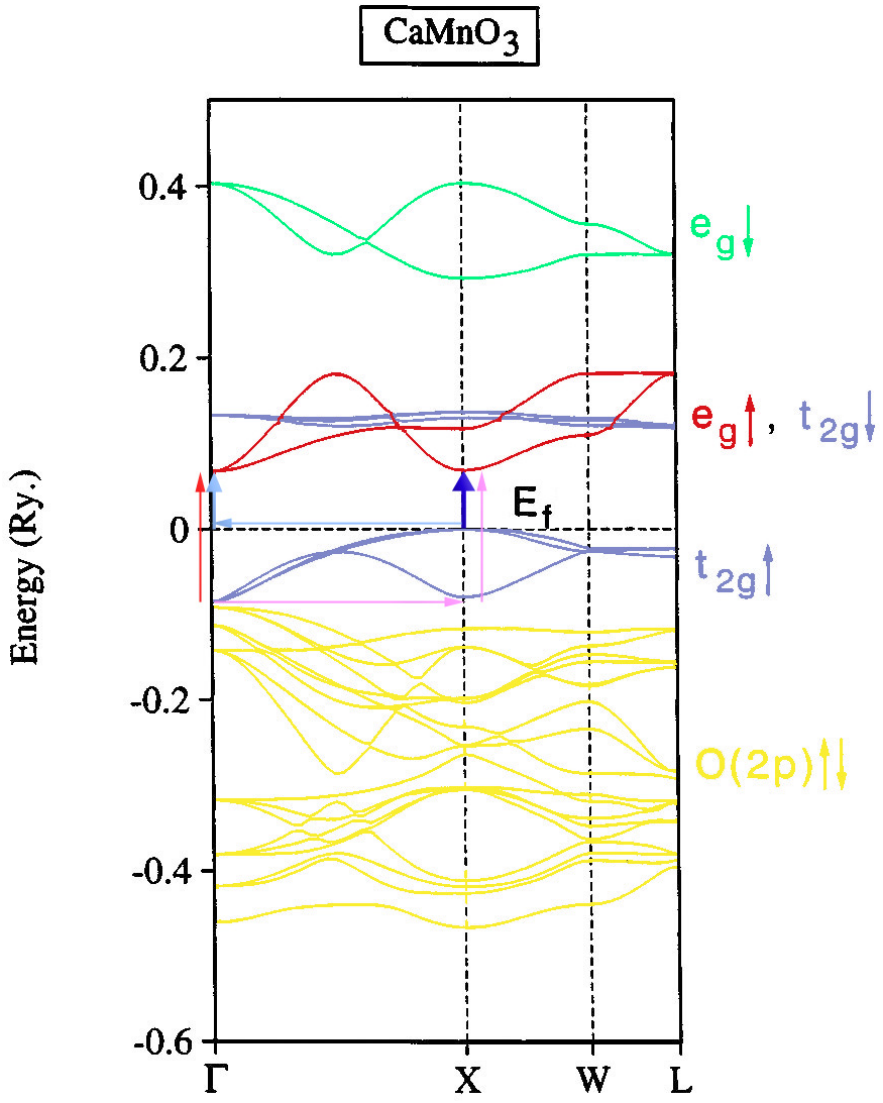


FIG. 5.5 – Structure de bandes de $CaMnO_3$ (AF-G) calculée par LDA tirée de [145]. Les excitations de transfert de charge $O_{2p} \rightarrow e_{g\uparrow}$ sont indiquées par les flèches en rouge (transition directe) et rose (indirecte). Les excitations de champ cristallin $t_{2g\uparrow} \rightarrow e_{g\uparrow}$ sont en bleu foncé (directe) et bleu clair (indirecte).

de la contribution de la transition indirecte au seuil d'absorption.

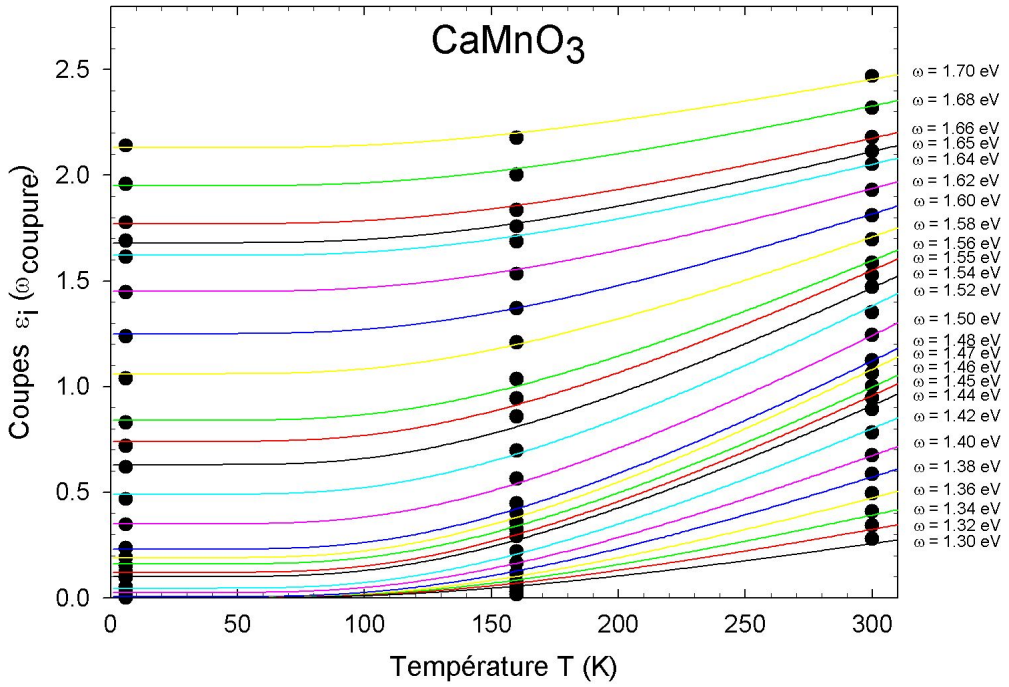


FIG. 5.6 – Coupes de la partie imaginaire de la fonction diélectrique de $CaMnO_3$ au voisinnage du seuil d'absorption à énergie fixée en fonction de la température. Leurs ajustements par $A(\omega)\,N_{\mathrm{BE}}(T) + B(\omega)$ où $N_{\mathrm{BE}}(T)$ est la fonction de Bose - Einstein sont représentés. L'énergie de phonon a été prise à $E_{ph} = 0.04\,\mathrm{eV}$.

Comme l'étude complète (prenant en compte deux transitions directes et deux indirectes) d'un tel système est inextricable, nous ferons plusieurs hypothèses simplificatrices :

- les résultats expérimentaux sont analysés avec un seul gap à contribution directe et indirecte (l'effet de l'autre gap sera supposé soit inclus dans le premier gap soit négligeable),
- la « bosse large » à basse énergie est soustraite des spectres expérimentaux,
- la valeur du gap peut changer avec la température (effet de l'ordre magnétique ?),
- pour la contribution indirecte l'énergie du phonon est prise à 0.04 eV (voir figure 5.6), et
- la fonction diélectrique est directement ajustée par un modèle contenant un gap direct et indirect (voir équation 5.2).

La partie imaginaire de la fonction diélectrique d'un tel système s'écrit alors :

$$\begin{aligned}\epsilon_2(\omega) = \frac{1}{\omega^2} \quad & \Big[|\chi_{\text{émission}}|^2 \left(N_{\text{BE}}(T)+1\right)(\hbar\omega - E_g - E_{ph})^2 \\ & + |\chi_{\text{absorption}}|^2 N_{\text{BE}}(T)\,(\hbar\omega - E_g + E_{ph})^2 \\ & + \xi\,(\hbar\omega - E_g)^{1/2}\Big] \end{aligned} \tag{5.2}$$

Sur la figure 5.7 sont représentées les fonctions diélectriques expérimentales où la contribution « bosse large » à basse énergie $\approx 1.2\,\text{eV}$ a été soustraite. Leurs ajustements par l'équation 5.2 avec les paramètres indiqués dans le tableau 5.1 sont également représentés. Nous pouvons remarquer que les ajustements sont bons pour 6 K et 160 K et un peu moins pour 300 K. Dans les trois cas, aucun effet de gap direct ne semble notable ($\xi \approx 0$) alors que la nature indirecte du gap représente une hypothèse plausible. Les variations du gap et des éléments de matrice d'émission et d'absorption avec la température semblent indiquer une distorsion notable de la structure de bande imputable à l'ordre magnétique (voir [128]) et à la température. L'énergie du seuil d'absorption se situant aux alentours de 1.3 eV ne permet pas de trancher radicalement entre un gap de champ cristallin (0.4 eV pour Pickett [128] et 0.9 eV pour Satpathy [145]) et un gap de transfert de charge (1.5 eV pour Pickett et 2 eV pour Satpathy). Il est probable que nous observons un effet conjoint des deux contributions. En particulier, l'inclusion d'un deuxième gap indirect permet d'obtenir un ajustement de $\epsilon_i(\omega)$ sensiblement meilleur pour 300 K.

T (K)	E_g (eV)	$\chi_{\text{émission}}$	$\chi_{\text{absorption}}$	ξ	E_{ph} (eV)
6	1.35	7.9	7.9	0	0.04
160	1.30	6.5	7	0	0.04
300	1.25	3.2	9	0	0.04

TAB. 5.1 – Paramètres E_g, $\chi_{\text{émission}}$, $\chi_{\text{absorption}}$, A, E_{ph} de l'équation 5.2 ajustant la fonction diélectrique expérimentale en fonction de la température (voir figure 5.7).

5.3.4 Conclusion

La conductivité optique de $CaMnO_3$ est caracterisée par une « bosse » large de faible amplitude centrée autour de 1.1 eV et un pic intense au-delà de 2 eV. Ces deux transitions excitations optiques sont quasi - indépendantes de la température.

Nous attribuons l'existence de la « bosse » large à une probable non - stoechiométrie en oxygène du composé qui induit des niveaux d'impuretés e_{g1} remplis et e_{g2} vides. Nous attendons deux excitations : une d'origine polaronique,

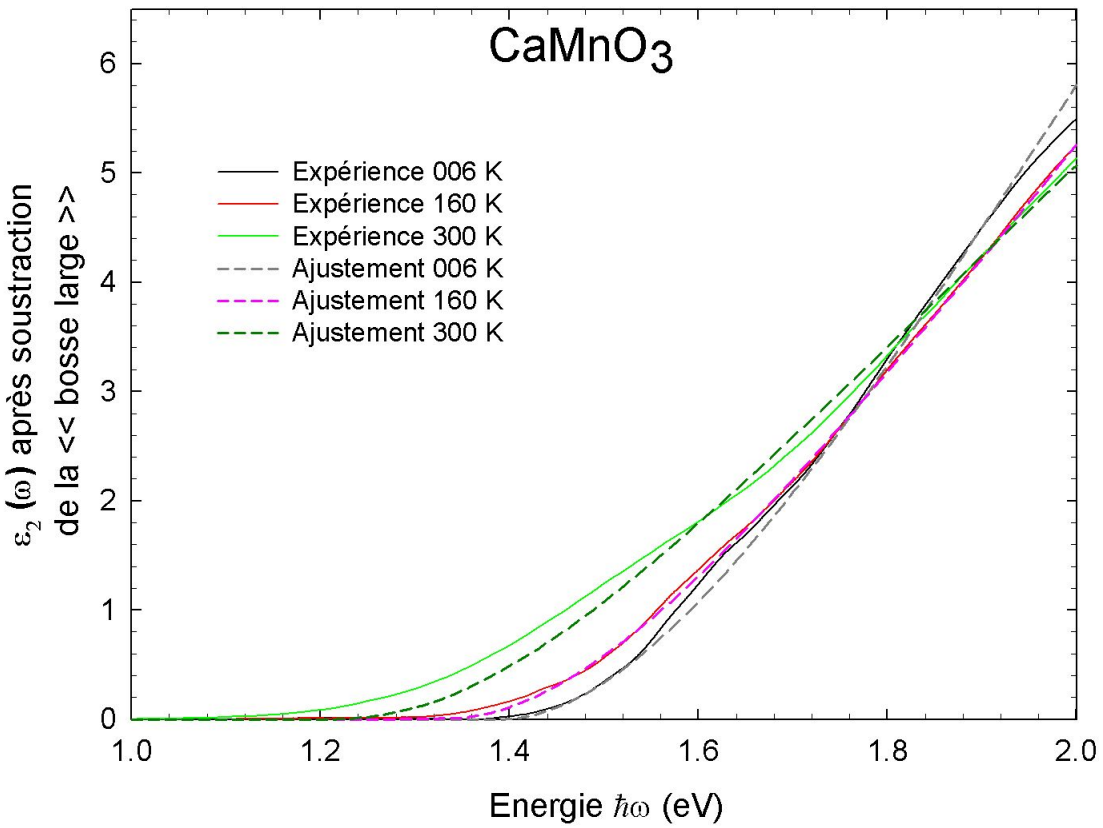


FIG. 5.7 – Spectres de la partie imaginaire de la fonction diélectrique de $CaMnO_3$ entre 1 et 2 eV à 6, 160 et 300 K après la soustraction de la « bosse large ». Leurs ajustements par l'équation 5.2 sont également représentés (avec les paramètres indiqués dans le tableau 5.1).

des niveaux d'impurétés e_{g1} vers la bande e_g, l'autre intra - site de e_{g1} vers e_{g2}. Nous attendons que la première dépende de la température dans une approche de double échange alors que la seconde en est indépendante. Le fait que la « bosse » soit peu sensible à la température suggère que le poids spectral provient essentiellement de la transition e_{g1} vers e_{g2}. Une étude en fonction de la stoechiométrie est nécessaire pour tenter de séparer ces deux contributions et si l'on souhaite déterminer la nature du polaron.

À partir du comportement en température de la partie imaginaire de la fonction diélectrique, nous avons étudié le seuil d'absorption en supposant un gap direct et indirect. Nous trouvons un gap indirect de $E_g \approx 1.3\,\text{eV}$ que nous pouvons associer aux deux transitions t_{2g} vers e_g et O_{2p} vers e_g d'après les calculs de structure de bandes électroniques [145].

Nous interprétons ainsi le pic au - delà de 2 eV à l'excitation du transfert de charge et du champ cristallin si l'on considère l'hybridation des orbitales $3d$ et $2p$.

Chapitre 6

Le système $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$

La principale différence entre un composé dopé et un composé parent est l'existence d'une valence mixte $Mn^{3+}/\,Mn^{4+}$ des manganèses. Dans une approche sur site, l'effet JT lève la dégénérescence des niveaux e_g du Mn^{3+} en e_{g1} et e_{g2} alors que les e_g des Mn^{4+} restent dégénérés. L'énergie des niveaux e_{g1} est abaissée par rapport aux niveaux e_g et celle des e_{g2} est réhaussée. Les niveaux e_{g1} sont tous remplis alors que les e_g et e_{g2} restent vides. À ces trois niveaux e_{g1}, e_g et e_{g2}, on associe trois bandes : une bande pleine e_{g1} et deux bandes vides e_g et e_{g2}. L'existence de ces trois bandes pu été confirmée par (voir figure 6.1) par DMFT [110–112]).

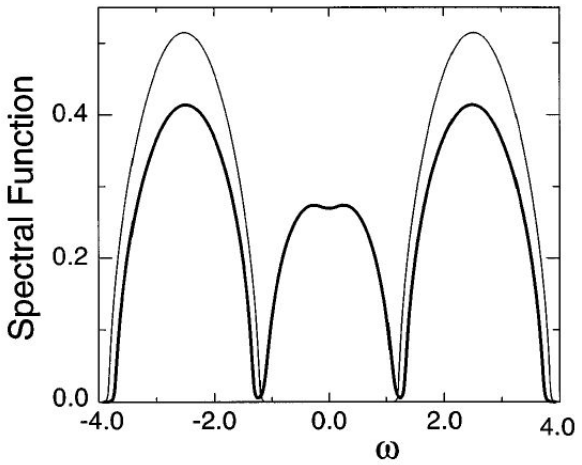


FIG. 6.1 – Fonction spectrale $A(\omega)$ à $T = 0$ tirée de [112] pour un couplage électron-phonon $\lambda = 1.58$. Le trait fin correspond à $x = 0$ et le trait fort à $x = 0.25$. Rappelons que la DOS est égale à $|A(\omega)|^2$ et notons l'apparition pour le composé dopé d'une troisième bande « e_g » entre les bandes « e_{g1} » et « e_{g2} ». La courbe pour $x = 0.25$ a été décalée de $\mu = -1.29$.

Le fort couplage de Hund des électrons e_g avec les spins des niveaux t_{2g} pro-

voque la séparation des trois bandes e_{g1}, e_g et e_{g2} en douze sous-bandes polarisées en spin : à basse énergie, six bandes d'énergie égale par paires ($e_{g1\uparrow}$, $e_{g1\downarrow}$), ($e_{g\uparrow}$, $e_{g\downarrow}$) et ($e_{g2\uparrow}$, $e_{g2\downarrow}$) représentée sur la figure 6.7 et à une plus haute énergie de $E_{J_H} = 2\,J_H$, six autres bandes ($e_{g1\downarrow}$, $e_{g1\uparrow}$), ($e_{g\downarrow}$ $e_{g\uparrow}$) et ($e_{g2\downarrow}$ $e_{g2\uparrow}$). Les bandes observables dans notre fenêtre expérimentale sont les paires de basse énergie.

$Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ est dans une phase PI à la température ambiante et subit diverses transitions de phases dépendant de x quand il est refroidit. La figure 6.2 présente ces phases qui seront détaillées dans la suite du chapitre.

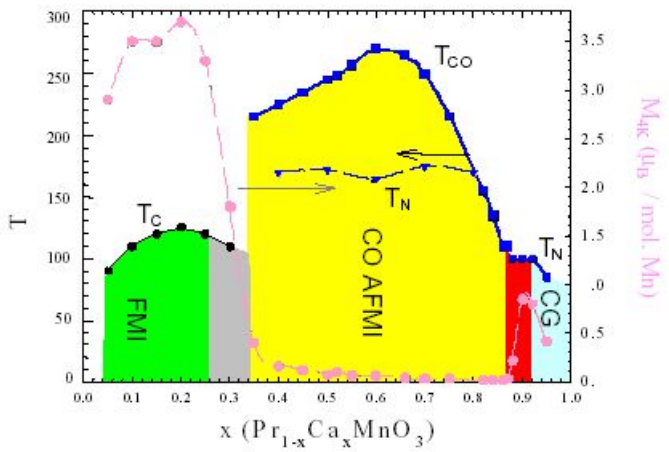


FIG. 6.2 – Diagramme de phase du système $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ en fonction de (x, T). Figure réalisée par Christine Martin [103] qui a élaboré nos échantillons.

6.1 Préparation et Structure

Les échantillons de $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0.2$, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6) étudiés ont été élaborés au CRISMAT (Caen) par Christine Martin. Il s'agit de céramiques obtenues par voie solide par le mélange dans les proportions stoechiométriques de Pr_6O_{11}, CaO et MnO_2. Les mélanges ont d'abord été chauffés deux fois à $950°\,C$ pendant 12 heures pour obtenir la décarbonatation totale. Les poudres obtenues ont ensuite été compactées sous forme de carottes de 5 mm de diamètre dans une presse isostatique sous une pression de 1 tonnes/cm^2. Les carottes ont été frittées à $1500°\,C$ sous air pendant 12 heures puis elles ont été refoidies jusqu'à $800°\,C$ à la vitesse de $5°\,C/min$ et trempées à la température ambiante. Pour obtenir des pastilles, elles ont été découpées avec une scie à fil.

Afin d'obtenir la surface la plus réfléchissante, un polissage au 1/4 de micron a été effectué par l'utilisation successive de papiers abrasifs et de pâtes au diamant.

Des mesures de diffraction de neutrons et de rayons X ont montré que les composés $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ sont orthorhombiques de groupe d'espace *Pbnm* à la température ambiante pour tous les x [73, 103, 130]. La microstructure des échantillons a été analysée à l'aide d'un Microscope Électronique à Balayage (MEB de modèle PHILIPS XL 40 ESEM) au CRMHT à Orléans. Le MEB est couplé d'une sonde EDS-WDS de spectrométrie dispersive d'énergie et de spectrométrie dispersive de longueur d'onde (sonde de Castaing) dont les mesures nous ont confirmé la stoechiométrie des céramiques.

Sur les figures 6.3 et 6.4, sont représentées les évolutions[1] en température des paramètres de maille ramenés à une maille cubique de quatres compositions. L'effet de la température est d'autant plus fort que le dopage est grand. Pour les composés $x = 0.4$ et $x = 0.5$ dont la phase basse température est à OO, la variation des paramètres de maille est brutale à la T_{CO-OO} et s'accompagne d'un changement structural.

Dans les mesures de conductivité optique, le nombre de porteurs effectifs s'obtient à un facteur multiplicatif près par le produit du poids spectral et du volume de la maille élémentaire. Nous pourrions donc supposer a priori qu'une variation importante des paramètres de maille engendre un effet important sur le nombre de porteurs effectifs. En pratique, il n'en est rien dans nos composés. La variation relative du volume de la maille élémentaire est négligeable ($< 1\%$) devant celle du poids spectral. Ceci reste vrai dans les composés où les distorsions structurales en température sont grandes.

Ainsi, s'il y a un effet des distorsions structurales sur la conductivité optique (hypothèse vraisemblable puisque dans un composé à OO, la conductivité varie fortement à la la T_{CO-OO} qui est aussi la température de changement de structure) cet effet ne peut être qu'un effet indirect via les porteurs de charges.

6.2 Étude globale du système $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ à la température ambiante

6.2.1 Réflectivité et conductivité optique

La réflectivité des échantillons de $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ a été mesurée à la température ambiante. Elle est représentée sur la figure 6.5. La réflectivité varie fortement avec le dopage sur toute la gamme expérimentale alors que le système reste PI à 300 K quelque soit x. Nous déduisons la conductivité optique (figure 6.6) par transformation de Kramers - Krönig après extrapolation à haute (36 eV) et basse (0.5 meV) énergies (voir section 3.3). Pour $0.2 \leq x \leq 0.6$, nous pouvons remar-

1. Ces résultats sont applicables sans réserve à nos échantillons puisqu'ils ont été également synthétisés au CRISMAT suivant le même protocole expérimental.

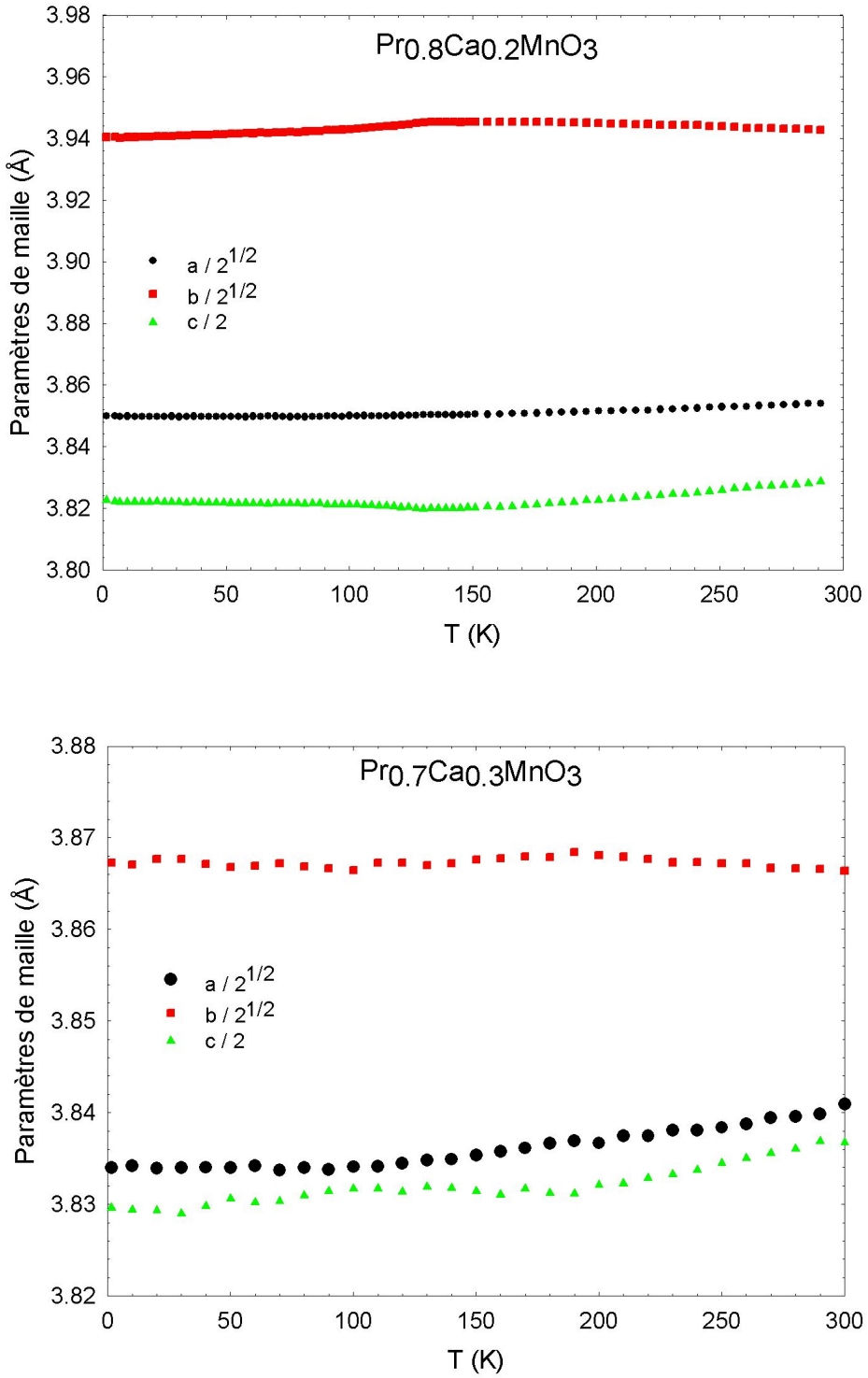


FIG. 6.3 – Évolution des paramètres de maille ramenés à la maille cubique des composés $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ en fonction de la température pour x=0.2 et 0.3. Ces résultats sont tirés de [61].

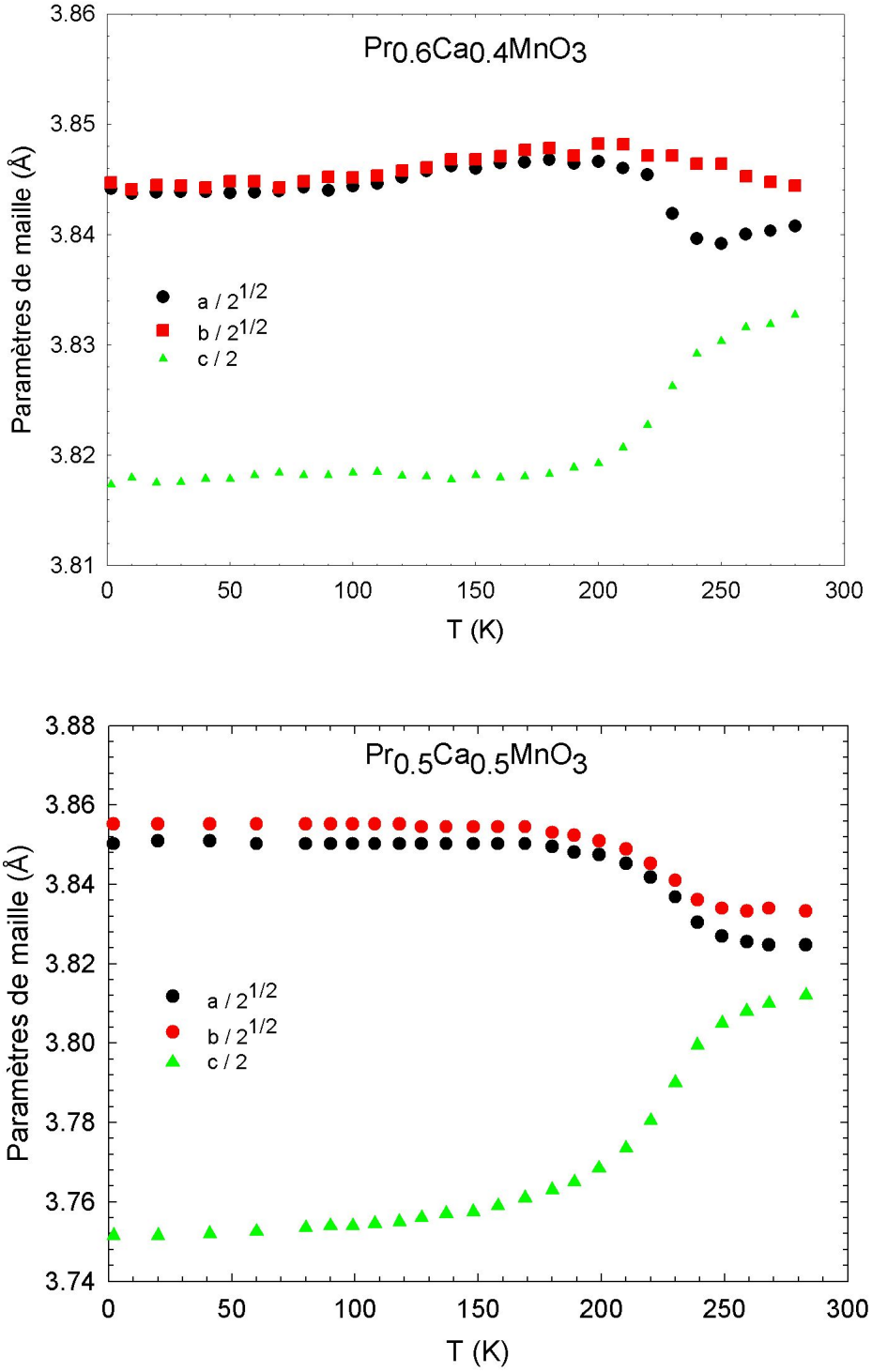


FIG. 6.4 – Évolution des paramètres de maille ramenés à la maille cubique des composés $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ en fonction de la température. Ces résultats sont tirés de [61] pour x=0.4 et de [32] pour x=0.5.

quer deux excitations optiques : un pic large dont la position varie avec x (1.5 à 0.7 eV) et l'attaque d'un pic vers 1.5 eV. En dessous de 0.1 eV, nous observons les pics des phonons à la fois sur les spectres de réflectivité et de conductivité optique.

6.2.2 Description qualitative des excitations électroniques de basse énergie

Sur la figure 6.6, nous pouvons remarquer que la conductivité optique à la température ambiante varie fortement avec x. De manière générale, deux pics sont observables pour $0.2 \leq x \leq 0.6$ (plus précisemment un pic et l'attaque d'un deuxième pic) mais un seul pour $x = 0$ et $x = 1$ (son attaque seulement pour ce dernier). Quand x augmente de 0.2 à 0.6, le premier pic voit sont énergie diminuer de 1.5 à 0.7 eV alors que l'attaque du second pic varie peu tout en restant au delà de 1.5 eV. Nous avons attribué, dans les deux chapitres précédents, le pic de $PrMnO_3$ à une excitation $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ et celui de $CaMnO_3$ à une excitation de transfert de charge.

Transfert de charge

L'attaque du second pic vers 1.5 eV laisse penser à une excitation de transfert de charge. Une telle attribution est standard (voir par exemple [81]) et est cohérente avec l'analyse faite de $CaMnO_3$ tant par l'intensité élevée du pic que par l'ordre de grandeur de son énergie. Comme nous l'avons déjà remarqué (page 134) une contribution du pic attribué au CT pourrait provenir d'une excitation de champ cristallin $t_{2g} \rightarrow e_g$. Remarquons également que cette excitation de CT est située au - delà de notre gamme expérimentale pour $PrMnO_3$ alors que son attaque est à plus basse énergie et observable pour $CaMnO_3$. L'énergie de transfert de charges semble donc diminuer quand x augmente ce que nous pouvons vérifier en observant l'attaque du second pic pour les dopages intermédiaires. Ce phénomène a d'ailleurs été observé dans $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ [81]. Une autre caractéristique de l'excitation de CT est sa faible variation avec l'ordre magnétique, et donc avec la température, comme on le vérifiera par la suite.

Transition $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$

L'excitation $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ implique l'existence d'ions Mn^{3+}. Dans une approche sur site, les nombres d'états e_{g1} et e_{g2} existant sont proportionnels à $1-x$ tandis que celui des niveaux e_g varie en x. Si nous faisons l'hypothèse que les bandes e_{g1} et e_{g2} changent peu de forme avec x, nous pouvons supposer en première approximation que leur DOS varient également en $1-x$ (voir figure 6.7). L'amplitude de la transition inter - bandes[1] $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ étant proportionnelle au produit des DOS

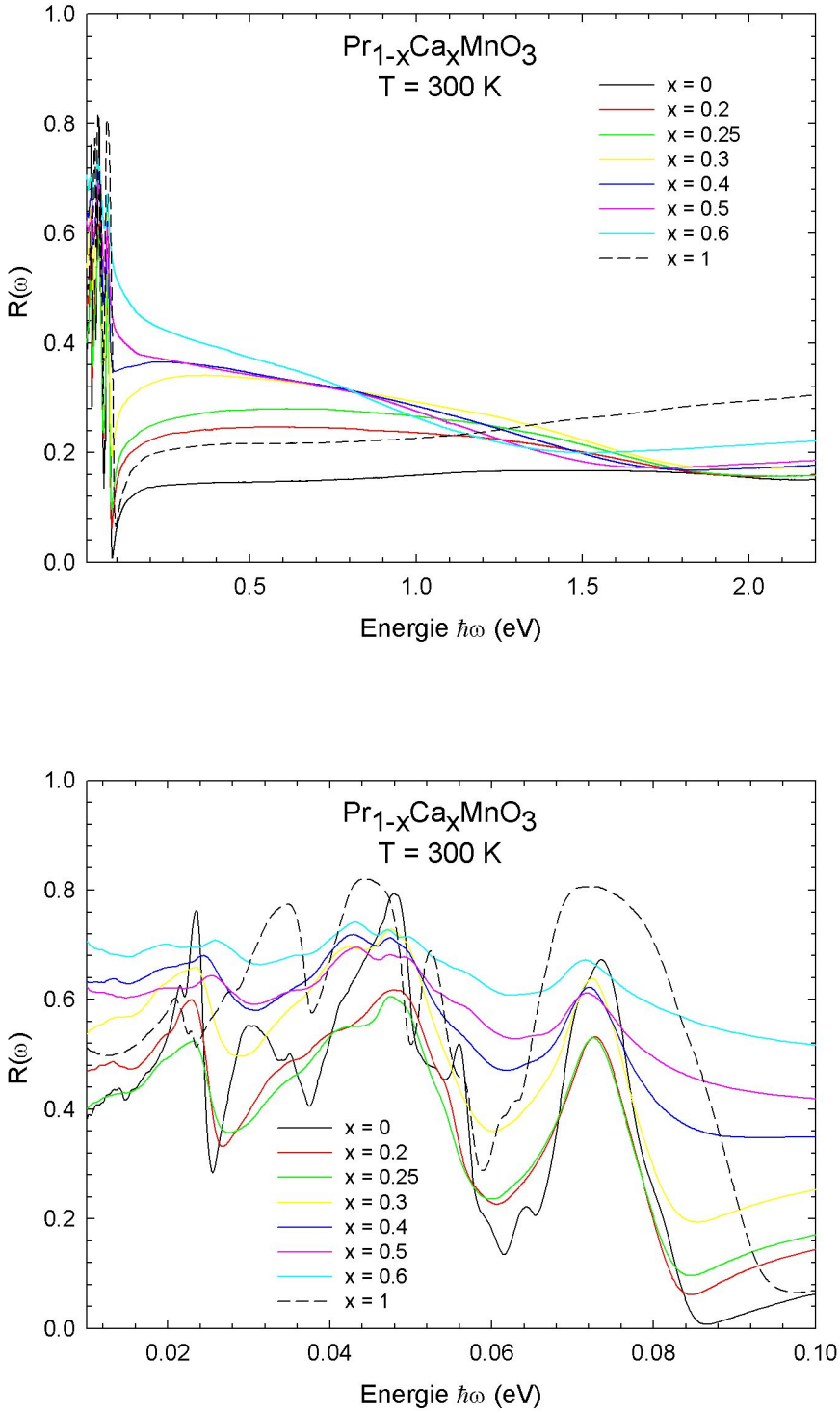


FIG. 6.5 – Dépendance en dopage x des spectres de réflectivité de $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ à la température ambiante pour $x = 0$, 0.1, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 et 1. Zoom sur la région des phonons.

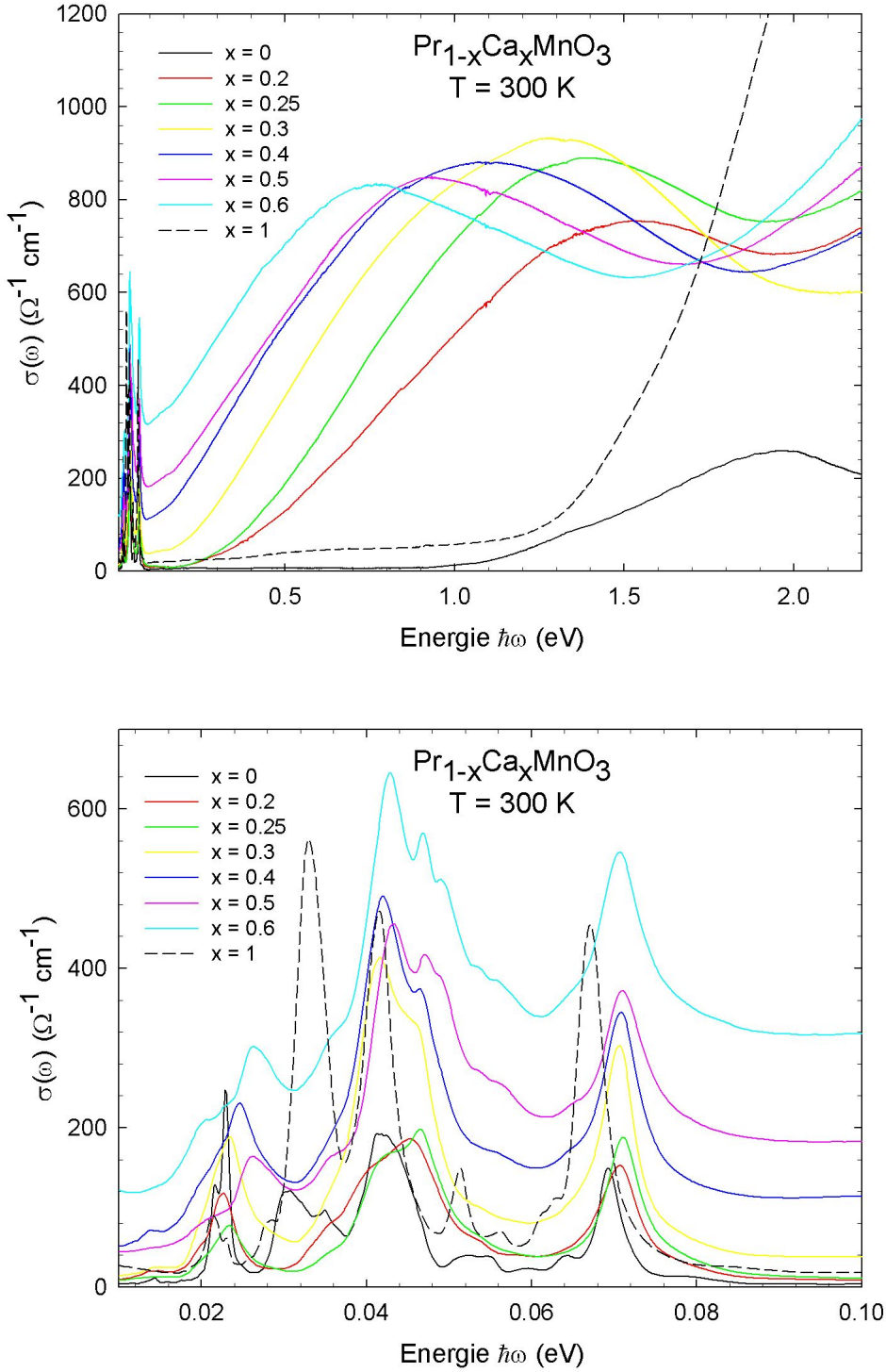


FIG. 6.6 – Dépendance en dopage x des spectres de conductivité optique de $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ à la température ambiante pour $x = 0$, 0.1, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 et 1. Zoom sur la région des phonons.

des états initiaux et finaux, son SW doit varier en :

$$\mathrm{SW}(e_{g1} \rightarrow e_{g2}) \propto (1-x)^2 \tag{6.1}$$

Bien qu'une telle transition existe toujours pour $x \neq 1$, elle est d'intensité maximale pour $PrMnO_3$ et diminue quand x augmente. Nous remarquons cependant sur la figure 6.6 que le pic $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ à 2 eV de $PrMnO_3$ est d'intensité bien moindre que celle du premier pic large pour $0.2 \leq x \leq 0.6$. Cette observation nous conduit à considérer l'éventualité d'une autre excitation.

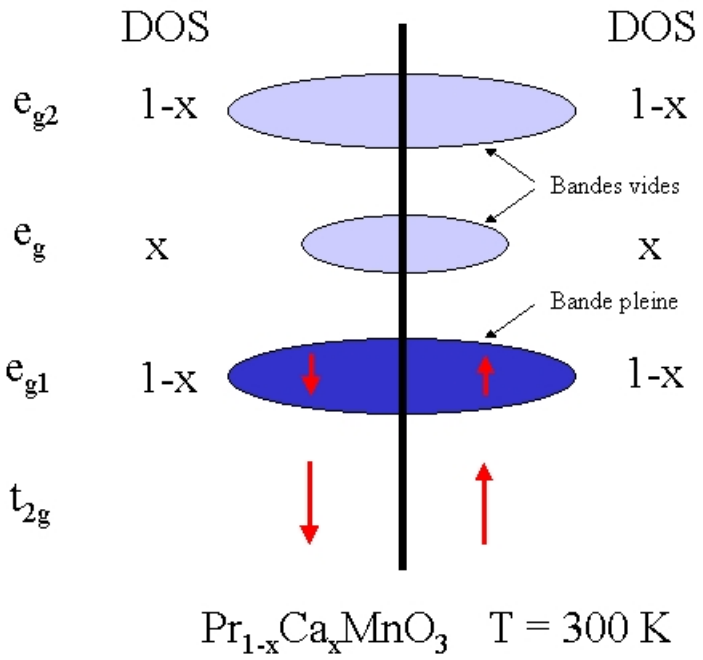


FIG. 6.7 – Représentation schématique de la DOS des bandes e_g, e_{g1} et e_{g2} de $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ en fonction de x.

Transition $e_{g1} \rightarrow e_g$

La dernière bande remplie et la première vide sont les bandes e_{g1} et e_g. La première excitation optique du système consiste donc en la transition d'un électron entre elles. En faisant la même hypothèse que pour les bandes e_{g1} et e_{g2}, la DOS

1. Si nous avions considéré que l'excitation $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ avait lieu sur site, la dépendance en x de la probabilité de transition aurait été en $1-x$. En effet, chaque électron sur un niveau e_{g1} peut être excité sur le niveau e_{g2} du même site puisque ce dernier est vide. La probabilité d'un tel phénomène est donc indépendante de x. Or le nombre d'électrons occupant un niveau e_{g1} est le nombre de Mn^{3+} et est donc proportionnel à $1-x$. La probabilité d'une telle transition est donc proportionnelle à $1 \times (1-x)$. Puisque $PrMnO_3$ a été interprété dans une approche de bandes, nous ne considérerons pas l'hypothèse sur site pour $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$.

de la bande e_g est proportionnelle au nombre de sites Mn^{4+} soit à x (voir figure 6.7). L'amplitude de la transition étant proportionnelle au produit des DOS, son SW sera en :

$$\mathrm{SW}(e_{g1} \rightarrow e_g) \propto x(1-x) \tag{6.2}$$

Comme l'énergie des niveaux e_g se situe nécessairement entre les niveaux e_{g1} et e_{g2}, l'énergie de l'excitation $e_{g1} \rightarrow e_g$ est moindre que celle $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$: le premier pic large pour $x \neq 0$ est en effet à plus basse énergie que le pic de $PrMnO_3$.

6.2.3 Description quantitative des excitations

Le spectre de conductivité optique a été ajusté par trois contributions : $e_{g1} \rightarrow e_g$ à basse énergie, $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ à énergie intermédiaire et CT à haute énergie. Des gaussiennes ont été employées pour les deux premières excitations et un Drude-Lorentz (équation 2.32) pour la troisième. Bien que les fonctions gaussiennes en fréquence n'ont pas, à la différence des Drude - Lorentz, une interprétation physique simple (bien que le modèle du petit polaron puisse donner sous certaines conditions un profil « quasi gaussien », se référer à la section 2.7.4), elles ont le mérite d'être d'utilisation aisée et de bien reproduire les courbes expérimentales (elles n'ont pas les « ailes » aussi marqués). Nous les utiliserons davantage pour étudier l'évolution du poids spectral des excitations que leur forme[1].

Le CT se situe à plus haute énergie (autour de 3.5 eV) que la limite (2.2 eV) de la fenêtre expérimentale. De fait, son ajustement est délicat mais la faible pente de l'attaque de son pic laisse penser que son influence reste limitée à plus basse énergie. Les paramètres d'ajustement sont résumés dans le tableau 6.1. Comme ils ne correspondent qu'à l'ajustement de l'attaque du pic de CT, ils ne peuvent pas être considérés comme reflétant les propriétés réelles de l'excitation.

Après soustraction du CT de la conductivité optique, nous obtenons un pic large formé de la somme des deux premières contributions. Celles-ci n'étant pas résolues l'une par rapport à l'autre, leur ajustement nécessite de faire des hypothèses :

(i) l'excitation $e_{g1} \rightarrow e_g$ est à plus basse énergie que $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$

(ii) le SW de $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ varie en $(1-x)^2$

(iii) les SW des gaussiennes ne sont pas trop éloignés de celui des excitations réelles

Une conséquence de l'hypothèse (ii) est que l'excitation $e_{g1} \rightarrow e_g$ est plus intense que la transition $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ dans les composés dopés. En effet, la transition $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ étant maximale pour $PrMnO_3$, vu l'intensité importante (supérieure à

1. Plusieurs auteurs ont déjà effectué un tel usage des gaussiennes en conductivité optique (voir par exemple [81]).

x	$\mathcal{A}_{CT}$	Γ (eV)	E_{CT} (eV)
0	–	–	–
0.2	29.5	2.67	3.33
0.25	31.03	3.32	3.17
0.3	36.61	7.47	3.54
0.4	31.73	3.66	3.40
0.5	45.40	3.95	3.55
0.6	52.27	3.99	3.57
1	11.27	0.79	2.22

TAB. 6.1 – Paramètres d'ajustement du CT aux moindres carrés de la conductivité optique $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ à 300 K par un Drude - Lorentz (équation 2.32). $\mathcal{A}_{CT}$ est l'amplitude de l'oscillateur, Γ la largeur et E_{CT} son énergie.

celle de $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ dans $PrMnO_3$) du pic large après soustraction du CT, la transition $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ doit être nettement moins intense que l'excitation $e_{g1} \rightarrow e_g$. Avec ces hypothèses, nous pouvons déterminer la position en énergie des deux excitations. Les paramètres sont alors ajustés plus finement aux courbes expérimentales par les moindres carrés.

La conductivité optique après soustraction du CT et son ajustement par deux gaussiennes sont présentés sur les figures 6.2.3 et 6.2.3, les paramètres étant indiqués dans le tableau 6.2.

x	$A_1/\frac{e\,\epsilon_0}{100\,\hbar}$	Γ_1 (eV)	E_1 (eV)	$A_2/\frac{e\,\epsilon_0}{100\,\hbar}$	Γ_2 (eV)	E_2 (eV)
0	-	-	-	1.86	0.59	1.97
0.2	3.10	0.57	1.17	1.62	0.44	1.62
0.25	4.28	0.47	1.07	2.04	0.33	1.56
0.3	4.70	0.62	1.04	0.98	0.51	1.58
0.4	5.45	0.66	0.94	0.70	0.54	1.54
0.5	5.19	0.63	0.85	0.45	0.54	1.49
0.6	5.32	0.65	0.70	0.33	0.55	1.35
1	-	-	-	-	-	-

TAB. 6.2 – Paramètres d'ajustement aux moindres carrés de la conductivité optique de $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ sans le CT à 300 K par deux gaussiennes $\sigma(\omega) = \sum_i A_i\, e^{-(\frac{\hbar\omega - E_i}{\Gamma_i})^2}$. L'indice 1 indique la transition $e_{g1} \rightarrow e_g$ et l'indice 2 la transition $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$. Paramètres de rapportant aux figures 6.2.3 et 6.2.3.

Les évolutions des poids spectraux des deux gaussiennes en fonction de x sont tracées figure 6.10. L'hypothèse (ii) sur le SW de $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ est satisfaisante a

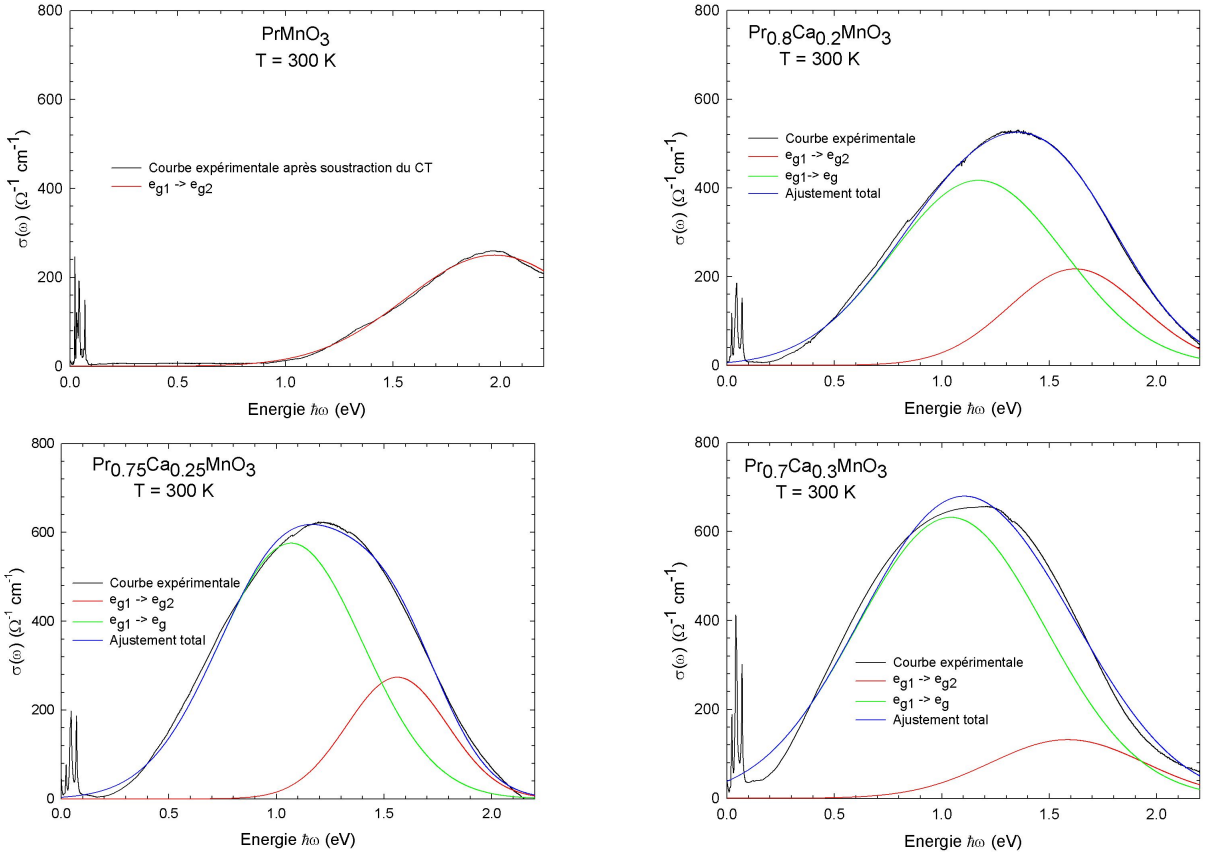


FIG. 6.8 – Conductivité optique de $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ après soustraction du CT à la température ambiante (courbes noires) pour x=0, 0.25, 0.25 et 0.3. Les ajustements des transitions $e_{g1} \rightarrow e_g$ et $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ par deux gaussiennes sont indiquées en vert et rouge et leur somme en bleu.

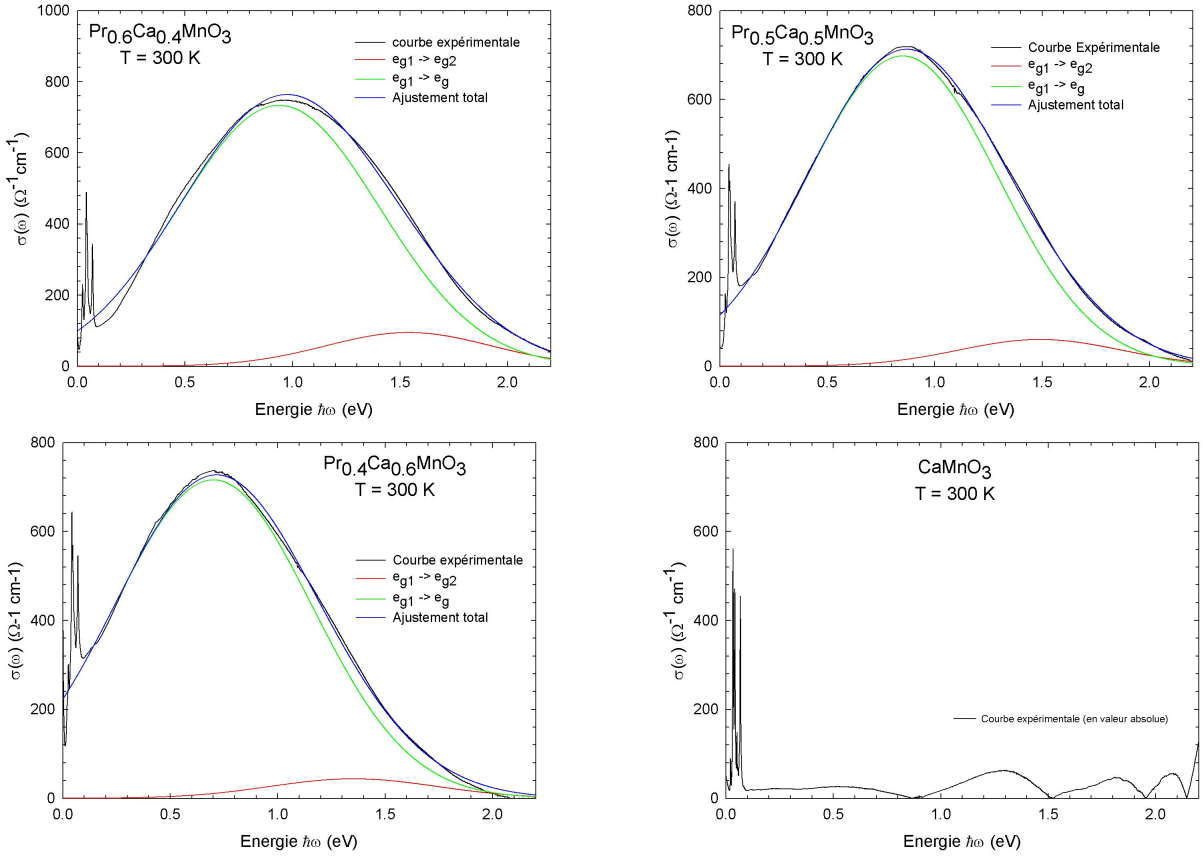


FIG. 6.9 – Conductivité optique de $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ après soustraction du CT à la température ambiante (courbes noires) pour x=0.4, 0.5, 0.6 et 1. Les ajustements des transitions $e_{g1} \rightarrow e_g$ et $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ par deux gaussiennes sont indiquées en vert et rouge et leur somme en bleu.

posteriori puisque le SW de $e_{g1} \rightarrow e_g$ suit une loi en $x\,(1-x)$.

Nous trouvons aussi que les énergies des deux gaussiennes sont liées ; leurs dépendances en x sont affines de pente ≈ -1. La relation entre $E_{e_{g1}\rightarrow e_g}$ et $E_{e_{g1}\rightarrow e_{g2}}$ est ajustée par une droite de pente ≈ 1.7 (voir figure 6.11).

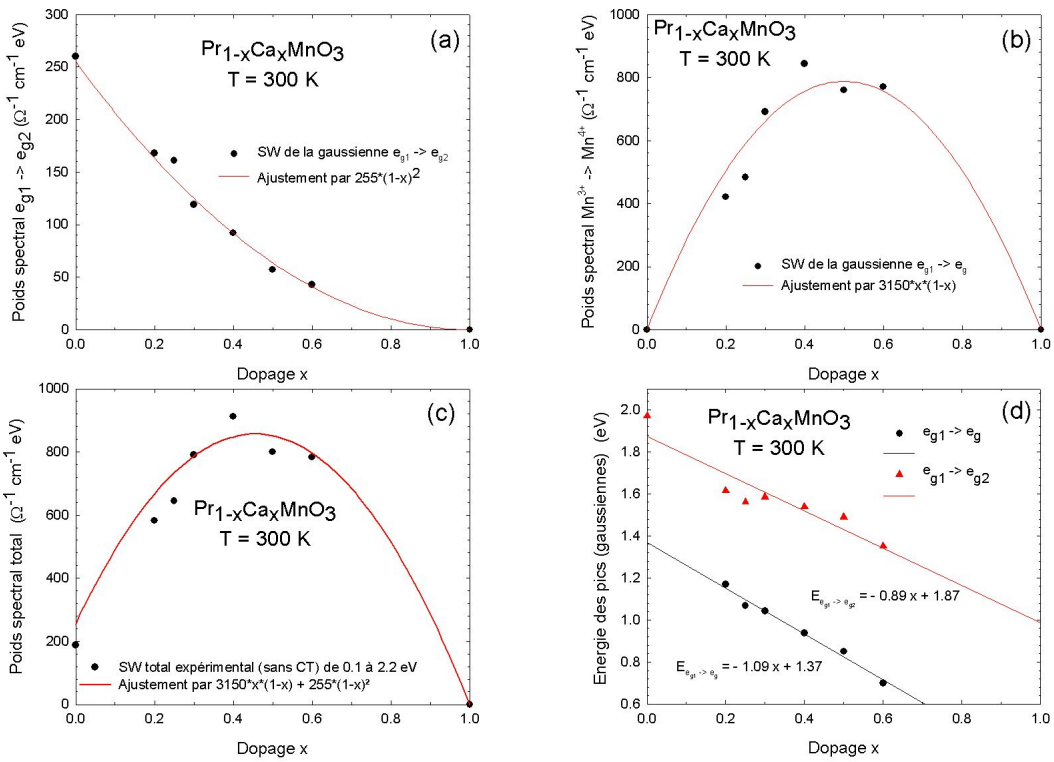


FIG. 6.10 – En noir, poids spectraux de $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ à 300 K de (a) la gaussienne ajustant $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$, (b) la gaussienne ajustant $e_{g1} \rightarrow e_g$ et (c) de la conductivité optique expérimentale à laquelle on a soustrait le CT (intégration entre 0.1 à 2.2 eV). En rouge, les ajustements des poids spectraux par (a) $255\,(1-x)^2$, (b) $3150\,x\,(1-x)$, (c) $255\,(1-x)^2 + 3150\,x\,(1-x)$. Figure (d) : dépendance en x de l'énergie des pics des gaussiennes (et leur régression linéaire) $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ $(-0.89\,x + 1.87)$ et $e_{g1} \rightarrow e_g$ $(-1.09\,x + 1.37)$.

La pente de ≈ 1.7 pose un problème de cohérence dans la vision en deux bandes e_{g1} et e_{g2} et en une troisième e_g située entre elles. En effet, si la bande e_g se situe approximativement au centre des bandes e_{g1} et e_{g2}, alors l'écartement en énergie des bandes e_{g1} et e_g devrait être la moitié de celui des bandes e_{g1} et e_{g2} et la pente de la droite reliant ces deux grandeurs devrait être $\approx 1/2$.

Un tel résultat nous suggère d'associer au premier pic une excitation polaronique (de type petit polaron). En effet, les électrons e_{g1} sont des électrons e_g

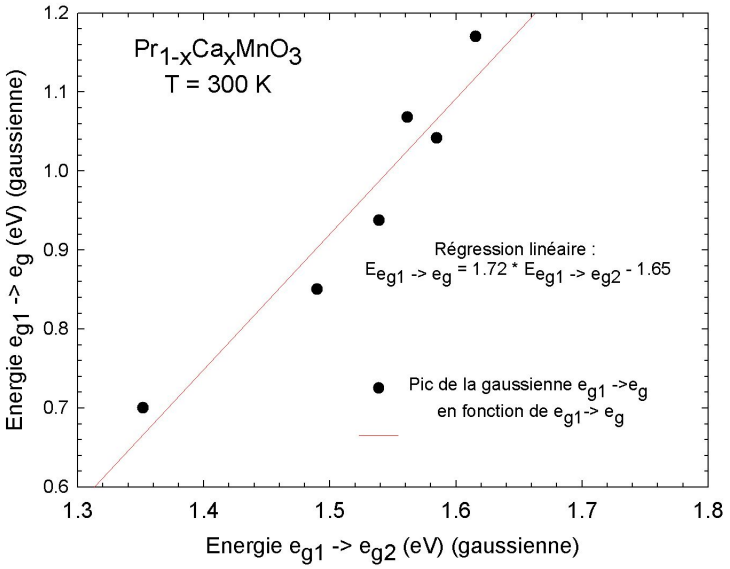


FIG. 6.11 – Relation entre l'énergie du pic de la gaussienne $e_{g1} \rightarrow e_g$ et $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ pour $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ à 300 K. La régression linéaire donne $E_{e_{g1}\rightarrow e_g} = 1.72\, E_{e_{g1}\rightarrow e_{g2}} - 1.651$.

piégés par une déformation du réseau liée à l'effet Jahn - Teller. De plus, la conductivité optique d'un petit polaron peut être décrite approximativement par une gaussienne modifiée centrée à deux fois l'énergie de piégeage du polaron E_b (voir équation 2.64 page 70).

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons ajusté la première gaussienne par un petit polaron. Le résultat obtenu est un peu moins proche de la conductivité optique expérimentale et nécessite l'introduction d'une énergie de phonon deux fois trop élevé. Cependant nous obtenons que l'énergie de piégeage est bien celle du pic $e_{g1} \rightarrow e_g$ multipliée par un facteur $\approx 1/2$.

Les paramètres d'ajustement sont indiqués dans le tableau 6.3. Le modèle du petit polaron a été considéré dans sa limite basse température puisque $\frac{\hbar\omega_{\text{phonon}}}{2} > k_B T$ ($T = 300\,\text{K}$ donc $k_B T \approx 25\,\text{meV}$).

La figure 6.12 (b) nous donne la relation entre E_b et $E_{e_{g1}\rightarrow e_{g2}}$. Elle est affine de pente proche de 1/2. L'observation d'une relation de proportionnalité avec une pente 1/2 indique que la bande e_g se trouve exactement située entre les bandes e_{g1} et e_{g2}. L'observation d'une loi affine signifie que la bande e_g ne se trouve pas située exactement au milieu.

Mertelj [107] introduit la déformation supplémentaire de l'octaèdre MnO_6 dite de respiration (*breathing*) associée au mode Q_1 dans le traitement de l'effet

x	$A/\frac{e\,\epsilon_0}{100\,\hbar}$	E_{ph} (eV)	E_b (eV)
0	-	-	-
0.2	1.02	0.108	0.648
0.25	1.07	0.085	0.583
0.3	1.55	0.150	0.600
0.4	1.65	0.150	0.560
0.5	1.38	0.150	0.520
0.6	1.30	0.180	0.470
1	-	-	-

TAB. 6.3 – Paramètres des ajustements de l'excitation $e_{g1} \rightarrow e_g$ dans la conductivité optique de $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ à 300 K par un petit polaron (voir équation 2.61).

JT. Elle induit un déplacement d'ensemble des bandes e_{g1} et e_{g2} d'une énergie de $2\,E_{\text{Breathing}}$.

E_b s'écrit alors (voir schéma figure 6.13) :

$$E_b = 1/2\,E_{e_{g1}->e_{g2}} - 2\,E_{\text{Breathing}} \tag{6.3}$$

d'où nous déduisons $E_{\text{Breathing}} = 200\,\text{meV}$.

Notons que nous retrouvons à partir des résultats de Jung [81] une relation similaire pour $La_{1-x}Ca_xMnO_3$.

La figure 6.12 (a) montre la dépendance en x de l'énergie des excitations $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ et $e_{g1} \rightarrow e_g$. Pour ces deux transitions, nous avons approximativement :

$$E_{e_{g1}\rightarrow e_{g2}} \approx -0.9\,x + 1.9 \tag{6.4a}$$

$$E_b \approx -0.4\,x + 0.7 \tag{6.4b}$$

Or on sait (voir section 1.5.1) que

$$E_{e_{g1}\rightarrow e_{g2}} \;=\; 2\,\lambda^2\,t \;=\; \frac{g^2}{k_{JT}} \tag{6.5}$$

avec le couplage électron - phonon $\lambda = \frac{g}{\sqrt{k_{JT}\,t}}$ et la constante de raideur $k_{JT} = M\,\omega_0^2$. Puisque la distance $Mn - O$ évolue peu avec x [73], g ne change pratiquement pas ($g \propto 1/d^4_{Mn-O}$). La variation des énergies d'excitations avec x doit donc provenir essentiellement d'une modification de la constante de raideur $k_{JT} = M\,\omega_0^2$, et donc de la pulsation ω_0 du mode normal associé à la distorsion JT (M est la masse de l'oxygène).

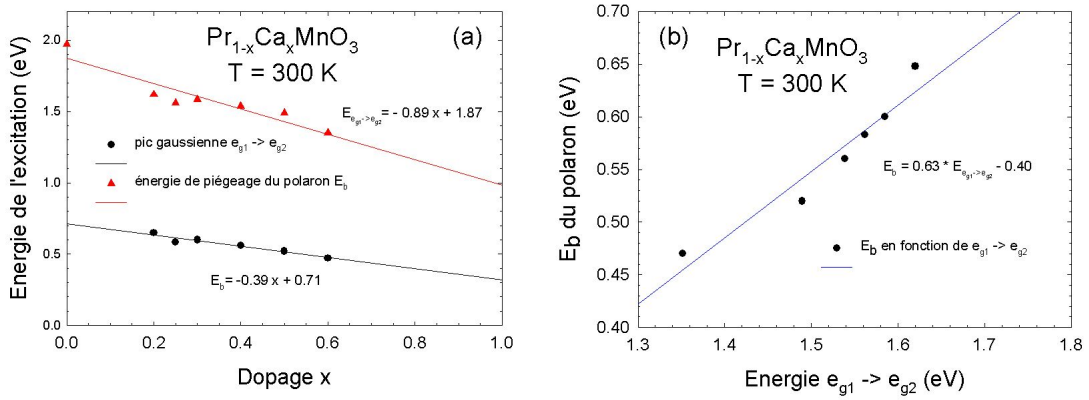


FIG. 6.12 – Figure (a) : dépendance en x de l'énergie du pic de la gaussienne $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ et de l'énergie de piégeage E_b du polaron $e_{g1} \rightarrow e_g$ pour $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ à 300 K. Leur régressions linéaires sont $-0.89\,x + 1.87$ et $-0.39\,x + 0.71$. Figure (b) : relation entre E_b et l'énergie $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$. La régression linéaire donne $E_b = 0.63\,E_{e_{g1} \rightarrow e_{g2}} - 0.40$.

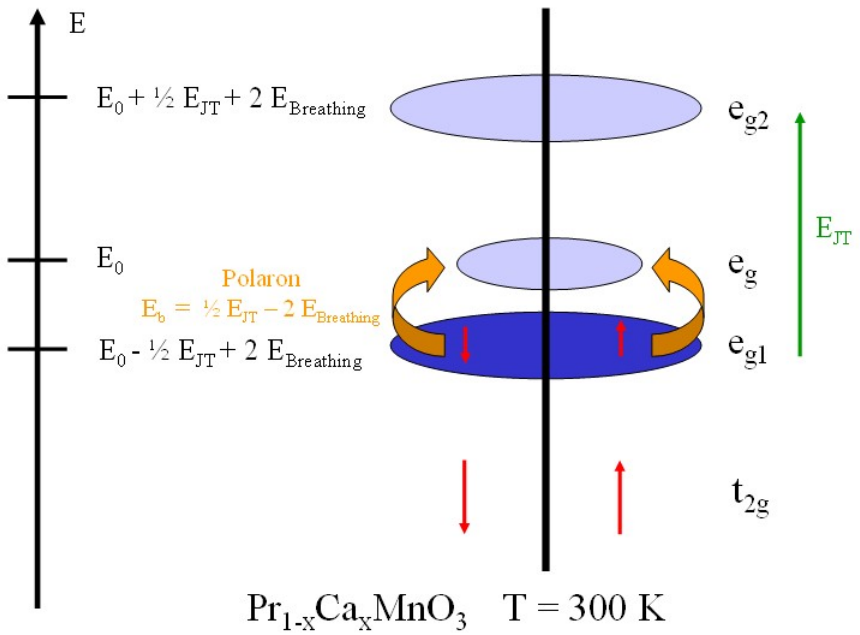


FIG. 6.13 – Représentation schématique des excitations optiques de $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ à la température ambiante : polaron $e_{g1} \rightarrow e_g$ et transition Jahn - Teller $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ (d'énergie E_{JT}).

En supposant que le mode associé à la distorsion est celui intervenant dans l'expression du petit polaron, pour que $E_{e_{g1} \rightarrow e_{g2}}$ décroisse avec x, E_{ph} doit augmenter, ce qui est bien le cas (voir tableau 6.3). Comme E_b est reliée à $E_{e_{g1} \rightarrow e_{g2}}$ par un facteur 1/2, E_b décroît aussi avec x mais approximativement deux fois moins vite.

6.3 Systèmes Ferromagnétiques Isolants $x = 0.2$ et $x = 0.25$

Les composés $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ avec $0.05 < x < 0.3$ subissent une transition entre une phase paramagnétique isolante à haute température et une phase ferromagnétique isolante à basse température. Pour $x = 0.2$, la température de Curie vaut $T_C \approx 120\,\mathrm{K}$ ($110\,\mathrm{K}$) et pour $x = 0.25$, elle vaut $T_c \approx 115\,\mathrm{K}$ ($120\,\mathrm{K}$) [103] ([45]).

À la différence de nombreuses autres manganites pour lesquels ferromagnétisme de la phase BT est associée à un caractère métallique sur un grand intervalle de dopage, $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ est toujours isolant (en l'absence de champ magnétique externe) même lorsqu'il est ferromagnétique. $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ est considéré comme un système à largeur de bande étroite, ce qui favorise la localisation des charges et conduit à une résistivité élevée. Cependant, malgré cela on pourrait penser que le ferromagnétisme rend le système métallique via le mécanisme du double échange.

Si nous supposons que le DE est présent dans $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ comme dans les autres manganites, nous devons admettre que cette interaction se trouve en compétition avec d'autres mécanismes, tels le superéchange ou l'effet Jahn - Teller, pour que le système reste isolant lorsqu'il est ferromagnétique. La compétition entre plusieurs interactions pourraient être à l'origine d'une mise en ordre des charges et/ou des orbitales dans la phase FI, mais cela reste une question ouverte.

6.3.1 Origine théorique de la phase FI

Deux principales approches tentent d'expliquer la phase FI :
- une interprétation basée sur les règles de super échange de Goodenough - Kanamori qui permettent dans certaines configuration un couplage ferromagnétique associé à une résistivité élevée,
- la compétition entre le DE et le couplage électron - phonon via l'effet Jahn - Teller

(i) Le ferromagnétisme isolant de $Pr_{3/4}Ca_{1/4}MnO_3$ peut être le résultat d'un arrangement périodique de polarons d'orbitales, de spins et de réseau combinés (voir fig.6.14 [114]). Les spins sont couplés ferromagnétiquement conformément aux règles de Goodenough - Kanamori. Le caractère isolant provient des distorsions structurales JT comme dans $PrMnO_3$ qui se traduit par le mise en place d'un CO **et** d'un OO. La stabilité d'un tel arrangement a été montré par des calculs Hartree - Fock sur un modèle à plusieurs bandes $d-p$.

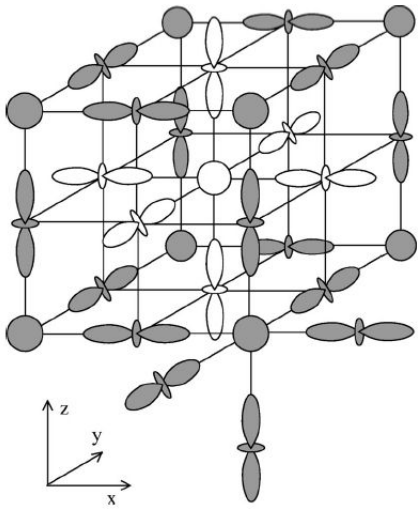


FIG. 6.14 – Représentation du réseau des polarons d'orbitales proposé dans [114] pour $Pr_{3/4}Ca_{1/4}MnO_3$. Les orbitales et les cercle grisées (claires) indiquent les Mn^{3+} et les Mn^{4+} du sous-réseau A (B).

(ii) La phase FI peut être la conséquence de la compétition entre l'interaction de DE et l'effet JT dans le cadre du modèle à deux orbitales (équation 1.19) :

- pour un couplage électron - phonon λ suffisamment fort, il a été montré par DMFT (voir figure 6.15 [112]) que la phase HT est PI et celle BT est FI.

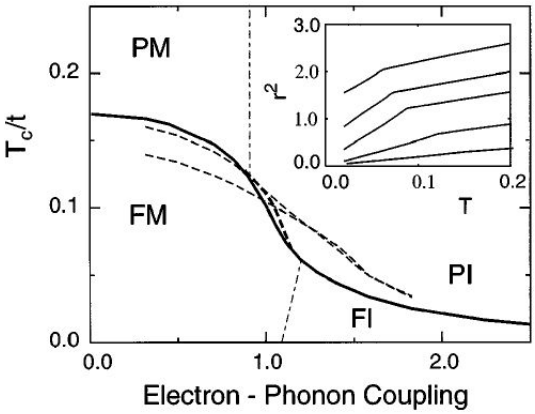


FIG. 6.15 – Diagramme de phase température - couplage électron - phonon tiré de [112]. Le trait plein est pour $x = 0$ et les pointillés pour $x = 0.25$ et $x = 0.25$.

– un arrangement régulier en bandes des orbitales ou des orbitales et des charges (des « stripes ») a été proposé dans certaines portions du diagramme de phase pour $x = 1/4$, $1/3$ et $1/2$ (voir figure 6.16 [64]). Dans cette phase de « stripes », le système est ferromagnétique et un gap de l'ordre de $E_{JT} \approx \lambda^2 t$ s'ouvre au niveau de Fermi rendant le système isolant.

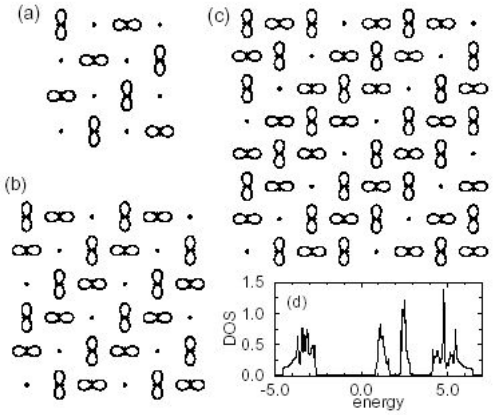


FIG. 6.16 – Ordre des charges et des orbitales dans une phase FI pour $x = 1/2$ (a), $x = 1/3$ (b) et $x = 1/4$ (c). (d) montre l'ouverture d'un gap au niveau de Fermi pour $x = 1/3$ avec un couplage électron - phonon $\lambda = 2.0$. Figure tirée de [64].

Pour expliquer le caractère isolant de la phase FI, l'approche (i) nécessite l'existence d'un ordre des charges et des orbitales, alors que l'approche (ii) n'impose pas de tels ordres mais les permet.

6.3.2 Existence d'un ordre OO dans la phase FI : résultats expérimentaux

Commençons par évoquer un résultat obtenu dans le système La, Sr à grande largeur de bandes. Dans $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$, deux transitions de phases successives en température ont été observées par diffraction de rayons X résonnants (XRS) [41] : une transition d'une phase PM à haute température à une phase FM en dessous de $T_C = 172\,\mathrm{K}$ et une transition à $T_{OO} = 145\,\mathrm{K}$ vers une phase FI à OO de type C où il y a alternance des orbitales $(|d_{3z^2-r^2}\rangle \pm |d_{x^2-y^2}) / \sqrt{2}$ dans les plans (a,b) et sont identiques suivant l'axe c.

– Dans $Pr_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$, sur une très large gamme de température, il a été mis en evidence [165] par XRS un OO de type C (voir page 98) mais aucun CO (à la différence du composé $x = 1/2$ étudié par les mêmes auteurs dans

lequel un tel ordre est observé). Le paramètre d'ordre de l'OO est ainsi constant de 10 à 200 K et décroît doucement jusqu'à 800 K.

– Toujours dans $Pr_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$, des mesures de diffusion de neutrons [83] ont mis en évidence un OO identique à celui observé dans $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ mais aucun CO. L'apparition de l'ordre orbital à $T_{OO} \approx 450$ K est concomitante avec la transition structurale d'une phase orthorhombique de type O vers O'. Cette dernière est identique à celle se produisant à $T_{JT} \approx 820$ K pour $PrMnO_3$ [73].

Le fait qu'aucun ordre de charge n'est été observé dans $Pr_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ (alors qu'il a été observé pour $x = 1/2$) suggère que l'interprétation (i) *à la Goodenough* n'est pas satisfaisante et nous amène à plutôt considérer l'interprétation (ii).

6.3.3 Réflectivité en température

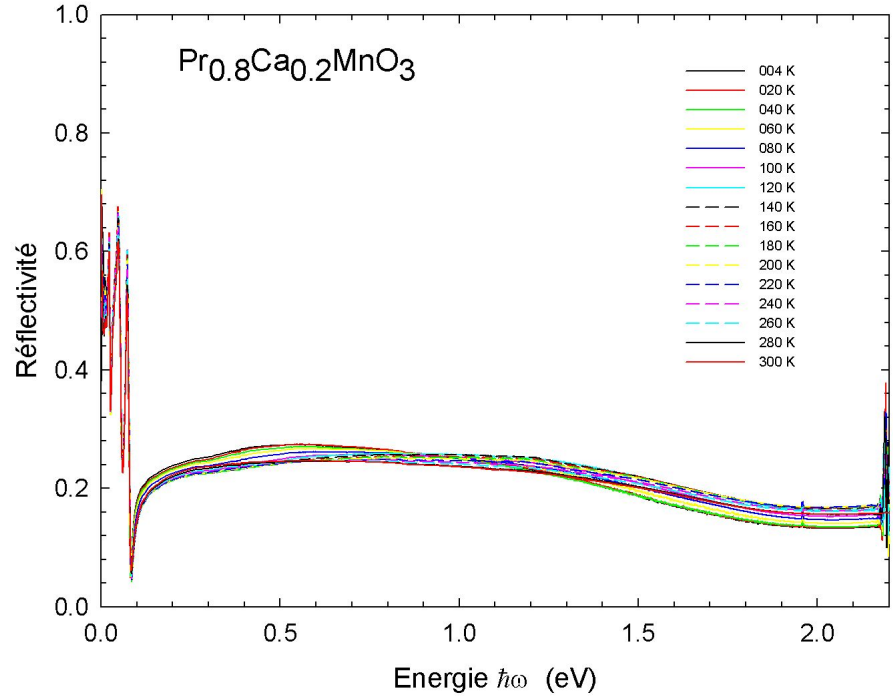
La dépendance des spectres de réflectivité en température pour $x = 0.2$ et 0.25 est représentée sur la figure 6.17. Si elle reste modérée[1], elle n'en est pas moins inhabituelle parce que non-monotone., comme on peut le constater sur un agrandissement (figure 6.18). Au dessus de la T_c, quand la température baisse, il y a un transfert de la réflectivité des basses énergies vers les plus hautes énergies via un point isobestique en température (point où les réflectivités sont égales) vers 0.5 eV pour $x = 0.2$ et 0.6 eV pour $x = 0.25$. Cependant, le phénomène s'inverse en dessous de la T_c. La réflectivité à basse énergie se met à croître tandis que celle à haute énergie decroît. Le point isobestique se décale à plus haute énergie vers 0.9 eV pour $x = 0.2$ et 1.2 eV pour $x = 0.25$.

Les spectres de conductivité optique représentés figure 6.19 ont été obtenus après une transformation de Kramers - Krönig après extrapolation à haute (36 eV) et basse (0.5 meV) énergies (voir section 3.3). Ils montrent un pic large centré entre 1 et 1.5 eV et l'amorce d'un second pic au-delà, attribué au CT. Les spectres de conductivité présentent le même caractère non monotone que ceux de réflectivité.

Au dessus de la T_c, quand la température baisse, les systèmes $x = 0.2$ et $x = 0.25$ deviennent de plus en plus isolants et il y a un transfert de poids spectral des basses vers les hautes énergies. Les gaps optiques augmentent également.

Cependant, en dessous de la T_c, il y a augmentation de poids spectral à basse énergie et fermeture du gap optique. Alors que le système est toujours isolant (sa résistivité continue d'augmenter quand sa température baisse), la mise en place de l'ordre ferromagnétique provoque un transfert du poids spectral des hautes

1. L'évolution en température est plus importante pour $x = 0.25$ que $x = 0.2$. En nous référant aux autres compositions, nous remarquons que l'évolution en température est d'autant plus marquée que x est grand, du moins jusqu'à $x = 0.6$.



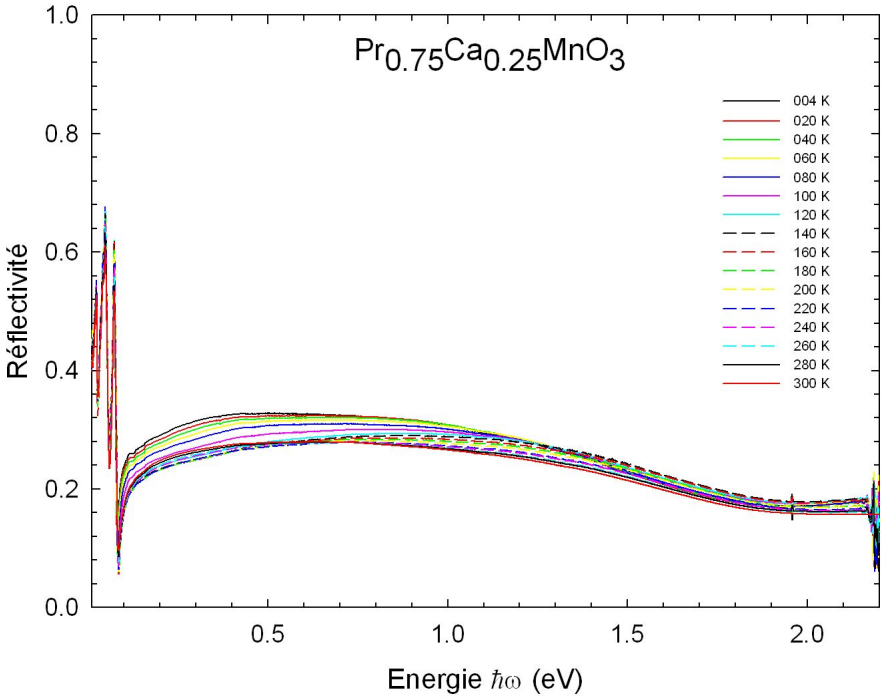


FIG. 6.17 – Dépendance en température de la réflectivité de $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ pour les systèmes présentant une phase FI à BT ($x = 0.2$ et 0.25).

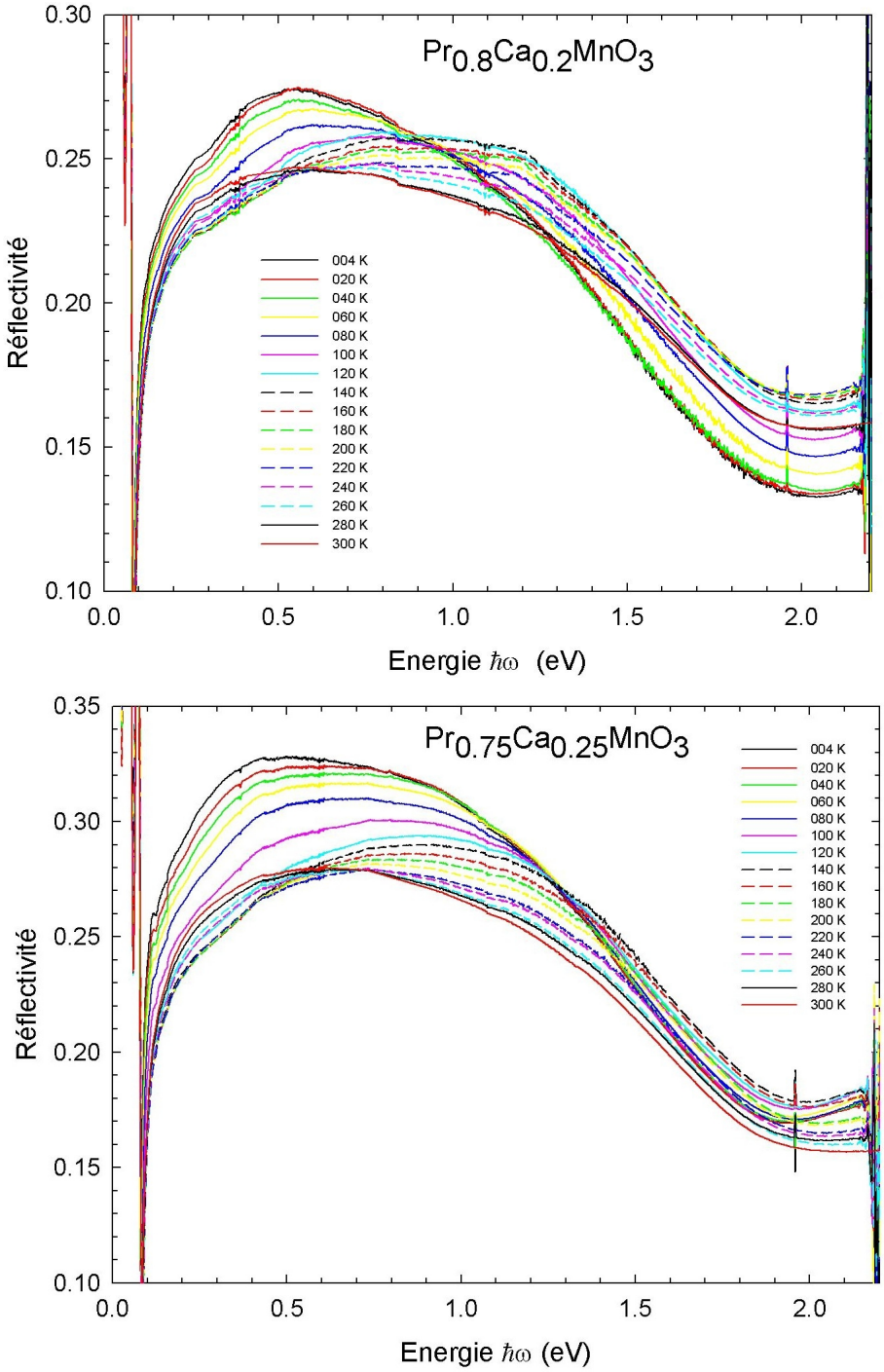


FIG. 6.18 – Agrandissment de la dépendance en température de la réflectivité de $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0.2$ et 0.25).

énergies vers les basses énergies et une diminution de l'énergie à laquelle le pic large est centré. Contrairement à d'autres compositions, l'intensité de l'excitation de CT semble également avoir diminué.

Une augmentation du SW à basse énergie en dessous de la T_c a été observée par conductivité optique dans d'autres composés comme $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ [125], $La_{7/8}Sr_{1/8}MnO_3$ [80]. L'évolution non monotone de nos spectres à la température de Curie a été également remarquée dans $La_{7/8}Sr_{1/8}MnO_3$ par Mayr [106] et dans le semiconducteur ferromagnétique $Ga_{0.948}Mn_{0.052}As$ par Singley [147, 148].

Les pics présents en dessous de 0.1 eV en réflectivité et en conductivité optique sont les modes phonons.

6.3.4 Description en température des excitations électroniques de basse énergie

Notre analyse va s'efforcer de distinguer les différences entre la phase HT et BT.

Au dessus de la T_c, le gap optique augmente lorsque la température décroît. Cet effet n'a rien de suprenant pour des isolants et peut se comprendre de deux façons différentes si on suppose que l'énergie de la transition ne varie pas avec la température.

Dans une vision polaronique, la largeur du pic diminue à cause d'une baisse de l'énergie de vibration avec la température. Notons cependant que que la relation $E_{\text{vib}} = k_B T$ est applicable uniquement à très haute température (voir page 70) et sinon, elle est constante.

Dans une vision de semiconducteur à gap indirect, la diminution de l'intensité de la conductivité optique (ou de la partie imaginaire de la fonction diélectrique) peut se comprendre comme une diminution de la population des phonons quand le température baisse rendant les processus indirects moins probables.

En dessous de la T_c, la fermeture du gap alors que le système reste isolant nécessite l'introduction d'un ingrédient supplémentaire pour expliquer le phénomène. Nous proposons comme candidat le double échange.

La diminution d'intensité de l'attaque du pic à haute énergie peut s'interpréter également par le DE si on suppose que son origine n'est pas uniquement due au CT mais fait intervenir une composante d'excitation de Hund à $2\,J_H$ (c.-à-d. une transition entre les bandes séparées par le couplage d'échange de Hund) [49, 117].

La description quantitative des excitations de basse énergie a été effectuée en suivant la même procédure qu'à la température ambiante. Le spectre de conductivité optique a été ajusté par trois contributions : $e_{g1} \rightarrow e_g$ à basse énergie, $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ à énergie intermédiaire et transfert de charge à haute énergie. Dans un premier temps, nous avons ajusté les deux premières excitations par des gaus-

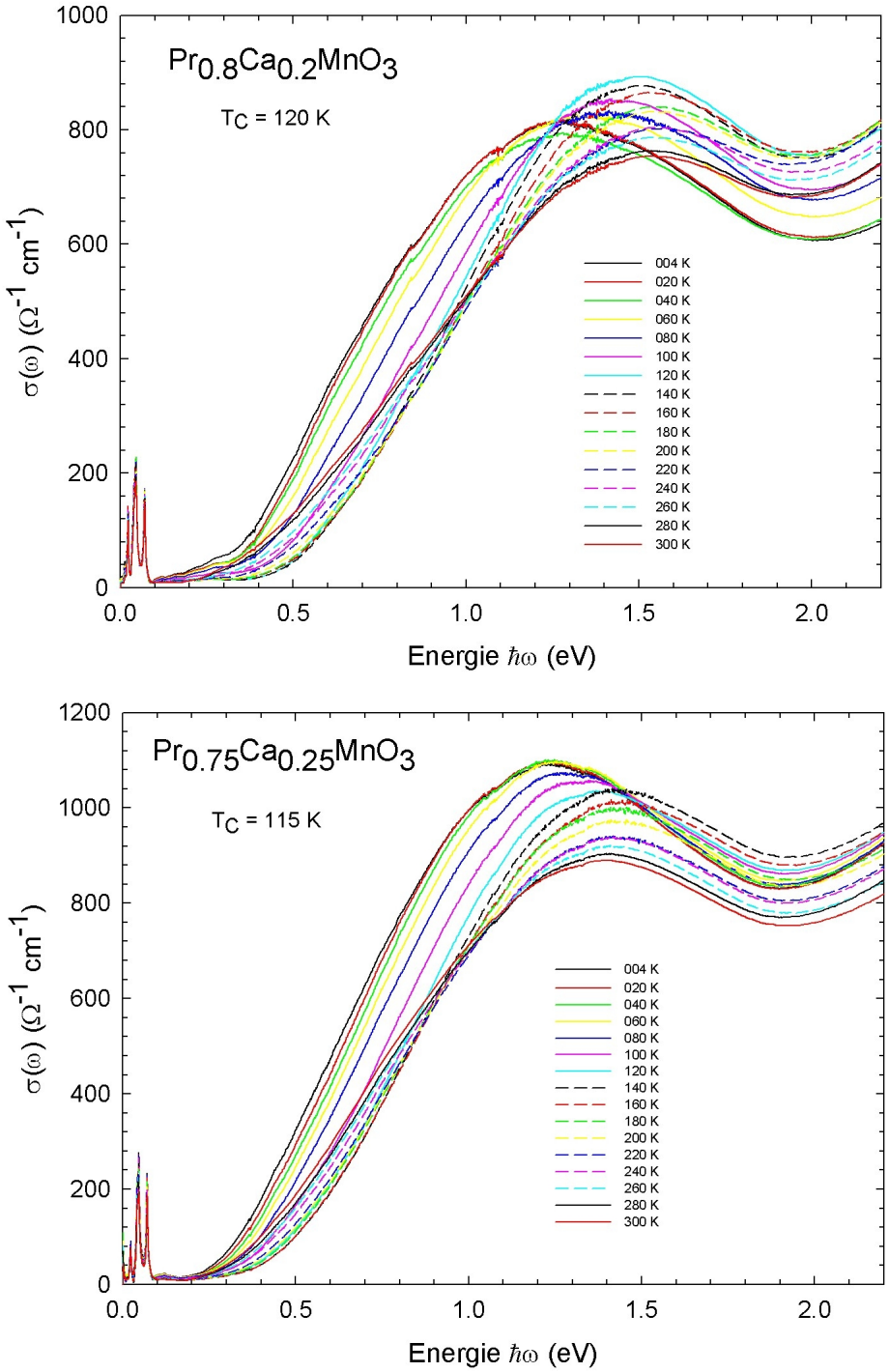
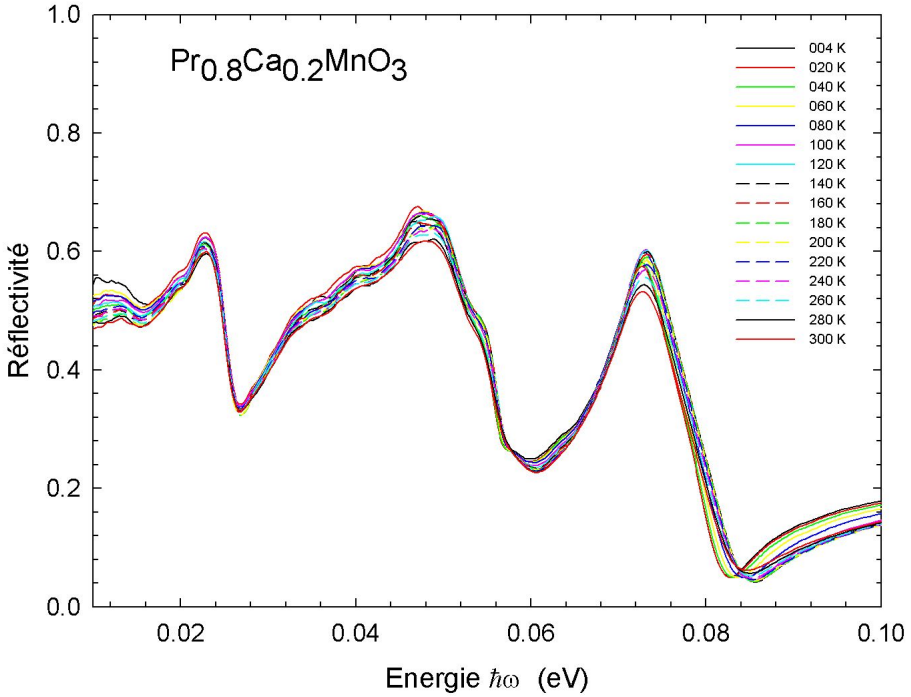


FIG. 6.19 – Dépendance en température de la conductivité optique de $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ pour les systèmes présentant une phase FI à BT ($x = 0.2$ et 0.25).



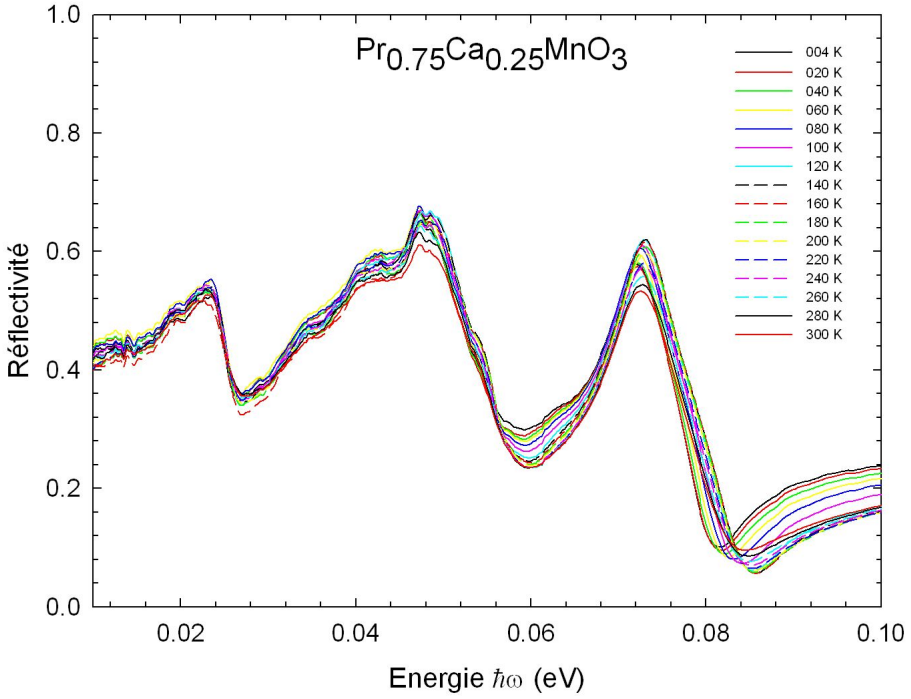
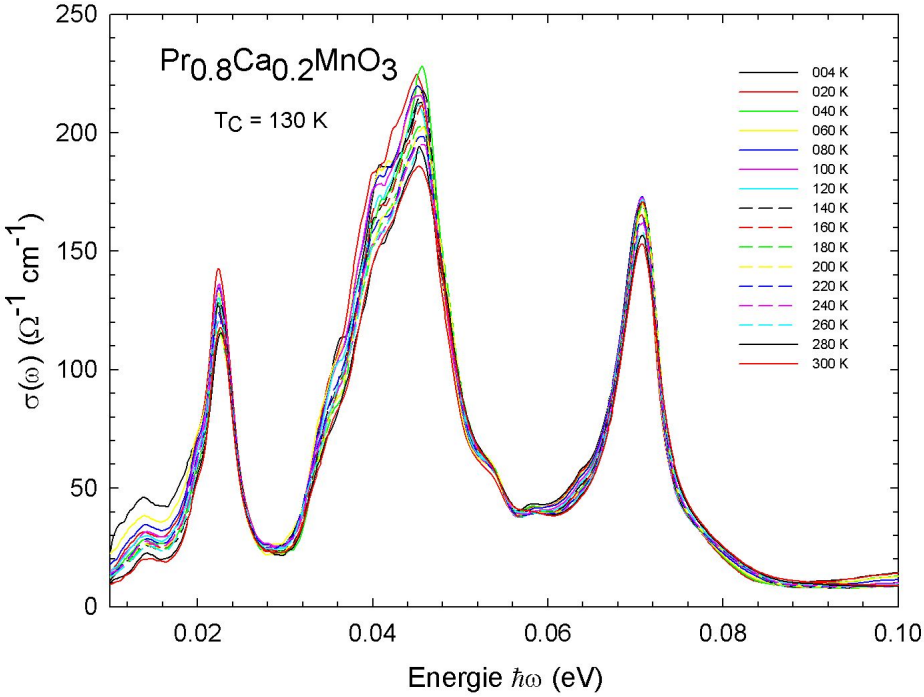


FIG. 6.20 – Dépendance en température de la réflectivité de $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0.2$ et 0.25) dans la région des phonons.



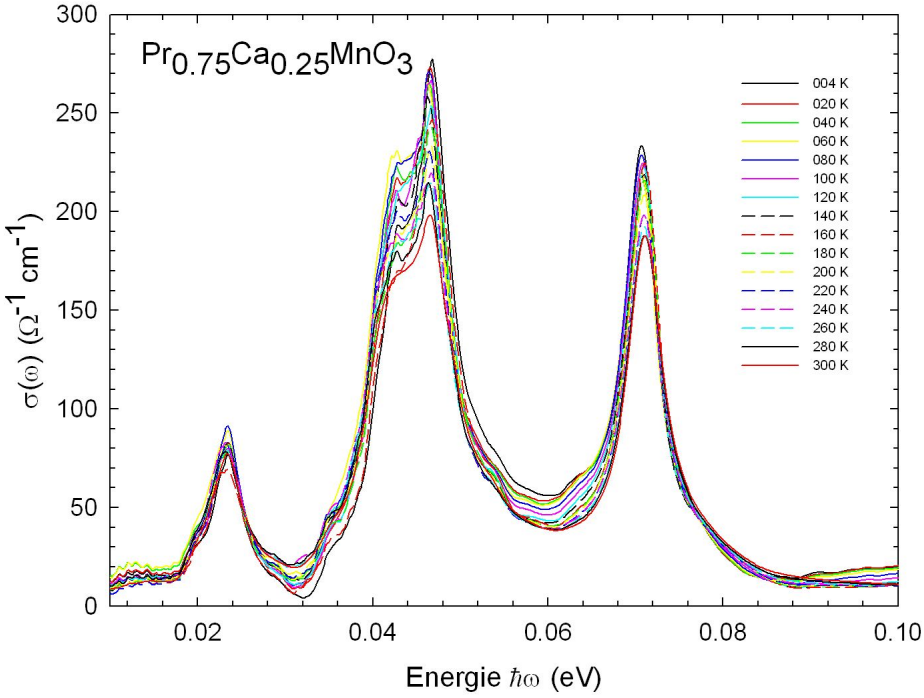


FIG. 6.21 – Dépendance en température de la conductivité optique de $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0.2$ et 0.25) dans la région des phonons.

siennes et la dernière par un Drude - Lorentz. Dans un deuxième temps, nous avons utilisé le modèle du petit polaron pour ajuster l'excitation $e_{g1} \rightarrow e_g$.

Le tableau 6.4 présente les paramètres d'ajustement du CT par un Drude - Lorentz en fonction de la température. Nous avons fixé la largeur et l'énergie du Drude - Lorentz et nous avons fait varier son amplitude. Pour $x = 0.25$, celle-ci reste approximativement constante ce qui est cohérent avec l'hypothèse qu'une telle excitation est indépendante de l'ordre magnétique. Pour $x = 0.2$, une baisse significative est observée en dessous de T_C, suggérant qu'une composante d'excitation de Hund à $2\,J_H$ est présente dans le pic à haute énergie. Quoiqu'il en soit, l'énergie de la transition de CT étant au delà de la gamme expérimentale, l'effet d'une telle variation en température reste faible à plus basse énergie.

T (K)	$\mathcal{A}_{CT}\,(x = 0.2)$	$\mathcal{A}_{CT}\,(x = 0.25)$
4	22.65	35.00
20	22.50	34.60
40	22.50	33.91
60	24.00	34.78
80	25.21	34.46
100	27.06	34.43
120	31.11	34.27
140	31.64	35.12
160	31.87	34.69
180	31.83	34.03
200	31.66	33.73
220	30.46	32.78
240	30.80	32.71
260	30.00	32.03
280	29.00	31.76
300	29.50	31.03

TAB. 6.4 – Dépendance en température de l'amplitude de l'excitation de CT utilisé dans nos ajustements pour $x = 0.2$ et $x = 0.25$. Les autres paramètres ont été pris constants en température. Leurs energies valent respectivement 3.33 eV et 3.17 eV et leurs largeurs 2.67 eV et 3.24 eV.

Les figures 6.22 et 6.23 représentent pour $x = 0.2$ et $x = 0.25$ l'évolution en température des grandeurs liées aux deux premières excitations ajustées par des gaussiennes. La figure en haut à gauche représente le poids spectral des transitions $e_{g1} \rightarrow e_g$ et $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$, celle en haut à droite le poids spectral total (somme des deux précédentes), celle en bas à gauche l'énergie des deux excitations et enfin

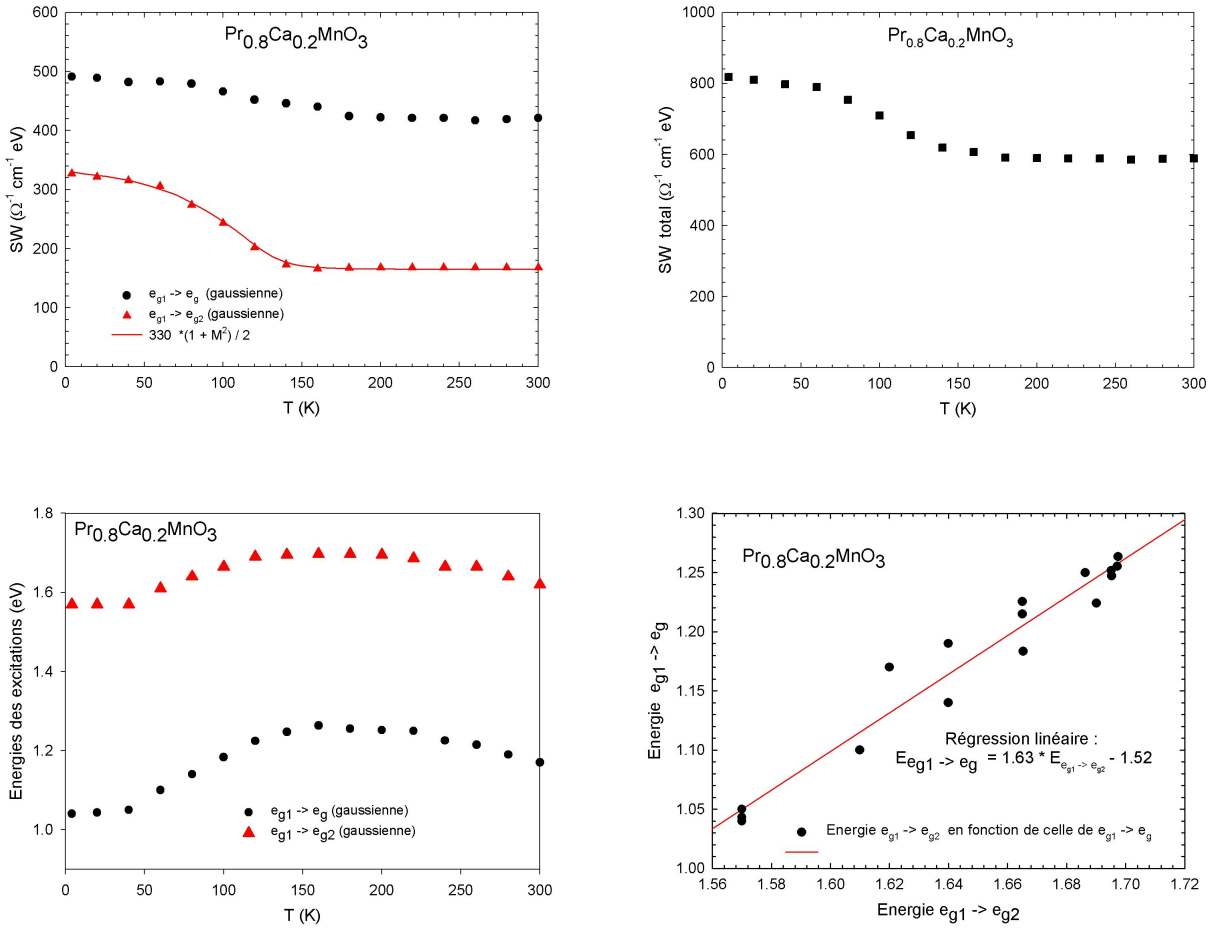


FIG. 6.22 – Description des excitations électroniques $e_{g1} \rightarrow e_g$ et $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ dans $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ ajustées par des gaussiennes. En haut à gauche leur poids spectral, en haut à droite le poids spectral total (somme des deux contributions) et en bas à gauche leurs énergies. En bas à droite, l'énergie de $e_{g1} \rightarrow e_g$ est représentée en fonction de $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$.

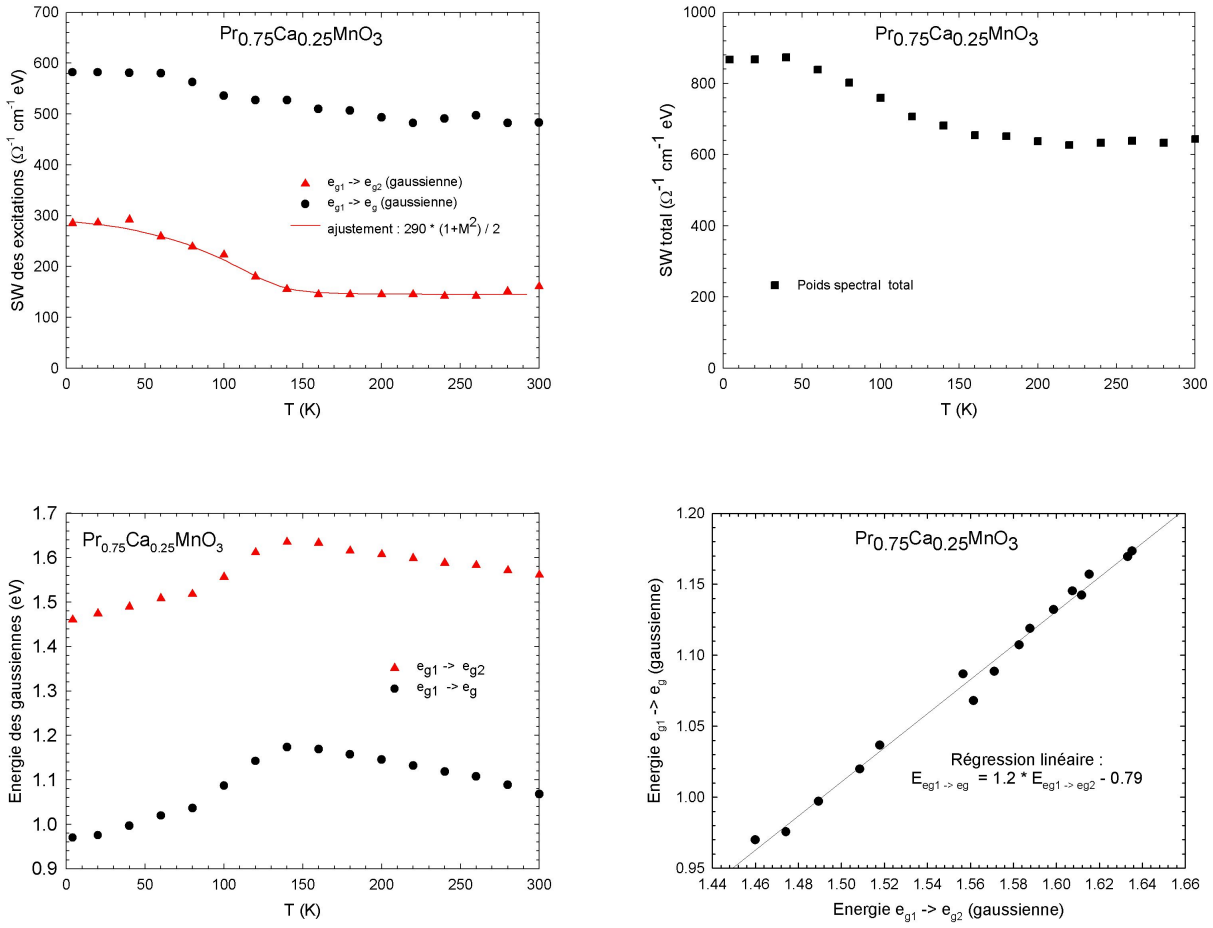


FIG. 6.23 – Description des excitations électroniques $e_{g1} \rightarrow e_g$ et $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ dans $Pr_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ ajustées par des gaussiennes. En haut à gauche leur poids spectral, en haut à droite le poids spectral total (somme des deux contributions) et en bas à gauche leurs énergies. En bas à droite, l'énergie de $e_{g1} \rightarrow e_g$ est représentée en fonction de $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$.

en bas à droite l'évolution de l'énergie de $e_{g1} \rightarrow e_g$ en fonction de $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$.

Nous observons que lorsque la température baisse, le poids spectral total (sans le CT) est constant à HT jusqu'à la T_c et se met à augmenter en dessous. En considérant séparemment les deux contributions, nous remarquons que le SW de la transition $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ montre ce même comportement alors que celui de la transition $e_{g1} \rightarrow e_g$ reste approximativement constant (il augmente doucement sans accident entre 300 et 4 K).

Comme nous l'avons déjà expliqué pour $PrMnO_3$, la transition $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ devient plus probable dans le cas d'un alignement ferromagnétique des spins. Son SW doit suivre, en effet dans le cadre du modèle du DE à une orbitale et dont nous étendons l'application au cas à deux orbitales, une loi en $(1 + M^2)/2$ (se reporter à la figure 4.10 et à la section 1.5.2). C'est effectivement ce que nous trouvons puisqu'il a été possible d'ajuster les poids spectraux par $330 \times (1 - M^2)/2$ pour $x = 0.2$ et $290 \times (1 - M^2)/2$ pour $x = 0.25$ où M représente les aimantations normalisées des échantillons (représentées figure 6.24).

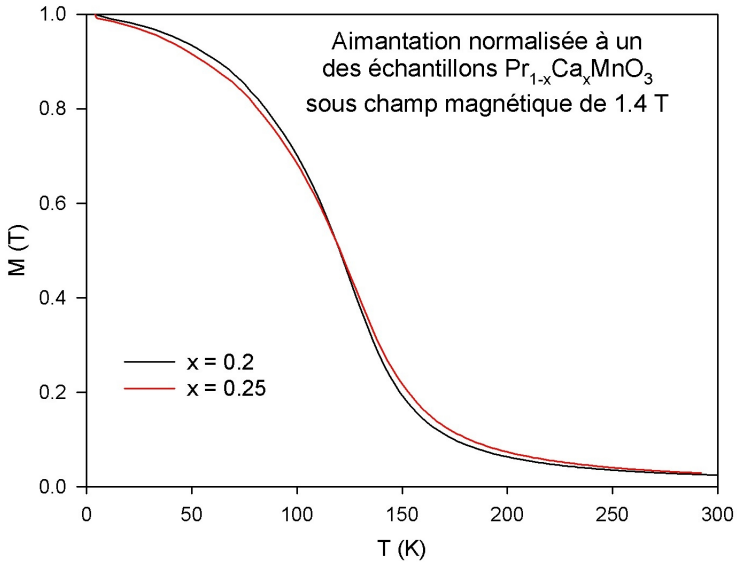


FIG. 6.24 – Aimantations normalisées à un des échantillons $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ et $Pr_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ mesurées sous champ magnétique de 1.4 Tesla par Christine Martin sur des échantillons synthétisés dans les mêmes conditions.

La transition $e_{g1} \rightarrow e_g$ ne semble pas avoir son poids spectral nettement modifié par le ferromagnétisme, ce qui pourrait s'expliquer par la nature polaronique de l'excitation.

Les évolutions en température des énergies des deux excitations sont par contre toutes deux reliées à la mise en place du ferromagnétisme. Pour $T > T_C$,

les énergies augmentent doucement quand la température baisse alors que pour $T < T_C$ elles se mettent à diminuer fortement. La transition $e_{g1} \rightarrow e_g$ est ainsi corrélée à la transition $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ puisque les énergies des deux excitations sont reliées par une loi affine.

Un tel comportement est cohérent avec la vision polaronique de l'excitation $e_{g1} \rightarrow e_g$, comme nous le allons le montrer en utilisant un modèle de petit polaron.

À toutes les températures, l'ajustement par un modèle de petit polaron suit extrêmement bien la conductivité optique. Les figures 6.25 et 6.26 montrent le comportement des paramètres de l'ajustement. La figure en haut à gauche représente l'énergie de l'excitation $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ et celle du piegeage E_b du polaron en fonction de la température, celle en haut à droite l'évolution de l'énergie de $e_{g1} \rightarrow e_g$ en fonction de $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ et celle en bas à gauche l'énergie du phonon impliqué dans le petit polaron en fonction de T.

Un premier commentaire est que l'évolution en température des deux excitations est similaire à celle trouvée dans les ajustements par des gaussiennes. Leurs variations sont d'ailleurs liées puisqu'une régression linéaire montre que l'énergie de piégeage du polaron dépend de manière affine de l'énergie $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ avec une pente $\approx 1/2$. L'approche présentée pour la température ambiante d'une bande e_g située entre les bandes e_{g1} et e_{g2} est encore correcte (voir figure 6.13). Nous observons un décallage d'énergie que nous interprétons par l'effet du mode de breathing, qui apparaît légèrement plus important au - dessous qu'au dessus de la T_C.

$$E_b = 1/2\, E_{e_{g1}->e_{g2}} - 2\, E_{\text{Breathing}}$$

Nous trouvons ici que

x	$E_{\text{Breathing}}$ (eV) pour $T < T_C$	$E_{\text{Breathing}}$ (eV) pour $T > T_C$
0.2	0.1	0.08
0.25	0.1	0.09

Un second commentaire est que l'énergie du phonon impliqué dans le polaron évolue peu en température (en comparaison avec les systèmes à CO et OO, voir figures 6.39, 6.40 et 6.41). Elle décroît doucement jusqu'à la T_C. En refaisant l'hypothèse faite, page 152, selon laquelle le mode phonon intervant dans le petit polaron est lié au mode normal ω_0 de la distorsion JT, nous avons $E_{e_{g1}\rightarrow e_{g2}} = \frac{g^2}{M\,\omega_0^2}$, et donc $E_{e_{g1}\rightarrow e_{g2}}$ augmente quand ω_0 diminue. Puisque l'énergie de piégeage E_b du polaron vaut typiquement la moitié de celle de $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$, E_b augmente également. Ce phénomène explique pourquoi les énergies des excitations augmentent doucement jusqu'à la T_C.

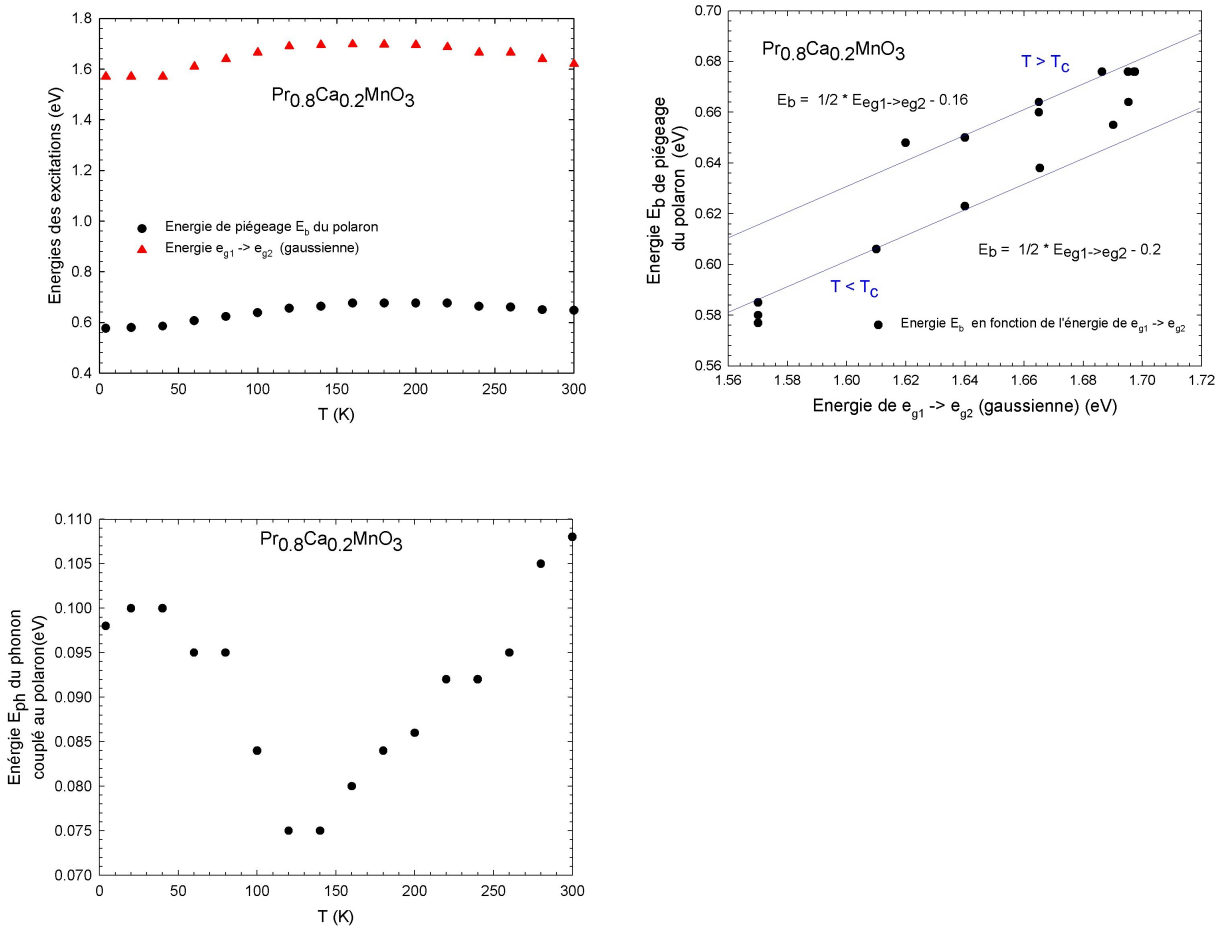


FIG. 6.25 – Description des excitations électroniques $e_{g1} \rightarrow e_g$ et $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ dans $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ ajustées par un petit polaron et une gaussienne. En fonction de la température : en haut à gauche, leur énergie et en bas à gauche, l'énergie du phonon associé au petit polaron. En haut à droite, l'énergie de $e_{g1} \rightarrow e_g$ est représentée en fonction de$e_{g1} \rightarrow e_{g2}$.

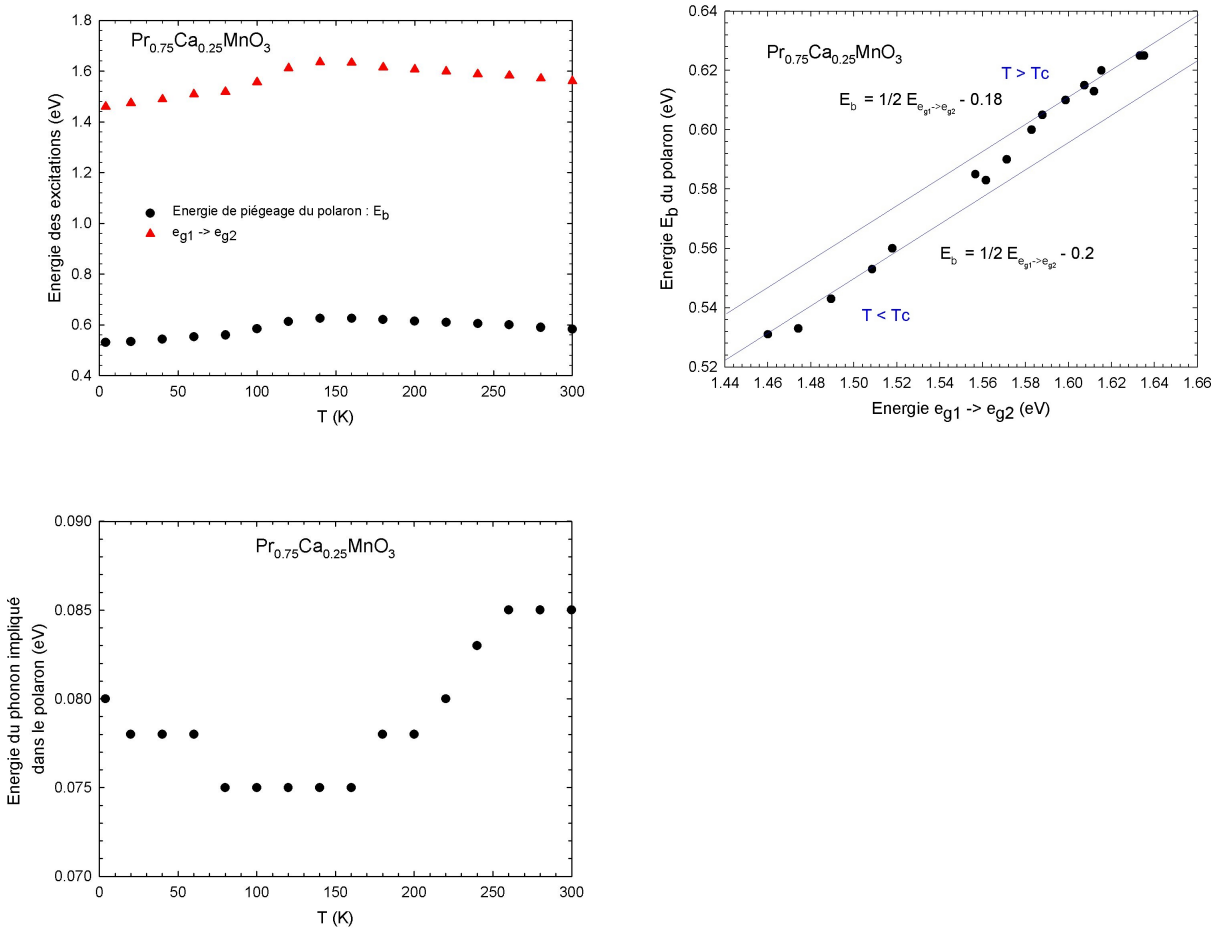


FIG. 6.26 – Description des excitations électroniques $e_{g1} \rightarrow e_g$ et $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ dans $Pr_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ ajustées par un petit polaron et une gaussienne. En fonction de la température : en haut à gauche, leur énergie et en bas à gauche, l'énergie du phonon associé au petit polaron. En haut à droite, l'énergie de $e_{g1} \rightarrow e_g$ est représentée en fonction de $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$.

En dessous de la T_C, les énergies des deux excitations se remettent à décroître. Ceci pourrait être la conséquence d'un déplacement du niveau de Fermi $\Delta\mu/W^2 \propto M^2$ par l'aimantation prévu dans le modèle du DE [48].

Des mesures de transport ont par ailleurs montré pour $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ que la resistivité suit une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation qui chute brutalement en dessous de la T_c passant de 130 à 60 meV [102]. Cet effet a aussi été observé dans $Pr_{0.71}Ca_{0.29}MnO_3$ [44]. Un tel résultat, classique dans les semiconducteurs magnétiques [121], est cohérent avec nos résultats qui montrent une diminution de l'énergie de piégeage du polaron en dessous de la T_C.

6.4 Systèmes à Ordre de Charge et Ordre Orbital $x = 0.4$, $x = 0.5$ et $x = 0.6$

Les systèmes à CO et OO subissent deux transitions de phase successives en température quand ils sont refroidits (voir [103]). La première à T_{CO-OO} (220 K pour $x = 0.4$, 250 K pour $x = 0.5$ et 270 K pour $x = 0.6$) correspond à la mise en place des ordres de charge et des orbitales. La seconde à T_N (170 K pour $x = 0.4$, 180 K pour $x = 0.5$ et 160 K pour $x = 0.6$) correspond à la mise en place d'un ordre antiferromagnétique de type CE pour $x = 0.5$ et pCE pour $x = 0.4$ et $x = 0.6$.

6.4.1 Résultats théoriques sur la phase à CO et OO

– Dans le cadre d'un modèle à deux orbitales (équation 1.19), il a été montré [176] par des techniques MC que la présence conjointe d'un couplage électron - phonon λ et d'une interaction de superéchange J_{AF} peut conduire à l'existence d'une phase CO-OO et AF de type CE pour $x = 0.5$ (voir figure 6.27).

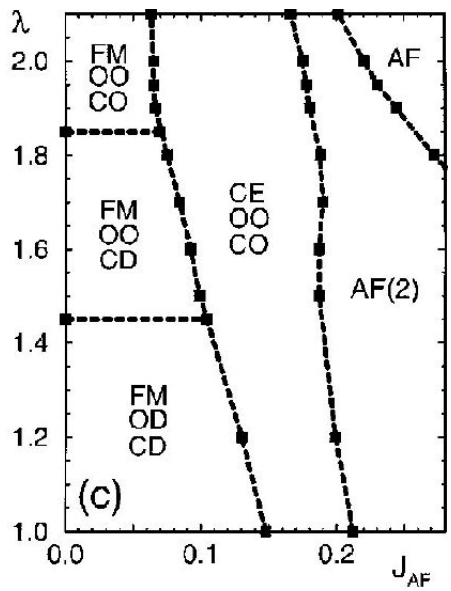


FIG. 6.27 – Diagramme de phase du modèle à deux orbitales en dimension D=2 à basse température. λ est le couplage électron - phonon et J_{AF} la constante de couplage entre les spins t_{2g}. figure tirée de [176].

– Il peut aussi y avoir apparition d'un arrangement régulier en bandes des orbitales et des charges (des « stripes ») (voir figure 6.16 (a) [64]). Si J_{AF} est assez élevé, les chaînes en zig - zag sont ferromagnétiques et couplés

antiferromagnétiquement entre - elles (phase CE) sinon la phase est ferromagnétique.

– Le caractère isolant des chaînes ferromagnétiques en zig - zag présentes dans la phase CE peut également s'expliquer dans une vision d'isolant de bande conséquence d'un mécanisme analogue à une dimérisation. Dans un tel scénario, ni le couplage électron - phonon λ ni une répulsion coulombienne inter - sites V ne jouent un rôle prépondérant et il est possible d'obtenir un isolant dans un modèle à deux orbitales avec $\lambda = 0$ et $V = 0$ à condition que J_H soit élevée [66]. Les électrons e_g peuvent se déplacer uniquement sur les chaînes par DE mais leur forme fait que nous pouvons distinguer plusieurs sites géométriquement différents : les « ponts » suivant x et y et les « coins » de $x \rightarrow y$ et de $y \rightarrow x$ (voir figure 6.28).

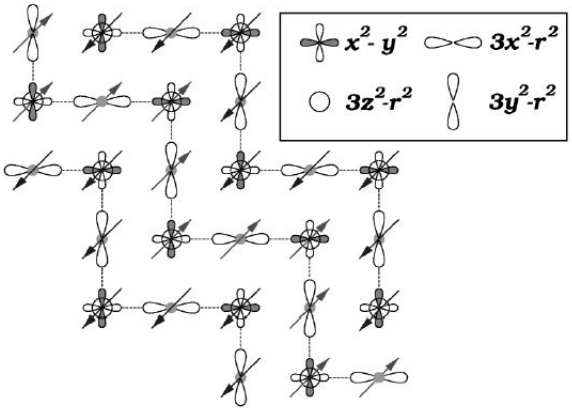


FIG. 6.28 – Représentation de la phase CE dans le plan x-y permettant de voir les sites de « coin » et de « pont ». Les orbitales grisées ont un signe négatif. Figure tirée de [167].

La dimérisation provient alors du fait que les intégrales de saut t sont différentes suivant le saut effectué. En particulier, il se produit un changement de phase (un changement de signe) quand un électron saute d'un coin $y \rightarrow x$ vers un autre coin $x \rightarrow y$ via un pont x plutôt que quand il saute d'un coin $x \rightarrow y$ vers un autre coin $y \rightarrow x$ via un pont y (voir la valeur des intégrales de saut page 81 de [31]) . Il en résulte un repliement de la zone de Brillouin accompagné de l'ouverture d'un gap au niveau de Fermi. Intuitivement, ce caractère isolant de bandes provient de la présence d'une onde stationnaire due à l'interférence entre deux ondes progressives se propageant suivant les directions x et y. Les noeuds de la fonction d'onde se produisent dans les coins et la probabilité de présence est maximale sur les ponts : il y a formation d'un CO et d'un OO. Tous ces résultats ont été obtenus indépendamment par divers auteurs [66, 150, 167] (voir aussi [31] page 199).

– Au contraire, des calculs *ab initio* [132] ont pu montrer que le couplage JT

est le mécanisme dominant de l'ordre de charge.

6.4.2 Résultats expérimentaux sur la phase à CO et OO

Des observations faites par RMN O_{17} [171] montrent que l'ordre antiferromagnétique de type CE de $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ commence à se développer au dessus de la température de Néel et en dessous de la T_{CO-OO} par l'apparition d'un couplage AF suivant l'axe c, puis que l'ordre des spins dans les plans (a,b) s'établit à la T_N. Au contraire, l'ordre des charges et des orbitales se développe d'abord dans les plans (a,b) en dessous de la T_{CO-OO} pour devenir complet à la T_N.

Les propriétés de l'ordre de charge et de l'ordre des orbitales sont complexes et sujettes à discussion. La Diffusion de Rayons X Résonants (RXS) est à ce propos un outil précieux. Il semble qu'alors que l'ordre de charge est à longue distance à basse température, celui des orbitales reste à courte portée (résultats de RXS de Zimmermann [164]). Les commensurabilités de l'ordre de charge et de l'ordre des orbitales sont débattues. Shinomura [146] propose par exemple (après des mesures par RXS) que l'ordre de charge et l'ordre des orbitales pour $x = 0.35$, 0.4 et 0.5 est incommensurable avec le réseau au dessus de T_{CO-OO} et devient commensurable en dessous.

(i) Commensurabilité de l'ordre de charge ?

Les mesures de Microscopie Électronique par Transmission (TEM) de Mori [115] montrent que l'ordre de charge présente une structure incommensurable avec le réseau dans la phase paramagnétique à ordre de charge (en dessous de T_{CO-OO}) et devient commensurable en dessous de T_N pour $x = 0.5$, alors que par RXS d'après Zimmermann [164, 165], il est commensurable en dessous de T_{CO-OO} pour $x = 0.4$ et 0.5. Cependant pour $x = 0.4$, l'existence même de l'ordre de charge a été contestée par des mesures de RXS [59] et de diffusion de neutrons [33] puisque la valence mixte du manganèse Mn^{3+}/Mn^{4+} n'a pas été observée.

(ii) Commensurabilité de l'ordre des orbitales ?

D'après Zimmermann [164, 165], l'ordre des orbitales est commensurable en dessous de T_{CO-OO} pour $x = 0.4$ alors qu'à la fois la commensurabilité et l'incommensurabilité de $x = 0.5$ ont été obtenus dans des séries de mesures différentes.

L'ordre des orbitales est, au contraire, d'après les mesures de diffusion de neutrons de Kajimoto [85] incommensurable en dessous de T_{CO-OO} pour $x = 0.5$ puis devient commensurable à une température $T_{IC-C} \approx 215\,\mathrm{K}$. L'incommensurabilité de l'OO a été attribuée à des fluctuations d'orbitales. Celles-ci s'accompagnent de fluctuations ferromagnétiques au dessus de la T_N [82, 85] pour $x = 0.35$ et 0.5. D'après [59], cet ordre orbital est une

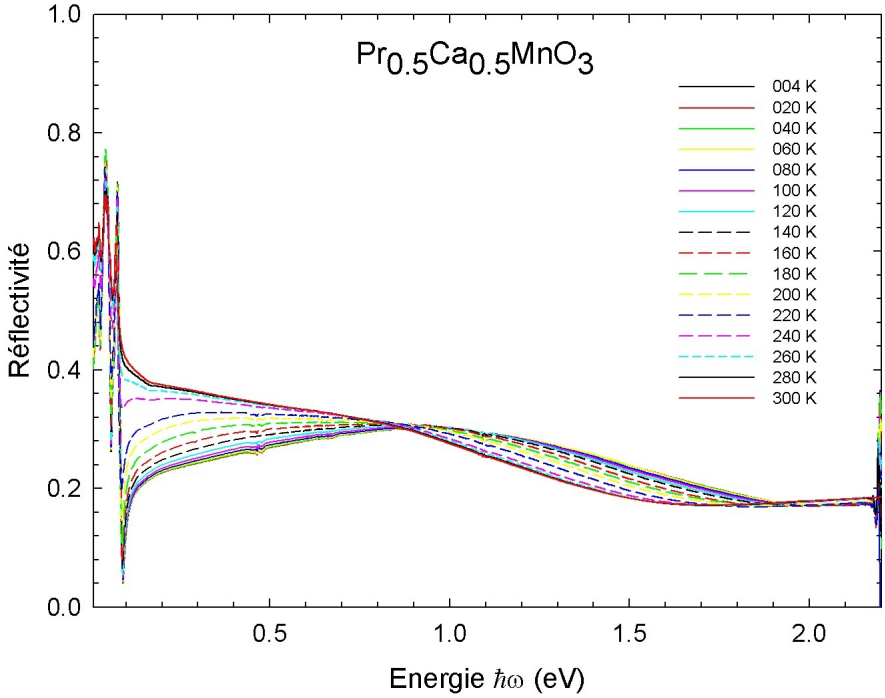


FIG. 6.29 – Dépendance en température de la réflectivité de $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, système présentant une phase avec un CO et OO ainsi qu'un ordre AF de type CE à BT.

alternance des orbitales $d_{3x^2-r^2}/d_{3y^2-r^2}$ avec les orbitales $d_{x^2-y^2}$ dans $x = 0.4$.

6.4.3 Réflectivité en température

La dépendance des spectres de réflectivité en température pour $x = 0.4$, 0.5 et 0.6 est représentée sur les figures 6.29 et 6.30. Nous pouvons observer une évolution importante des spectres qui est un transfert de la réflectivité des basses énergies vers les plus hautes énergies quand la température baisse. Ceci se traduit également par la présence de deux points isobestiques en dessous de 1 et de 2 eV. Plus x augmente, plus la variation en température de la réflectivité est forte et plus les points isobestiques se décallent vers les basses énergies.

Les spectres de conductivité optique représentés figures 6.31 et 6.32 sont obtenus à partir d'une transformation de Kramers - Krönig après extrapolation à haute (36 eV) et basse (0.5 meV) énergies (voir section 3.3). Ils montrent un pic large centré entre 1 et 1.5 eV ainsi que l'amorce d'une autre excitation à plus haute énergie. L'origine de cette dernière a été interprétée comme due au transfert de charge. Celui - ci évolue peu avec la température.

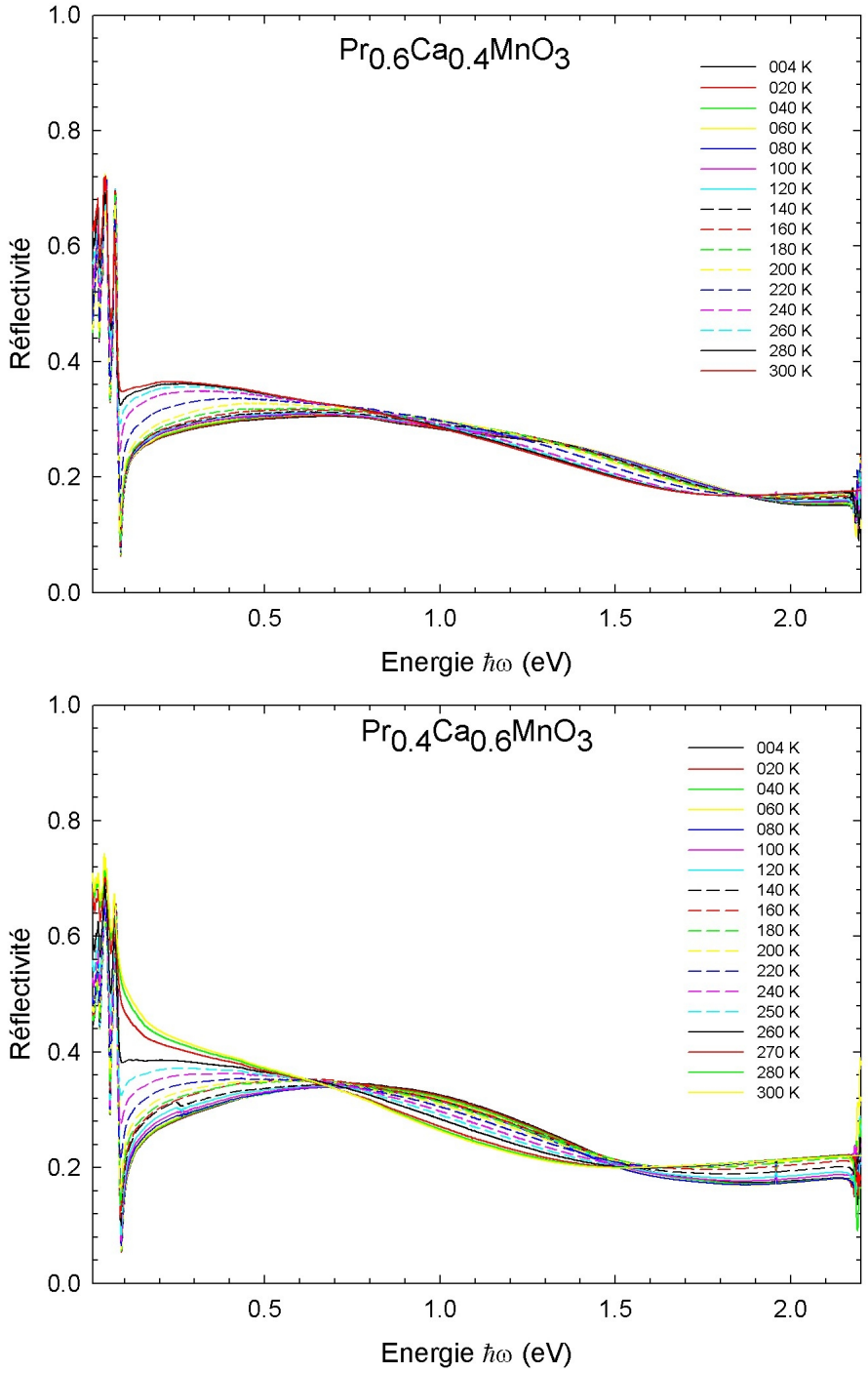


FIG. 6.30 – Dépendance en température de la réflectivité de $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ pour les systèmes présentant une phase avec un CO et un OO ainsi qu'un ordre AF de type pCE à BT ($x = 0.4$ et 0.6).

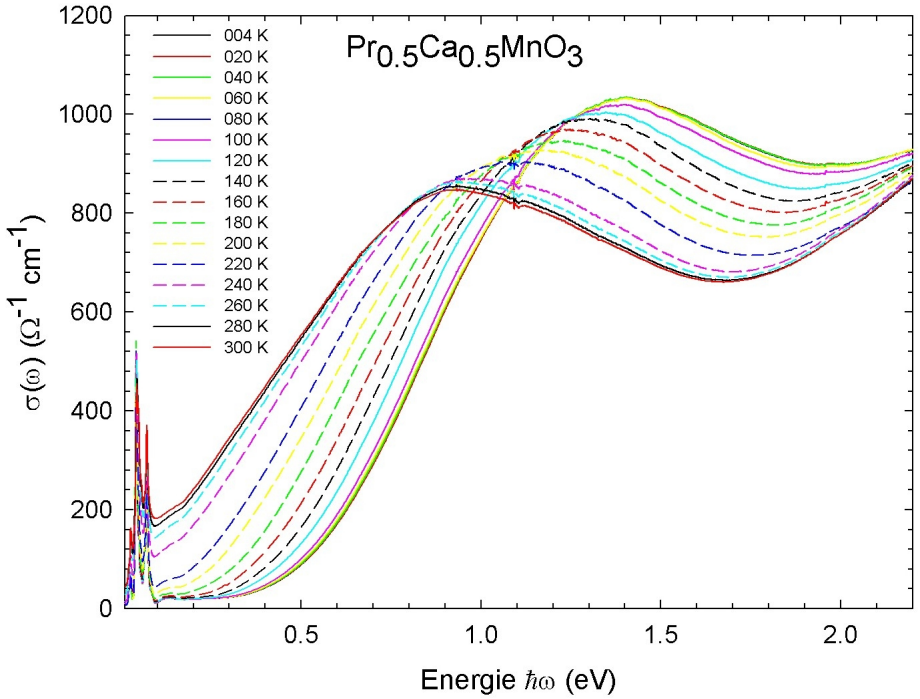


FIG. 6.31 – Dépendance en température de la conductivité optique de $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, système présentant une phase avec un CO et OO ainsi qu'un ordre AF de type CE à BT.

Tout comme la réflectivité, les spectres de conductivité optique présentent une variation importante avec la température. Les 3 composés deviennent de plus en plus isolant lorsque T diminue. En particulier, nous pouvons observer un pseudo - gap à haute température ($\sigma(\omega) \neq 0$ et $\frac{d\sigma}{d\omega} > 0$ quand $\omega \to 0$), qui se transforme en un gap qui ne cesse de croître en dessous de T_{CO-OO}. Le poids spectral semble également transféré des basses énergies vers les hautes énergies. À l'apparition de l'ordre magnétique à la T_N, le gap continue d'augmenter mais de manière moins marquée pour $x = 0.5$ et nettement moins marquée pour $x = 0.4$ et $x = 0.6$. Un tel effet est typique des phases à ordre de charge et l'ouverture d'un gap optique à la T_{CO} a été observé pour la première fois dans une manganite par Calvani [21] dans le système $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ pour $x = 0.5$ et $x = 0.67$. Okimoto [126] a également remarqué un tel comportement dans $Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$ où des mesures polarisées ont permis de voir par ailleurs que le couplage ferromagnétique suivant c de la phase pCE provoquait une fermeture légère du gap Δ_c en dessous de la T_N comme dans les composés FI alors que le gap dans les plans Δ_b continuait de croître.

Les pics en dessous de 0.1 eV en réflectivité (figures 6.33 (en haut) et 6.34) et en conductivité (figures 6.33 (en bas) et 6.35) sont les modes phonons.

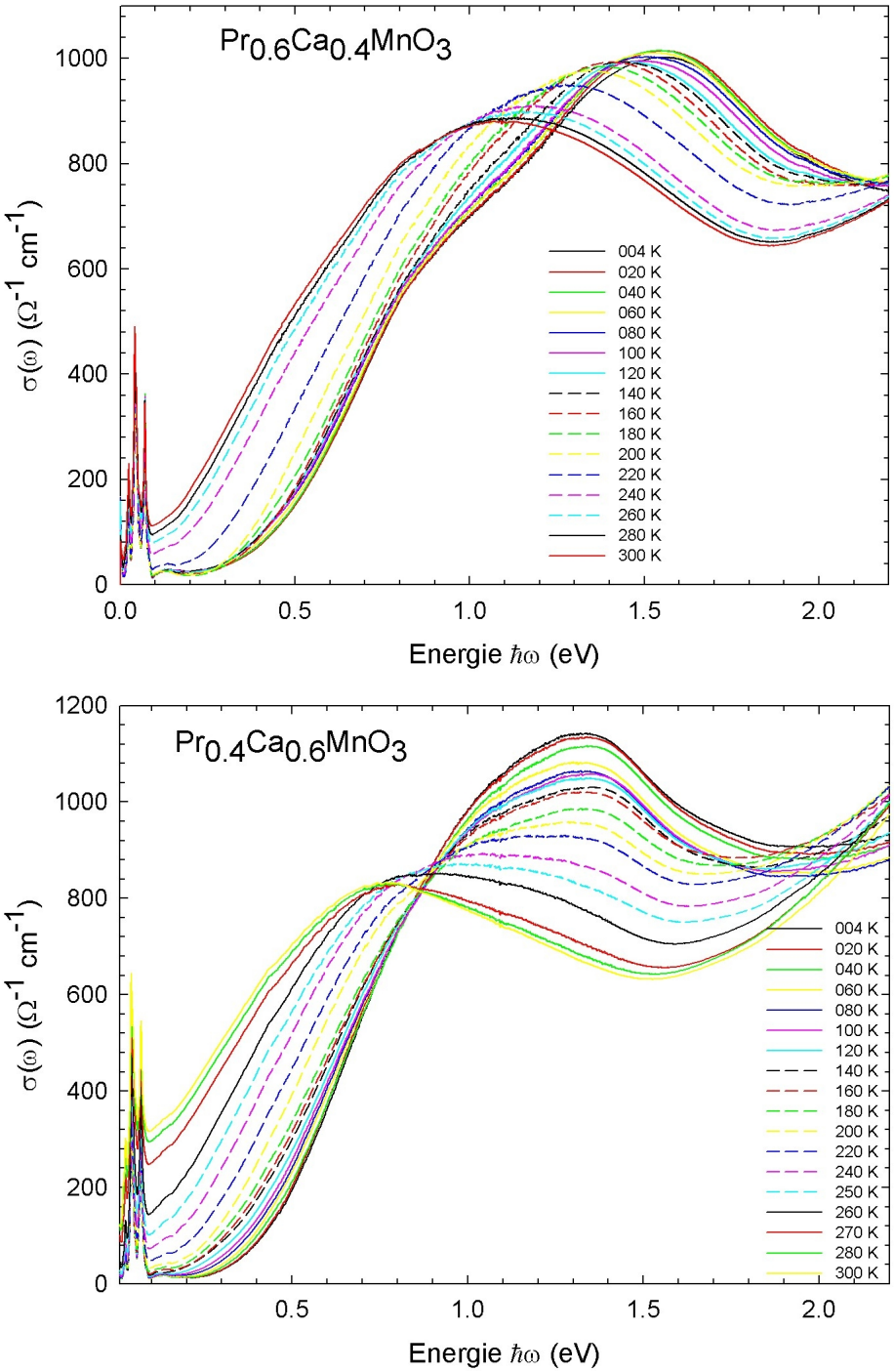


FIG. 6.32 – Dépendance en température de la conductivité optique de $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ pour les systèmes présentant une phase avec un CO et un OO ainsi qu'un ordre AF de type pCE à BT ($x = 0.4$ et 0.6).

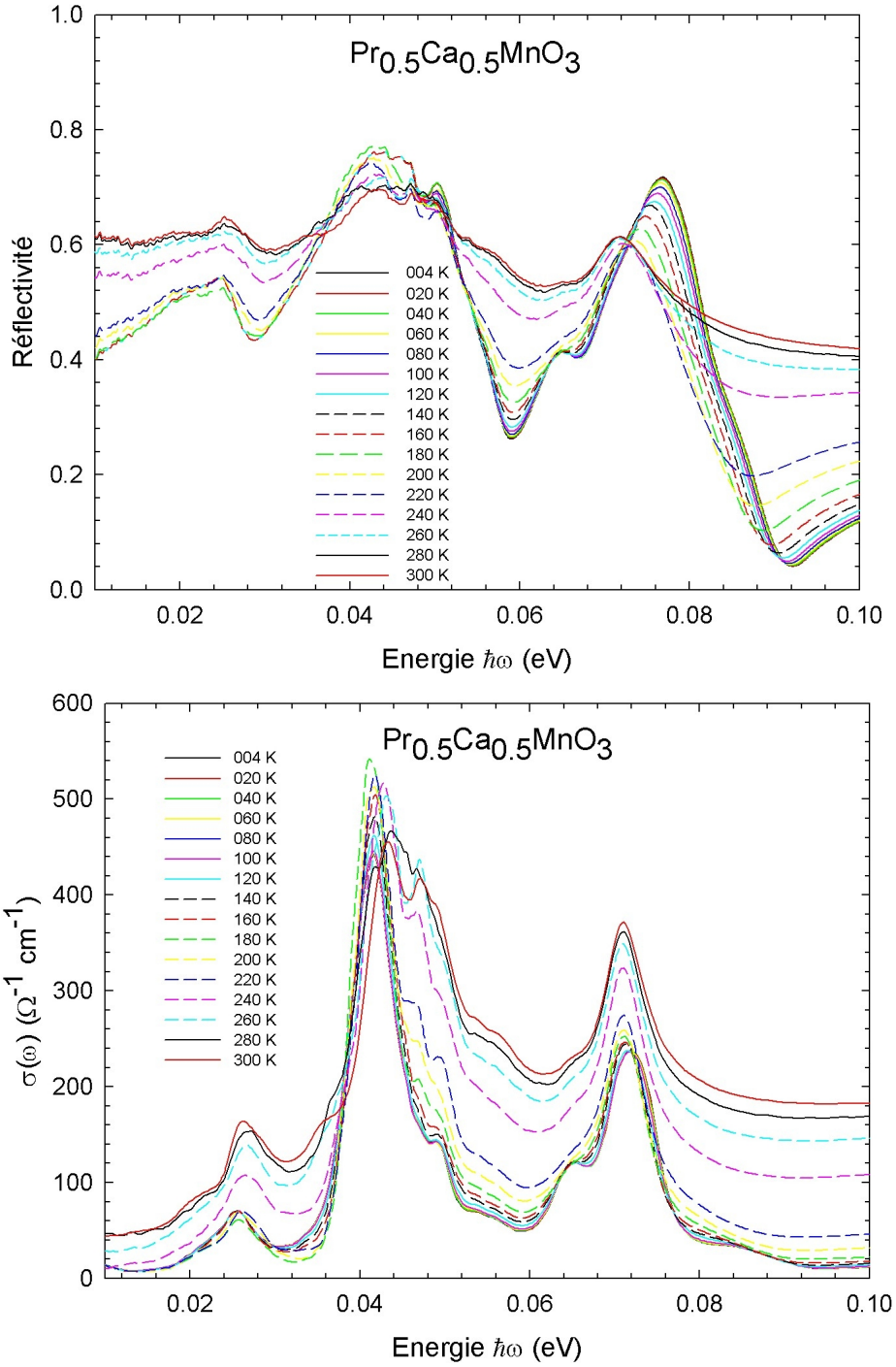


FIG. 6.33 – Dépendance en température de la réflectivité (en haut) et de la conductivité optique dans la région des phonons de $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$.

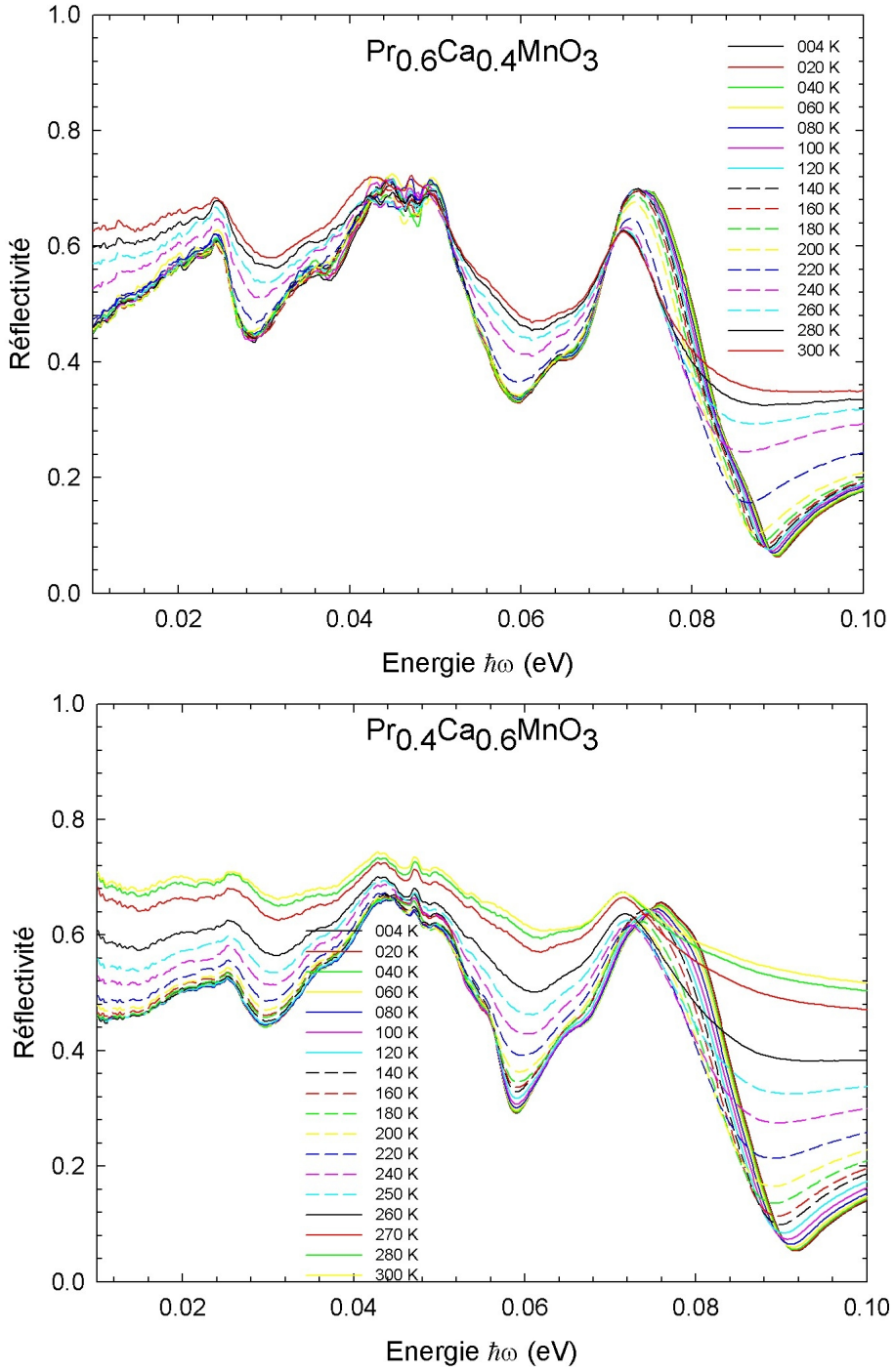


FIG. 6.34 – Dépendance en température de la réflectivité dans la région des phonons de $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ pour $x = 0.4$ et 0.6.

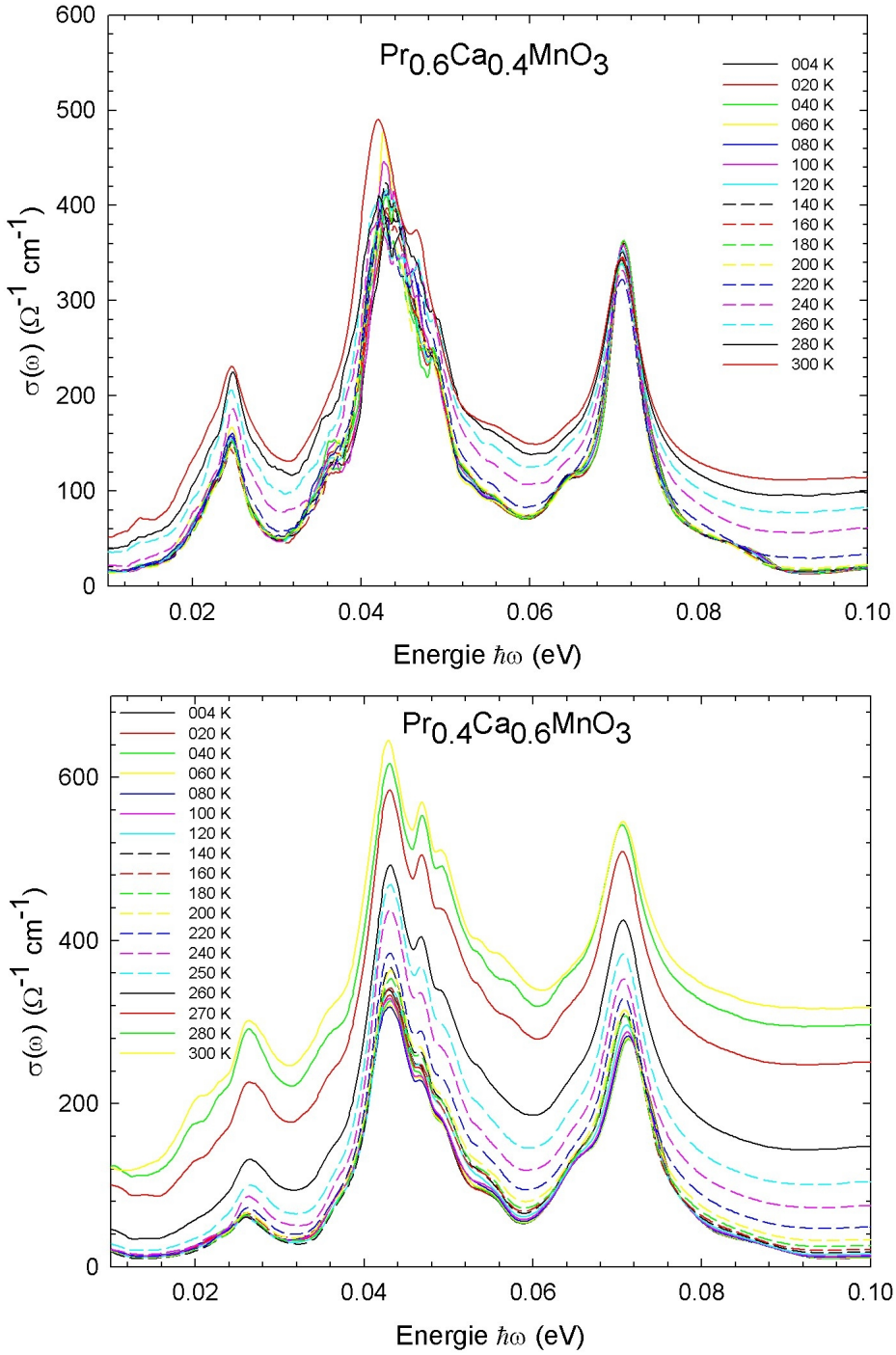


FIG. 6.35 – Dépendance en température de la conductivité optique dans la région des phonons de $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ pour $x = 0.4$ et 0.6.

6.4.4 Description en température des excitations électroniques de basse énergie

La description quantitative des excitations de basse énergie a été effectuée en suivant la même procédure qu'à la température ambiante. Le spectre de conductivité optique a été ajusté par trois contributions : $e_{g1} \rightarrow e_g$ à basse énergie, $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ à énergie intermédiaire et transfert de charge à haute énergie. Dans un premier temps, nous avons ajusté les deux premières excitations par des gaussiennes et la dernière par un Drude - Lorentz et dans un deuxième temps, nous avons remplacé la première gaussienne par un petit polaron.

T (K)	$\mathcal{A}_{CT}\,(x = 0.4)$	$\mathcal{A}_{CT}\,(x = 0.5)$	$\mathcal{A}_{CT}\,(x = 0.6)$
4	33.62	48.43	49.92
20	33.56	48.38	49.74
40	32.67	48.44	49.71
60	31.97	48.56	48.93
80	32.20	48.46	48.75
100	32.16	48.48	50.77
120	32.66	48.50	51.81
140	32.87	48.51	53.79
160	33.94	48.83	56.09
180	35.05	49.39	56.48
200	36.80	49.07	57.75
220	36.76	48.15	60.05
240	36.43	47.20	58.89
250	-	-	57.23
260	35.62	46.22	55.90
270	-	-	53.81
280	32.82	45.86	53.48
300	31.73	45.97	52.27

TAB. 6.5 – Dépendance en température de l'amplitude de l'excitation de CT utilisé dans nos ajustements pour $x = 0.4$, $x = 0.5$ et $x = 0.6$. Les autres paramètres ont été pris constants en température. Leurs energies valent respectivement 3.40 eV, 3.55 eV et 3.57 eV et leurs largeurs 3.66 eV, 3.94 eV et 3.99 eV.

Le tableau 6.5 présente les paramètres d'ajustement du CT par un Drude - Lorentz en fonction de la température. Nous avons fixé la largeur et l'énergie du Drude - Lorentz et nous avons fait varier son amplitude. Pour les trois compositions, celle-ci reste approximativement constante ce qui est cohérent avec l'hypothèse qu'une telle excitation est indépendante de l'ordre magnétique.

Les figures 6.36, 6.37 et 6.38 représentent pour $x = 0.4$, $x = 0.5$ et $x = 0.6$ l'évolution en température des paramètres d'ajustement des gaussiennes des deux premières excitations. La figure en haut à gauche représente le poids spectral des transitions $e_{g1} \rightarrow e_g$ et $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$, celle en haut à droite le poids spectral total (somme des deux précédentes), celle en bas à gauche l'énergie des deux excitations et enfin en bas à droite l'évolution de l'énergie de $e_{g1} \rightarrow e_g$ en fonction de $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$.

Nous remarquons que le poids spectral des transitions $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ est constant à toutes les températures pour les trois dopages. Comme nous l'avons onservé pour $PrMnO_3$ et les composés FI , cette transition est favorisée par l'alignement ferromagnétique des spins. Aux $T < T_N$, les structures antiferromagnétiques complexes CE et pCE ne semble pas induire une modification notable du poids spectral de cette excitation.

Par ailleurs, le SW des transitions $e_{g1} \rightarrow e_g$ en température présente une anomalie au voisinage de la T_{CO-OO} pour les trois échantillons. Cette observation montre l'importance de la mise en ordre des charges et des orbitales sur cette excitation, qui est de nature polaronique, comme nous l'avons vu à la température ambiante.

Le poids spectral total après soustraction de l'excitation de transfert de charge présente également une anomalie au voisinage de la T_{CO-OO} (les ajustements étant de bonne qualité, nous avons représenté directement comme le SW total la somme des SW des deux excitations, étant donné que l'intégration de la conductivité optique expérimentale après soustraction du CT donne sensiblement les mêmes résultats).

Enfin, l'énergie des excitations $e_{g1} \rightarrow e_g$ et $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ (sommet des gaussiennes) se met également à croître au voisinage de la T_{CO-OO} et cela de manière corrélée puisque les deux excitations ont leur énergie reliée par une loi affine.

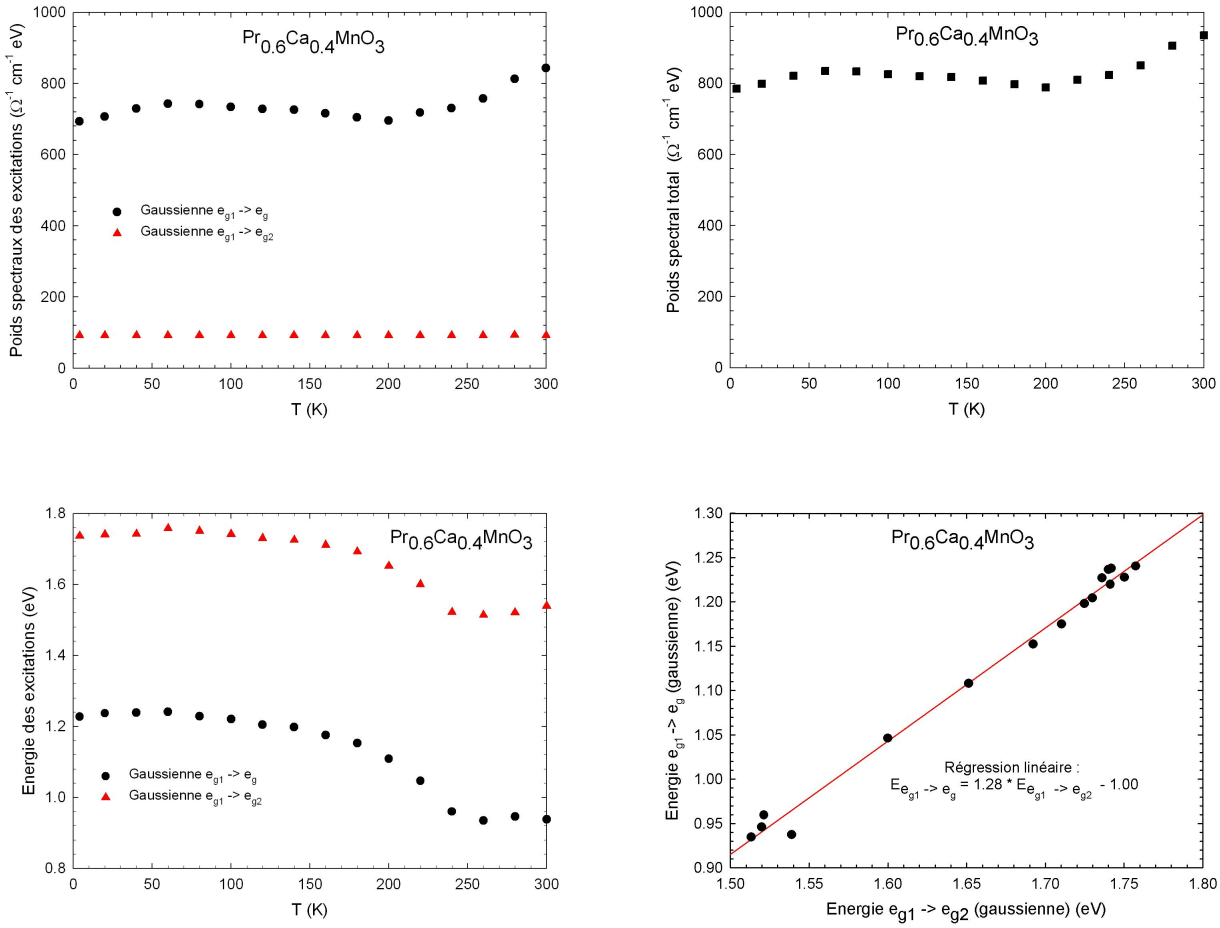


FIG. 6.36 – Description des excitations électroniques $e_{g1} \rightarrow e_g$ et $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ dans $Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$ ajustées par des gaussiennes. En fonction de la température, en haut à gauche leur poids spectral, en haut à droite le poids spectral total (somme des deux contributions) et en bas à gauche leur énergie. En bas à droite, l'énergie de $e_{g1} \rightarrow e_g$ est représentée en fonction de $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$.

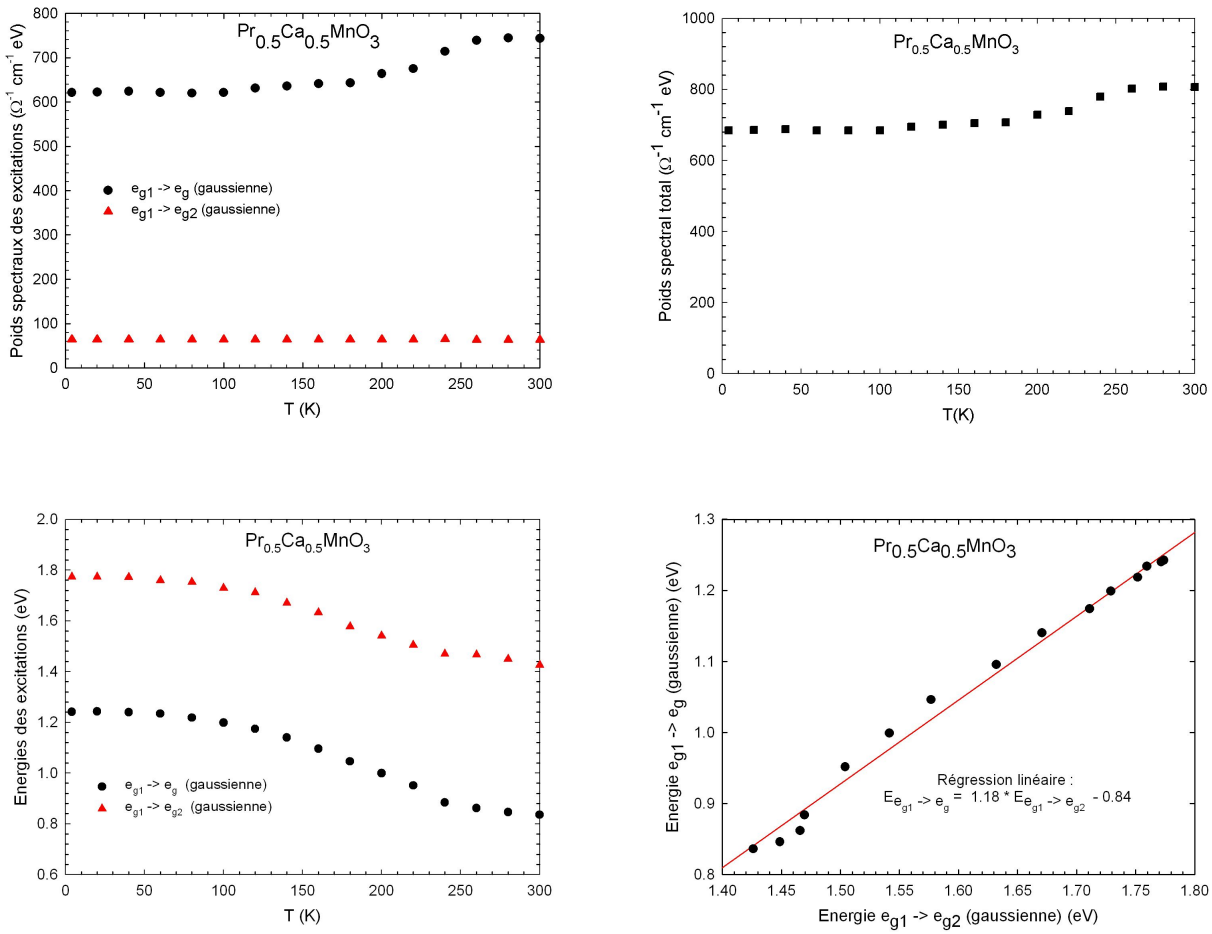


FIG. 6.37 – Description des excitations électroniques $e_{g1} \rightarrow e_g$ et $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ dans $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ ajustées par des gaussiennes. En fonction de la température, en haut à gauche leur poids spectral, en haut à droite le poids spectral total (somme des deux contributions) et en bas à gauche leur énergie. En bas à droite, l'énergie de $e_{g1} \rightarrow e_g$ est représentée en fonction de $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$.

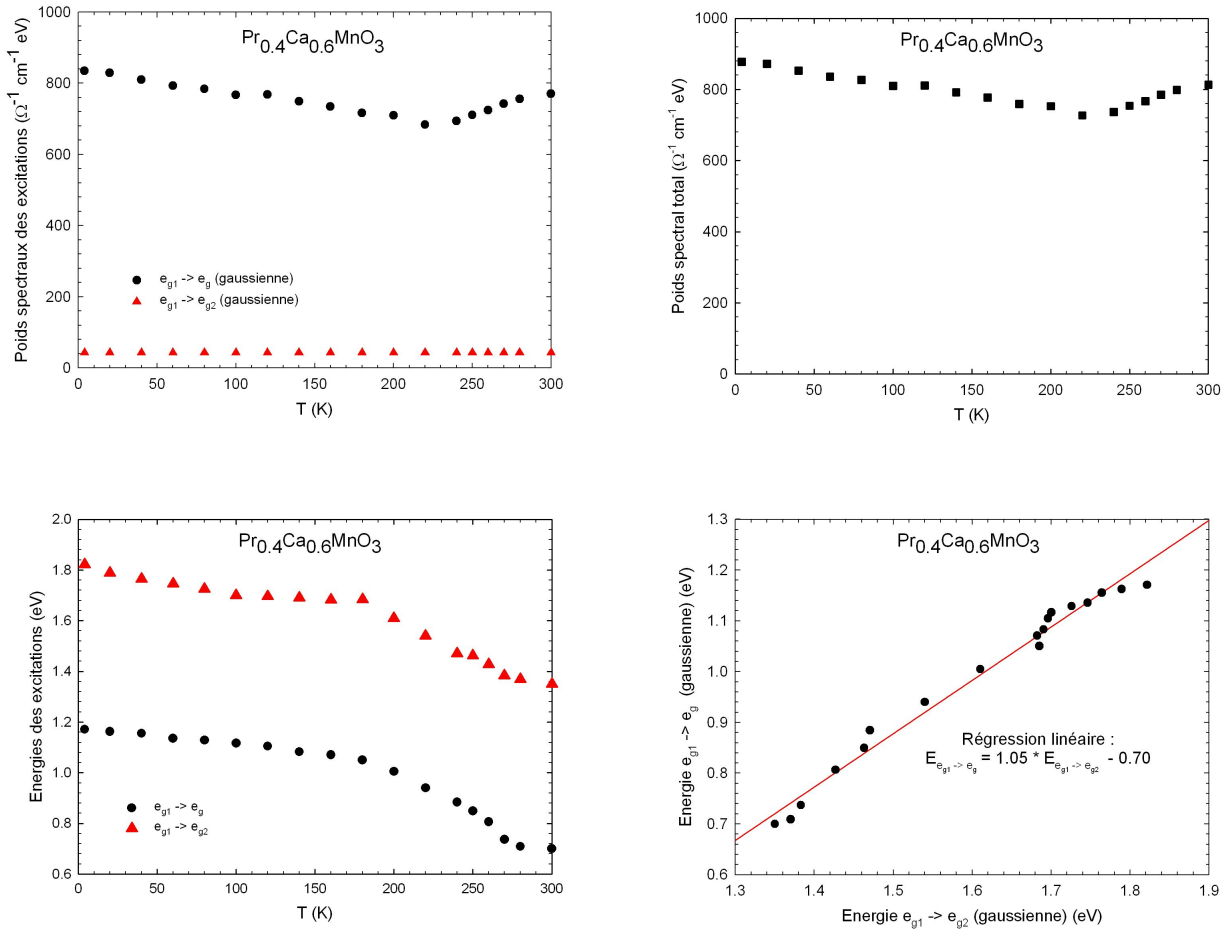


FIG. 6.38 – Description des excitations électroniques $e_{g1} \rightarrow e_g$ et $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ dans $Pr_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$ ajustées par des gaussiennes. En fonction de la température, en haut à gauche leur poids spectral, en haut à droite le poids spectral total (somme des deux contributions) et en bas à gauche leur énergie. En bas à droite, l'énergie de $e_{g1} \rightarrow e_g$ est représentée en fonction de $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$.

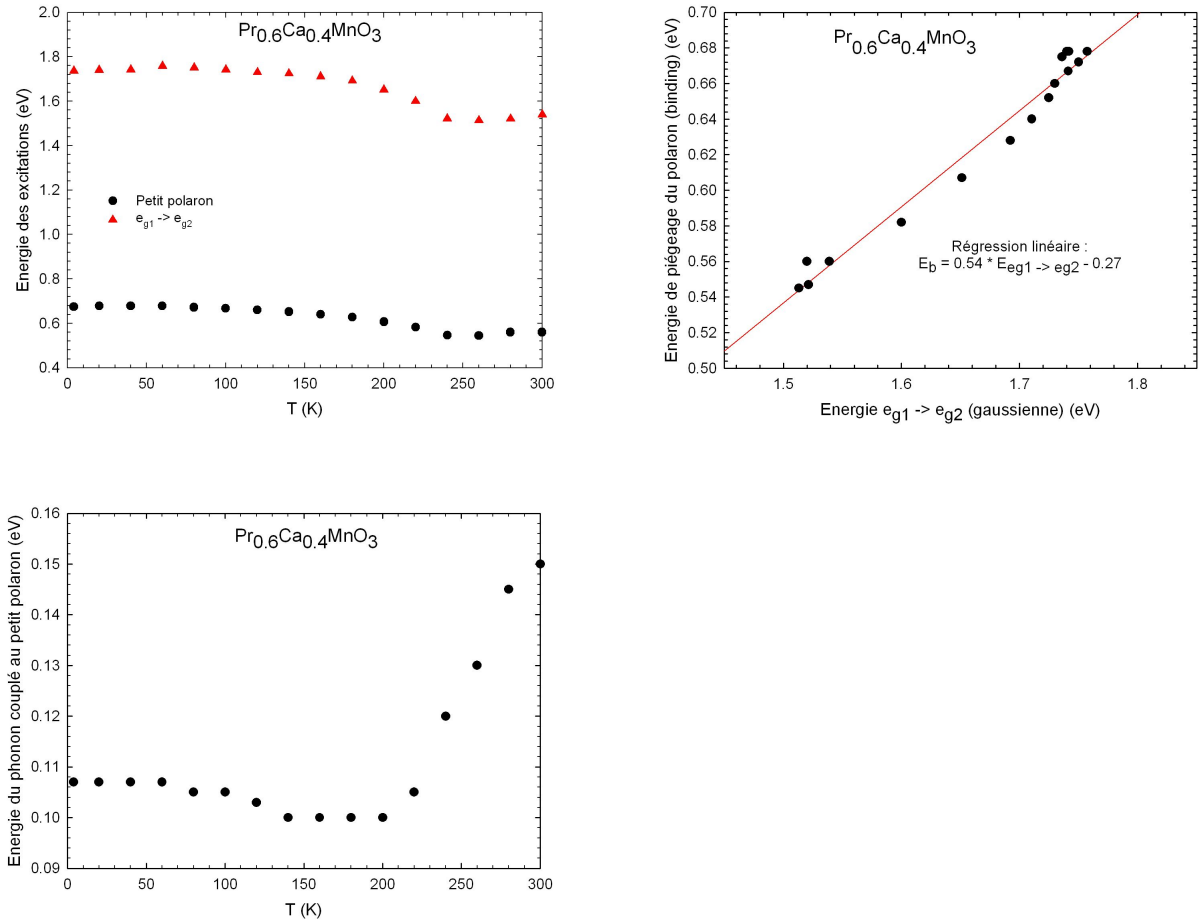


FIG. 6.39 – Description des excitations électroniques $e_{g1} \rightarrow e_g$ et $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ dans $Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$ ajustées par un petit polaron et une gaussienne. En fonction de la température : en haut à gauche, leur énergie et en bas à gauche, l'énergie du phonon associé au petit polaron.En haut à droite, l'énergie de $e_{g1} \rightarrow e_g$ est représentée en fonction de $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$.

Pour mettre en évidence de façon plus nette le rôle la T_{CO-OO} dans ces systèmes, les courbes de conductivité optique sont ajustées de nouveau en utilisant le modèle du petit polaron pour la transition $e_{g1} \rightarrow e_g$. Comme nous l'avons déjà souligné précédemment, l'ajustement obtenu est moins proche de la conductivité optique expérimentale et nécessite l'emploi d'un phonon d'énergie un peu élevée ($\approx 0.15\,\mathrm{eV}$).

Les figures 6.41, 6.40 et 6.39 représentent pour $x = 0.4$, $x = 0.5$ et $x = 0.6$ l'évolution en température des paramètres nécessaires à la description des deux premières excitations ajustées par un petit polaron et une gaussienne. La figure en haut à gauche représente l'énergie de l'excitation $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ et celle du piegeage E_b du polaron en fonction de la température, celle en haut à droite l'évolution de l'énergie de $e_{g1} \rightarrow e_g$ en fonction de $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ et celle en bas à gauche l'énergie du phonon impliqué dans le petit polaron en fonction de T.

La première remarque est que, similairement aux ajustements par deux gaussiennes, l'énergie du polaron et de la transition $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ se met à augmenter à la T_{CO-OO}. Leurs variations sont d'ailleurs liées puisqu'une régression linéaire montre que l'énergie de piégeage du polaron dépend de manière affine de l'énergie $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ avec une pente $\approx 1/2$. Le résultat obtenu à la température ambiante d'une bande e_g située entre les bandes e_{g1} et e_{g2} mais décalé vers e_{g1} est robuste (voir figure 6.13).

Nous trouvons :

$$E_b = 1/2\, E_{e_{g1}->e_{g2}} - 2\, E_{\mathrm{Breathing}}$$

avec

x	$E_{\mathrm{Breathing}}$ (eV)
0.4	0.13
0.5	0.07
0.6	0.035

La seconde remarque est que l'énergie du phonon impliqué dans le polaron décroît fortement en dessous de la T_{CO-OO}. Conformément à l'hypothèse précédente (page 152) suivant laquelle le mode phonon E_{phonon} intervant dans le petit polaron est relié au mode normal ω_0 de la distorsion JT, soit $\omega_0 = E_{\mathrm{phonon}}$, l'énergie JT de la transition $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ s'écrit $E_{e_{g1}\rightarrow e_{g2}} = \frac{g^2}{M\,E^2_{\mathrm{phonon}}}$. On déduit que $E_{e_{g1}\rightarrow e_{g2}}$ augmente pour $T < T_{CO-OO}$ puisque g et M sont supposées varier peu (les paramètres de maille évoluant peu en température (voir figure 6.4) $g \approx 1/d^4_{Mn-O}$ est présumée être faiblement modifiée, M est la masse de l'oxygène renormalisée par les masses des cations Pr et Ca). Comme la bande e_g se situe entre les bandes e_{g1} et e_{g2}, l'énergie de piégeage E_b du polaron augmente de manière corrélée à $E_{e_{g1}\rightarrow e_{g2}}$.

$E_{e_{g1}\rightarrow e_{g2}}$ est par ailleurs supposée suivre une droite de variable $1/E^2_{\mathrm{phonon}}$ ce que nous vérifions sur la figure 6.42. La pente g^2/M de cette droite est d'ailleurs

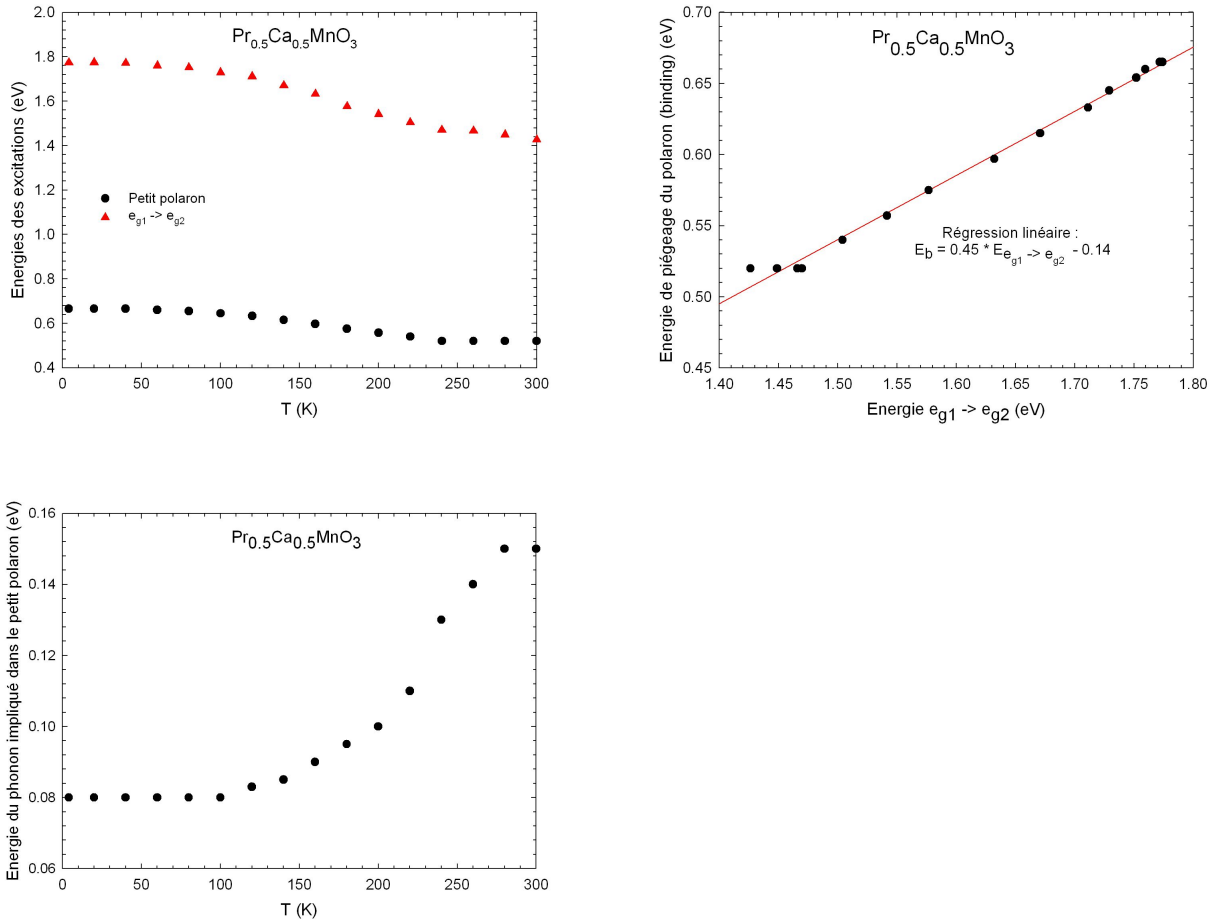


FIG. 6.40 – Description des excitations électroniques $e_{g1} \rightarrow e_g$ et $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ dans $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ ajustées par un petit polaron et une gaussienne. En fonction de la température : en haut à gauche, leur énergie et en bas à gauche, l'énergie du phonon associé au petit polaron. En haut à droite, l'énergie de $e_{g1} \rightarrow e_g$ est représentée en fonction de $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$.

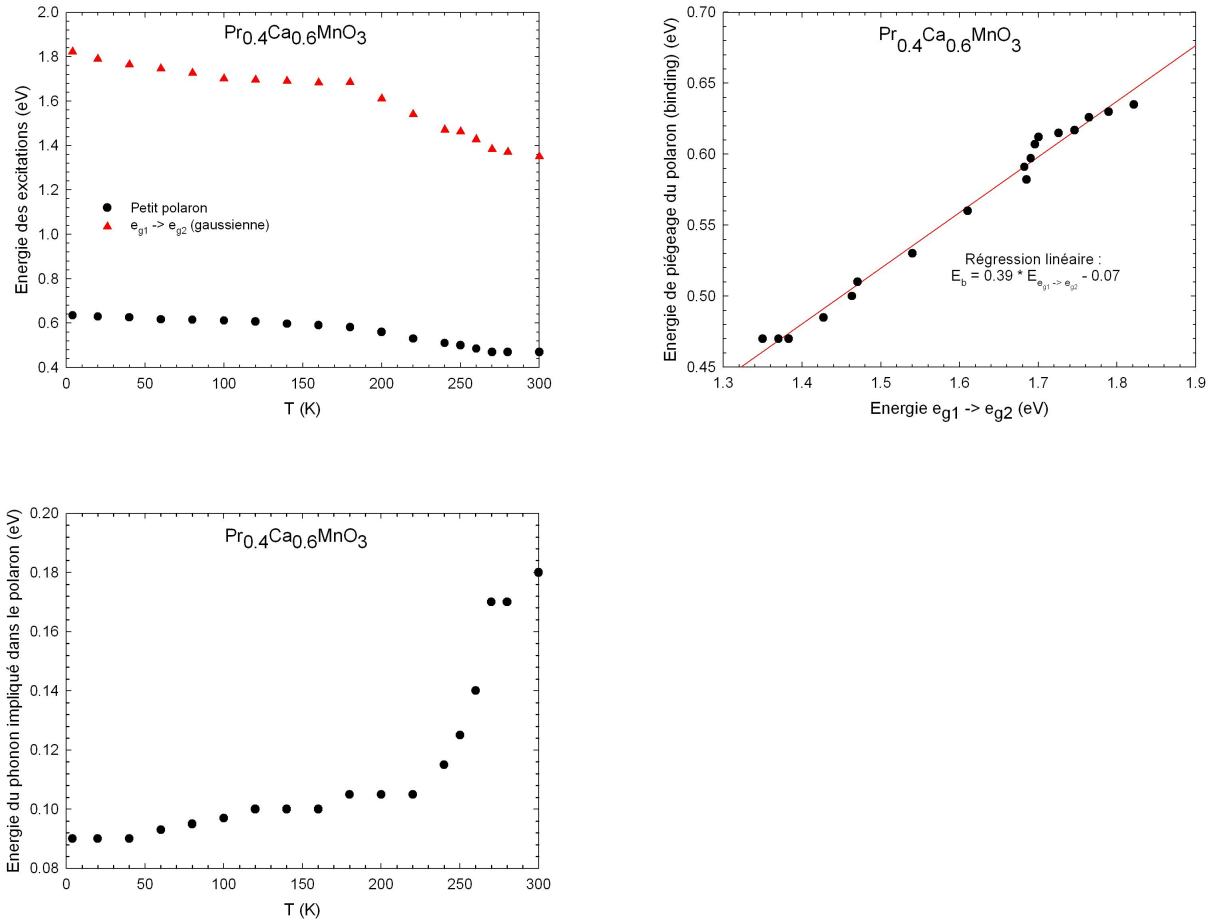


FIG. 6.41 – Description des excitations électroniques $e_{g1} \rightarrow e_g$ et $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ dans $Pr_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$ ajustées par un petit polaron et une gaussienne. En fonction de la température : en haut à gauche, leur énergie et en bas à gauche, l'énergie du phonon associé au petit polaron. En haut à droite, l'énergie de $e_{g1} \rightarrow e_g$ est représentée en fonction de $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$.

peu sensible à x autour de 0.5 puisque les points expérimentaux restent dans le voisinage de la droite pour les 3 composés.

Parallèlement aux énergies des excitations, la constante de couplage électron-phonon (voir section 1.5.1) $\lambda = \frac{g}{\sqrt{M\,E^2_{\text{phonon}}\,t}}$ tend à augmenter en dessous de la T_{CO-OO} puisque g, t et M sont supposés varier faiblement en température.

L'effet de la transition CO - OO sur les spectres de conductivité optique s'interprète ainsi par une augmentation du couplage électron - phonon.

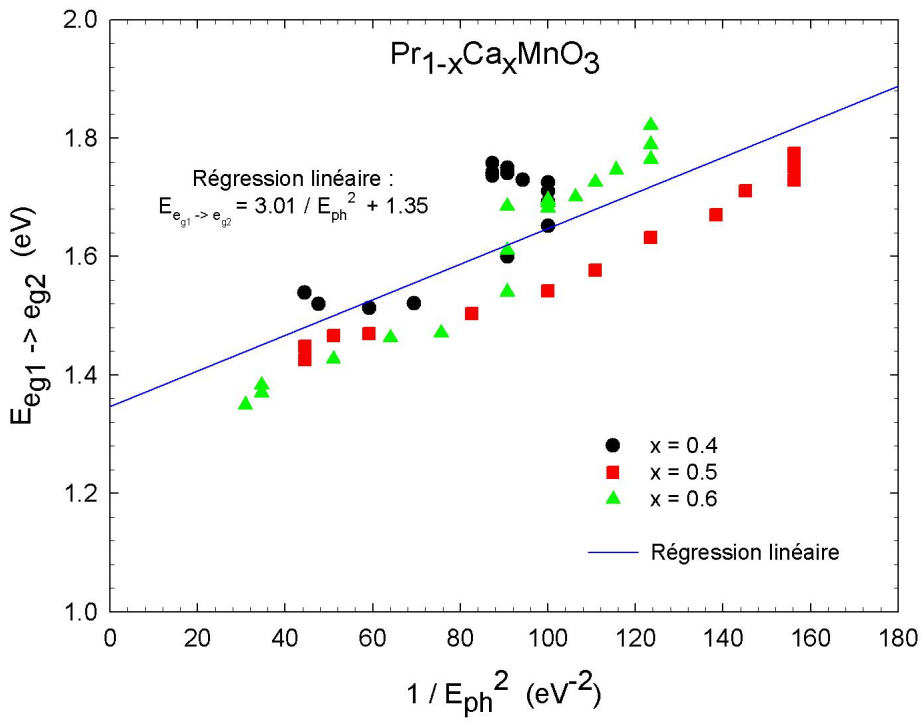


FIG. 6.42 – Relation entre l'énergie de l'excitation $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ et l'énergie du phonon E_{ph} impliquée dans le polaron pour $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ avec $x = 0.4$, 0.5 et 0.6 pris à toutes les températures. La régression linéaire donne $E_{e_{g1}\rightarrow e_{g2}} = 3.01/E^2_{\text{ph}} + 1.35$.

6.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présentés les résultats de notre étude de la conductivité optique du système $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ en fonction de x et de la température. Nous avons interprété la conductivité optique (entre 0.1 et 2.2 eV) à partir de seulement deux excitations, une excitation de type Jahn - Teller (e_{g1} vers e_{g2}) et une excitation de type polaronique (e_{g1} vers e_g), dont nous avons suivi l'évolution en température et en dopage. L'intérêt de ce modèle minimal est sa cohérence et sa simplicité. Sa faiblesse réside dans le côté quelque peu arbitraire de cette décomposition.

À la température ambiante pour laquelle $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ est paramagnétique quelque soit la valeur de x, nous montrons que les poids spectraux des transitions e_{g1} vers e_{g2} et e_{g1} vers e_g sont respectivement proportionnels à $(1-x)^2$ et à $x\,(1-x)$. Ce résultat indique que les densités d'états des bandes e_{g1} et e_{g2} sont chacune proportionnelle à $1-x$ et que la bande e_g est proportionnelle à x. Nous trouvons que la position en énergie de la bande e_g n'est pas située exactement au milieu des bandes e_{g1} et e_{g2} mais se trouve décalée vers la bande e_{g1}. Cet effet est interprété en terme d'une distorsion uniforme des octaèdres MnO_6.

Les composés avec $x = 0.2$ et 0.25 dont l'état à basse température est ferromagnétique isolant présentent un comportement non monotone en température : ouverture du gap optique avec la diminution de la température puis fermeture en dessous de la T_C. Nous montrons que le poids spectral de l'excitation polaronique reste quasiment constant en température, tandis que celui de la transition optique e_{g1} vers e_{g2} augmente quand l'aimantation croît en dessous de la T_C. Nous trouvons que l'évolution du poids spectral de l'excitation Jahn - Teller est en accord quantitatif avec celle prévue par Furukawa [49] dans un modèle de double échange à une orbitale, ce qui renforce l'idée que l'approche de bandes est plus adaptée que l'approche sur site pour décrire les excitations optiques des manganites. Nous retrouvons le résultat que la position en énergie de la bande e_g se situe entre celles des bandes e_{g1} et e_{g2}, mais décalée vers e_{g1} d'une manière plus importante dans la phase ferromagnétique que dans la phase paramagnétique. Les propriétés optiques de basse énergie (< 2 eV) des isolants ferromagnétiques $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ résultant essentiellement des interactions de Jahn - Teller et de double échange, le modèle théorique qui permettra d'expliquer l'existence d'une telle phase exotique sera vraisemblablement basé sur une compétition entre ces deux interactions.

Nous avons étudié les systèmes $x = 0.4$, 0.5 et 0.6 présentant un ordre des charges et des orbitales à basse température. Nous retrouvons le résultat que la position en énergie de la bande e_g se situe entre celles des bandes e_{g1} et e_{g2}, mais décalée vers e_{g1}. Nous observons que l'évolution la plus marquante des spectres

de conductivité optique se produit entre les températures T_{CO-OO} et T_N. Tandis que les poids spectraux des deux excitations sont quasiment constants en température à l'exception d'une légère anomalie du poids spectral du polaron à la T_{CO-OO}, nous trouvons que les énergies de ces deux excitations augmentent toute deux d'une manière corrélée en dessous de cette température de transition. En observant que l'énergie du phonon impliqué dans le polaron décroît fortement à la T_{CO-OO}, nous montrons que l'augmentation des énergies des deux transitions a pour origine un renforcement de l'interaction électron - phonon.

Toutefois, l'ajustement de la contribution large $e_{g1} \rightarrow e_g$ par le modèle du petit polaron nécessite des énergies de phonon trop élevées. Un modèle plus réaliste devrait, pour expliquer une telle largeur, tenir compte des interactions entre les polarons lorsque x croît (se référer à [20, 29, 46, 68, 99, 156]).

Chapitre 7

Spectre de phonons en centre de zone de Brillouin des composés $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0$, 0.5 et 1)

7.1 Détermination de la symétrie des modes de vibration infrarouge des composés $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0$, 0.5 et 1)

La théorie des groupes finis permet de simplifier amplement la détermination de la symétrie des vibrations réticulaires des composés cristallisés. Les seuls paramètres nécessaires à connaître pour réaliser ces calculs sont le groupe d'espace et les coordonnées des différents atomes formant la maille élémentaire du cristal. Dans ce chapitre, nous présentons les principaux résultats des calculs de théorie des groupes appliqués aux structures pérovskites cubiques $A\,B\,X_3$ qui cristallisent dans le système orthorhombique et appartiennent au groupe d'espace $Pnma$ (D_{2h}^{16}). L'originalité de notre approche consiste à en déduire ensuite la symétrie des vibrations atomiques de $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ dans la phase basse température à ordre de charge.

7.1.1 Dénombrement des modes de vibration en $\vec{q} = \vec{0}$ des structures pérovskites $A\,B\,X_3$ de symétrie orthorhombique ($Pnma$ - D_{2h}^{16})

La structure pérovskite idéale est cubique de groupe d'espace $P\,m\,\overline{3}\,m$ (O_h^1). Une seule unité formulaire $A\,B\,X_3$ par maille permet de décrire l'arrangement structural. La figure 7.1 représente la maille primitive ; le paramètre de la maille correspond à la distance $B - X - B$. Ces composés sont caractérisés par 4 modes optiques, chacun dégénéré trois fois. Trois modes de symétrie T_{1u} sont actifs en

infrarouge et inactifs en diffusion Raman, tandis que le quatrième de type T_{2u} est non actif à la fois en infrarouge et en Raman.

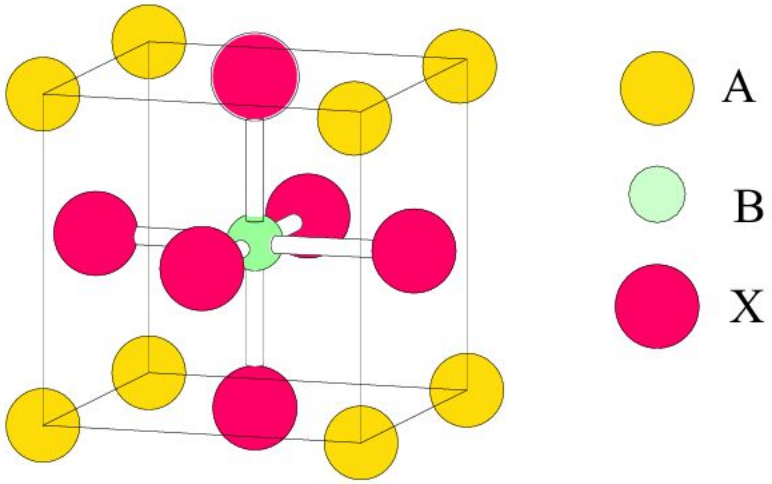


FIG. 7.1 – Maille primitive de $A\,B\,X_3$

Pour les composés de structures pérovskites déformées, est prévue la levée de la dégénérescence de chacun des modes de vibration à cause de l'abaissement de la symétrie. D'autre part, l'accroissement du nombre d'unités formulaires dans la maille élémentaire conduit à de nouveaux modes de vibrations. Il s'ensuit un spectre des modes vibratoires beaucoup plus complexe que celui de la structure idéale.

Structure pérovskite orthorhombique

La maille cristallographique de la structure pérovskite orthorhombique de groupe d'espace $Pnma$ (D_{2h}^{16}) contient 4 unités formulaires $A\,B\,X_3$. La figure 7.2 représente la maille primitive. Les déformations par rapport à la structure idéale peuvent être décrites de la manière suivante. L'amplitude des rotations des octaèdres $B\,X_6$ autour des axes x et z est la même, mais différente selon la direction y. Le sens de rotation autour de l'axe x est opposé entre octaèdres voisins, de même que pour les rotations autour de z, tandis qu'il est identique selon la direction y. Ce système de rotations, appelé « distorsion du type $GdFeO_3$ », est caractéristique du groupe d'espace $Pnma$.

Les positions de Wyckoff des atomes sont données dans le tableau 7.1.

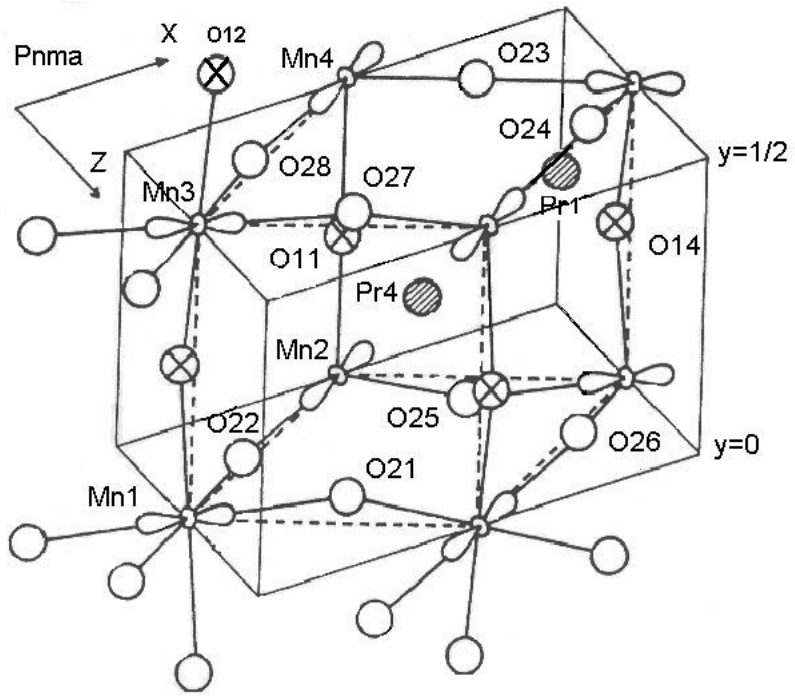


FIG. 7.2 – Maille primitive orthorhombique de $PrMnO_3$ d'après [73]

Atome	Multiplicité	Notation de Wyckoff	Symétrie du site
A	4	c	m
B	4	b	$\bar{1}$
$X(1)$	4	c	m
$X(2)$	8	d	1

TAB. 7.1 – Positions des atomes de la structure pérovskite orthorhombique de groupe d'espace $Pnma$ (D_{2h}^{16}). $X(1)$ et $X(2)$ représentent respectivement les atomes X en position apicale et équatoriale.

Dénombrement des modes de vibration aux points Γ et X de la zone de Brillouin

Puisqu'il y a 20 atomes dans la maille, on attend 60 modes de vibration. Nous nous proposons de procéder à leur dénombrement en utilisant, à un niveau modeste, la théorie des groupes. Afin d'éviter le risque d'introduire quelques lourdeurs mathématiques dans une description détaillée et générale de la méthode de recherche des modes vibratoires, nous préférons nous limiter à un résumé des grandes lignes de calcul qui s'appuie sur l'exemple de la détermination des modes de vibrations aux points Γ et X de la zone de Brillouin[1].

Gardant cette idée à l'esprit, nous procéderons à ce calcul en suivant les étapes subséquentes :

- Sélection de toutes les transformations du groupe ponctuel laissant le vecteur d'onde $\vec{q}$ inchangé à un vecteur du réseau réciproque près.
  Rappelons que ces transformations forment un « groupe ponctuel de $\vec{q}$ », noté $G_p(\vec{q})$, auquel on peut associer un groupe d'espace $G_e(\vec{q})$ du vecteur d'onde $\vec{q}$ qui contient tous les éléments $g = \{h|\vec{\tau}\}$ du groupe d'espace du cristal dont la partie « rotation » appartient à $G_p(\vec{q})$.

- Détermination des matrices $\Gamma(g, \vec{q})$ qui indiquent comment les éléments du groupe $G_e(\vec{q})$ déplacent chacun des atomes appartenant à la maille élémentaire et transforment leurs déplacements.
  Ces matrices $\Gamma(g, \vec{q})$ de dimensions $3N \times 3N$ (N étant le nombre d'atomes dans la maille élémentaire) forment une représentation du groupe d'espace du vecteur d'onde $\vec{q}$. Cette représentation est appelée représentation mécanique.

- Réduction de la représentation mécanique $\Gamma(\vec{q})$ en représentations irréductibles du groupe $G_e(\vec{q})$.

Détermination de $G_e(\vec{q})$ aux points $\Gamma(\vec{q} = \vec{0})$ et $X(\vec{q} = (\pi, 0, 0))$ Le groupe d'espace du cristal dans la phase orthorhombique est $Pnma$ (D_{2h}^{16}). Le groupe ponctuel associé mmm (D_{2h}) possède 8 isométries que nous avons regroupé dans le tableau 7.2 avec leur représentation vectorielle Γ_V. Nous reportons également dans ce tableau la correspondance entre les notations de Kovalev [90] et celles plus usuelles, qui sont utilisées par Bradley et Cracknell [18].

Le groupe d'espace $Pnma$ peut donc être décomposé en 8 coensembles (*coset* en anglais) par rapport au groupe des translations qui laissent le cristal invariant.

1. Le dénombrement des modes de vibration au point $X(\pi, 0, 0)$ sera particulièrement utile lorsque nous établirons, pour le composé $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ qui présente une transition structurale à $T_{CO-OO} \approx 250\,\mathrm{K}$, la corrélation avec les structures haute température et basse température.

h_1	E	$\Gamma_V(h_1) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	h_{25}	I	$\Gamma_V(h_{25}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
h_2	C_{2x}	$\Gamma_V(h_2) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	h_{26}	σ_x	$\Gamma_V(h_{26}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
h_3	C_{2y}	$\Gamma_V(h_3) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	h_{27}	σ_y	$\Gamma_V(h_{27}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
h_4	C_{2z}	$\Gamma_V(h_4) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	h_{28}	σ_z	$\Gamma_V(h_{28}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$

TAB. 7.2 – Eléments du groupe ponctuel *mmm* associé à *Pnma* avec les matrices de la représentation vectorielle Γ_V. La correspondance entre les notations de Kovalev [90] et Bradley et Cracknell [18] est également indiquée.

Nous avons répertorié dans le tableau 7.3 les représentants de ces coensembles.

On remarquera qu'il s'agit d'un groupe :

- centrosymétrique (il y a un centre de symétrie)
- non symmorphique (il n'est pas possible de choisir toutes les translations non nulles).

$g_1 = \{h_1\|0,0,0\}$	$g_2 = \{h_4\|1/2,0,1/2\}$	$g_3 = \{h_3\|0,1/2,0\}$	$g_4 = \{h_2\|1/2,1/2,1/2\}$
$g_5 = \{h_{25}\|0,0,0\}$	$g_6 = \{h_{28}\|1/2,0,1/2\}$	$g_7 = \{h_{27}\|0,1/2,0\}$	$g_8 = \{h_{26}\|1/2,1/2,1/2\}$

TAB. 7.3 – Représentants des 8 coensembles intervenant dans la décomposition de *Pnma* par rapport au groupe des translations primitives. L'origine est sur un centre d'inversion.

Le point $\Gamma(\vec{q} = \vec{0})$ de la zone de Brillouin est invariant dans les opérations h du groupe ponctuel, noté G_P, associé au groupe d'espace. Cette propriété d'invariance évidente au point Γ, n'est pas un résultat général pour les autres points $\vec{q} \neq \vec{0}$ de la zone de Brillouin.

Dans le cas général, un vecteur d'onde $\vec{q} \neq \vec{0}$ est transformé par l'action d'une isométrie h en un vecteur d'onde $\vec{q}'$ non équivalent :

$$h\,\vec{q} = \vec{q}' \tag{7.1}$$

L'application de chacun des éléments de G_P induit ainsi un ensemble de vecteurs d'onde distincts, appelé « étoile » du vecteur d'onde $\vec{q}$. Le nombre de vecteurs que

peut avoir une étoile d'un vecteur d'onde ne peut dépasser évidemment l'ordre de G_P.

Dans le cas d'un vecteur d'onde $\vec{q}$ parallèle à un axe ou un miroir du groupe ponctuel, certains éléments de celui-ci le laissent invariant :

$$h\,\vec{q} = \vec{q} \tag{7.2}$$

Ces éléments définissent $G_P(\vec{q})$, le groupe ponctuel de $\vec{q}$. L'étoile de $\vec{q}$ comporte alors un nombre de vecteurs inférieur à l'ordre de G_P[1].

En fait, il faut prendre en compte l'éventualité d'un vecteur d'onde $\vec{q}$ situé sur une face, un sommet ou une arête de la zone de Brillouin. Puisque deux vecteurs d'onde qui ne diffèrent que par une translation primitive $\vec{K}$ du réseau réciproque, sont équivalents, il convient d'étendre la définition de $G_P(\vec{q})$ pour y inclure tous les éléments de G_P, tels que :

$$h\,\vec{q} = \vec{q} + \vec{K} \tag{7.3}$$

Revenons maintenant au groupe d'espace $Pnma$ et intéressons-nous au point $X(\vec{q} = (\pi, 0, 0))$ de la première zone de Brillouin. Nous présentons celle-ci sur la figure 7.3. Il est aisé de vérifier que tous les éléments de mmm (listés dans le tableau 7.2) laissent le vecteur d'onde $(\pi, 0, 0)$ invariant à un vecteur $\vec{K}$ près.

Il s'ensuit que $G_P(\pi, 0, 0)$ coïncide avec mmm puisque l'étoile du vecteur d'onde $(\pi, 0, 0)$ ne comporte qu'un seul « bras ».

Détermination de la représentation mécanique en $\vec{q} = \vec{0}$ et $\vec{q} = (\pi, 0, 0)$
Les éléments $g = \{h|\vec{\tau}\}$ du groupe d'espace du vecteur d'onde agissent à la fois sur la position des atomes et sur les composantes du vecteur qui décrit les déplacements.

(i) **Effet des éléments de symétrie sur la position des atomes**

L'opération qui fait passer N atomes numérotés positionnés respectivement sur un des sites de la maille élémentaire à la configuration dans laquelle ces mêmes atomes occupent un autre ensemble de N sites est une permutation, qui peut être représentée par une matrice de dimensions $N \times N$. Dans le cas des structures pérovskites de symétrie orthorhombique, ces opérations sont donc représentées par des matrices 20×20. La structure de ces matrices est relativement simple.

D'une part, ces matrices n'ont qu'un élément non nul par ligne et par colonne. Si l'atome j remplace l'atome i, l'élément de matrice situé à l'intersection de j-ième colonne et de la i-ième ligne est égal à 1. Il est important

1. Ce nombre est égal au nombre de coensembles intervenant dans la décomposition de G_P par rapport à $G_P(\vec{q})$.

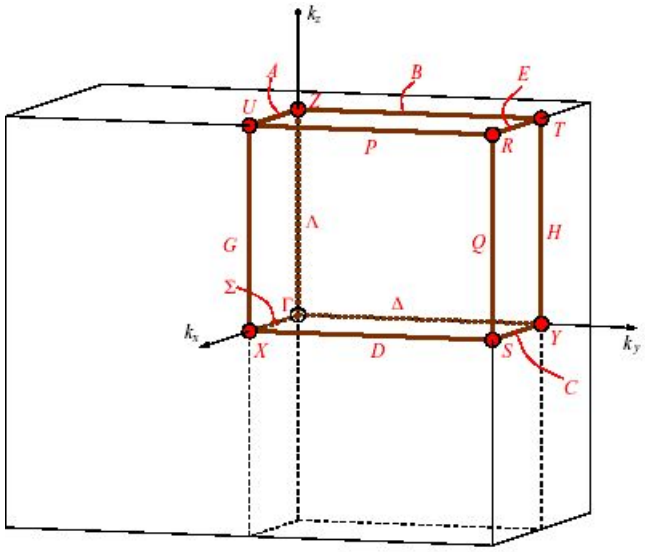


FIG. 7.3 – Zone de Brillouin associée à la maille primitive orthorhombique (d'après `http://www.cryst.ehu.es`). Les lettres indiquent les points et les lignes de haute symétrie situés en bord de zone.

de noter que lorsque l'opération de symétrie fait sortir l'atome j de la maille élémentaire, un facteur de phase doit être inclus. Cette phase est donnée par :

$$\Phi = -\,\vec{q}\cdot\vec{T} \tag{7.4}$$

où $\vec{T}$ est une translation primitive qui ramène l'atome i à l'intérieur de la cellule élémentaire.

D'autre part, en numérotant les N atomes de la maille élémentaire de telle façon qu'ils soient regroupés par atome de même type, la représentation des permutations est constituée de matrices diagonales par bloc. Chacune d'elles se décompose par conséquent en 3 blocs de dimensions 4×4 associés respectivement aux atomes A (sites 4c), B (sites 4b) et X(1) (sites 4c), et 1 bloc de dimensions 8×8 pour les 8 atomes X(2) (sites 8d).

À titre d'exemple, on peut déduire, à partir du tableau 7.4, l'équation de la permutation transformant les atomes B (sites 4b) sous l'action de l'opération de symétrie $g_4 = \{h_2|1/2,1/2,1/2\}$:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{4}\ \mathrm{e}^{\mathbf{i}\,\Phi_a} \\ \mathbf{3}\ \mathrm{e}^{\mathbf{i}\,\Phi_b} \\ \mathbf{2}\ \mathrm{e}^{\mathbf{i}\,\Phi_c} \\ \mathbf{1}\ \mathrm{e}^{\mathbf{i}\,\Phi_d} \end{pmatrix} = {}^{4b}\Gamma^{g_4}_{\mathrm{perm}}(\vec{q}) \begin{pmatrix} \mathbf{1} \\ \mathbf{2} \\ \mathbf{3} \\ \mathbf{4} \end{pmatrix} \tag{7.5}$$

où les positions des différents atomes sont : $\mathbf{1} = (0, 0, 1/2)$, $\mathbf{2} = (1/2, 0, 0)$, $\mathbf{3} = (0, 1/2, 1/2)$, $\mathbf{4} = (1/2, 1/2, 0)$. Pour l'opération de symétrie g_4, on obtient, d'une part, $\Phi_a = 0$, $\Phi_b = 0$, $\Phi_c = 0$, $\Phi_d = 0$ pour le vecteur d'onde $\vec{q} = (0, 0, 0)$ et, d'autre part, $\Phi_a = 0$, $\Phi_b = -1$, $\Phi_c = 0$, $\Phi_d = -1$ pour le vecteur d'onde $\vec{q} = (\pi, 0, 0)$.

Ainsi, la représentation de la permutation due à l'action de g_4 sur les atomes en position 4b, est donnée par la matrice :

$$ {}^{4b}\Gamma^{g_4}_{\text{perm}}(0,0,0) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{7.6} $$

pour le vecteur d'onde $\vec{q} = (0, 0, 0)$. De même, on déduit :

$$ {}^{4b}\Gamma^{g_4}_{\text{perm}}(\pi,0,0) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{7.7} $$

pour le vecteur d'onde $\vec{q} = (\pi, 0, 0)$.

Les caractères χ_{perm} de la représentation des permutations $\Gamma_{\text{perm}}(\vec{q})$ sont déterminés à partir de la trace de chacune des matrices $\Gamma^{g}_{\text{perm}}(\vec{q})$. Ainsi, le caractère associé à chacun des éléments g du groupe d'espace du vecteur d'onde, est simplement déterminé à partir de la somme des facteurs de phase des atomes qui restent invariants sous l'action de g à une translation primitive près.
On obtient ainsi :

$$ {}^{4b}\chi^{g_4}_{\text{perm}} = 0 \tag{7.8} $$

pour à la fois $\vec{q} = (0, 0, 0)$ et $\vec{q} = (\pi, 0, 0)$.
Les caractères de la représentation des permutations $\Gamma_{\text{perm}}(\vec{q})$ associée aux positions de Wyckoff (4b), (4c) et (8d) sont répertoriés dans les tableaux 7.4, 7.5 et 7.6.

(ii) **Effet des éléments de symétrie sur les déplacements des atomes**
Le second effet des opérations de symétrie $g = \{h|\vec{\tau}\}$ est de transformer les déplacements des atomes. Lorsque l'atome j remplace l'atome i sous l'action de g, les composantes (x_j, y_j, z_j) du vecteur de l'atome j se transforment dans les composantes (x_i, y_i, z_i) du vecteur déplacement de l'atome i. Ces

g	Atomes B				χ_{perm}		χ_V
	1	**2**	**3**	**4**	$\vec{q} = (0,0,0)$	$\vec{q} = (\pi,0,0)$	
g_1	1	2	3	4	4	4	3
g_2	2 $(0,0,\overline{1})$	1	4 $(0,1,\overline{1})$	3 $(0,1,0)$	0	0	-1
g_3	3 $(0,0,1)$	4 $(1,0,0)$	1 $(0,\overline{1},1)$	2 $(1,\overline{1},0)$	0	0	-1
g_4	4	3 $(\overline{1},0,0)$	2	1 $(\overline{1},0,0)$	0	0	-1
g_5	1 $(0,0,1)$	2 $(1,0,0)$	3 $(0,1,1)$	4 $(1,1,0)$	4	0	-3
g_6	2	1 $(\overline{1},0,0)$	4	3 $(\overline{1},0,0)$	0	0	1
g_7	3	4	1	2	0	0	1
g_8	4 $(0,0,\overline{1})$	3	2 $(0,\overline{1},\overline{1})$	1 $(0,\overline{1},0)$	0	0	1

TAB. 7.4 – Permutations des atomes B (sites 4b) sous l'action des éléments $g = \{h|\vec{\tau}\}$ du groupe d'espace du vecteur d'onde $\vec{q}$. La position des atomes sont $\mathbf{1} = (0,0,1/2)$, $\mathbf{2} = (1/2,0,0)$, $\mathbf{3} = (0,1/2,1/2)$, $\mathbf{4} = (1/2,1/2,0)$. Les entiers entre parenthèses indiquent les composantes de la translation primitive $\vec{T}$ qui ramène à l'intérieur de la maille élémentaire l'atome déplacé à l'extérieur. Les caractères de la représentation des permutations sont donnés pour les points Γ et X de la zone de Brillouin. Les caractères de la représentation vectorielle sont également indiqués.

g	Atomes A/X_1				χ_{perm}		χ_V
	1	**2**	**3**	**4**	$\vec{q}=(0,0,0)$	$\vec{q}=(\pi,0,0)$	
g_1	1	2	3	4	4	4	3
g_2	2 $(0,1,0)$	1 $(0,1,\overline{1})$	4 $(1,1,\overline{1})$	3 $(1,1,0)$	0	0	-1
g_3	3 $(1,0,1)$	4 $(1,\overline{1},1)$	1 $(1,\overline{1},1)$	2 $(1,0,1)$	0	0	-1
g_4	4	3 $(0,1,1)$	2 $(\overline{1},1,1)$	1 $(\overline{1},0,0)$	0	0	-1
g_5	3 $(1,1,1)$	4 $(1,1,1)$	1 $(1,1,1)$	2 $(1,1,1)$	0	0	-3
g_6	4	3 $(0,0,1)$	2 $(\overline{1},0,1)$	1 $(\overline{1},0,0)$	0	0	1
g_7	1	2 $(0,1,0)$	3 $(0,1,0)$	4	4	4	1
g_8	2	1 $(0,\overline{1},\overline{1})$	4 $(1,\overline{1},\overline{1})$	3 $(1,0,0)$	0	0	1

TAB. 7.5 – Permutations des atomes A/X_1 (sites 4c) sous l'action des éléments $g=\{h|\vec{\tau}\}$ du groupe d'espace du vecteur d'onde $\vec{q}$. Les coordonnées des positions équivalentes des atomes sont : $(x,1/4,z)$, $(-x+1/2,3/4,z+1/2)$, $(-x,3/4,-z)$, $(x+1/2,1/4,-z+1/2)$. La numérotation des atomes est celle définie dans la figure 7.2. Les entiers entre parenthèses indiquent les composantes de la translation primitive $\vec{T}$ qui ramène à l'intérieur de la maille élémentaire de $PrMnO_3$ les oxygènes O_1 déplacés à l'extérieur. Les caractères de la représentation des permutations sont donnés pour les points Γ et X de la zone de Brillouin. Les caractères de la représentation vectorielle sont également indiqués.

g	Atomes X_2								χ_{perm}		χ_V
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	$\vec{q} = (0,0,0)$	$\vec{q} = (\pi,0,0)$	
g_1	1	2	3	4	5	6	7	8	8	8	3
g_2	2 $(0,1,\overline{1})$	1 $(0,1,0)$	4 $(1,1,0)$	3 $(1,1,\overline{1})$	6 $(1,1,0)$	5 $(1,1,\overline{1})$	8 $(0,1,\overline{1})$	7 $(0,1,0)$	0	0	-1
g_3	3 $(1,0,1)$	4 $(1,\overline{1},1)$	1 $(1,\overline{1},1)$	2 $(1,0,1)$	7 $(1,\overline{1},1)$	8 $(1,0,1)$	5 $(1,0,1)$	6 $(1,\overline{1},1)$	0	0	-1
g_4	4 $(0,0,1)$	3 $(0,1,0)$	2 $(\overline{1},1,0)$	1 $(\overline{1},0,1)$	8 $(\overline{1},1,0)$	7 $(\overline{1},0,1)$	6 $(0,0,1)$	5 $(0,1,0)$	0	0	-1
g_5	5 $(1,1,1)$	6 $(1,1,1)$	7 $(1,1,1)$	8 $(1,1,1)$	1 $(1,1,1)$	2 $(1,1,1)$	3 $(1,1,1)$	4 $(1,1,1)$	0	0	-3
g_6	6 $(0,0,1)$	5	8 $(\overline{1},0,0)$	7 $(\overline{1},0,1)$	2 $(\overline{1},0,0)$	1 $(\overline{1},0,1)$	4 $(0,0,1)$	3	0	0	1
g_7	7	8 $(0,1,0)$	5 $(0,1,0)$	6	3 $(0,1,0)$	4	1	2 $(0,1,0)$	0	0	1
g_8	8 $(0,0,\overline{1})$	7 $(0,\overline{1},0)$	6 $(1,\overline{1},0)$	5 $(1,0,\overline{1})$	4 $(1,\overline{1},0)$	3 $(1,0,\overline{1})$	2 $(0,0,\overline{1})$	1 $(0,\overline{1},0)$	0	0	1

TAB. 7.6 – Permutations des atomes X_2 (sites 8d) sous l'action des éléments $g = \{h|\vec{\tau}\}$ du groupe d'espace du vecteur d'onde $\vec{q}$. Les coordonnées des positions équivalentes des atomes sont : (x, y, z), $(-x+1/2, -y, z+1/2)$, $(-x, y+1/2, -z)$, $(x+1/2, -y+1/2, -z+1/2)$, $(-x, -y, -z)$, $(x+1/2, y, -z+1/2)$, $(-x+1/2, y+1/2, z+1/2)$, $(x, -y+1/2, z)$. La numérotation des atomes est celle définie dans la figure 7.2. Les entiers entre parenthèses indiquent les composantes de la translation primitive $\vec{T}$ qui ramène à l'intérieur de la maille élémentaire de $PrMnO_3$ les oxygènes O_2 déplacés à l'extérieur. Les caractères de la représentation des permutations sont donnés pour les points Γ et X de la zone de Brillouin. Les caractères de la représentation vectorielle sont également indiqués.

transformations sont décrites par les matrices de « rotation » qui forment la représentation vectorielle Γ_V du groupe ponctuel du vecteur d'onde.

Les caractères χ_V de Γ_V sont simplement donnés par la trace des matrices de « rotation » ; nous les avons regroupés dans chacun des tableaux 7.4, 7.5 et 7.6.

(iii) **La représentation mécanique**

La représentation mécanique résulte de la combinaison des deux effets décrits précédemment. Elle est obtenue en faisant le produit direct de la représentation des permutations par la représentation vectorielle du groupe ponctuel du vecteur d'onde, soit :

$$\Gamma(\vec{q}) = \Gamma_{\text{perm}}(\vec{q}) \otimes \Gamma_V \tag{7.9}$$

Les matrices de la représentation de mécanique résultent alors du produit direct, ou produit de Kronecker, des matrices de la représentation des permutations par les matrices de la représentation vectorielle.

Il s'ensuit que les caractères χ_Γ de la représentation mécanique sont obtenus par le produit des caractères de la représentation mécanique par les caractères de la représentation des permutations, soit :

$$\chi_\Gamma(g, \vec{q}) = \chi_{\text{perm}}(g, \vec{q})\, \chi_V(h) \tag{7.10}$$

Nous avons regroupés dans les tableaux 7.7et 7.8 les caractères des représentations mécaniques associées respectivement aux positions de Wyckoff (4b), (4c) et (8d) pour les vecteurs d'onde $\vec{q} = \vec{0}$ et $\vec{q} = \pi, \vec{0}, 0$.

Réduction de la représentation mécanique La décomposition de la représentation mécanique d'une position de Wyckoff par rapport aux représentations irréductibles (RI), notées Γ_ν, de $G_e(\vec{q})$ est donnée par :

$$\Gamma(\vec{q}) = \sum_\nu p_\nu\, \Gamma_\nu \tag{7.11}$$

où p_α est un entier naturel donné par :

$$p_\alpha = \frac{1}{n} \sum_g \chi_\Gamma(g, \vec{q})\, \chi^*_{\Gamma_\alpha}(\vec{q}) \tag{7.12}$$

Dans cette expression :

- n est le nombre de coensembles intervenant dans la décomposition de $G_e(\vec{q})$ par rapport au groupe de translation primitive. Pour les deux vecteurs d'onde $\vec{q} = (0, 0, 0)$ et $\vec{q} = (\pi, 0, 0)$, $n = 8$.

- La sommation s'effectue sur les représentants des coensembles de $G_e(\vec{q})$ que nous avons regroupé dans le tableau 7.3.
- $\chi_\Gamma(h, \vec{q})$ est le caractère de la représentation mécanique pour la position de Wyckoff considérée.
- $\chi^*_{\Gamma_\alpha}(\vec{q})$ est le complexe conjugué du caractère associé à la RI Γ_α de $G_e(\vec{q})$.

Les RI de $G_e(\vec{q})$ peuvent être obtenues à partir de tables [18, 90]. Il est important de noter que ce sont les représentations projectives Γ^{pro}_ν qui sont tabulées. Pour convertir ces représentations projectives en RI de $G_e(\vec{q})$, il convient de les multiplier par le facteur de phase :

$$\Gamma_\nu = \mathrm{e}^{-\mathbf{i}\,\vec{q}\cdot\vec{\tau}}\,\Gamma^{\text{pro}}_\nu \tag{7.13}$$

où $\vec{\tau}$ est la partie translation de $g = \{h|\vec{\tau}\}$.

Les tableaux 7.7 et 7.8 répertorient respectivement les caractères des RI associées à *Pnma* pour les points Γ ($\vec{q} = (0,0,0)$) et X ($\vec{q} = (\pi,0,0)$) de la première zone de Brillouin.

	g_1	g_2	g_3	g_4	g_5	g_6	g_7	g_8
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1
${}^{4b}\Gamma$	12	0	0	0	-12	0	0	0
${}^{4c}\Gamma$	12	0	0	0	0	0	4	0
${}^{8d}\Gamma$	24	0	0	0	0	0	0	0

TAB. 7.7 – Table des caractères des RI du groupe abstrait $\mathbf{G}^3_8$ [18] et des caractères des représentations mécaniques associées aux positions de Wyckoff (4b), (4c) et (8d) pour $\vec{q} = (0,0,0)$. On notera que $\mathbf{G}^3_8$ est isomorphe à *mmm* (D_{2h}).

(i) **Dénombrement des modes de vibration en centre de la zone de Brillouin**

À partir des caractères des RI associé à *Pnma* et des caractères des représentations mécaniques que nous avons regroupés dans le tableau 7.7, on obtient en appliquant les relations 7.11 et 7.12 pour les trois positions de Wyckoff (4b), (4c) et (8d) :

	g_1	g_2	g_3	g_4	g_5	g_6	g_7	g_8
$E^{'}$	2	0	0	0	0	0	2	0
$E^{''}$	2	0	0	0	0	0	-2	0
${}^{4b}\Gamma$	12	0	0	0	0	0	0	0
${}^{4c}\Gamma$	12	0	0	0	0	0	4	0
${}^{8d}\Gamma$	24	0	0	0	0	0	0	0

TAB. 7.8 – Table des caractères des RI $E^{'}$ et $E^{''}$ déduites du groupe $\mathbf{G}_{16}^{9}$ [18] et des caractères des représentations mécaniques pour les positions de Wyckoff (4b), (4c) et (8d) pour le vecteur d'onde $\vec{q} = (\pi, 0, 0)$. On notera que $E^{'}$ et $E^{''}$ ont une dimension égale à 2.

$$
\begin{aligned}
{}^{4b}\Gamma &= 3\,A_u \oplus 3\,B_{1u} \oplus 3\,B_{2u} \oplus 3\,B_{3u} && (7.14a)\\
{}^{4c}\Gamma &= 2\,A_g \oplus B_{1g} \oplus 2\,B_{2g} \oplus B_{3g} \\
&\quad \oplus A_u \oplus 2\,B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus 2\,B_{3u} && (7.14b)\\
{}^{8d}\Gamma &= 3\,A_g \oplus 3\,B_{1g} \oplus 3\,B_{2g} \oplus 3\,B_{3g} \\
&\quad \oplus 3\,A_u \oplus 3\,B_{1u} \oplus 3\,B_{2u} \oplus 3\,B_{3u} && (7.14c)
\end{aligned}
$$

Les indices g et u (pour *gerade* et *ungerade* en allemand) différencient respectivement les représentations paires (symétriques) et impaires (antisymétriques) par rapport au centre de symétrie[1]. Les modes symétriques sont actifs en diffusion Raman et interdits en spectroscopie infrarouge, tandis que les modes antisymétriques sont actifs en infrarouge et interdits en Raman [113]. Néanmoins, il est possible que des modes IR ou Raman ne soient en fait pas actifs ; ils sont alors éteints. Dans le cas qui nous intéresse ici, les modes A_u sont éteints.

La représentation mécanique totale est alors obtenue par la somme directe :

$$
\begin{aligned}
\Gamma(0,0,0) &= {}^{4b}\Gamma \oplus 2\,{}^{4c}\Gamma \oplus {}^{8d}\Gamma \\
&= 7\,A_g \oplus 5\,B_{1g} \oplus 7\,B_{2g} \oplus 5\,B_{3g} \oplus \cdots \\
&\quad \cdots \oplus 8\,A_u \oplus 10\,B_{1u} \oplus 8\,B_{2u} \oplus 10\,B_{3u} && (7.15)
\end{aligned}
$$

On vérifie que la dimension de Γ est égale à 60, le nombre de modes vibratoires attendu pour la structure pérovskite en phase orthorhombique. Nous

1. Si G est un groupe d'espace centrosymétrique, c'est-à-dire un groupe obtenu par le produit direct de $P\overline{1}$ par un autre groupe $G^{'}$, alors R_g et R_u sont les 2 représentations déduites de $G^{'}$ telles que les caractères de R_g et R_u associé à l'élément $\{I|0,0,0\}$ sont respectivement $\chi_{\{E|0,0,0\}}$ et $-\chi_{\{E|0,0,0\}}$. R_g est dite paire tandis que R_u est dite impaire.

obtenons finalement :

$$\begin{aligned}
\Gamma_{\text{Raman}} &= 7\,A_g \oplus 5\,B_{1g} \oplus 7\,B_{2g} \oplus 5\,B_{3g} \\
\Gamma_{\text{IR}} &= 9\,B_{1u} \oplus 7\,B_{2u} \oplus 9\,B_{3u} \\
\Gamma_{\text{Acoustique}} &= B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u}
\end{aligned} \tag{7.16}$$

(ii) **Dénombrement des modes de vibration au point X ($\vec{q} = (\pi, 0, 0)$)**
De même, en appliquant les relations 7.11 et 7.12 aux caractères répertoriés dans le tableau 7.8, on obtient pour les trois positions de Wyckoff (4b), (4c) et (8d) :

$$^{4b}\Gamma = 3\,E^{'} \oplus 3\,E^{''} \tag{7.17a}$$
$$^{4c}\Gamma = 4\,E^{'} \oplus 2\,E^{''} \tag{7.17b}$$
$$^{8d}\Gamma = 6\,E^{'} \oplus 6\,E^{''} \tag{7.17c}$$

et donc,

$$\Gamma(\pi, 0, 0) = {}^{4b}\Gamma \oplus 2\,{}^{4c}\Gamma \oplus {}^{8d}\Gamma = 17\,E^{'} \oplus 13\,E^{''} \tag{7.18}$$

On vérifie que la dimension de la représentation mécanique totale est bien égale à 60 puisque $E^{'}$ et $E^{''}$ sont des RI de dimension égale à 2.

7.1.2 Dénombrement des modes de vibration en centre de zone de Brillouin de $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ dans la phase basse température

$Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ présente une transition structurale associée à $T_{CO-OO} \approx 250\,\text{K}$. Les affinements des spectres de diffraction X et de neutrons, réalisés à basse température sur $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, sont compatibles avec le groupe d'espace monoclinique $P2_1/m$ (C_{2h}^2) [54] qui décrit l'ordre des charges Mn^{3+}/Mn^{4+} et l'ordre des orbitales représentés sur la figure 1.7. Cependant, un autre groupe d'espace, déduit de l'analyse des spectres de diffraction de neutrons réalisés à basse température sur $Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$, a également été proposé [33]. Il s'agit de $Pmn2_1$ (C_{2v}^7) qui mène à l'ordre de charge $Mn^{3.5+}/\,Mn^{3.5+}$ proposé par A. Daoud - Aladine et al. [33].

Dans la suite de ce paragraphe nous procéderons au dénombrement des modes de vibration en centre de zone de Brillouin de $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ dans la phase basse température en considérant à la fois le groupe d'espace monoclinique $P2_1/m$ et le groupe d'espace orthorhombique $Pmn2_1$.

La maille cristallographique à basse température

La maille cristallographique dans la phase basse température est obtenue par le doublement de la maille orthorhombique $Pnma$ dans la direction x. La figure

7.4 montre une vue simplifiée de la maille cristallographique pour $P2_1/m$ et $Pmn2_1$.

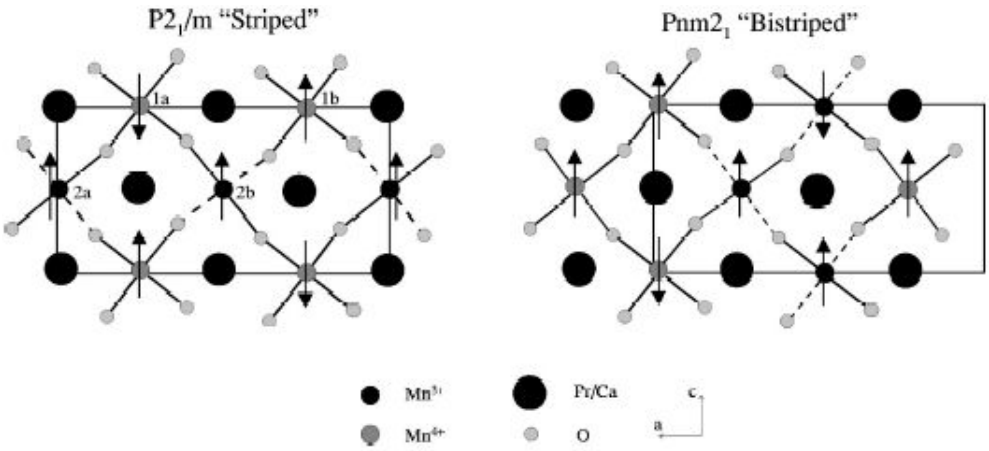


FIG. 7.4 – Mailles cristallographiques simplifiées de $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ à basse température pour $P2_1/m$ (gauche) et $Pmn2_1$ (droite), d'après [54]. Les sites notés $1a$ et $2a$ et les sites $1b$ et $2b$ sont équivalents pour $Pmn2_1$; ils portent une charge moyenne égale à 3.5 qui correspond à un électron localisé sur un pont Mn-O-Mn [33].

Filiations des modes de vibrations au point $\Gamma(0,0,0)$ de la zone de Brillouin dans la phase de plus faible symétrie

Le diagramme des filiations permet de relier la symétrie des modes de vibration d'une phase d'un cristal à la symétrie des modes de vibration d'une autre phase s'il existe une relation de groupe à sous-groupe entre les groupes d'espace des deux phases.

Le doublement de la maille de la phase de plus basse symétrie ($P2_1/m$ ou $Pmn2_1$) par rapport à celle de la phase orthorhombique $Pnma$ conduit à un doublement du nombre de modes de vibration au-dessous de la température T_{CO}. Puisque la maille est doublée dans la direction x, nous prévoyons que les modes supplémentaires qui apparaissent en centre de la zone de Brillouin proviennent du point $X(\pi,0,0)$ situé en bord de zone de Brillouin dans la maille primitive orthorhombique. D'autre part, les modes A_u inactifs en infrarouge pour la structure $Pnma$ pourront avoir des composantes actives en infrarouge pour la structure de plus basse symétrie.

Description de la méthode Nous considérons la situation où le groupe d'espace G_e' de la phase de plus basse symétrie (dans notre cas $P2_1/m$ ou $Pmn2_1$)

est un sous - groupe du groupe d'espace G_e de la phase de plus haute symétrie (dans notre cas $Pnma$).

On peut alors montrer que, si nous nous restreignons aux seules matrices d'une RI de G_e qui sont associées aux éléments de symétrie de $G_e^{'}$, ces matrices forment une représentation de $G_e^{'}$. Notons que la représentation ainsi déduite n'est pas, en général, irréductible pour $G_e^{'}$.

Il est donc possible de réaliser le diagramme des filiations des modes de vibration en décomposant les RI de G_e devenues réductibles pour $G_e^{'}$ sur les RI de ce dernier.

Pour réaliser cette décomposition, il suffit d'utiliser les relations 7.11 et 7.12. On motera que la sommation se fait alors sur les représentants des coensembles du sous - espace $G_e^{'}$.

Filiation entre le point Γ de la phase monoclinique $P2_1/m$ et les points $\Gamma(0,0,0)$ et $X(\pi,0,0)$ de la phase orthorhombique $Pnma$ $P2_1/m$ est un sous-groupe de $Pnma$. Le groupe ponctuel associé $2/m$ (C_{2h}) est formé des 4 isométries : h_1, h_3, h_{25}, h_{27}. Le groupe $P2_1/m$ peut ainsi être décomposé en 4 coensembles par rapoort au groupe des translations primitives ; les représentants de ces coensembles sont : g_1, g_3, g_5, g_7.

Nous avons regroupé ensemble dans le tableau 7.9 les caractères, associés aux éléments g_1, g_3, g_5, g_7, des RI de $Pnma$, déterminées pour les vecteurs d'onde $(0,0,0)$ et $(\pi,0,0)$ et les caractères des RI de $P2_1/m$. Nous déterminons facilement :

$$\begin{array}{cccc} A_g = a_g & B_{1g} = b_g & B_{2g} = a_g & B_{3g} = b_g \\ A_u = a_u & B_{1u} = b_u & B_{2u} = a_u & B_{3u} = b_u \\ & E^{'} = a_g \oplus b_u & E^{''} = a_g \oplus b_g & \end{array} \tag{7.19}$$

À partir des relations 7.16 et 7.18, nous pouvons maintenant établir les filiations des modes vibratoires entre le point $\Gamma(0,0,0)$ de la zone de Brillouin de la phase monoclinique $P2_1/m$ et les points $\Gamma(0,0,0)$ et $X(\pi,0,0)$ de la zone de Brillouin de la phase orthorhombique $Pnma$.

La figure 7.5 montre le diagramme des filiations des modes optiques. Les modes actifs infrarouges sont indiqués en italique. Nous prévoyons ainsi l'apparition de 38 modes optiques infrarouges en plus des 25 de la phase orthorhombique $Pnma$ à haute température : 30 proviennent du point $X(\pi,0,0)$ du bord de zone de Brillouin et 8 sont issus des modes A_u qui deviennent actif infrarouge dans la phase monoclinique $P2_1/m$.

Filiation entre le point $\Gamma(0,0,0)$ de la phase orthorhombique $Pmn2_1$ et les points $\Gamma(0,0,0)$ et $\Gamma(\pi,0,0)$ de la phase orthorhombique $Pnma$ Le groupe $Pmn2_1$ est un sous-groupe de $Pnma$. Le groupe ponctuel $mm2$ (C_{2v}), constitué des 4 isométries : h_1, h_4, h_{26}, h_{27}, lui est associé. $Pmn2_1$, peut ainsi être

	g_1	g_3	g_5	g_7
A_g	1	1	1	1
B_{1g}	1	-1	1	-1
B_{2g}	1	1	1	1
B_{3g}	1	-1	1	-1
A_u	1	1	-1	-1
B_{1u}	1	-1	-1	1
B_{2u}	1	1	-1	-1
B_{3u}	1	-1	-1	1
E'	2	0	0	2
E''	2	0	0	-2
a_g	1	1	1	1
b_g	1	-1	1	-1
a_u	1	1	-1	-1
b_u	1	-1	-1	1

TAB. 7.9 – Table des caractères des RI de $Pnma$ aux points $\vec{q} = (0,0,0)$ et $\vec{q} = (\pi,0,0)$ de la ZB (10 premières lignes du tableau) ; table des caractères des RI de $P2_1/m$ déduites du groupe abstrait $\mathbf{G}_4^2$ [18] (4 dernières lignes du tableau). On notera que $\mathbf{G}_4^2$ est isomorphe au groupe ponctuel $2/m$ (C_{2h}).

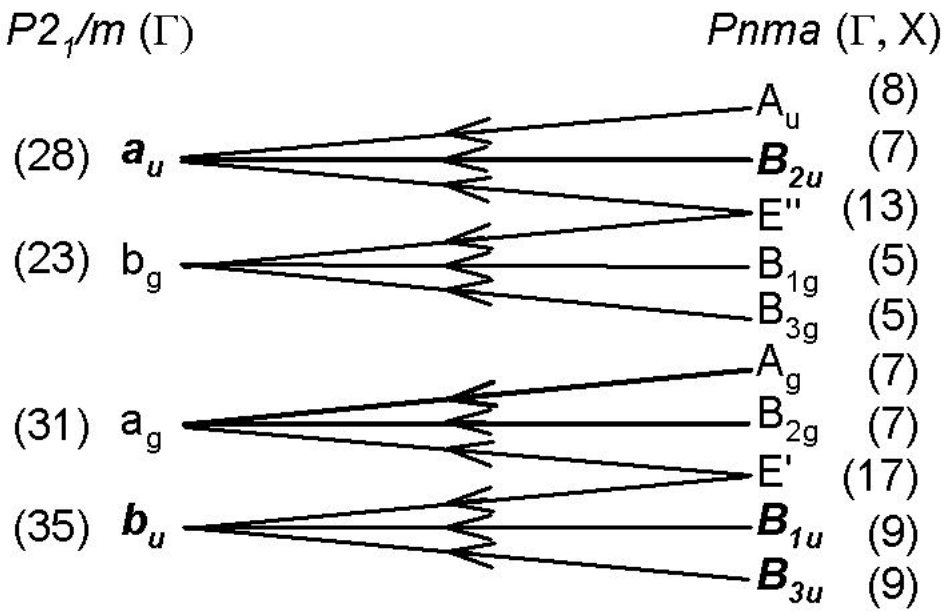


FIG. 7.5 – Diagramme des filiations des modes de vibration optiques entre le point $\Gamma(0,0,0)$ de la zone de Brillouin de la phase monoclinique $P2_1/m$ et les points $\Gamma(0,0,0)$ et $(\pi,0,0)$ de la phase orthorhombique $Pnma$.

décomposé en 4 coensembles par rapport au groupe des translations primitives dont les représentants sont : g_1, g_2, g_7, g_8.

Nous avons regroupé dans le tableau 7.10 les caractères, associés aux éléments g_1, g_2, g_7, g_8, des RI de $Pnma$, déterminées pour les vecteurs d'onde $(0,0,0)$ et $(\pi,0,0,)$ avec les caractères des RI de $Pmn2_1$. Nous déterminons facilement :

$$\begin{array}{cccc} A_g = A_1 & B_{1g} = A_2 & B_{2g} = B_1 & B_{3g} = B_2 \\ A_u = A_2 & B_{1u} = A_1 & B_{2u} = B_2 & B_{3u} = B_1 \\ & E' = A_1 \oplus B_1 & E'' = A_2 \oplus B_2 & \end{array} \tag{7.20}$$

À partir des relations 7.16 et 7.18, nous établirons les filiations des modes vibratoires entre le point $\Gamma(0,0,0)$ de la zone de Brillouin de la phase orthorhombique $Pmn2_1$ et les points $\Gamma(0,0,0)$ et $X(\pi,0,0)$ de la zone de Brillouin de la phase orthorhombique $Pnma$.

La figure 7.6 montre le diagramme des filiations des modes optiques. Les modes actifs infrarouges sont indiqués en italique ; nous en comptons 91. Nous prévoyons ainsi l'apparition de 66 modes optiques infrarouges en plus des 25 de la phase orthorhombique $Pnma$, et 19 sont issus des modes Raman A_g, B_{2g} et B_{3g} qui deviennent également des modes actifs infrarouges dans la phase orthorhombique $Pmn2_1$.

	g_1	g_2	g_7	g_8
A_g	1	1	1	1
B_{1g}	1	1	-1	-1
B_{2g}	1	-1	1	-1
B_{3g}	1	-1	-1	1
A_u	1	1	-1	-1
B_{1u}	1	1	1	1
B_{2u}	1	-1	-1	1
B_{3u}	1	-1	1	-1
E'	2	0	2	0
E''	2	0	-2	0
A_1	1	1	1	1
B_1	1	-1	1	-1
A_2	1	1	-1	-1
B_2	1	-1	-1	1

TAB. 7.10 – Table des caractères des RI de $Pnma$ aux points $\vec{q} = (0,0,0)$ et $\vec{q} = (\pi,0,0)$ de la ZB (10 premières lignes du tableau) ; table des caractères des RI de $Pmn2_1$ déduites du groupe abstrait $\mathbf{G}_4^2$ [18] (4 dernières lignes du tableau). On notera que $\mathbf{G}_4^2$ est isomorphe au groupe ponctuel $mm2$ (C_{2v}).

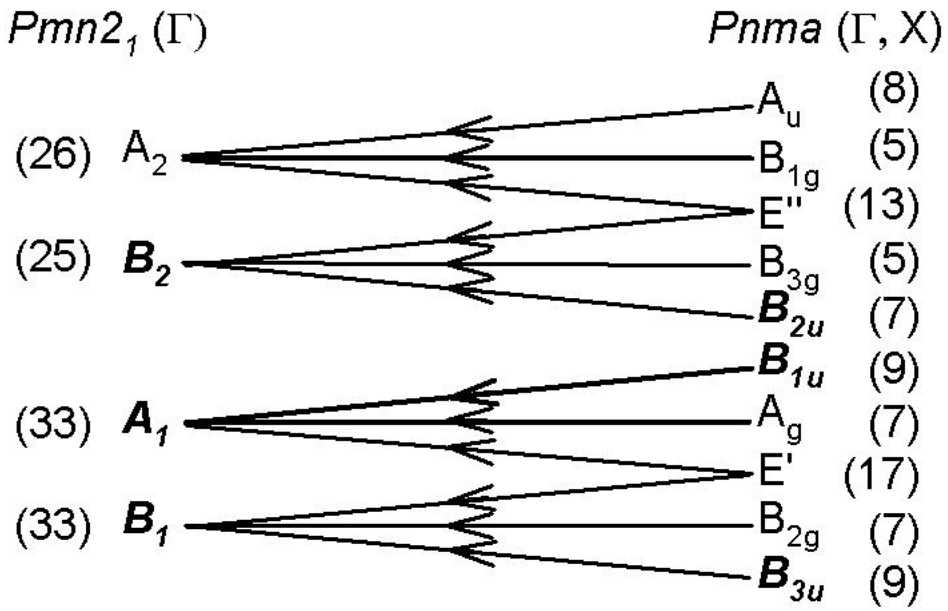


FIG. 7.6 – Diagramme des filiations des modes de vibration optiques entre le point $\Gamma(0,0,0)$ de la zone de Brillouin de la phase orthorhombique $Pmn2_1$ et les points $\Gamma(0,0,0)$ et $(\pi,0,0)$ de la phase orthorhombique $Pnma$.

7.1.3 Récapitulatif

L'analyse par la théorie des groupes des 60 modes propres de vibration de vecteur d'onde nul de $PrMnO_3$, $CaMnO_3$ et $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ en phase orthorhombique de groupe $Pnma$, conduit à la classification suivante :

- 24 modes $(7\,A_g \oplus 5\,B_{1g} \oplus 7\,B_{2g} \oplus 5\,B_{3g})$ sont actifs Raman ;
- 25 $(9\,B_{1u} \oplus 7\,B_{2u} \oplus 9\,B_{3u})$ sont actifs infrarouges ;
- 8 $(8\,A_u)$ sont éteints ;
- 3 $(B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u})$ sont des modes acoustiques.

Les ordres de charge et des orbitales qui apparaissent à basse température dans $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, abaissent la symétrie du cristal. Le doublement de la maille cristallographique conduit alors à 120 modes propres de vibration. La classification de ces 120 modes en centre de zone de Brillouin dépend d'une manière cruciale du groupe d'espace.

Le groupe monoclinique $P2_1/m$ qui décrit les symétries de l'ordre de charge Mn^{3+}/Mn^{4+}, mène à la classification suivante :

- 54 modes $(31\,a_g \oplus 23\,b_{1g})$ sont actifs Raman ;
- 63 $(28\,a_u \oplus 35\,b_u)$ sont actifs infrarouges ;

– 3 ($a_u \oplus 2\,b_u$) sont des modes acoustiques.

Le groupe orthorhombique $Pmn2_1$ (non centrosymétrique) approprié pour l'ordre de charge $Mn^{3.5+}/Mn^{3.5+}$, conduit à la classification suivante :
– 117 modes ($33\,A_1 \oplus 33\,B_1 \oplus 26\,A_2 \oplus 25\,B_2$) sont actifs Raman ;
– 91 ($33\,A_1 \oplus 33\,B_1 \oplus 25\,B_2$) sont actifs infrarouges ;
– 3 ($A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$) sont des modes acoustiques.

7.2 Les résultats expérimentaux

Nous présentons dans ce paragraphe la partie des spectres infrarouges enregistrés dans la gamme spectrale s'étendant de 50 à 800 cm^{-1} pour les 3 composés $PrMnO_3$, $CaMnO_3$ et $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$. Ces spectres sont montrés sur les figures 7.7 et 7.8.

Nous observons que $PrMnO_3$ et $CaMnO_3$ présentent des profils de spectre relativement différents alors que ces deux composés possèdent le même groupe d'espace $Pnma$. L'un et l'autre présentent des spectres ayant une structure complexe qui, selon l'analyse par la théorie des groupes, résulte de l'éclatement des 3 bandes (chacune dégénérée 3 fois) des pérovskites cubiques idéales et de l'apparition de 16 nouvelles bandes provenant des bords de la zone de Brillouin cubique [30]. D'autre part, le profil des spectres de $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, enregistrés à haute température, présente 3 séries de bandes larges situées respectivement vers $160 - 240$, $300 - 420$ et $550 - 610\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Enfin, les spectres de $PrMnO_3$ et $CaMnO_3$ obtenus à 4 K ne présentent pas de modification significative par rapport à ceux enregistrés à 300 K, contrairement au cas de $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$.

7.3 Détermination numérique du spectre de phonons des composés $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0$, 0.5, 1) en phase $Pnma$

Pour interpréter les spectres infrarouges expérimentaux présentés dans le paragraphe précédent, en particulier ceux de $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, aussi bien dans la phase orthorhombique $Pnma$ que dans la phase basse température, nous avons utilisé General Utility Lattice Program (GULP) [50–52].

GULP est un code informatique permettant le calcul d'un grande variété de propriétés physiques des solides (permittivités, constantes élastiques, constantes piézoélectriques, phonons, etc.).

Une présentation complète des caractéristiques et possibilités de ce programme est disponible sur le site internet : `http://gulp.curtin.edu.au/`

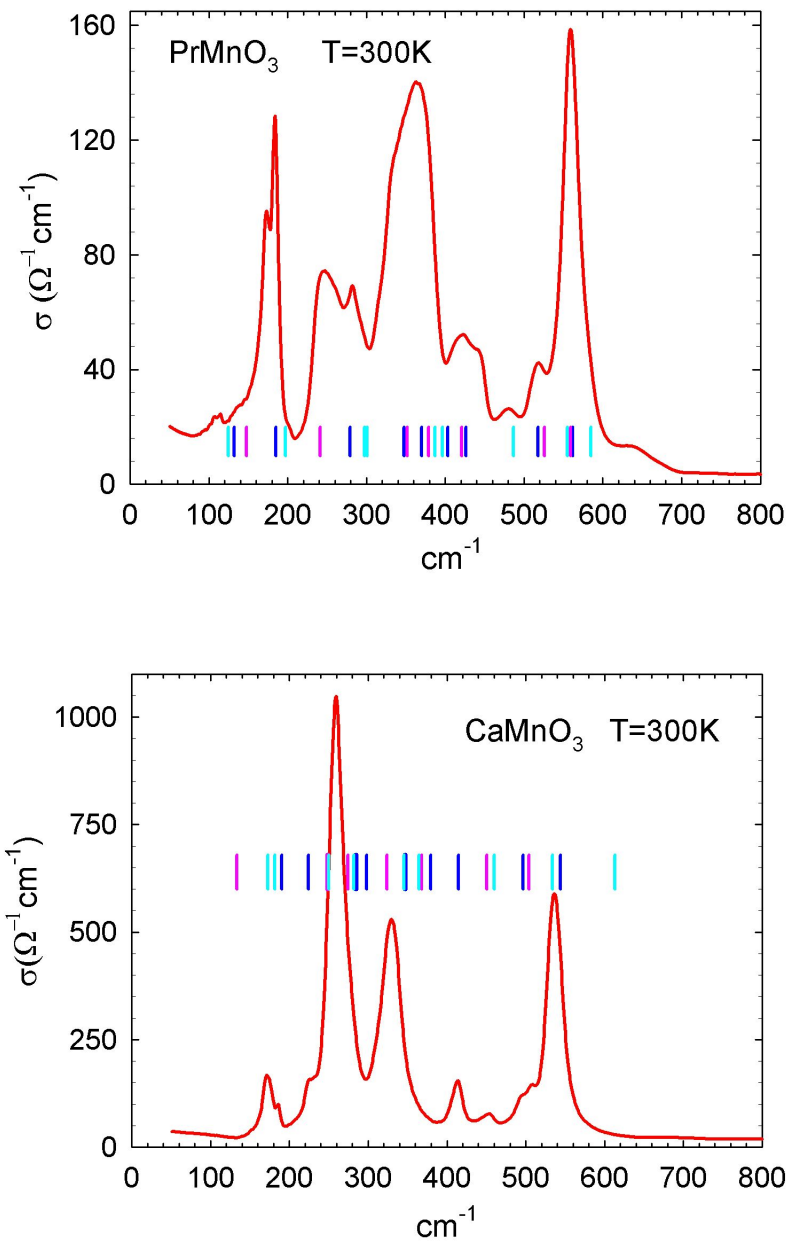


FIG. 7.7 – Spectre infrarouge de $PrMnO_3$ (haut) et $CaMnO_3$ (bas) à la température ambiante. Les traits verticaux représentent la position en énergie des modes B_{1u} (bleu), B_{2u} (rose) et B_{3u} (cyan) déterminés par le calcul.

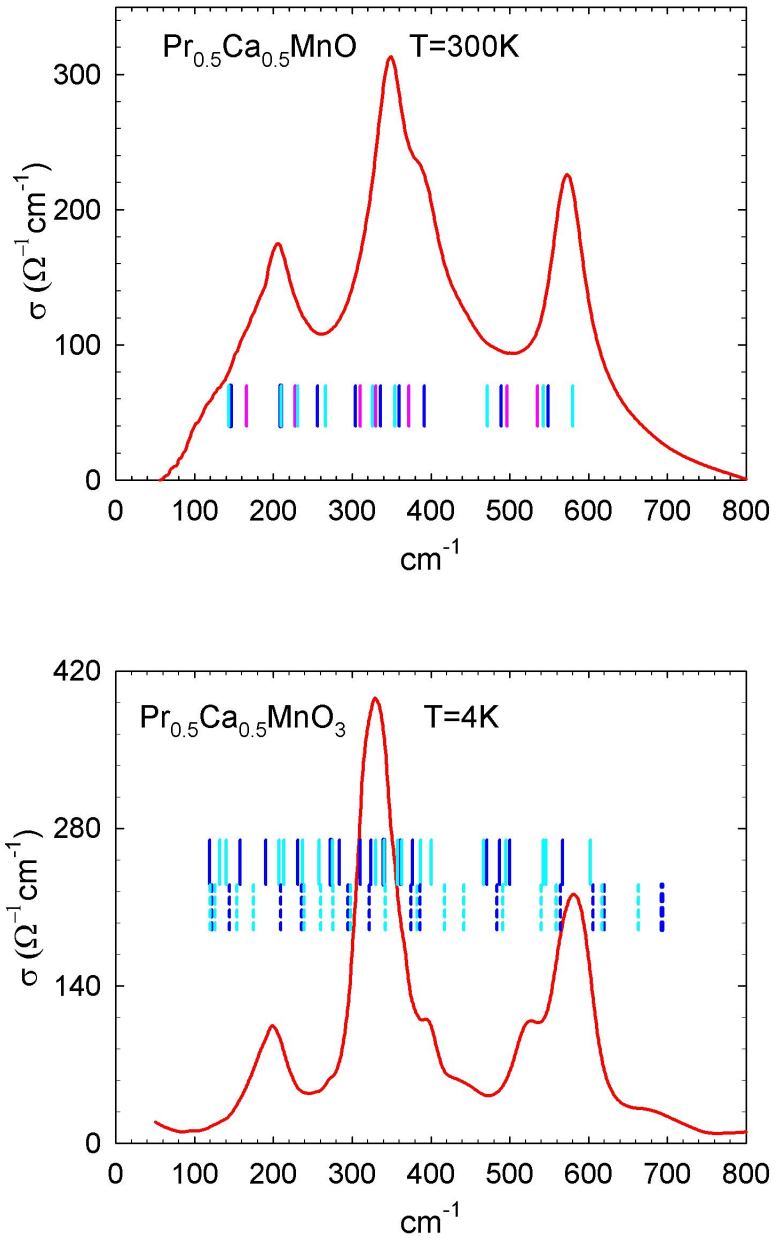


FIG. 7.8 – Spectre infrarouge de $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ à la température ambiante (haut) et à 4 K (bas). Les traits verticaux représentent la position en énergie des modes déterminés par le calcul : en haut les modes B_{1u} (bleu), B_{2u} (rose) et B_{3u} (cyan) et en bas, les modes en phase a_u (trait continu bleu), b_u (trait continu cyan) et les modes en opposition de phase a_u (pointillés bleus), b_u (pointillés cyan).

7.3.1 Principe du calcul des énergies des phonons

Le point de départ consiste à minimiser l'énergie du réseau en optimisant les paramètres cristallographiques et les positions atomiques.

Il s'agit d'un calcul classique dans lequel on suppose un potentiel central qui résulte de l'interaction coulombienne à longue portée et d'interactions à courte portée, agissant entre les ions.

Les interactions à courte portée entre cation - oxygène et oxygène - oxygène sont décrites par un potentiel de type Born - Mayer - Buckingham :

$$\Phi(r) = \begin{cases} A\,\mathrm{e}^{-r/\rho} - C\,r^{-6} & \text{pour} \quad r < r_c \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \tag{7.21}$$

A, ρ et C sont des paramètres et r_c est une coupure au delà de laquelle l'interaction s'annule. Notons que ce type d'approximation a déjà été utilisé dans le cas des cuprates [131], des manganites [28, 69, 170].

La polarisabilité des ions est prise en compte dans le calcul en supposant un modèle en couche « shell model ». Chaque ion est alors décrit par un coeur de charge Z entouré d'une « coquille » sans masse de charge Q, couplés l'un et l'autre par un ressort de constante de raideur k [36].

Une fois que la structure est optimisée, les dérivées secondes de l'énergie par rapport aux déplacements permettent de déduire les constantes des forces dans le cadre de l'approximation dynamique, puis la matrice dynamique. Les énergies des phonons sont finalement obtenues en calculant la racine carré des valeurs propres de la matrice dynamique [16].

7.3.2 Recherche des paramètres des potentiels inter - atomiques

Les paramètres des potentiels inter-atomiques peuvent être déterminés soit théoriquement à partir de calculs microscopiques ab initio, soit empiriquement à partir de résultats expérimentaux.

Plusieurs bibliothèques de potentiels sont également disponibles en ligne[1] [2] . Cependant, on peut remarquer l'existence d'une grande disparité entre celles-ci.

Nous avons choisi de rechercher les paramètres A, ρ, C, k des potentiels, ainsi que les charges Z et Q du coeur et de la « coquille » de chacun des ions, en procédant de la manière suivante :

- Utilisation des paramètres de l'interaction oxygène - oxygène obtenus pour les oxydes à structure pérovskite [28] ;

1. `http://www.ri.ac.uk/Potentials/Library/`
2. `http://www.ri.ac.uk/Potentials/Library/cherry.lib`

– Détermination empirique des paramètres de chacun des potentiels d'interaction cation - oxygène ainsi que la répartition des charges coeur - coquille de chacun des cations, en cherchant à minimiser l'énergie du réseau des deux composés $PrMnO_3$ et $CaMnO_3$, tout en tentant de reproduire les spectres expérimentaux infrarouges et Raman et les paramètres cristallographiques (paramètres de maille et positions des atomes) obtenus à partir des spectres de diffraction X et de neutrons.

Pour réaliser l'ajustement des potentiels nous avons largement utilisé l'option « fitting » disponible dans GULP, laquelle nous a permis de réaliser une large exploration de l'espace des paramètres.

Le résultat de l'ajustement des paramètres est répertorié dans les tableau 7.11.

Ion	Z	Q	k (eV Å^{-2})	Paire	A (eV)	ρ (Å)	C (eV Å^{-6})	r_c(Å)
Pr	1.5	1.5	30	$Pr_{\text{shel}} - O_{\text{shel}}$	45461.09	0.2272	0	10
Ca	-0.6	2.6	80	$Ca_{\text{shel}} - O_{\text{shel}}$	10039.99	0.2401	0	10
Mn^{3+}	0.5	2.5	95	$Mn^{3+}_{\text{shel}} - O_{\text{shel}}$	1337.50	0.3260	0	10
Mn^{4+}	1.9	2.1	40	$Mn^{4+}_{\text{shel}} - O_{\text{shel}}$	4980.49	0.2650	0	10
O	0.24	-2.24	42	$O_{\text{shel}} - O_{\text{shel}}$	22764.30	0.1490	27.879	12

TAB. 7.11 – Paramètres du modèle en couche « shell model » pour les composés $PrMnO_3$, $CaMnO_3$ et $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$

Remarques :

– Nous constatons que les valeurs du paramètre r_c, pourvu qu'elles restent raisonnables, ont très peu d'influence sur le résultat ; nous avons donc fixé ce paramètre en choisissant la valeur standard proposé par plusieurs bibliothèques de potentiels[1] [2].
– Parmi les cations de $PrMnO_3$ et $CaMnO_3$, seul Mn^{3+} est répertorié dans la bibliothèque des potentiels ajustés pour les oxydes à structure pérovskite[2] ; nous vérifions alors que les valeurs des paramètres du potentiel $Mn^{3+} - O$ qui y sont listées, sont en très bon accord avec les notres.
– Nous souhaitons que les potentiels soient portables au système $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$.

1. http://www.ri.ac.uk/Potentials/Library/
2. http://www.ri.ac.uk/Potentials/Library/cherry.lib

7.3.3 Les résultats du calcul

Nous présentons dans ce paragraphe les résultats de la minimisation de l'énergie du réseau et de l'énergie et de l'énergie des modes optiques pour chacun des 3 composés $PrMnO_3$, $CaMnO_3$ et $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$: les potentiels utilisés sont ceux listés dans le tableau 7.11.

Dans le cas de $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, le calcul est effectué avec une occupation équiprobable d'un site A par un ion Pr ou Ca, et d'un site B par un ion Mn^{3+} ou Mn^{4+}.

Résultats du calcul de minimisation de l'énergie

Les différences entre les paramètres structuraux expérimentaux et ceux déterminés à partir du calcul de la minimisation de l'énergie sont très faibles. Elles correspondent à des variations de l'ordre de 1%.

De même, les positions calculées des atomes dans la maille élémentaire, sont très proches de celles obtenues à partir des affinements des spectres de diffraction X ou de neutrons. Les tableaux 7.12, 7.13 et 7.14 permettent de faire une comparaison quantitative entre la structure déterminée expérimentalement et celle déduite du calcul de minimisation de l'énergie. Nous constatons un excellent accord.

Nous vérifions ainsi la portabilité des potentiels répertoriés dans le tableau 7.11 au composé $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$.

Atome	Site	Positions expérimentales			Positions calculées		
		x	y	z	x	y	z
Pr	4c	0.066	0.25	0.983	0.051	0.25	0.991
Mn	4b	0	0	0.5	0	0	0.5
O	4c	0.484	0.25	0.084	0.470	0.25	0.075
O	8d	0.313	0.042	0.716	0.291	0.040	0.705

TAB. 7.12 – Comparaison entre les positions expérimentales et calculées des atomes dans la maille élémentaire de $PrMnO_3$

Résultats du calcul des énergies des modes optiques de vibration de $PrMnO_3$, $CaMnO_3$ et $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ en phase orthorhombique $Pnma$

Le calcul des fréquences des phonons, conformément à la théorie des groupes, donnent 57 modes optiques de vibrations, dont 25 actifs infrarouges. Nous avons indiqué en traçant des traits verticaux sur les spectres expérimentaux dans les figures 7.7 et 7.8 (figure du haut) la position de ces 25 modes. La couleur de chacun des traits permet de distinguer la symétrie du phonon qui lui est associée.

Atome	Site	Positions expérimentales			Positions calculées		
		x	y	z	x	y	z
Ca	4c	0.033	0.25	0.994	0.032	0.25	0.992
Mn	4b	0	0	0.5	0	0	0.5
O	4c	0.489	0.25	0.065	0.470	0.25	0.078
O	8d	0.287	0.033	0.712	0.287	0.041	0.711

TAB. 7.13 – Comparaison entre les positions expérimentales et calculées des atomes dans la maille élémentaire de $CaMnO_3$

Atome	Site	Positions expérimentales			Positions calculées		
		x	y	z	x	y	z
Pr/Ca	4c	0.030	0.25	0.993	0.032	0.25	0.993
Mn	4b	0	0	0.5	0	0	0.5
O	4c	0.488	0.25	0.067	0.478	0.25	0.064
O	8d	0.284	0.034	0.715	0.285	0.034	0.713

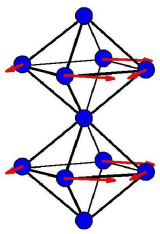
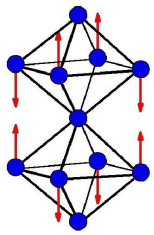
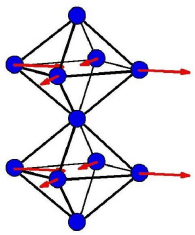
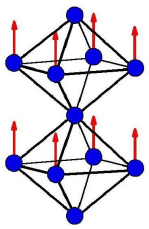
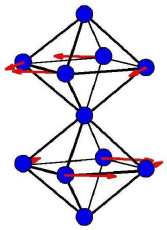
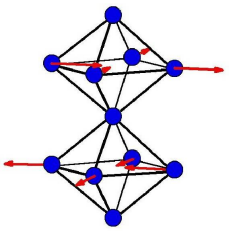
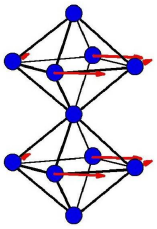
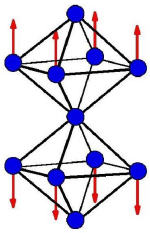
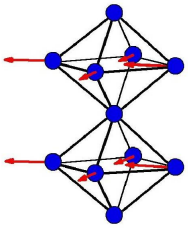
TAB. 7.14 – Comparaison entre les positions expérimentales et calculées des atomes dans la maille élémentaire de $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$

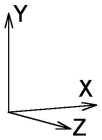
Nous pouvons déduire de la symétrie des modes de vibration les caractéristiques générales qui gouvernent la forme des modes infrarouges.

- Les mouvements des ions Pr (Ca) et des oxygènes O_1 sont restreints au plan xz pour les modes B_{1u} et B_{3u}, et le long de la direction y pour le mode B_{2u}.
- Les mouvements des oxygènes O_2 ne sont pas restreints par des conditions de symétrie puisqu'ils sont positionnés sur des sites de symétrie très basse (C_1). En particulier, les oxygènes O_2 peuvent vibrer le long des liaisons Mn-O_2 (modes d'étirement ou de « stretching ») ou perpendiculairement à elles (modes de torsion ou de « bending »). Nous représentons dans le tableau 7.15 la forme schématique de ces modes de stretching et de bending. Nous noterons que les oxygènes équatoriaux d'un octaèdre MnO_6 peuvent alors vibrer en phase ou en opposition de phase par rapport à ceux de l'octaèdre attenant dans la direction y puisque la maille primitive contient 2 octaèdres le long de cette direction.

Nous avons répertorié dans l'annexe G, pour chacun des composés $PrMnO_3$, $CaMnO_3$ et $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, les formes des 25 modes infrarouges (B_{1u}, B_{2u} et B_{3u}) déduites du calcul. Nous pouvons constater que :

- les modes de vibration de plus basse énergie proviennent des mouvements des ions Pr/Ca par rapport aux édifices MnO_6 ; ce sont les modes externes ;

Mode	Bending en phase	Bending en opposition de phase	Stretching
B_{1u}			
B_{2u}			
B_{3u}			



TAB. 7.15 – Forme schématique des modes de stretching et de bending. Les oxygènes équatoriaux d'un octaèdre MnO_6 peuvent vibrer en phase ou en opposition de phase par rapport à ceux de l'octaèdre attenant dans la direction y.

lorsque l'énergie croît, ces vibrations se superposent aux modes internes dus aux vibrations des octaèdres ;

– les modes internes apparaissent sous la forme de combinaisons de modes de stretching et de bending purs décrits plus haut ; cependant, on observe que ceux de plus haute énergie sont dominés par un seul type de vibration et peuvent donc être considérés comme des modes quasi purs ; nous présentons dans le tableau 7.16 les formes typiques de quelques-uns d'entre eux.

La figure 7.9 montre la relation obtenue entre les énergies des modes infrarouges, déterminés par le calcul, pour $PrMnO_3$ et $CaMnO_3$. Pour chacun des modes B_{1u}, B_{2u} et B_{3u}, nous observons $\frac{\omega_{Ca}^{B_{1u}}}{\omega_{Pr}^{B_{1u}}} \approx 0.94$, $\frac{\omega_{Ca}^{B_{2u}}}{\omega_{Pr}^{B_{2u}}} \approx 0.87$, $\frac{\omega_{Ca}^{B_{3u}}}{\omega_{Pr}^{B_{3u}}} \approx 0.96$ au-dessus de $300\,\mathrm{cm}^{-1}$, et $\omega_{Ca}/\omega_{Pr} > 1$ à plus basse énergie.

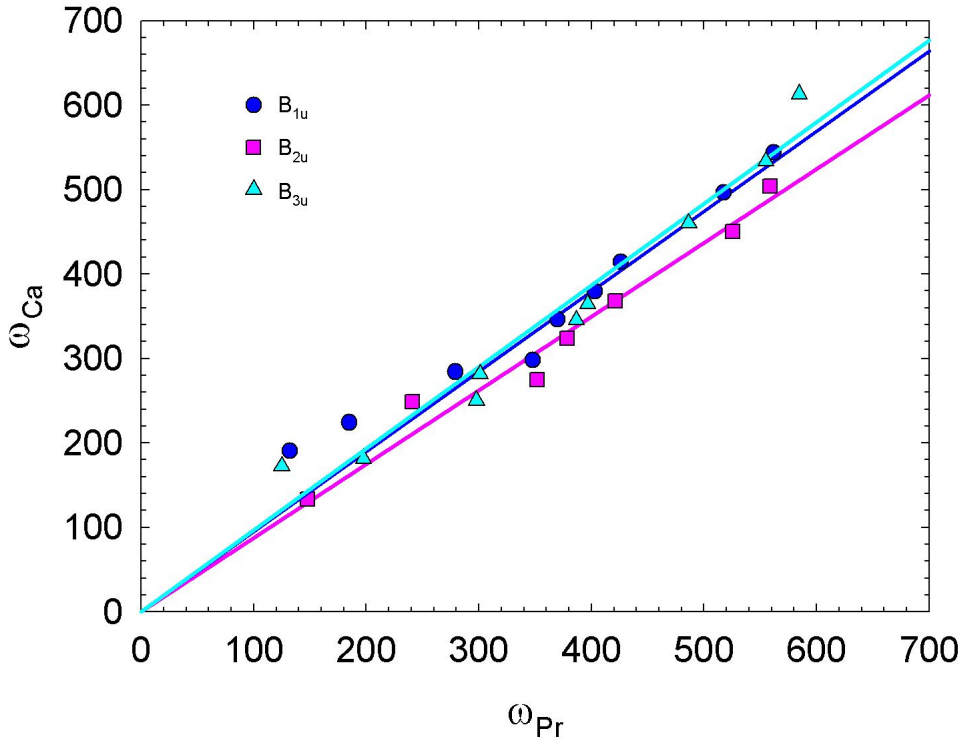
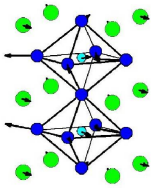
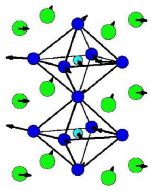
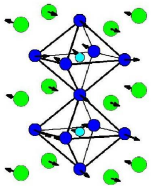
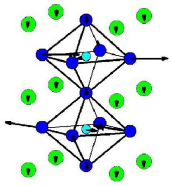
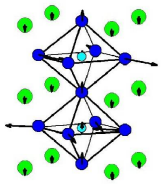
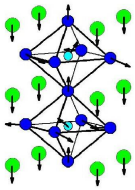
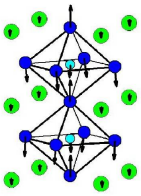
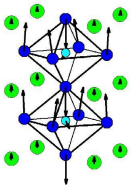
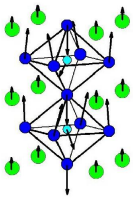
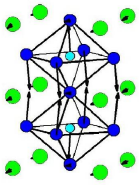
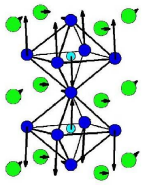
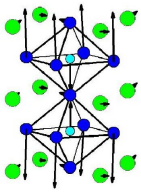


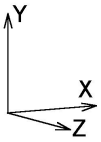
FIG. 7.9 – Relations entre les énergies des phonons actifs infrarouges calculés pour $CaMnO_3$ et $PrMnO_3$.

Ces observations montrent que dans notre modèle

– les vibrations des ions Pr/Ca ne participent pas d'une manière essentielle au spectre des phonons au-dessus de $300\,\mathrm{cm}^{-1}$;

– les vibrations des atomes de manganèse et d'oxygène participent peu aux modes externes de basse énergie.

	$PrMnO_3$	$Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$	$CaMnO_3$
Modes de stretching en phase	B_{3u} (554) 	B_{3u} (542) 	B_{3u} (533) 
Modes de stretching en opposition de phase	B_{2u} (525) 	B_{2u} (496) 	B_{2u} (450) 
Modes de bending en phase	B_{2u} (558) 	B_{2u} (535) 	B_{2u} (504) 
Modes de bending en opposition de phase	B_{3u} (584) 	B_{3u} (580) 	B_{3u} (613) 



TAB. 7.16 – Modes internes de quasi - stretching et de quasi - bending. Leur énergie en cm^{-1} est indiquée.

La différence des spectres, au-dessus de $300\,\mathrm{cm}^{-1}$, provient en fait des ions Mn^{3+} et Mn^{4+}, dont les interactions à courte portée avec les oxygènes sont différentes. En effet, on vérifie facilement à partir des potentiels du tableau 7.11 que les forces à courte portée, agissant à l'équilibre entre les atomes de manganèse et d'oxygène, sont tels que $F_{Mn^{3+}-O} > F_{Mn^{4+}-O}$. En identifiant alors le rapport des constantes de force au rapport des forces, nous déduisons effectivement $\omega_{Ca}/\omega_{Pr} \approx 0.9$ pour les modes internes.

De même, à partir des potentiels du tableau 7.11 et en identifiant le rapport des constantes de force Pr-O et Ca-O au rapport des forces, nous prévoyons pour les basses énergies $\omega_{Ca}/\omega_{Pr} \approx \sqrt{(F_{Ca-O}M_{Pr})/(F_{Pr-O}M_{Ca})} \approx 1.15$.

7.4 Le spectre de phonons de $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ à basse température

Nous analysons dans ce paragraphe l'effet de la transition structurale à $T_{CO-OO} \approx 250\,\mathrm{K}$, généralement associée à l'établissement des ordres de charge et des orbitales, sur l'évolution en température du spectre infrarouge de $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$.

7.4.1 Les résultats du calcul

Nous avons procédé au calcul de la minimisation de l'énergie du réseau de $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ en phase monoclinique de groupe d'espace $P2_1/m$. Les potentiels utilisés sont toujours ceux listés dans le tableau 7.11. Le calcul est effectué avec une probabilité d'occupation d'un site A par un ion Pr ou Ca égale à 1/2.

Les différences entre les paramètres structuraux expérimentaux et ceux déduit du calcul sont très faibles. Le volume de la maille élémentaire déduit du calcul diffère de moins de 3 % de celui déterminé expérimentalement. De même, les positions calculées des atomes sont très proches de celles obtenues expérimentalement [54]. Nous avons regroupé dans le tableau 7.17 les positions calculées et expérimentales des atomes dans la maille élémentaire.

Conformément au diagramme montré dans la figure 7.5, le calcul des énergies des phonons donne 117 modes optiques dont 63 actifs infrarouges. Nous les représentons sur le spectre de la figure 7.8(bas) par des traits verticaux pleins et pointillés. La couleur des traits permet de faire la distinction entre les modes de symétrie a_u et b_u.

La figure 7.10 représente une vue schématique de la maille élémentaire de $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ en phase monoclinique. Chacun des 4 cercles symbolise l'édifice formé de 2 octaèdres MnO_6 alignés le long de la direction y (orthogonale au plan de la figure). Les cercles d'une même couleur indiquent les doubles octaèdres voisins alignés le long de la direction x. Nous attendons que les atomes de deux doubles octaèdres voisins vibrent en phase ou en opposition de phase puisque la maille élémentaire est issue du doublement de la maille orthorhombique ($Pnma$)

Atome	Site	Positions expérimentales			Positions calculées		
		x	y	z	x	y	z
$(Pr/Ca)_1$	2e	0.014	0.25	0.991	0.016	0.25	0.993
$(Pr/Ca)_2$	2e	0.266	0.25	0.510	0.271	0.25	0.506
$(Pr/Ca)_3$	2e	0.515	0.25	0.991	0.516	0.25	0.993
$(Pr/Ca)_4$	2e	0.761	0.25	0.491	0.771	0.25	0.506
Mn_{2a}	2c	0	0	0.5	0	0	0.5
Mn_{2b}	2d	0.5	0	0.5	0.5	0	0.5
Mn_1	4f	0.246	0.007	0.008	0.250	0.000	0.999
O_1	2e	0.992	0.25	0.436	0.985	0.25	0.425
O_2	2e	0.248	0.25	0.075	0.238	0.25	0.065
O_3	2e	0.491	0.25	0.422	0.485	0.25	0.425
O_4	2e	0.740	0.25	0.066	0.738	0.25	0.065
O_5	4f	0.360	0.960	0.293	0.350	0.962	0.281
O_6	4f	0.893	0.047	0.776	0.889	0.036	0.799
O_7	4f	0.856	0.969	0.262	0.850	0.962	0.281
O_8	4f	0.386	0.031	0.791	0.389	0.036	0.799

TAB. 7.17 – Comparaison entre les positions expérimentales (tirées de [54]) et calculées des atomes dans la maille élémentaire de $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ en phase monoclinique de groupe $P2_1/m$.

suivant la direction x. Nous prévoyons alors que les vibrations en phase et les vibrations en opposition de phase sont respectivement associées aux modes issus du centre et du point $X(\pi, 0, 0)$ de la zone de Brillouin de la phase orthorhombique ($Pnma$).

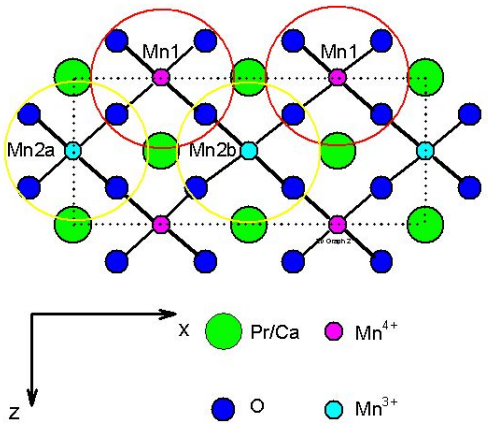


FIG. 7.10 – Maille monoclinique simplifiée. Les labels des manganèses sont ceux utilisés dans le tableau 7.17. Les cercles matérialisent les octaèdres MnO_6.

Par conséquent, nous prédisons, d'après le diagramme de filiation des modes de la figure 7.5, 30 modes propres de vibration dans lesquels les atomes des octaèdres doubles voisins vibrent en opposition de phase. Parmi ces 30 modes, 17 doivent être actifs infrarouges et 13 doivent être actifs Raman. Les résultats du calcul des modes de vibration viennent à l'appui de cette prédiction.

Nous disposons ainsi d'un moyen pour distinguer, parmi les modes optiques de la phase monoclinique, les survivants de la phase orthorhombique des nouveaux qui apparaissent à cause du doublement de la maille élémentaire. Les traits pleins et pointillés de la figure 7.8(bas) font cette distinction. Nous constatons, en particulier, l'apparition de poids spectral à plus haute énergie.

Finalement, nous montrons sur la figure 7.11(haut) la relation entre les énergies calculées pour les modes en phase (c'est-à-dire issus du centre de la zone de Brillouin de la maille orthorhombique ($Pnma$)) de symétrie a_u et pour les modes A_u et B_{2u} de la structure $Pnma$. La figure 7.11(bas) montre la relation similaire concernant les modes b_u en phase et les modes B_{1u} et B_{3u}. Nous constatons que les énergies sont pratiquement inchangées entre la phase de haute symétrie ($Pnma$) et la phase de basse symétrie ($P2_1/m$), conformément à ce que l'on attend pour les énergies du centre de zone de Brillouin dans un scénario de repliement de bandes.

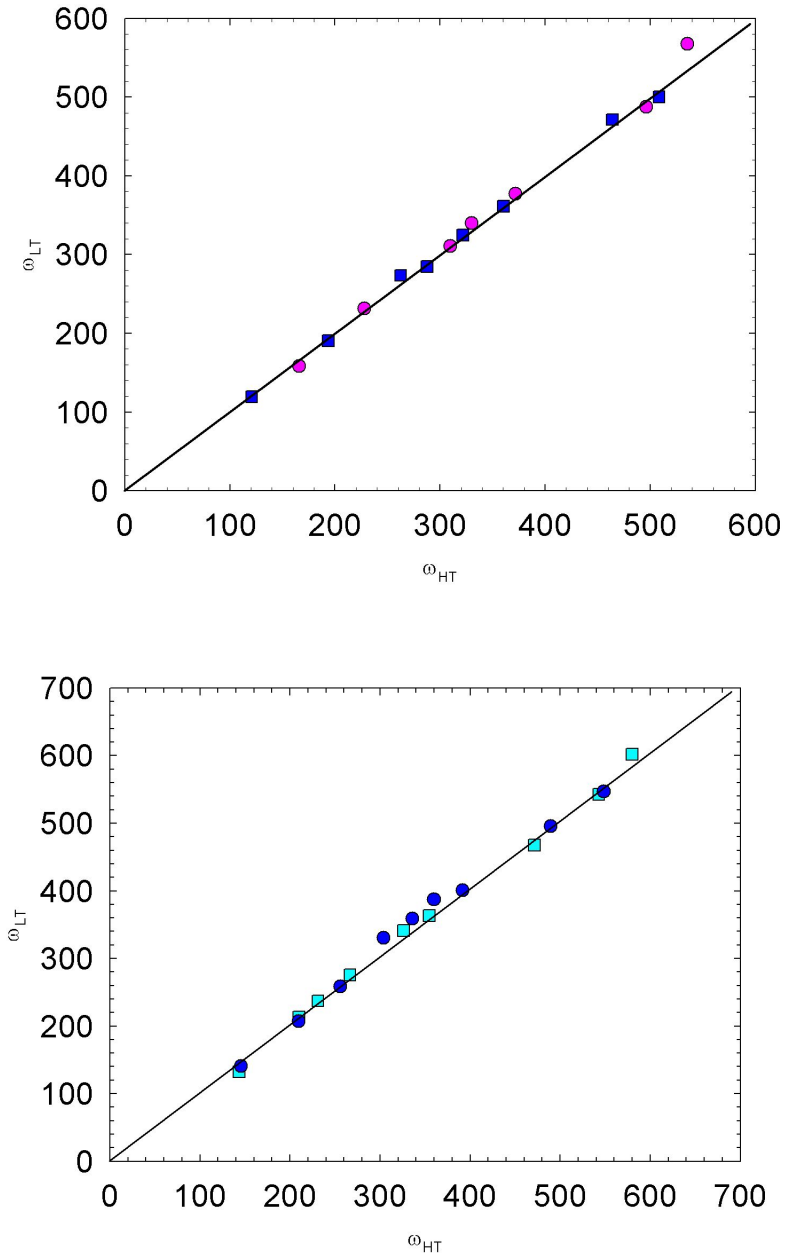


FIG. 7.11 – Énergies des modes de vibration : en haut, a_u en phase en fonction des énergies des modes de vibration A_u (symboles ■ bleus) et B_{2u} (symboles ● mauve) et en bas, b_u en phase en fonction des énergies de B_{1u} (● bleus) et B_{3u} (■ cyan).

7.4.2 Effet de la transition structurale sur les modes de plus haute énergie

Nous attendons pour $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ à la transition structurale $T_{CO-OO} \approx 250\,\mathrm{K}$, une poussée de poids spectral supplémentaire réparti sur l'ensemble du spectre des phonons infrarouges, due à l'apparition des nouveaux modes de vibration provenant du doublement de la maille élémentaire.

Notre calcul prévoit, en particulier, l'apparition de poids spectral à plus haute énergie, entre $650-700\,\mathrm{cm}^{-1}$. La bosse de faible amplitude que nous observons sur les spectres infrarouges de basse température (figure 7.8(bas)) dans cette gamme spectrale, peut être interprétée suivant cette approche. Malheureusement, une étude de l'évolution de cette bosse avec la température est difficile à réaliser à cause de son amplitude qui est petite.

Nous proposons, dans la suite de ce paragraphe, d'étudier l'évolution du poids spectral de l'ensemble du massif de plus haute énergie, autour de $570\,\mathrm{cm}^{-1}$ (figure 7.8), lorsque la température décroît.

Pour réaliser cette étude, nous avons ajusté l'ensemble du massif observé à $T < T_{CO-OO}$ par un seul oscillateur de Lorentz :

$$\sigma(\omega) = \frac{\epsilon_0\,\mathcal{A}\,\gamma\omega^2}{(\Omega^2-\omega^2)+(\gamma\,\omega)^2} \tag{7.22}$$

et nous avons prolongé cet ajustement à $T > T_{CO-OO}$ en imposant :

- que l'amplitude $\mathcal{A}$ (proportionnelle à la force d'oscillateur) reste constante à la valeur déterminée à $T > T_{CO-OO}$;
- et que l'amortissement γ suive la loi [113] :

$$\gamma = \frac{\text{constante}}{\Omega^3}\left[\frac{1}{\mathrm{e}^{\hbar\Omega/k_B\,T}-1}+\frac{1}{2}\right] \tag{7.23}$$

où la constante est ajustée à $T > T_{CO-OO}$ et Ω représente la position en énergie du massif à la température T.

Nous parvenons ainsi à simuler l'évolution du poids spectral sur la gamme d'énergie $480-800\,\mathrm{cm}^{-1}$ conformément à ce que l'on attendrait pour le massif en l'absence de transition structurale à T_{CO-OO}.

La figure 7.12 montre la différence entre le poids spectral expérimental et celui déterminé par la méthode décrite précédemment. Nous observons un net excès de poids spectral au-dessous de $T_{CO-OO} \approx 250\,\mathrm{K}$. Dans un scénario d'apparition de nouveaux modes de vibration, liée à un changement structural conduisant à une augmentation du nombre d'atomes dans la maille élémentaire, l'excès de poids spectral devrait saturer très rapidement au-dessous de la température de la transition structurale. Cependant, ce n'est pas ce comportement classique qui est observé. De la même manière que pour la variation du phonon associé au petit

polaron à l'origine de l'excitation électronique $e_{g1} \rightarrow e_g$ à plus haute énergie (voir figure 6.40 en bas à gauche), l'augmentation de poids spectral est progressive sur un intervalle d'environ 100 K, puis sature lorsque l'ordre antiferromagnétique apparaît. En accord avec d'autres travaux [85,115,171], ces observations suggèrent que l'ordre de charge, à l'origine de la transition structurale à T_{CO-OO}, s'établit en fait progressivement de T_{CO-OO} à la température de Néel

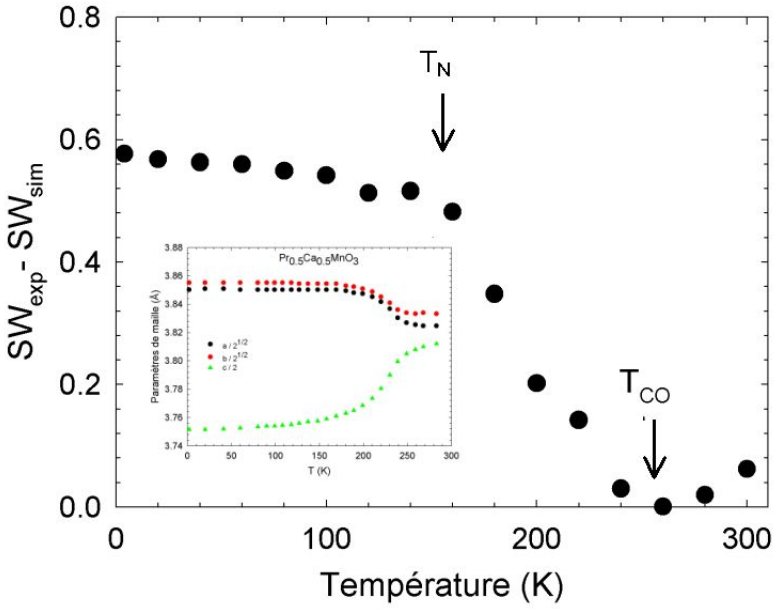


FIG. 7.12 – Apparition de poids spectral dans la gamme d'énergie $480-800\,\mathrm{cm}^{-1}$. SW_{exp} et SW_{sim} représentent respectivement le poids spectral expérimental et le poids spectral attendu en l'absence de transition structurale à T_{CO-OO}. Insert : Evolution des paramètres de maille en fonction de la température.

7.5 Conclusion

Nous avons étudié les spectres infrarouges de 50 à $800\,\mathrm{cm}^{-1}$ des manganites $PrMnO_3$, $CaMnO_3$ et $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$.

L'analyse par la théorie des groupes nous a permis de déterminer le nombre de modes de vibration actifs en infrarouge et de les classer en fonction de leur symétrie. Nous avons également établi pour $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ les filiations entre les modes à haute température et ceux prédits à basse température dans la phase à ordre de charge. Le nombre de ces modes actifs en infrarouge dépend d'une manière cruciale de la symétrie de la phase à ordre de charge. Nous en prévoyons 63 dans le cas de l'ordre de charge $3+/4+$ de Goodenough [56], et 91 pour celui proposé par Daoud - Aladine et al. [33].

Le calcul des énergies des phonons nous a permis de relier la différence des profils des spectres de $PrMnO_3$ et de $CaMnO_3$, au - dessus de $300\,\mathrm{cm}^{-1}$, aux constantes de forces différentes $Mn^{3+}-O$ et $Mn^{4+}-O$, et aux ions Pr et Ca, au - dessous de $300\,\mathrm{cm}^{-1}$. Il nous a également permis de prédire pour $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ l'apparition de poids spectral à basse température, notamment à plus haute énergie entre $650-700\,\mathrm{cm}^{-1}$. L'étude de l'évolution en température du poids spectral de l'ensemble du massif situé vers $570\,\mathrm{cm}^{-1}$, nous a permis de mettre en évidence une apparition progressive de poids spectral à $T < T_{CO-OO}$, qui devient constant seulement au - dessous de la température de Néel. Cette observation suggère que l'ordre de charge et des orbitales s'établit progressivement entre T_{CO-OO} et T_N.

Conclusion

Nous avons étudié les propriétés électroniques des manganites de composition $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$, sur une grande partie du diagramme de phase (T - x), par la mesure de leurs spectres de réflectivité dans un domaine d'énergie compris entre 0.01 et 2.2 eV.

Nous interprétons le profil des spectres de conductivité optique à partir d'un modèle minimal, comportant seulement :

- l'effet Jahn - Teller qui conduit à l'existence de trois bandes e_{g1}, e_g, e_{g2} pour $0 < x < 1$, de deux bandes e_{g1}, e_{g2} pour $x = 0$ et d'une bande e_g pour $x = 1$;
- l'interaction de double échange pour $x < 0.3$ qui relie l'évolution de la densité d'état des bandes e_{g1} et e_{g2} polarisées en spin à l'aimantation.

Dans cette approche, sont attendues deux excitations optiques à basse énergie. Il s'agit d'une transition interbande $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ et d'un excitation polaronique. À la température ambiante, les poids spectraux de ces deux excitations sont respectivement proportionnelles à $(1-x)^2$ et $x \times (1-x)$.

Pour $PrMnO_3$, qui est un antiferromagnétique de type A, nous trouvons que le poids spectral de la transition $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ est reliée au ferromagnétisme des plans (a,b).

Les composés ferromagnétiques isolants sont caractérisés par une variation non monotone du gap optique qui s'ouvre dans la phase paramagnétique avec l'abaissement de la température, puis se referme en dessous de la T_C. Le poids spectral de la transition $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$ est directement relié à l'aimantation tandis que celui de l'excitation polaronique reste indépendant de la température.

Les composés à ordre de charge et à ordre des orbitales sont caractérisés par l'ouverture d'un gap optique à la transition d'ordre de charge et des orbitales que nous relions à l'écartement progressif des bandes e_{g1} et e_{g2} lorsque la température diminue de T_{CO-OO} à la T_N. Nous interprétons cet effet par un renforcement anormalement graduel de l'interaction électron - phonon. Ce comportement singulier est également observé dans le spectre des phonons.

Pour $CaMnO_3$, qui ne contient pas d'électron e_g, seul le pic au - delà de $2\,eV$ quasi indépendant de la température, attribué aux excitations de transfert de charge et de champ cristallin, présente une contribution significative dans le spectre de conductivité optique.

Annexes

Annexe A

Modèle semi - classique d'un atome à plusieurs niveaux

Le modèle que nous utiliserons pour décrire l'interaction du rayonnement avec un atome à plusieurs niveaux est basé sur une approche semi - classique. Cette dernière revient à considérer un Hamiltonien décrivant l'interaction entre un champ électromagnétique traité de façon classique et les électrons représentés par leurs fonctions atomiques. Nous supposerons également que l'onde plane excitant l'atome, initialement dans son état fondamental, est non - résonnante. Cela signifie que la pulsation ω du champ électromagnétique ne coïncide avec aucune des pulsations de Bohr associées aux transitions. L'effet de l'onde sera l'apparition d'un moment dipolaire sur l'atome. On pourra se référer au chapitre XIII de [155] et en particulier à son complément $\mathrm{A}_{\mathrm{XIII}}$, ainsi qu'à [43].

Le Hamiltonien d'un électron de l'atome en présence d'un champ électromagnétique s'écrit, dans l'approximation dipolaire électrique :

$$H = H_0 + H_{DE} = H_0 - e\,\overrightarrow{R} \cdot \overrightarrow{E} \tag{A.1}$$

où H_0 est le Hamiltonien non perturbé de l'électron dans l'atome, $\overrightarrow{R}$ l'opérateur position et $\overrightarrow{E}$ l'opérateur vectoriel associé au champ électrique $\overrightarrow{E}(\vec{r}, t)$.

A.1 Perturbations dépendantes du temps

Nous allons appliquer la théorie des perturbations dépendantes du temps. Considèrons pour cela le système dans son état fondamental à $t = 0$

$$|\Psi(t = 0)\rangle = |\varphi_0\rangle \tag{A.2}$$

À $t = 0^+$, nous lui appliquons comme une perturbation un champ électrique oscillant à la fréquence ω, le Hamiltonien s'écrit alors $H = H_0 + H_{DE} = H_0 + \lambda W$

où λ est le paramètre petit permettant le développement en perturbation ($\lambda = \frac{\|H_{DE}\|}{\|H_0\|} << 1$).

Plus précisemment, le Hamiltonien dipolaire électrique s'écrit

$$H_{DE} = \lambda W = -e\,E_0\,\cos(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)\,\overrightarrow{\varepsilon}\cdot\overrightarrow{R} \approx -e\,E_0\,\cos(\omega t)\,Z \tag{A.3}$$

si $\vec{k}\cdot\vec{r} << \omega t$ est vérifié ce qui est le cas puisque les électrons restent au voisinage de l'atome et si on considère la polarisation $\overrightarrow{\varepsilon}$ du champ électromagnétique suivant l'axe z.

De manière générale, la fonction d'onde de l'électron à l'instant t se décompose dans la base des états atomiques sous la forme :

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} b_n(t)\,\mathrm{e}^{-\mathbf{i}\,\mathcal{E}_n\,t/\hbar}\,|\varphi_n\rangle \tag{A.4}$$

où on introduit les pulsations de Bohr $\omega_{n0} = \frac{\epsilon_n - \epsilon_0}{\hbar}$.

Le développement de $|\Psi(t)\rangle$ en perturbation avec $b_n(t) \approx b_n^{(0)}(t) + \lambda\,b_n^{(1)}(t)$ et l'emploi de l'équation de Schrödinger $\mathbf{i}\,\hbar\,\frac{d}{dt}\,|\Psi(t)\rangle = (H_0 + \lambda\,W)\,|\Psi(t)\rangle$ permet de trouver :

$$\begin{aligned} b_n^{(0)}(t) &= \delta_{n\,0} && \text{(A.5a)} \\ b_n^{(1)}(t) &= \frac{1}{\mathbf{i}\,\hbar}\sum_{k=0}^{\infty}\int_0^t b_k^{(0)}(t)\,\mathrm{e}^{-\mathbf{i}\,\frac{\mathcal{E}_k - \mathcal{E}_n}{\hbar}t'}\,\langle\varphi_n\,|W|\,\varphi_k\rangle\,dt' \\ &= \frac{1}{\mathbf{i}\,\hbar}\int_0^t \mathrm{e}^{\mathbf{i}\,\omega_{n\,0}\,t'}\,W_{n\,0}\,dt' && \text{(A.5b)} \end{aligned}$$

On en déduit ainsi que :

$$b_n(t) \approx \delta_{n\,0} + \frac{e\,E_0}{2\,\hbar}\,\langle\varphi_n\,|Z|\,\varphi_0\rangle\left\{\frac{\mathrm{e}^{\mathbf{i}\,(\omega_{n\,0}+\omega)t} - 1}{\omega_{n\,0}+\omega} + \frac{\mathrm{e}^{\mathbf{i}\,(\omega_{n\,0}-\omega)t} - 1}{\omega_{n\,0}-\omega}\right\} \tag{A.6}$$

En réinjectant se résultat dans A.4 et en multipliant le tout par le facteur de phase global $\mathrm{e}^{\mathbf{i}\,\mathcal{E}_0\,t/\hbar}$ sans importance physique, on trouve l'expression de la fonction d'onde $|\Psi(t)\rangle$ au premier ordre en perturbation :

$$\begin{aligned} |\Psi(t)\rangle = |\varphi_0\rangle + \frac{e\,E_0}{2\,\hbar}\sum_{n\neq 0}\langle\varphi_n\,|Z|\,\varphi_0\rangle \\ \left\{\frac{\mathrm{e}^{\mathbf{i}\,\omega t} - \mathrm{e}^{-\mathbf{i}\,\omega_{n\,0}t}}{\omega_{n\,0}+\omega} + \frac{\mathrm{e}^{-\mathbf{i}\,\omega t} - \mathrm{e}^{-\mathbf{i}\,\omega_{n\,0}t}}{\omega_{n\,0}-\omega}\right\}|\varphi_n\rangle \end{aligned} \tag{A.7}$$

A.2 « Constante » diélectrique

L'opérateur moment dipolaire étant défini par $\overrightarrow{p} = -e\,\overrightarrow{R} = -e\,Z\,\vec{u}_z$, la valeur moyenne dans l'état $|\Psi(t)\rangle$ de sa norme s'écrit :

$$\langle p\rangle = -e\,\langle\Psi(t)\,|Z|\,\Psi(t)\rangle \tag{A.8}$$

Le calcul précis du moment dipolaire au voisinage des pulsations de résonnances (soit quand $\omega \approx \omega_{n\,0}$) nécessite une connaissance précise des phénomènes de relaxation. Pour contourner cette difficulté, nous considérerons que la pulsation du champ électromagnétique est assez éloignée des pulsations de Bohr du système. L'amortissement sera introduit phénoménologiquement *in fine* pour comparer le résultat du calcul quantique au modèle de l'oscillateur classique de Lorentz (appelé également modèle de l'*électron élastiquement lié*).

En ne gardant que les termes linéaires en E_0 et en négligeant ceux qui oscillent aux fréquences angulaires $\pm\,\omega_{n\,0}$ (mouvement propre qui disparaîtrait si l'on tenait compte d'un amortissement faible), on trouve :

$$\langle p\rangle \approx -\frac{2\,e^2}{\hbar}E_0\cos(\omega t)\sum_{n\neq 0}\frac{\omega_{n\,0}}{\omega_{n\,0}^2-\omega^2}\,|\langle\varphi_n\,|Z|\,\varphi_0\rangle|^2 \tag{A.9}$$

La polarisabilité α_P étant définie par $\overrightarrow{p} = \epsilon_0\,\alpha_P\,\overrightarrow{E}$, nous déduisons après l'ajout empirique de l'amortissement γ que :

$$\alpha_P(\omega) = \sum_i \frac{e^2}{m\,\epsilon_0}\frac{f_i}{(\omega_i^2-\omega^2)-\mathbf{i}\gamma\omega} \tag{A.10}$$

où les f_i, qui sont les forces d'oscillateur, valent $f_i = \frac{2m\,\omega_i}{\hbar}\,|\langle\varphi_i\,|Z|\,\varphi_0\rangle|^2$.

Un calcul simple permet de montrer que $\sum_i f_i = 1$. C'est la règle de somme de Thomas - Reiche - Kuhn.

On peut alors relier la polarisabilité à la susceptibilité puis à la « constante » diélectrique. Puisqu'on sait que $\widetilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty + \chi(\omega) = \epsilon_\infty + n\,\alpha_P(\omega)$ avec $n = \frac{N}{V}$ le nombre de charges par unité de volume, la fonction diélectrique complexe s'écrit finalement :

$$\widetilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_i \frac{n\,e^2}{m\,\epsilon_0}\frac{f_i}{(\omega_i^2-\omega^2)-\mathbf{i}\gamma\omega} \tag{A.11}$$

Ce résultat est semblable à celui de l'oscillateur classique de Lorentz, après l'introduction de la force d'oscillateur f_i témoignage du traitement quantique du problème.

Annexe B

Modèle semi - classique d'un semiconducteur à deux bandes

Le modèle que nous utiliserons pour décrire l'interaction du rayonnement avec un semiconducteur est basé sur une approche semi - classique. Cette dernière revient à considérer un Hamiltonien décrivant l'interaction entre les électrons représentés dans la base des fonctions de Bloch $\psi_{\vec{k_v}}(\vec{r})$ et un champ électromagnétique traité de façon classique représenté par son potentiel vecteur $\overrightarrow{A}(\vec{r},t)$ et son potentiel scalaire $V(\vec{r},t)$. Pour des détails supplémentaires concernant ces calculs, on pourra se référer à [35, 173].

Les potentiels scalaire et vecteur $\left(V, \overrightarrow{A}\right)$ étant reliés aux champs $\left(\overrightarrow{E}, \overrightarrow{B}\right)$ par les relations

$$\overrightarrow{E} = -\overrightarrow{\nabla} V - \frac{\partial \overrightarrow{A}}{\partial t} \tag{B.1a}$$

$$\overrightarrow{B} = \overrightarrow{\nabla} \wedge \overrightarrow{A} \tag{B.1b}$$

il est commode de choisir la jauge de Coulomb pour simplifier les calculs. Pour une onde plane sinusoïdale en notation complexe, on a :

$$V = 0 \quad \text{et} \quad \overrightarrow{A} = \frac{1}{\mathbf{i}\,\omega}\overrightarrow{E} \tag{B.2}$$

avec $\overrightarrow{E}(\vec{r},t) = E_0\,\mathrm{e}^{\mathbf{i}\,(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}\,\overrightarrow{\varepsilon}$, soit $\Re(\overrightarrow{A}) = \frac{E_0}{\omega}\sin(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)\,\overrightarrow{\varepsilon}$ où $\vec{r}$ et $\overrightarrow{\varepsilon}$ sont les vecteurs position et polarisation.

Le Hamiltonien d'un électron (les électrons sont supposés sans interaction) en présence du champ électromagnétique s'écrit alors dans l'approximation dipolaire électrique :

$$H = H_0 + H_{DE} = H_0 + \frac{e}{m}\overrightarrow{P}\cdot\overrightarrow{A} \tag{B.3}$$

où H_0 est le Hamiltonien non perturbé d'un électron indépendant dans le potentiel périodique du cristal, où $\overrightarrow{A}$ est l'opérateur associé au potentiel vecteur de l'onde et où $\overrightarrow{P}$ est l'opérateur implusion de l'électron.

Les fonctions de Bloch des électrons des bandes de valence et de conduction, états propres de H_0, se notent :

$$\psi_{v,\vec{k_v}}(\vec{r}) = \langle\vec{r}|v\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}}\, u_{v,\vec{k_v}}(\vec{r})\, \mathrm{e}^{\,\mathbf{i}\,\vec{k_v}\cdot\vec{r}} \tag{B.4a}$$

$$\psi_{c,\vec{k_c}}(\vec{r}) = \langle\vec{r}|c\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}}\, u_{c,\vec{k_c}}(\vec{r})\, \mathrm{e}^{\,\mathbf{i}\,\vec{k_c}\cdot\vec{r}} \tag{B.4b}$$

où $u_{v,\vec{k_v}}(\vec{r})$ et $u_{c,\vec{k_c}}(\vec{r})$ sont des fonctions périodiques sur le réseau direct.

B.1 Probabilité nette d'absorption

Pour connaître l'effet du champ électromagnétique sur le système, nous appliquons la Règle d'Or de Fermi.

Elle permet de calculer la probabilité par unité de temps de transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, autrement dit, la *probabilité d'absorption d'un photon* qui s'écrit :

$$p_{v\,c}^{\text{absorpt.}}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar}\sum_{c} |\langle c\,|H_{DE}|\,v\rangle|^2\, f_{FD}(\boldsymbol{\mathcal{E}}_v)\,[1 - f_{FD}(\boldsymbol{\mathcal{E}}_c)]\,\delta(\boldsymbol{\mathcal{E}}_c - \boldsymbol{\mathcal{E}}_v - \hbar\omega) \tag{B.5}$$

et la probabilité de transition d'un électron de la bande de conduction vers la bande de valence, autrement dit la *probabilité d'émission d'un photon* :

$$p_{c\,v}^{\text{émission}}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar}\sum_{v} |\langle c\,|H_{DE}|\,v\rangle|^2\, f_{FD}(\boldsymbol{\mathcal{E}}_c)\,[1 - f_{FD}(\boldsymbol{\mathcal{E}}_v)]\,\delta(\boldsymbol{\mathcal{E}}_c - \boldsymbol{\mathcal{E}}_v - \hbar\omega) \tag{B.6}$$

où $|c\rangle$ et $|v\rangle$ sont les états de Bloch.

La *probabilité nette d'absorption*, différence entre ce qui est absorbé et ce qui est émis, vaut alors :

$$p^{\text{absorpt. nette}}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar}\sum_{c,v} |\langle c\,|H_{DE}|\,v\rangle|^2\,[f_{FD}(\boldsymbol{\mathcal{E}}_v) - f_{FD}(\boldsymbol{\mathcal{E}}_c)]\,\delta(\boldsymbol{\mathcal{E}}_c - \boldsymbol{\mathcal{E}}_v - \hbar\omega) \tag{B.7}$$

B.2 Coefficient d'absorption

Nous cherchons ensuite à calculer le coefficient d'absorption d'un tel système. Pour cela, nous relions la puissance de l'onde électromagnétique incidente à la puissance absorbée.

La puissance moyenne de l'onde électromagnétique traversant un milieu de surface S est égale au flux Φ de la valeur moyenne temporelle $\left\langle \overrightarrow{\Pi} \right\rangle$ du vecteur de Poynting $\overrightarrow{\Pi}$ à travers cette surface soit $\Phi = \left\langle \overrightarrow{\Pi} \right\rangle \cdot \overrightarrow{S} = \Pi S$ en incidence normale. Comme le milieu est absorbant, $\langle \Pi \rangle$ décroît exponentiellement suivant la loi $\langle \Pi \rangle (z) = \langle \Pi \rangle (0)\, e^{-\alpha(\omega)\, z}$ où $\alpha(\omega)$ est le coefficient d'absorption de l'onde de pulsation ω.

Nous en déduisons la puissance absorbée par le milieu de surface S et d'épaisseur d petite

$$P^{\text{absorbée}}(d) = \Phi(0) - \Phi(d) \approx S\, \langle \Pi_{z=0} \rangle\, \alpha(\omega)\, d \tag{B.8}$$

Le volume Ω dans lequel se produit l'absorption est $\Omega = S\, d$.

Puisque la puissance absorbée est aussi égale au produit de l'énergie d'un photon par la probabilité nette d'absorption $P^{\text{absorbée}}(\omega) = p^{\text{absorpt. nette}}(\omega)\, \hbar\omega$, nous trouvons que le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ est égal à :

$$\alpha(\omega) = \frac{\hbar\, \omega\, p^{\text{abs. nette}}(\omega)}{\langle \Pi_{z=0} \rangle\, \Omega} \tag{B.9}$$

Comme la moyenne temporelle du vecteur de Poynting vaut $\left\langle \overrightarrow{\Pi}_{z=0} \right\rangle = \epsilon_0\, n\, c\, \frac{E_0^2}{2}$ (avec n l'indice du milieu), le coefficient d'absorption s'écrit alors :

$$\alpha(\omega) = \frac{\hbar\, \omega\, p^{\text{abs. nette}}(\omega)}{\epsilon_0\, n\, c\, \frac{E_0^2}{2}\, \Omega} = \frac{\hbar\, \omega}{\epsilon_0\, n\, c\, \frac{E_0^2}{2}\, \Omega} \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{c,v} \left| \langle c \left| H_{DE} \right| v \rangle \right|^2 \left[f_{FD}(\boldsymbol{\mathcal{E}}_v) - f_{FD}(\boldsymbol{\mathcal{E}}_c) \right] \delta(\boldsymbol{\mathcal{E}}_c - \boldsymbol{\mathcal{E}}_v - \hbar\omega) \tag{B.10}$$

En utilisant le fait que $\left[\overrightarrow{P}, \overrightarrow{A} \right] = 0$ et en négligeant les termes oscillant à 2ω, nous pouvons simplifier l'élément de matrice du Hamiltonien dipolaire électrique

$$\begin{aligned} \left| \langle c \left| H_{DE} \right| v \rangle \right|^2 = \left(\frac{e}{m} \right)^2 \left| \left\langle c \left| \overrightarrow{A} \cdot \overrightarrow{P} \right| v \right\rangle \right|^2 &= \frac{E_0^2}{\omega^2} \left(\frac{e}{m} \right)^2 \left| \left\langle c \left| \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \overrightarrow{P} \cdot \overrightarrow{\varepsilon} \right| v \right\rangle \right|^2 \\ &\approx \frac{E_0^2}{2\omega^2} \left(\frac{e}{m} \right)^2 \left| \left\langle c \left| \overrightarrow{P} \cdot \overrightarrow{\varepsilon} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\, \vec{k} \cdot \vec{r}} \right| v \right\rangle \right|^2 \end{aligned} \tag{B.11}$$

ce qui implique que le coefficient d'absorption s'écrit finalement :

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi\, e^2}{\Omega\, m^2\, \omega\, \epsilon_0\, n\, c} \sum_{c,v} \left| P_{c\,v} \right|^2 \left[f_{FD}(\boldsymbol{\mathcal{E}}_v) - f_{FD}(\boldsymbol{\mathcal{E}}_c) \right] \delta(\boldsymbol{\mathcal{E}}_c - \boldsymbol{\mathcal{E}}_v - \hbar\omega) \tag{B.12}$$

avec $P_{c\,v} = \left\langle c \left| \mathrm{e}^{\mathrm{i}\, \vec{k} \cdot \vec{r}}\, \overrightarrow{P} \cdot \overrightarrow{\varepsilon} \right| v \right\rangle$.

B.3 « constante » diélectrique

Les relations 2.15 et 2.20 permettent de déduire de B.12 la partie imaginaire de la « constante » diélectrique :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2\pi\, e^2}{\Omega\, m^2\, \omega^2\, \epsilon_0} \sum_{c,v} |P_{cv}|^2 \left[f_{FD}(\boldsymbol{\mathcal{E}}_v) - f_{FD}(\boldsymbol{\mathcal{E}}_c)\right] \delta(\boldsymbol{\mathcal{E}}_c - \boldsymbol{\mathcal{E}}_v - \hbar\omega) \quad \text{(B.13)}$$

La partie réelle de $\widetilde{\epsilon}(\omega)$ s'obtient par la relation de Kramers - Krönig

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{2}{\pi} \wp \int_0^{+\infty} \frac{\omega'\, \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{(B.14)}$$

qui nous donne :

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{2}{\pi} \frac{2\pi\, e^2}{\Omega\, m^2\, \epsilon_0} \sum_{c,v} |P_{cv}|^2 \left[f_{FD}(\boldsymbol{\mathcal{E}}_v) - f_{FD}(\boldsymbol{\mathcal{E}}_c)\right] \int_0^{+\infty} \frac{\delta(\boldsymbol{\mathcal{E}}_c - \boldsymbol{\mathcal{E}}_v - \hbar\omega')}{\omega'(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad \text{(B.15)}$$

En nous souvenant que $\delta(\boldsymbol{\mathcal{E}}_c - \boldsymbol{\mathcal{E}}_v - \hbar\omega) = \frac{1}{\hbar}\delta(\omega_{cv} - \omega)$, les parties réelle et imaginaire de $\widetilde{\epsilon}(\omega)$ s'écrivent enfin :

$$\epsilon_1(\omega) \approx \epsilon_\infty + \frac{4\, e^2}{\Omega\, m^2\, \epsilon_0} \sum_{c,v} \frac{1}{\hbar\omega_{cv}} \frac{|P_{cv}|^2}{\omega_{cv}^2 - \omega^2} \left[f_{FD}(\boldsymbol{\mathcal{E}}_v) - f_{FD}(\boldsymbol{\mathcal{E}}_c)\right] \quad \text{(B.16a)}$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2\pi\, e^2}{\Omega\, m^2\, \hbar\, \omega^2\, \epsilon_0} \sum_{c,v} |P_{cv}|^2 \left[f_{FD}(\boldsymbol{\mathcal{E}}_v) - f_{FD}(\boldsymbol{\mathcal{E}}_c)\right] \delta(\omega_{cv} - \omega) \quad \text{(B.16b)}$$

Nous retrouvons le résultat classique de l'oscillateur de Lorentz sans amortissement :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{N}{\Omega} \frac{e^2}{m\epsilon_0} \frac{f_{cv}}{\omega_{cv}^2 - \omega^2} \quad \text{(B.17)}$$

avec la force d'oscillateur (où N désigne le nombre total d'électrons)

$$f_{cv} = \frac{4}{N\, m\, \hbar\, \omega_{c,v}} |P_{cv}|^2 \left[f_{FD}(\boldsymbol{\mathcal{E}}_v) - f_{FD}(\boldsymbol{\mathcal{E}}_c)\right] \quad \text{(B.18)}$$

Un amortissement pourrait être introduit phénoménologiquement donnant ainsi une largeur et une hauteur finies à la partie imaginaire de $\widetilde{\epsilon}(\omega)$.

B.4 Règle de sélection sur $\vec{k}$: $\vec{k_v} = \vec{k_c}$

Appliquons la périodicité du réseau au calcul de l'élement de matrice dipolaire électrique :

$$\begin{aligned} P_{cv} &= \left\langle c \left| \mathrm{e}^{\mathbf{i}\,\vec{k}\cdot\vec{r}}\,\overrightarrow{P}\cdot\overrightarrow{\varepsilon} \right| v \right\rangle \\ &= \int_{\Omega=N_m\Omega_0} \psi^*_{c,\vec{k_c}}(\vec{r})\ \mathrm{e}^{\mathbf{i}\,\vec{k}\cdot\vec{r}} \left(\frac{\hbar}{\mathbf{i}}\overrightarrow{\nabla}\cdot\overrightarrow{\varepsilon}\right)\ \psi_{v,\vec{k_v}}(\vec{r})\ d^3\vec{r} \end{aligned} \tag{B.19}$$

En utilisant les propriétés des fonctions de Bloch, on trouve

$$\begin{aligned} P_{cv} &= \sum_{i,j,k}^{N_m} \mathrm{e}^{\mathbf{i}\,(\vec{k_v}+\vec{k}-\vec{k_c})\cdot\vec{R}_{i,j,k}} \\ & \int_{\Omega_0} \psi^*_{c,\vec{k_c}}(\vec{r})\ \mathrm{e}^{\mathbf{i}\,\vec{k}\cdot\vec{r}} \left(\frac{\hbar}{\mathbf{i}}\overrightarrow{\nabla}\cdot\overrightarrow{\varepsilon}\right)\ \psi_{v,\vec{k_v}}(\vec{r})\ d^3\vec{r} \end{aligned} \tag{B.20}$$

où N_m est le nombre de mailles élémentaires et Ω_0 leur volume individuel.

Rappelons le résultat :

$$\sum_{i,j,k}^{N_m} \mathrm{e}^{\mathbf{i}\,(\vec{k_v}+\vec{k}-\vec{k_c})\cdot\vec{R}_{i,j,k}} = N_m\ \delta(\vec{k_v}+\vec{k}-\vec{k_c}) \tag{B.21}$$

Nous en déduisons ainsi que le vecteur d'onde est conservé durant le processus optique d'emission ou d'absorption : $\vec{k_v}+\vec{k}=\vec{k_c}$.

Puisque les distances inter-atomiques sont courtes devant la longueur d'onde optique, nous avons $\left(k=\frac{2\pi}{\lambda}\approx\frac{2\pi}{1\mu m}\right) << \left((k_v-k_c)\approx\frac{2\pi}{1\text{Å}}\right)$ et nous pouvons ainsi considérer que $\vec{k}\approx\vec{0}$.

La règle de sélection optique s'écrit enfin :

$$\vec{k_v} = \vec{k_c} \tag{B.22}$$

La transition est dite verticale ou directe.

Annexe C

Modèle quantique de l'interaction phonon - photon

Nous considérerons dans cette annexe les processus dits à un phonon permettant d'expliquer dans une approche entièrement quantique un phénomène d'absorption optique aux fréquences des modes phonons. Nous en déduisons ainsi d'une manière élégante l'existence de pics phonons dans la fonction diélectrique. Le Hamiltonien dipolaire électrique des ions dans un réseau en interaction avec le champ électromagnétique s'écrit dans l'approximation harmonique :

$$H_{DE} = -\sum_{l\,s} \frac{Z_s\, e}{M_s} \overrightarrow{P_{l\,s}} \cdot \overrightarrow{A}(\overrightarrow{R}_{l\,s}) \tag{C.1}$$

où l et s désignent respectivement le numéro de maille et le numéro de l'atome, $Z_s\, e$ et M_s la charge et la masse de l'ion, et $\overrightarrow{P_{l\,s}}$ l'impulsion de l'ion d'indices (l,s).

C.1 Seconde quantification

La théorie des phonons en seconde quantification (voir [36, 95]) donne

$$\overrightarrow{P_{l\,s}} = \mathbf{i} \sum_{\vec{q}\,j} \sqrt{\frac{\hbar\, M_s\, \omega_{\vec{q}\,j}}{2N}}\, \vec{u}_{-\vec{q}\,j\,s} \left(b^{+}_{\vec{q}\,j}\, \mathrm{e}^{\,\mathbf{i}\,\omega_{\vec{q}\,j}\,t} - b_{-\vec{q}\,j}\, \mathrm{e}^{\,-\mathbf{i}\,\omega_{\vec{q}\,j}\,t} \right) \mathrm{e}^{\,-\mathbf{i}\,\overrightarrow{q}\cdot\overrightarrow{R}_l} \tag{C.2}$$

où $b^{+}_{\vec{q}\,j}$ et $b_{-\vec{q}\,j}$ sont les opérateurs création et annhilation d'un phonon de branche j, de vecteur d'onde $\vec{q}$, de pulsation $\omega_{\vec{q}\,j}$ et de polarisation $\vec{u}_{-\vec{q}\,j\,s}$.

La quantification du champ électromagnétique donne

$$\overrightarrow{A}(\overrightarrow{R}_{l\,s}) = \sum_{\vec{k}\,\lambda} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0\, \omega_{\vec{k}} L^3}}\, \vec{\varepsilon}_{-\vec{k}\,\lambda} \left(a^{+}_{\vec{k}\,\lambda}\, \mathrm{e}^{\,\mathbf{i}\,\omega_{\vec{k}}\,t} - a_{-\vec{k}\,\lambda}\, \mathrm{e}^{\,-\mathbf{i}\,\omega_{\vec{k}}\,t} \right) \mathrm{e}^{\,-\mathbf{i}\,\overrightarrow{k}\cdot\overrightarrow{R}_{l\,s}} \tag{C.3}$$

où $a^{+}_{\vec{k}\,\lambda}$ et $a_{-\vec{k}\,\lambda}$ sont les opérateurs création et annhilation d'un photon de polarisation $\lambda = \pm 1$, de vecteur d'onde $\vec{k}$, de pulsation $\omega_{\vec{k}} = c\,k$ et de polarisation $\vec{\varepsilon}_{-\vec{k}\,\lambda}$.

Nous en déduisons l'expression en seconde quantification du Hamiltonien dipolaire électrique

$$H_{DE} = -\mathbf{i}\,\hbar \sum_{l\,s} \sum_{\vec{q}\,j} \sum_{\vec{k}\,\lambda} Z_s\, e \sqrt{\frac{\omega_{\vec{q}\,j}}{4N\,\epsilon_0\,L^3\,\omega_{\vec{k}}\,M_s}}\, \vec{u}_{-\vec{q}\,j\,s} \cdot \vec{\varepsilon}_{-\vec{k}\,\lambda}\, B_{\vec{q}\,j\,s}\, A_{\vec{k}\,\lambda\,s} \tag{C.4}$$

où les opérateurs $B_{\vec{q}\,j\,s}$ et $A_{\vec{k}\,\lambda\,s}$ associés respectivement aux phonons et aux photons s'écrivent

$$B_{\vec{q}\,j\,s} = \left(b^{+}_{\vec{q}\,j}\,\mathrm{e}^{\,\mathbf{i}\,\omega_{\vec{q}\,j}\,t} - b_{-\vec{q}\,j}\,\mathrm{e}^{-\mathbf{i}\,\omega_{\vec{q}\,j}\,t}\right)\mathrm{e}^{-\mathbf{i}\,\vec{q}\cdot\vec{R}_l} \tag{C.5a}$$

$$A_{\vec{k}\,\lambda\,s} = \left(a^{+}_{\vec{k}\,\lambda}\,\mathrm{e}^{\,\mathbf{i}\,\omega_{\vec{k}}\,t} - a_{-\vec{k}\,\lambda}\,\mathrm{e}^{-\mathbf{i}\,\omega_{\vec{k}}\,t}\right)\mathrm{e}^{-\mathbf{i}\,\vec{k}\cdot\vec{R}_{l\,s}} \tag{C.5b}$$

Les seuls termes non-nuls sont ceux de la forme $a_{-\vec{k}\,\lambda}\,b^{+}_{\vec{q}\,j}$ correspondant à l'absorption d'un photon de mode $-\vec{k}$, λ et l'émission d'un phonon de mode $\vec{q}$, j et ceux de la forme $a^{+}_{\vec{k}\,\lambda}\,b_{-\vec{q}\,j}$ correspondant à l'émission d'un photon et l'absorption d'un phonon.

Nous nous intéressons ici spécifiquement au premier processus. Les nombres d'occupation dans l'état initial sont $n_{-\vec{k}\,\lambda} = 1$, $n_{\vec{q}\,j} = 0$ et dans l'état final $n_{-\vec{k}\,\lambda} = 0$, $n_{\vec{q}\,j} = 1$. Ces états s'écrivent comme :

$$|i\rangle = \left|n_{-\vec{k}\,\lambda} = 1\,;\, n_{\vec{q}\,j} = 0\right\rangle \tag{C.6a}$$

$$|f\rangle = \left|n_{-\vec{k}\,\lambda} = 0\,;\, n_{\vec{q}\,j} = 1\right\rangle \tag{C.6b}$$

Les exponentielles apparaissant dans $B_{\vec{q}\,j\,s}\,A_{\vec{k}\,\lambda\,s}$ avec les hypothèses précédentes impliquent la conservation dans le processus de deux grandeurs :

- l'énergie $\omega_{\vec{q}\,j} = \omega_{\vec{k}}$ avec $\mathrm{e}^{-\mathbf{i}\,(\omega_{\vec{k}} - \omega_{\vec{q}\,j})\,t}$,
- le vecteur d'onde $\overrightarrow{k} = -\overrightarrow{q}$ avec $\mathrm{e}^{-\mathbf{i}\,(\vec{q}\cdot\vec{R}_l + \vec{k}\cdot\vec{R}_{l\,s})} = \mathrm{e}^{-\mathbf{i}\,\vec{k}\cdot\vec{R}_s}\,\mathrm{e}^{-\mathbf{i}\,(\vec{k}+\vec{q})\cdot\vec{R}_l}$.

Puisque nous sommes en centre de zone de Brillouin, nous avons aussi $\overrightarrow{k} = -\overrightarrow{q} \approx \vec{0}$.

C.2 Probabilité de transition

La probabilité de transition par unité de temps est obtenue ensuite en appliquant la Règle d'Or de Fermi :

$$p^{\text{absorption}} = \frac{2\pi}{\hbar}\,\left|\langle f\,|H_{DE}|\,i\rangle\right|^2\,\delta(\hbar\omega_{\vec{q}\,j} - \hbar\omega_{\vec{k}\,\lambda}) \tag{C.7}$$

avec

$$\langle f\,|H_{DE}|\,i\rangle = -\mathbf{i}\,\hbar \sum_s Z_s\,e\sqrt{\frac{N\,\omega_{\vec{q}\,j}}{4\,\epsilon_0\,L^3\,\omega_{\vec{k}}\,M_s}}\,\vec{u}_{\vec{0}\,j\,s}\cdot\vec{\varepsilon}_{\vec{0}\,\lambda} \tag{C.8}$$

Le produit scalaire $\vec{u}_{\vec{0}\,j\,s}\cdot\vec{\varepsilon}_{\vec{0}\,\lambda}$ sur les vecteurs de polarisation nous permet de retrouver le résultat que seuls les modes phonons transverses sont optiquement actifs. Il s'agira évidemment des modes phonons optiques transverses (TO) puisqu'en centre de zone de Brillouin, les modes acoustiques sont d'énergie nulle.

En considèrant l'ensemble des modes phonons TO, nous trouvons que la probabilité totale d'absorption s'écrit :

$$p^{\text{tot. d'abs.}}(\omega) = \frac{\pi\,N}{2\epsilon_0\,L^3}\sum_{\substack{j_{\text{TO}},\,\lambda\\ \vec{k}=-\vec{q}\approx\vec{0}}}\left|\sum_s \frac{Z_s\,e}{\sqrt{M_s}}\vec{u}_{\vec{0}\,j\,s}\cdot\vec{\varepsilon}_{\vec{0}\,\lambda}\right|^2 \delta(\omega_{\vec{q}\,j}-\omega_{\vec{k}\,\lambda})\,\delta(\omega-\omega_{\vec{k}\,\lambda}) \tag{C.9}$$

En poursuivant le calcul d'une manière analogue à celui effectuée dans le cas d'un semiconducteur à deux bandes dans un modèle semi - classique (voir annexe B), nous pouvons ensuite deduire, du résultat C.9, le coefficient d'absorption et la fonction diélectrique.

Nous retrouvons alors une expression de la « constante » diélectrique analogue à celle d'un oscillateur classique de Lorentz sans amortissement après l'introduction d'une force d'oscillateur, témoignage du traitement quantique.

Un amortissement pourra être introduit phénoménologiquement ou d'une manière plus rigoureuse par la prise en compte des processus d'ordre supérieur à ceux à un phonon, dits processus multi - phononiques. Ces derniers peuvent provenir de deux contributions :

(i) celle liée aux termes anharmoniques dans le développement du potentiel inter - atomique en fonction des vecteurs déplacements,

(ii) celle liée au développement du moment dipolaire aux ordres supérieurs à deux en fonction des déplacements des ions par rapport à leur position d'équilibre.

Ces processus multi - phononiques induisent des interactions entre les phonons qui ne sont plus alors des particules indépendantes. Des phénomènes de collisions apparaissent dans lesquels des phonons sont créés ou annihilés, les nombres d'occupation sont modifiés, le libre parcours moyen et le temps de vie des phonons prennent des valeurs finies. Le temps de vie étant l'inverse de l'amortissement, l'amortissement devient non nul.

Annexe D

Formule de Kubo

La théorie de la réponse linéaire permet de calculer une relation entre la fonction de corrélation courant - courant pour un Hamiltonien perturbé par un champ électromagnétique et la conductivité optique : c'est la formule de Kubo (voir [53, 101, 133]). Nous allons montrer dans la suite de cette annexe les grandes lignes du calcul permettant d'établir une telle relation.

Soit H le Hamiltonien d'une charge libre q de masse M sousmise à un champ électromagnétique $\overrightarrow{\mathcal{A}}$ dont l'opérateur vectoriel « potentiel vecteur » s'écrit $\overrightarrow{A} = \int \overrightarrow{\mathcal{A}}(\vec{r},t)\,|\vec{r}\rangle\,\langle\vec{r}|\,d^3\vec{r}$:

$$H = \sum_{\alpha=x,y,z} \frac{1}{2M}\left(\Pi_\alpha - qA_\alpha\right)^2 \tag{D.1}$$

où les opérateurs Π_α et A_α sont les composantes $\alpha = (x, y, z)$ de l'impulsion $\overrightarrow{\Pi}$ de la particule et de $\overrightarrow{A}$.

La composante suivant α de l' opérateur densité de courant électrique est défini par $j_\alpha = -\frac{\partial H}{\partial \mathcal{A}_\alpha} = \int j_\alpha(\vec{r},t)\,|\vec{r}\rangle\,\langle\vec{r}|\,d^3\vec{r}$.

Pour simplifier les notations, la composante suivant α et suivant $\vec{r}$ (dans la base continue $\mathbb{R}^3$) de l'opérateur densité de courant de l'opérateur $j_\alpha(\vec{r},t)\,|\vec{r}\rangle\,\langle\vec{r}|$ sera notée $\widehat{j_\alpha}(\vec{r},t)$, soit :

$$\widehat{j_\alpha}(\vec{r},t) = \frac{q}{2M}\left[\Pi_\alpha\,|\vec{r}\rangle\,\langle\vec{r}| + |\vec{r}\rangle\,\langle\vec{r}|\,\Pi_\alpha\right] - \frac{q^2}{M}\mathcal{A}_\alpha(\vec{r},t)\,|\vec{r}\rangle\,\langle\vec{r}| \tag{D.2}$$

En remarquant qu'en l'absence de champ électromagnétique, soit $\overrightarrow{\mathcal{A}} = \overrightarrow{0}$, la densité de courant s'écrit

$$\widehat{j_\alpha}^{\,0}(\vec{r},t) = \frac{q}{2M}\left[\Pi_\alpha\,|\vec{r}\rangle\,\langle\vec{r}| + |\vec{r}\rangle\,\langle\vec{r}|\,\Pi_\alpha\right] \tag{D.3}$$

ce qui nous permet de réécrire la relation D.2 en

$$\widehat{j_\alpha}(\vec{r},t) = \widehat{j_\alpha}^{\,0}(\vec{r},t) - \frac{q^2}{M}\mathcal{A}_\alpha(\vec{r},t)\,|\vec{r}\rangle\,\langle\vec{r}| \tag{D.4}$$

Nous pouvons en déduire au passage que l'opérateur $|\vec{r}\rangle\,\langle\vec{r}|$ peut s'écrire sous la forme

$$|\vec{r}\rangle\,\langle\vec{r}| = -\frac{M}{q^2}\,\frac{\partial\widehat{j_\alpha}(\vec{r},t)}{\partial\mathcal{A}_\alpha(\vec{r},t)} \tag{D.5}$$

Les grandeurs observées étant des valeurs moyennes thermodynamiques, nous introduisons le formalisme de la matrice densité pour le calcul de celles - ci. La valeur moyenne thermodynamique d'un opérateur O soumis à un Hamiltonien perturbé $H(A)$ s'écrit $\langle O\rangle_{H(A)} = \mathrm{Tr}(\rho_{H(A)}\,O)$ où $\rho_{H(A)}$ est la matrice densité.

Nous calculons ainsi la valeur moyenne de $\widehat{j_\alpha}(\vec{r},t)$, qui vaut

$$\left\langle\widehat{j_\alpha}(\vec{r},t)\right\rangle_{H(A)} = \left\langle\widehat{j_\alpha}^{\,0}(\vec{r},t)\right\rangle_{H(A)} - \frac{q^2}{M}\mathcal{A}_\alpha(\vec{r},t)\,\langle|\vec{r}\rangle\,\langle\vec{r}|\rangle_{H(A)} \tag{D.6}$$

Dans le cadre de la réponse linéaire, nous arrêtons le développement de la relation D.6 aux termes linéaires en $\mathcal{A}$, et nous trouvons ainsi après quelques lignes de calcul que :

$$\left\langle\widehat{j_\alpha}(\vec{r},t)\right\rangle_{H(A)} \approx \left\langle\widehat{j_\alpha}^{\,0}(\vec{r},t)\right\rangle_{H(A)} + \sum_\beta \mathcal{A}_\beta(\vec{r},t)\left\langle\frac{\partial\widehat{j_\alpha}(\vec{r},t)}{\partial\mathcal{A}_\beta(\vec{r},t)}\right\rangle_{H(0)} \tag{D.7}$$

La théorie de la réponse linéaire permet également d'écrire de relier la valeur moyenne thermodynamique (en présence d'un champ électromagnétique) de l'opérateur « densité de courant » (en l'absence de champ) $\widehat{j_\alpha}^{\,0}(\vec{r},t)$ à la fonction de corrélation retardée courant - courant $\chi^{\text{retardé}}_{j_\alpha\,j_\beta}(\vec{r}-\vec{r}',t-t')$ par :

$$\left\langle\widehat{j_\alpha}^{\,0}(\vec{r},t)\right\rangle_{H(A)} = \sum_\beta \int d^3\vec{r}'dt'\;\chi^{\text{retardé}}_{j_\alpha\,j_\beta}(\vec{r}-\vec{r}',t-t')\;\mathcal{A}_\beta(\vec{r}',t') \tag{D.8}$$

La fonction de corrélation retardée courant - courant est définie par :

$$\chi^{\text{retardé}}_{j_\alpha\,j_\beta}(\vec{r}-\vec{r}',t-t') = -\mathbf{i}\,\theta(t-t')\;\left\langle\left[\widehat{j_\alpha}^{\,0}(\vec{r},t)\,;\,\widehat{j}^{\,0}_\beta(\vec{r}\,',t')\right]\right\rangle_{H(0)} \tag{D.9}$$

où la valeur moyenne thermodynamique est calculée en l'absence de champ.

L'équation D.6 se réécrit alors :

$$\langle j_\alpha(\vec{r},t)\rangle_{H(A)} = \sum_\beta \int d^3\vec{r}\,'\,dt'\,\mathcal{A}_\beta(\vec{r}\,',t')\Big\{\chi^{\rm ret}_{j_\alpha\,j_\beta}(\vec{r}-\vec{r}\,',t-t') + \left\langle \frac{\partial j_\alpha(\vec{r}\,',t')}{\partial \mathcal{A}_\beta(\vec{r}\,',t')}\right\rangle_{H(0)} \delta(\vec{r}-\vec{r}\,')\,\delta(t-t')\Big\} \qquad \text{(D.10)}$$

En utilisant les relations

$$\begin{cases} j_\alpha(\vec{r},t) &= -\frac{\partial H}{\partial \mathcal{A}_\alpha(\vec{r},t)} \\ \frac{\partial^2 H}{\partial \mathcal{A}_\alpha \partial \mathcal{A}_\beta} &= \frac{e^2}{M}\delta_{\alpha\beta} = e^2 \frac{\partial^2 H}{\partial \Pi_\alpha \partial \Pi_\beta} = e^2 \delta_{\alpha\,\beta} \frac{\partial^2 H}{\left(\partial \overrightarrow{\Pi}\right)^2} \\ \mathcal{A}_\beta(\vec{q},\omega) &= \frac{1}{\mathbf{i}\,\omega} E_\beta(\vec{q},\omega) \end{cases} \qquad \text{(D.11)}$$

où e est la charge élémentaire et $E_\beta(\vec{q},\omega)$ le champ électrique déduit du potentiel vecteur $\overrightarrow{\mathcal{A}}$ dans la jauge de Coulomb, nous déduisons l'expression de la valeur moyenne de la densité de courant en fonction de la fonction de corrélation retardée courant - courant

$$\langle j_\alpha(\vec{q},\omega)\rangle_{H(A)} = \frac{1}{\mathbf{i}\,\omega}\sum_\beta \left\{ \chi^{\rm ret}_{j_\alpha\,j_\beta}(\vec{q},\omega) - \left\langle e^2 \delta_{\alpha\,\beta} \frac{\partial^2 H}{\left(\partial \overrightarrow{\Pi}\right)^2}\right\rangle_{H(0)} \right\} E_\beta(\vec{q},\omega) \qquad \text{(D.12)}$$

et, par la loi d'Ohm $\langle j_\alpha(\vec{q},\omega)\rangle_{H(A)} = \sum_\beta \sigma_{\alpha\,\beta} E_\beta(\vec{q},\omega)$, le tenseur de la conductivité optique complexe (en fonction du vecteur d'onde $\vec{q}$ et de la pulsation ω)

$$\sigma_{\alpha\,\beta}(\vec{q},\omega) = \frac{1}{\mathbf{i}\,\omega}\left[\chi^{\rm ret}_{j_\alpha\,j_\beta}(\vec{q},\omega) - e^2 \delta_{\alpha\,\beta} \left\langle \frac{\partial^2 H}{\left(\partial \overrightarrow{\Pi}\right)^2}\right\rangle_{H(0)} \right] \qquad \text{(D.13)}$$

C'est la formule de Kubo.

Annexe E

Détails sur l'interféromètre de Michelson

Un interféromètre de Michelson est constitué d'une lame séparatrice G et de deux miroirs M_1 et M_2 (figure E.1). La lame séparatrice est une lame à faces parallèles dont la face antérieure est recouverte d'un traitement lui donnant un facteur de réflexion et de transmission de 1/2. Elle est inclinée de 45 ° par rapport à l'axe de l'appareil et divise le rayon incident SO en deux rayons d'égale intensité. Le rayon réfléchi par G tombe sur le miroir M_1 sous une incidence normale. Il est réfléchi sur lui-même et traverse la lame séparatrice G (une moitié de son énergie étant réfléchie dans la direction du faisceau incident est perdue) et sort de l'interféromètre (rayon R_1).

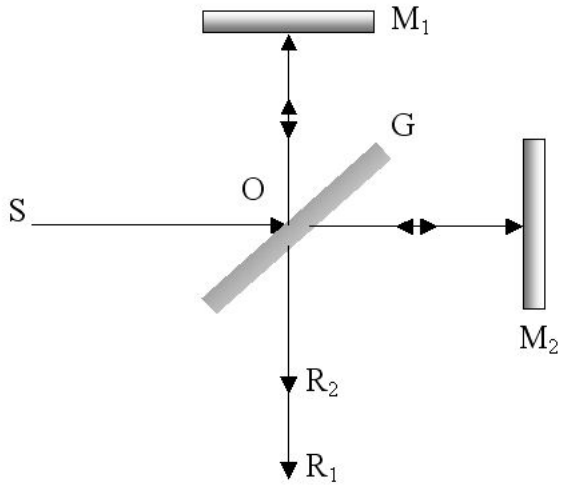


FIG. E.1 – Principe de l'interféromètre de Michelson

Le rayon transmis par G en O tombe sur le miroir M_2 sous incidence normale,

est réfléchi par M_2, revient sur lui-même, subit une réflexion partielle sur la face antérieure de G (une moitié de son énergie étant transmise par G dans la direction du rayonnement incident, est perdue) et sort de l'interféromètre (rayon R_2).

R_1 et R_2 ont la même intensité, égale au quart de l'intensité du rayon incident, sont cohérents et donc interfèrent. La différence de marche δ entre leurs chemins optiques respectifs est :

$$\delta = \delta_1 - \delta_2 \quad \text{avec} \quad \delta_1 = 2n(OO_1) \quad \text{et} \quad \delta_2 = 2n(OO_2) \tag{E.1}$$

La différence de marche vaut donc :

$$\delta = 2n\left[(OO_1) - 2(OO_2)\right] = 2ne \tag{E.2}$$

E.1 Lumière monochromatique

Dans un premier temps, nous commencerons par supposer que la source ponctuelle S éclairant l'interféromètre de Michelson (en configuration dite de *lame d'air*) est une source de lumière monochromatique (située sur l'axe OO_2 (figure E.2)). La séparatrice G donne du miroir M_2 une image M_2' parallèle à M_1, distante de e, et de S une image virtuelle S', symétrique de S par rapport à son plan. S' est située sur l'axe des miroirs M_1 et M_2'. S_1 et S_2 sont enfin les images virtuelles de S' données, respectivement, l'une par le miroir M_1 et l'autre par le « miroir » M_2'. Elles sont situées sur l'axe OO_1 et décalées de $S_1S_2 = 2e$.

Le phénomène d'interférence obtenu est alors identique à celui engendré par deux sources ponctuelles décalées longitudinalement. Les franges d'interférences sont des anneaux délocalisées, centrées sur la droite OS_1S_2, observables dans tout plan perpendiculaire à S_1S_2.

Ces phénomènes d'interférences se comprennent également comme celles résultantes d'une lame à faces parallèles. Un lame d'air (si le Michelson est sous air) est formée entre les miroirs M_2' et M_1 et engendre des anneaux concentriques d'égale inclinaison.

La différence de marche δ entre les deux rayons lumineux qui interfèrent par une lame d'indice n et dépaisseur e est égale à :

$$\delta = 2ne\cos r \tag{E.3}$$

où r est l'angle de réfraction dans la lame du faisceau incident d'angle i.

Comme nous supposons l'incidence normale ($r = i = 0$), nous obtenons $\delta = 2ne$. Puisqu'en pratique le Michelson est soit sous air soit sous vide, l'indice de la lame sera pris égal à un par la suite ($n = 1$ ne changeant d'ailleurs rien à la généralité de l'exposé), ce qui implique $\delta = 2e$.

L'intensité récoltée par le détecteur s'écrit de manière générale :

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2}\cos\left(2\pi\frac{\delta}{\lambda}\right) \tag{E.4}$$

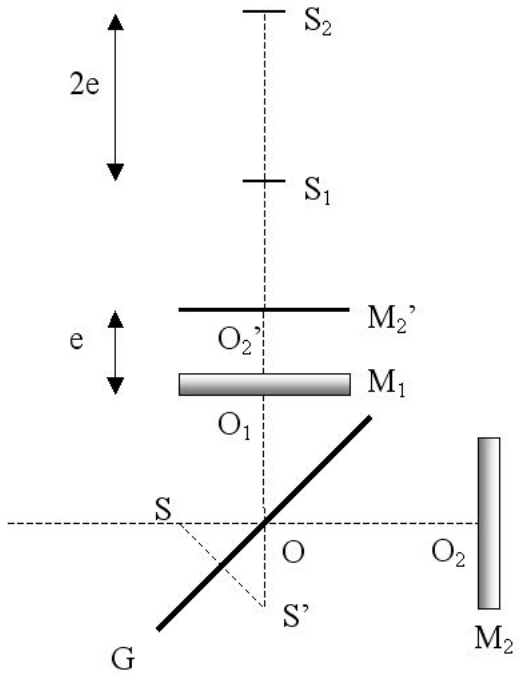


FIG. E.2 – Michelson en lame d'air

où I_1 et I_2 sont les intensités des deux rayons (de longueur d'onde λ) interférant avec un différence de marche δ.

Puisque les deux bras du Michelson divisent équitablement le signal incident en $I_1 = I_2$, nous déduisons immédiatement que :

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{2}[1 + \cos(2\pi\frac{\delta}{\lambda})] \tag{E.5}$$

où I_0 est l'intensité maximale récoltée par le détecteur (qui est aussi égale à l'intensité du rayon incident I_i[1]).

L'interférogramme d'une source monochromatique est une sinusoïdale dont la variable est la distance e entre les miroirs M_2' et M_1, d'équation :

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{2}[1 + \cos(\frac{4\,\pi\,e}{\lambda})] \tag{E.6}$$

E.2 Lumière polychromatique

Pour étudier l'effet d'un Michelson sur une source de lumière polychromatique, il est commode de raisonner en nombre d'onde $\sigma = 1/\lambda$ plutôt qu'en longueur

1. $I = I_0 = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} = 4I_1$ car $I_1 = I_2$ et $\delta = 0$, or $I_1 = I_i/4$, donc $I_0 = I_i$

d'onde λ. Si $B(\sigma)$ est l'intensité de la composante spectrale de la source de nombre d'onde σ, nous avons $I_0(\sigma) = B(\sigma)$ l'intensité maximale récoltée par le détecteur pour la composante σ et E.5 donne :

$$I(\sigma) = \frac{B(\sigma)}{2}[1 + \cos(2\pi\sigma\delta)] \tag{E.7}$$

Seuls deux faisceaux de même longueur d'onde peuvent interférer. L'intensité élémentaire résultant de l'interférence antre les ondes de nombre d'onde sont compris entre σ et $\sigma + d\sigma$ s'écrit :

$$dI = \frac{B(\sigma)}{2}[1 + \cos(2\pi\sigma\delta)]d\sigma \tag{E.8}$$

Comme par définition d'un spectre de rayonnement, $B(\sigma)$ est nul pour σ négatif, il est aisé d'en déduire de E.8 par intégration que :

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{B(\sigma)}{2}[1 + \cos(2\pi\sigma\delta)]\, d\sigma \tag{E.9}$$

résultat qui se réécrit, en prenant en compte que $B(\sigma)$ est réel, en : La fonction $B(\sigma)$ étant réelle, nous pouvons écrire :

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{B(\sigma)}{2}\, d\sigma + \mathrm{Re}\left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{B(\sigma)}{2} e^{-2i\pi\sigma\delta}\, d\sigma\right) \tag{E.10}$$

Après avoir noté $\widehat{B}(\delta)$ la transformée de Fourier de $B(\sigma)$ définie par

$$\widehat{B}(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\sigma) e^{-2i\pi\sigma\delta}\, d\sigma \tag{E.11}$$

E.10 devient :

$$I(\delta) = \frac{1}{2}\left[\widehat{B}(0) + \mathrm{Re}(\widehat{B}(\delta))\right] \tag{E.12}$$

L'éclairement donné par une source polychromatique de densité énergétique spectrale $B(\sigma)$ s'écrit :

$$\frac{I(\delta)}{I(0)} = \frac{1}{2}\left(1 + \mathrm{Re}\frac{\widehat{B}(\delta)}{\widehat{B}(0)}\right) \tag{E.13}$$

La fonction $I(\delta)$ est mesurée par l'interféromètre de Michelson par un déplacement des miroirs et en faisant ainsi varier δ. Son tracé est appelé interférogramme.

Par la connaissance de $I(\delta)$, il est possible de remonter au spectre inconnu $B(\sigma)$ de la source par la relation E.13.

Pour se faire, introduisons la fonction auxilliaire $b(\sigma)$ (définie de $\mathbb{R} \to \mathbb{R}^+$) qui est la symétrisation de $B(\sigma)$ (définie de $\mathbb{R}^+ \to \mathbb{R}^+$) :

$$b(\sigma) = \frac{1}{2}\left(B(\sigma) + B(-\sigma)\right) \tag{E.14}$$

La transformée de Fourier de $b(\sigma)$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \widehat{b}(\delta) &= \frac{1}{2}\left\{\int_{-\infty}^{0} B(-\sigma)e^{-2i\pi\sigma\delta}\,d\sigma + \int_{0}^{+\infty} B(\sigma)e^{-2i\pi\sigma\delta}\,d\sigma\right\} && \text{(E.15)} \\ &= \int_{0}^{+\infty} B(\sigma)\cos\left(2i\pi\sigma\delta\right)d\sigma && \text{(E.16)} \end{aligned}$$

Nous en déduisons sans calculs que :

$$\begin{aligned} \widehat{b}(\delta) &= \mathrm{Re}\left(\int_{0}^{+\infty} B(\sigma)e^{2i\pi\sigma\delta}\,d\sigma\right) = \mathrm{Re}\left(\int_{-\infty}^{+\infty} B(\sigma)e^{2i\pi\sigma\delta}\,d\sigma\right) && \text{(E.17)} \\ &= \mathrm{Re}\left[\widehat{B}(\delta)\right] && \text{(E.18)} \end{aligned}$$

ce qui signifie que E.13 se réécrit :

$$\frac{I(\delta)}{I(0)} = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\widehat{b}(\delta)}{\widehat{b}(0)}\right) \tag{E.19}$$

et que la transformée de Fourier de $b(\sigma)$ vaut :

$$\widehat{b}(\delta) = \widehat{b}(0)\left(2.\frac{I(\delta)}{I(0)} - 1\right) \tag{E.20}$$

Par conséquent, la fonction $b(\sigma)$ est :

$$b(\sigma) = \widehat{\widehat{b}}(\delta) = \widehat{b}(0)\left(2.\frac{\widehat{I}(\sigma)}{I(0)} - \boldsymbol{\delta}(\sigma)\right) \tag{E.21}$$

avec $\boldsymbol{\delta}(\sigma)$ la *fonction delta de Dirac*.

$b(\sigma)$ est ainsi obtenue par E.21 après avoir effecter la transformée de Fourier de l'interférogramme $I(\delta)$. La densité spectrale de la source $B(\sigma)$ est alors déduite en considérant la partie positive de $2\,b(\sigma)$, ce qui s'écrit :

$$B(\sigma) = 2\,b(\sigma)\,H(\sigma) \quad \text{avec} \quad H(\sigma) \quad \text{la fonction de Heaviside} \tag{E.22}$$

Nous en déduisons ainsi le spectre en nombre d'onde $B(\sigma)$ de la source. Le spectre en longueur d'onde $B(1/\sigma)$ est noté $S(\lambda)$.

Annexe F

Structure électronique des composés parents

Les composés $PrMnO_3$ et $CaMnO_3$ sont des isolants appartenant à la famille des oxydes de transition. Traditionnellement, ces isolants sont classés suivant la description de Zaanen - Sawatski - Allen [178] dans deux catégories en fonction de la position de la bande O_{2p} par rapport aux bandes $3d$: les isolants de Mott - Hubbard et les isolants à transfert de charge (voir la figure F.1).

- Les isolants de Mott - Hubbard
  Leur caractère isolant est la conséquence de l'existence d'un gap en énergie, valant U, entre la bande pleine de valence (appelée BVU) et la bande vide de conduction (BCU) en raison de la répulsion coulombienne sur un site. Le *U de Hubbard* est l'energie de répulsion électronique entre deux électrons présents sur la même orbitale d'un site donné. La bande O_{2p} se situe en dessous de la BVU : $U < \Delta_{CT}$ où Δ_{CT} est l'écart en énergie entre les bandes BCU et O_{2p}.

- Les isolants à transfert de charge
  Ils possèdent une gap Δ_{CT} dit *de transfert de charge* entre la bande pleine O_{2p} et la bande vide BCU. La bande O_{2p} se situe entre la BVU et le BCU : $U > \Delta_{CT}$.

F.1 Structure électronique de $LaMnO_3$

Bien que nous n'ayons pas étudié ce composé, il est utile de s'y intéresser ici à la fois parce que sa configuration électronique est identique à celle de $PrMnO_3$ et parce qu'il a été très étudié.

L'ion Mn^{3+} de $LaMnO_3$ est dans une configuration d^4 de haut spin $t^3_{2g\uparrow}\, e^1_{g\uparrow}$. La position en énergie de la bande $2p$ de l'oxygène est sujette à controverse. Elle

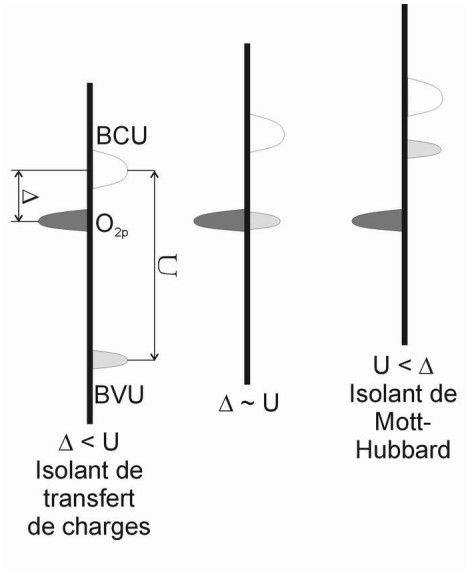


FIG. F.1 – Représentation schématique de la structure électronique des isolants à transfert de charge ($\Delta < U$) et des isolants de Mott - Hubbard ($\Delta > U$) dans la description de Zaanen - Sawatski - Allen [178]. Δ est le gap de transfert de charge Δ_{CT} et U la répulsion coulombienne sur site. Un cas intermédiaire ($\Delta \sim U$) est également représenté.

est proche de la bande $t_{2g\uparrow}$ mais certains auteurs pensent qu'elle est en dessous (Qian [134] (LDA), Satpathy [145] (LDA+U)), d'autres au dessus (Jung [79], Qian [134] (LDA+U), Satpathy [145] (LDA)), d'autres enfin pensent qu'elles se superposent et qu'il y a une forte hybridation entre les t_{2g} et les O_{2p} (Muños [119], Ravindran [138]). La position de la bande $e_{g1\uparrow}$ par rapport à la bande O_{2p} varie également d'un auteur à l'autre. Pour Bouarab [17] et Muños [119], la bande $e_{g1\uparrow}$ se trouve un peu au-dessus ($\approx 1\,\text{eV}$) de O_{2p}. Pour Qian [134], Ravindran [138] et Satpathy [145], elles sont hybridées. Un résumé des résultats obtenus pour $LaMnO_3$ par des techniques diverses et différents auteurs est fourni dans les tableaux F.1, F.2 et F.3.

Dans une description du type Zaanen - Sawatski - Allen, la BVU et la BCU sont les bandes e_g séparées en deux par l'énergie U. Δ_{CT} est donc l'énergie nécessaire à la transition d'un O_{2p} vers un e_g.

En raison de la complexité de la structure de bande des manganites, cette description est difficile à utiliser et l'interprétation des composés parents dans son cadre varie d'un auteur à l'autre. En particulier, elle ne prend pas en compte la levée de dégénérescence des niveaux e_g par l'effet Jahn - Teller. Les résultats de nombreux travaux laissent penser que l'origine du caractère isolant de $LaMnO_3$ est davantage liée à l'existence d'un gap JT entre les niveaux e_{g1} et e_{g2} qu'à celle

d'un gap de U ou de Δ_{CT}[1].

L'énergie Δ_{CT} étant plus grande que l'énergie Jahn - Teller et le caractère isolant semblant lié principalement au gap JT, de nombreux auteurs classent $LaMnO_3$, par abus de langage, dans la famille des isolants de Mott - Hubbard (où la répulsion coulombienne U a été remplacée par le couplage electron-phonon JT).

Nous retrouvons l'intuition (discutée en section 1.5.1) que les termes de répulsion coulombienne U et U' de Hubbard jouent un rôle similaire à l'effet combiné des couplages de Hund et JT. Cependant, puisque les O_{2p} et les $e_{g1\uparrow}$ sont hybridées, il ne faut pas oublier que le caractère isolant de $LaMnO_3$ possède une composante de transfert de charge.

Pour éviter toute confusion, l'excitation de plus basse énergie de $LaMnO_3$ sera appelée transition $e_{g1} \rightarrow e_{g2}$, d'énergie E_{JT}, la transition de la bande $e_{g1\uparrow}$ hybridée à la bande des oxygènes vers la bande $e_{g2\uparrow}$. L'excitation électronique suivante, à plus haute énergie, sera dénommée excitation de transfert de charge d'énergie Δ_{CT}. C'est la transition entre la bande des O_{2p} supposée *pure* et la bande $e_{g2\uparrow}$. Nous qualifierons $LaMnO_3$ d'isolant Jahn - Teller.

Les résultats obtenus par différents auteurs ont été résumés dans les tableaux F.1, F.2 et F.3 en utilisant ces notations.

F.2 Structure électronique de $PrMnO_3$

Les travaux publiés sur$PrMnO_3$ sont moins nombreux que ceux sur $LaMnO_3$. Cependant, une grande partie des résultats obtenu pour ce dernier peuvent être transposé au premier puisque l'ion manganèse Mn^{3+} se trouve également dans la configuration électronique d^4 de haut spin $t_{2g\uparrow}^3\, e_{g\uparrow}^1$.

F.3 Structure électronique de $CaMnO_3$

L'ion Mn^{4+} de $CaMnO_3$ est dans la configuration électronique d^3 de haut spin $t_{2g\uparrow}^3\, e_g^0$.

La position en énergie des bandes pleines $2p$ de l'oxygène par rapport aux bandes pleines t_{2g} est également sujette à controverse. Elle est proche de la bande $t_{2g\uparrow}$ mais certains auteurs pensent qu'elle est en dessous (Pickett [128], Qian [134] (LDA), Satpathy [145] (LDA+U)), d'autres au dessus (Jung [79], Qian [134]

1. En prenant en compte l'effet JT, l'excitation de CT devrait être la transition d'un électron d'un niveau O_{2p} vers un niveau e_{g1}. En réalité, la transition d'un $O_{2p\uparrow}$ vers un $e_{g1\uparrow}$ est impossible puisque ce dernier est rempli et en raison du couplage de Hund, la transition d'un $O_{2p\downarrow}$ vers un $e_{g1\downarrow}$ coûte $\Delta_{CT} + E_{J_H}$. Comme la transition de transfert de charge d'un $O_{2p\uparrow}$ vers un $e_{g2\uparrow}$ est plus basse en énergie, c'est désormais à celle-là que nous ferons référence par Δ_{CT}.

(LDA+U), Satpathy [145] (LDA)). Pour Pickett [128] et Qian [134], les orbitales t_{2g} et O_{2p} sont fortement hybridées.

La position des bandes pleines O_{2p} par rapport à la bande vide e_g est plus consensuelle : la première est systématiquement placée en dessous de la deuxième. Dans la représentation de Zaanen - Sawatski - Allen (voir figure F.1), $CaMnO_3$ est un isolant à transfert de charge. Comme $LaMnO_3$ et $PrMnO_3$ sont des isolants JT, nous pouvons imaginer que les manganites isolantes à valence mixte, telles $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$, ont un comportement qui évolue de l'isolant JT à l'isolant à transfert de charge en fonction du dopage [78]. Les tableaux F.5 et F.6 résument les résultats obtenus par différents auteurs utilisant diverses techniques.

F.4 Tableaux récapitulatifs des résultats obtenus sur les composés parents

Les notations utilisées dans les tableaux suivants ont été définies (à quelques exceptions près qui nécessitent de se référer à la publication citée) dans la section 1.5. Quant aux acronymes, ils signifient :

Acronyme	Signification
B3LYP	Théorie hybride entre la DFT et Hartree - Fock [12]
CICM	Modèle d'agrégats (Clusters) en Interaction de Configuration
DFT	Théorie de la Fonctionnelle de Densité
LAPW	Méthode d'ondes planes (Plane Wave) Linéarisées et Augmentées par des orbitales atomiques
LDA	Approximation Locale de la Densité électronique
LDA + U	LDA avec l'ajout d'une interaction de répulsion coulombienne U de Hubbard
LMTO - ASA	Orbitales Linéarisées déduites d'un potentiel d'interaction en forme de boîtes à oeufs (Muffin - Tin[1]) dans le cadre de l'Approximation des Atomes contenus dans des Sphères
LSDA	Approximation Locale de la Densité de Spin
LSDA + U	LSDA avec l'ajout d'une interaction de répulsion coulombienne U de Hubbard
RIXS	Diffusion (Scattering) Inélastique de rayons X Résonnants
UPS	Spectroscopie de Photoémission par rayonnement Ultraviolet
XAS	Spectroscopie d'Absorption des rayons X
XPS	Spectroscopie de Photoémission par rayons X

1. Muffin - Tin est le terme américain désignant un moule à muffins. Il s'agit d'un arrangement périodique de creux sur une plaque plate. Une comparaison plus parlante pour nous autres européens serait une boîte à oeufs.

Auteur (année)	Technique	$e^1_{g\uparrow} \rightarrow e^2_{g\uparrow}$ (E_{JT})	$E_{e_g} - E_{O_{2p}}$ Δ_{CT}	$E_{O_{2p}} - E_{t_{2g}}$	Autres résultats
Arima (1993) [10]	Réflectivité	$[1,3]$ eV 2 eV (pic)	$O_{2p} \rightarrow e^2_{g\uparrow}$ $[3,7]$ eV 5 eV (pic)	Le 1er pic est interprété	par Arima en termes de CT.
Bocquet (1992) [15]	XPS -CICM		Δ_{CT}=4.5 eV $\Delta_{CT\text{eff}}$=1.8 eV		U=7.5 eV U_{eff}=6.8 eV $(pd\sigma)$=−1.8 eV
Bouarab (1996) [17]	DFT (LMTO-ASA)	$[1,4]$ eV 2.4 eV (pic)	$O_{2p} \rightarrow e^2_{g\uparrow}$ $[2.5,6.0]$ eV 4.8 eV (pic) $E_{e^1_{g\uparrow}} - E_{O_{2p}}$ =1.63 eV (gap)	Le 1er pic est interprété par	Bouarab en terme de CT.
Chainami (1993) [23]	XPS -CICM - UPS	1.3 eV (gap)	Δ_{CT}=5.0 eV		U=4.0 eV $t_{pd\sigma}$=3 $\lvert(pd\sigma)\rvert$ =3.8 eV
Elfimov (1999) [38]	DFT (LSDA+U - LMTO)	$[1.4,2.2]$ eV 1.8 eV (pic)			$\Delta_{CC} \approx$ 4-5 eV U = 8 eV J_H=0.88 eV
Inami (2003) [70]	RIXS	2.5 eV (pic)	$O_{2p} \rightarrow e_{g\downarrow}$ 8 eV (pic)	$O_{2p} \rightarrow t_{2g\downarrow}$ 8 eV (pic)	
Jung (1997) [79]	Réflectivité	$[1,3]$ eV 1.9 eV (pic)	$O_{2p} \rightarrow e^2_{g\uparrow}$ $[3,7]$ eV 4.6 eV (pic)	$E_{O_{2p}}$-$E_{t_{2g\uparrow}}$ > 0	Mesures à 300 K
Krüger (2004) [93]	Raman résonnant	2 eV (gap)	$O_{2p} \rightarrow e^2_{g\uparrow}$ 4.4 eV (gap)		
Muños (2004) [119]	DFT (B3LYP)	$[2.3,5]$ eV 3 eV (pic)	$O_{2p} \rightarrow e^2_{g\uparrow}$ $[4,9]$ eV 4.5 eV (pic) $E_{e^1_{g\uparrow}}$-$E_{O_{2p}}$ $\approx$ 1 eV	$O_{2p} - t_{2g\uparrow}$ hybridées $O_{2p} \rightarrow t_{2g\downarrow}$ $[5,12]$ eV 6 eV (pic)	$\Delta_{CC}\approx$1 eV 2 $J_H\approx$ 1 eV

TAB. F.1 – Tableau résumant la structure électronique de $LaMnO_3$ par différents auteurs.

Auteur (année)	Technique	$e^1_{g\uparrow} \rightarrow e^2_{g\uparrow}$ (E_{JT})	$E_{e_g} - E_{O_{2p}}$ (Δ_{CT})	$E_{O_{2p}} - E_{t_{2g}}$	Autres résultats
Okimoto (1997) [125]	Reflectivité	$[1,4]$ eV 2.2 eV(pic)	$[2.5,>6]$ eV 5 eV (pic)	Mesures à 10 K. Le 1er pic est interprété	par Okimoto en terme de CT.
Pickett (1996) [128]	DFT (LSDA-LAPW)	$[0.7,2.5]$ eV 1.7 eV (pic) 0.7 eV (gap indirect)			$\Delta_{CC}\approx 1$ eV $2\,J_H\approx 3$ eV
Qian (2003) [134]	DFT (LDA - LMTO)	$[0.5,2.5]$ eV 1.5 eV (pic)	$e^1_{g\uparrow} - O_{2p}$ hybridées $O_{2p} \rightarrow e^2_{g\uparrow}$ $[1,7]$ eV 4 eV (pic)	$E_{O_{2p}}$-$E_{t_{2g\uparrow}}$ $\approx [-5,0]$ eV < 0 (hybridation faible) $O_{2p} \rightarrow t_{2g\downarrow}$ $[1,8]$ eV 4.5 eV (pic)	
Qian (2003) [134]	DFT (LDA+U - LMTO)	$[0.7,2]$ eV 1.5 eV (pic)	$e^1_{g\uparrow} - O_{2p}$ hybridées $O_{2p} \rightarrow e^2_{g\uparrow}$ $[0.7,8]$ eV 2 eV (pic)	$E_{O_{2p}}$-$E_{t_{2g\uparrow}}$ $\approx[0,7]$ eV >0 $O_{2p} \rightarrow t_{2g\downarrow}$ $[6,15]$ eV 8 eV (pic)	$\Delta_{CC}\approx 6$ eV $U = 6$ eV J_H=0.88 eV
Quijada (2001) [136]	Réflectivité	2 eV (pic) 1 eV (gap)	$O_{2p} \rightarrow e^2_{g\uparrow}$ 4 - 5 eV (Δ_{CT} ou J_H	?)	$\Delta_{CC}\approx 1$ eV $2\,J_H\approx 4$ eV
Ravindran (2002) [138]	DFT (LAPW)	$[0.28,2.5]$ eV 1.2 eV (pic) 0.28 eV (gap indirect)	$e^1_{g\uparrow} - O_{2p}$ hybridées $O_{2p} \rightarrow e^2_{g\uparrow}$ $[3,9]$ eV 4.5 eV(pic)	$O_{2p} - t_{2g\uparrow}$ hybridées $O_{2p} \rightarrow t_{2g\downarrow}$ $[3,9]$ eV 4.5 eV(pic)	$\Delta_{CC}\approx 1$ eV J_H=3.3 eV

TAB. F.2 – Tableau résumant la structure électronique de $LaMnO_3$ par différents auteurs (suite).

Auteur (année)	Technique	$e^1_{g\uparrow} \rightarrow e^2_{g\uparrow}$ E_{JT}	$E_{e_g} - E_{O_{2p}}$ (Δ_{CT})	$E_{O_{2p}} - E_{t_{2g}}$	Autres résultats
Saitoh (1995) [142]	XAS - CICM -UPS	1.7 eV (gap) Le 1er pic est interprété par	Δ_{CT}=4.5 eV $\Delta_{CT\text{eff}}$=1.8 eV Saitoh en terme de CT.		U=7.8 eV U_{eff}=6.8 eV $(pd\sigma)$=−1.8 eV
Sarma (1996) [144]	DFT (LSDA LMTO-ASA)	0.2 eV (gap fondamental)	Sarma propose un décallage	en énergie de 1.3 eV pour	retrouver l'expérience.
Satpathy (1996) [145]	DFT (LDA)	$[0.25, 3.5]$ eV 2 eV (pic) 0.25 eV (gap indirect)	$O_{2p} \rightarrow e^2_{g\uparrow}$ $[0.7, 9]$ eV 7 eV (pic) 0.7 eV (gap) $e^2_{g\uparrow}$ et $t_{2g\downarrow}$ superposés	$E_{O_{2p}} - E_{t_{2g\uparrow}}$ $\approx[-5, 1]$ eV $\approx$−4 eV<0 (hybridation) $O_{2p} \rightarrow t_{2g\downarrow}$ $[1.7, 9]$ eV 5.7 eV (pic) 1.7 eV (gap)	$\Delta_{CC}\approx$1 eV 2 $J_H\approx$4 eV $W_{e^1_{g\uparrow}}\approx$1 eV $W_{t_{2g\downarrow}}\approx$1.2 eV
Satpathy (1996) [145]	DFT (LDA+U)	$[1, 6]$ eV 3 eV (pic) 1 eV (gap)	$e^1_{g\uparrow} - O_{2p}$ hybridées $O_{2p} \rightarrow e^2_{g\uparrow}$ $[0.7, 8]$ eV 3.5 eV (pic) 0.7 eV (gap) $O_{2p} \rightarrow e_{g\downarrow}$ $[5, 11]$ eV 8 eV (pic) 5 eV (gap)	$E_{O_{2p}} - E_{t_{2g\uparrow}}$ $\approx[0, 6]$ eV $\approx$4 eV > 0 (peu d'hybridation) $O_{2p} \rightarrow t_{2g\downarrow}$ $[5, 11]$ eV 8 eV (pic)	$\Delta_{CC}\approx$1 eV J_H=0.88 eV U = 10 eV
Solovyev (1996) [151]	DFT (LDA+U_{eff} où seuls les t_{2g} sont localisés)	$[0.7, 3]$ eV 1.5 eV (pic) 0.7 eV (gap optique) 0.2 eV (gap fondamental)	$O_{2p} \rightarrow e^2_{g\uparrow}$ $[3, 7]$ eV 4.5 eV (pic)		$\Delta_{CC}\approx$1 eV $U_{\text{eff}} \approx$ 0 eV
Zampieri (2002) [179]	XPS -XAS -CICM	E_{JT}=1.0 eV	Δ_{CT}=3.8 eV		J_H=1.0 eV U=4.5 eV $(pd\sigma)$=−1.75 eV Δ_{CC}=1.75 eV

TAB. F.3 – Tableau résumant la structure électronique de $LaMnO_3$ par différents auteurs (suite).

Auteur (année)	Technique	$e^1_{g\uparrow} \rightarrow e^2_{g\uparrow}$ E_{JT}	$E_{e_g} - E_{O_{2p}}$ (Δ_{CT})	$E_{O_{2p}} - E_{t_{2g}}$	Autres résultats
Anisimov (1997) [9]	LSDA+U	$O_{2p} \rightarrow e^2_{g\uparrow}$ $[0.5, 5]$ eV 1.7 eV (pic)	$[3.5, 11]$ eV 5 eV (pic)	$E_{O_{2p}} - E_{t_{2g\uparrow}}$ $\approx[0, 6]$ eV $\approx$ 5 eV>0 (peu d'hybridation) $O_{2p} \rightarrow t_{2g\downarrow}$ $[6, 15]$ eV 8 eV (pic)	$U = 7.9$eV J_H=0.9eV La structure utilisée est celle de $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ (pas de JT statique).
Tonogai (2000) [160]	Réflectivité - Pompe Sonde	$[1, 2$ et $+]$ eV 2 eV (pic)	Tonogai interprète cette	excitation comme du CT.	

TAB. F.4 – Tableau résumant la structure électronique de $PrMnO_3$ par différents auteurs.

Auteur (année)	Technique	$E_{e_g} - E_{O_{2p}}$ (Δ_{CT})	$E_{O_{2p}} - E_{t_{2g}}$	Autres résultats
Jung (1997) [79]	Réflectivité	$O_{2p} \rightarrow e_{g\uparrow}$ [1.5, 6] eV 3 eV (pic) 1.5 eV (gap) $O_{2p} \rightarrow e_{g\downarrow}$ [4, 10] eV 6.5 eV (pic)	$E_{O_{2p}}$-$E_{t_{2g\uparrow}}$>0	$J_H = 3.5$ eV mesures à 300 K
Loshkareva (2004) [97]	Ellipsometrie - Absorption - Réflectivité	$O_{2p} \rightarrow e_{g\uparrow}$ [1.0, 3.5] eV 2.2 eV (pic) E_g=1.55 eV (gap direct)	$O_{2p} \rightarrow t_{2g\downarrow}$ [1.5, 4.5] eV 3.1 eV (pic)	Polaron à 0.7 eV (pic)
Pickett (1996) [128]	DFT (LSDA-LAPW)	$O_{2p} \rightarrow e_{g\uparrow}$ [1.5, 9] eV 3 eV (pic) 1.5 eV (gap direct en $\vec{k}$=Γ et indirect entre Γ et Γ−X)	$E_{O_{2p}}-E_{t_{2g\uparrow}} \approx$ [−7, 0] eV<0 (hybridation) $E_{O_{2p}} \rightarrow E_{t_{2g\downarrow}}$ [0.5, 9] eV 3 eV (pic) $t_{2g\uparrow} \rightarrow e_{g\uparrow}$ [0.5, 9] eV 1.5 eV (pic) 0.42 eV (gap direct en $\vec{k}$=X et 110 et indirect entre X et 110)	Δ_{CC}=1−2 eV 2 $J_H \approx 3$ eV
Qian (2003) [134]	DFT (LDA)	$O_{2p} \rightarrow e_{g\uparrow}$ [2, 10] eV 5 eV (pic) $O_{2p} \rightarrow e_{g\downarrow}$ [5, 13] eV 7 eV (pic)	$E_{O_{2p}}-E_{t_{2g\uparrow}} =$ [−6, −1] eV<0 (hybridation) $O_{2p} \rightarrow t_{2g\downarrow}$ [4, 10] eV 5 eV (pic)	Δ_{CC}≈1.5 eV 2 $J_H \approx 2$ eV
Qian (2003) [134]	DFT (LDA+U)	$O_{2p} \rightarrow e_{g\uparrow}$ [1, 8] eV 3 eV (pic) $O_{2p} \rightarrow e_{g\downarrow}$ [6, 14] eV 7 eV (pic)	$E_{O_{2p}}-E_{t_{2g\uparrow}}$ ≈[0, 6] eV>0 $O_{2p} \rightarrow t_{2g\downarrow}$ [6, 12] eV 8 eV (pic)	$\Delta_{CC} \approx 8$ eV $U = 6$ eV $J_H = 0.88$ eV

TAB. F.5 – Tableau résumant la structure électronique de $CaMnO_3$ par différents auteurs.

Auteur (année)	Technique	$E_{e_g} - E_{O_{2p}}$ (Δ_{CT})	$E_{O_{2p}} - E_{t_{2g}}$	Autres résultats
Satpathy (1996) [145]	DFT (LDA)	$O_{2p} \rightarrow e_{g\uparrow}$ $[2,9]$ eV 5 eV (pic) 2 eV (gap direct en $\vec{k}$=X et indirect entre Γ et X) $O_{2p} \rightarrow e_{g\downarrow}$ $[5,12]$ eV 9 eV (pic)	$E_{O_{2p}} - E_{t_{2g\uparrow}} =$ $[-6,0]$ eV $<$ 0 (hybridation) $t_{2g\uparrow} \rightarrow e_{g\uparrow}$ $[0.9,9]$ eV 5 eV (pic) 0.9 eV (gap direct en Γ et indirect entre X et Γ)	$\Delta_{CC} \approx 1$ eV $2\,J_H \approx 4$ eV
Satpathy (1996) [145]	DFT (LDA+U)	$O_{2p} \rightarrow e_{g\uparrow}$ $[1,9]$ eV 4 eV (pic) $O_{2p} \rightarrow e_{g\downarrow}$ $[5,13]$ eV 8 eV (pic)	$E_{O_{2p}} - E_{t_{2g\uparrow}} \approx$ $[0,6]$ eV$>$0 (hybridation) $O_{2p} \rightarrow t_{2g\downarrow}$ $[3,10]$ eV 6 eV (pic) $t_{2g\uparrow} \rightarrow e_{g\uparrow}$ $[1,9]$ eV 4 eV (pic)	$\Delta_{CC} \approx 1$ eV $U = 10$ eV $J_H = 0.86$ eV
Zampieri (2002) [179]	XPS - XAS - CICM	Δ_{CT}=3.5 eV		J_H=1.05 eV U=6.6 eV $(pd\sigma)$=-1.6 eV Δ_{CC}=2.8 eV

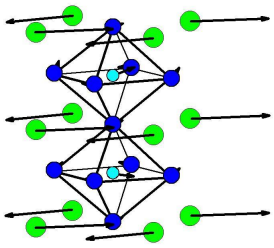
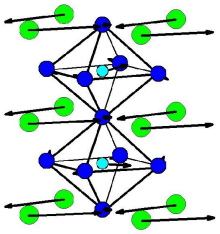
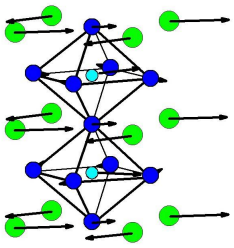
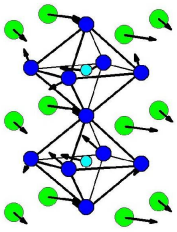
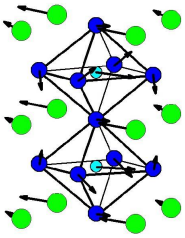
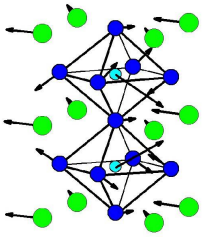
TAB. F.6 – Tableau résumant la structure électronique de $CaMnO_3$ par différents auteurs (suite).

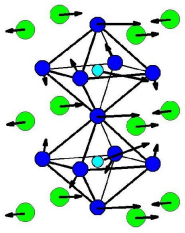
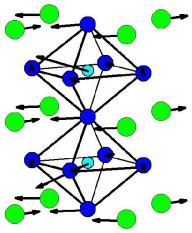
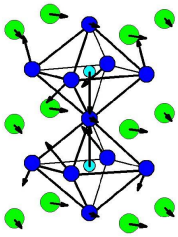
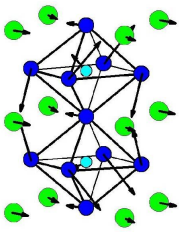
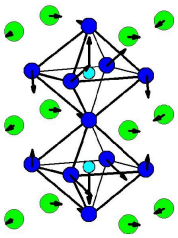
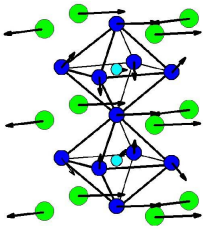
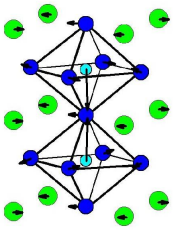
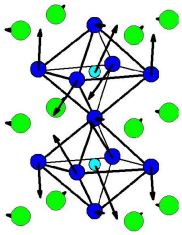
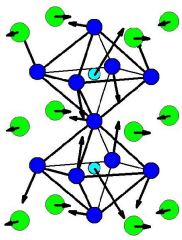
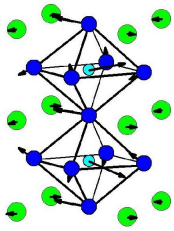
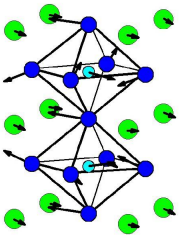
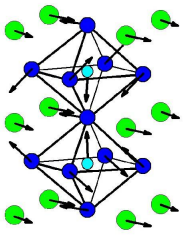
Annexe G

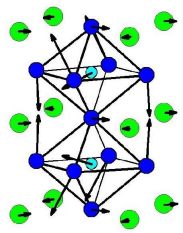
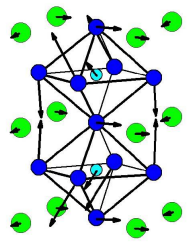
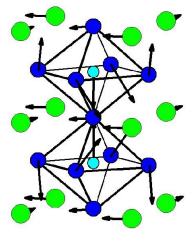
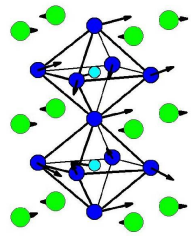
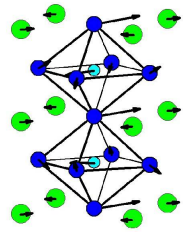
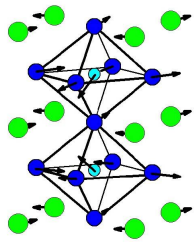
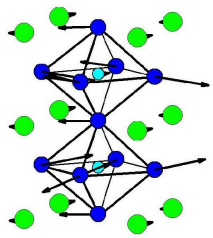
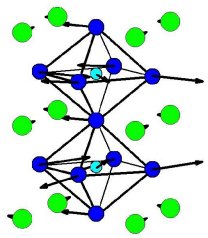
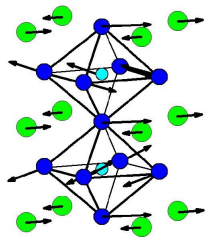
Forme des 25 modes infrarouges

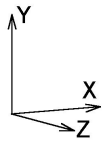
Cette annexe décrit la forme des 25 modes actifs en infrarouge B_{1u}, B_{2u} et B_{3u} pour $PrMnO_3$, $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ et $CaMnO_3$.

G.1 Modes B_{1u}

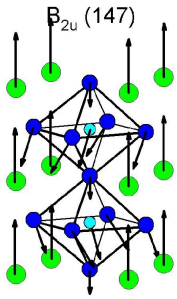
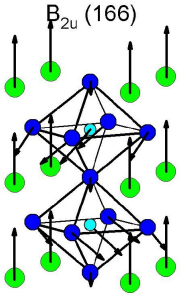
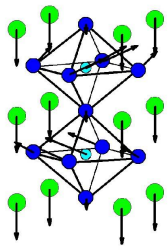
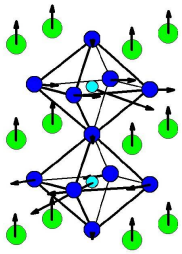
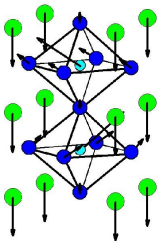
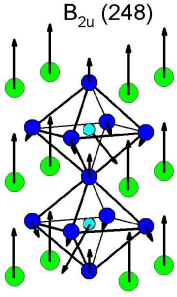
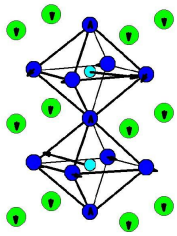
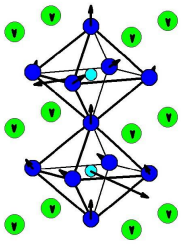
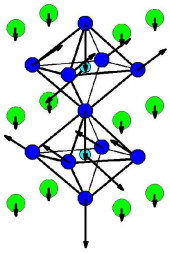
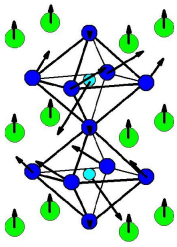
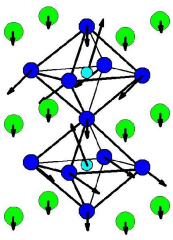
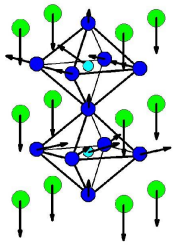
$PrMnO_3$	$Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$	$CaMnO_3$
B_{1u} (132) 	B_{1u} (145) 	B_{1u} (190) 
B_{1u} (184) 	B_{1u} (209) 	B_{1u} (224) 

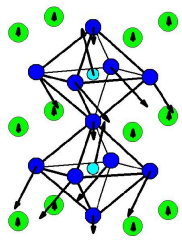
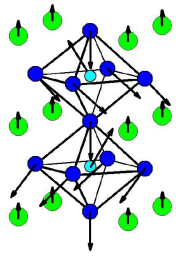
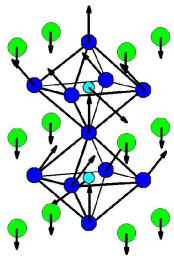
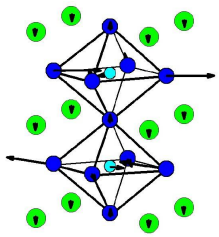
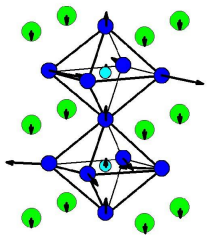
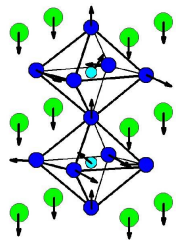
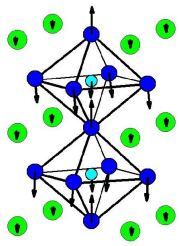
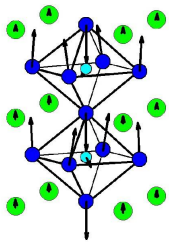
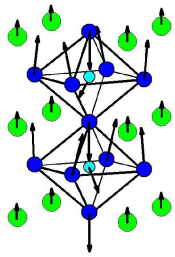
$PrMnO_3$	$Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$	$CaMnO_3$
B_{1u} (279) 	B_{1u} (256) 	B_{1u}(284) 
B_{1u} (347) 	B_{1u} (303) 	B_{1u}(298) 
B_{1u} (369) 	B_{1u} (336) 	B_{1u} (346) 
B_{1u} (402) 	B_{1u} (359) 	B_{1u} (379) 

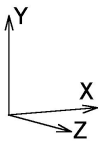
$PrMnO_3$	$Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$	$CaMnO_3$
B_{1u} (426) 	B_{1u} (391) 	B_{1u} (414) 
B_{1u} (517) 	B_{1u} (489) 	B_{1u} (496) 
B_{1u} (561) 	B_{1u} (548) 	B_{1u} (544) 



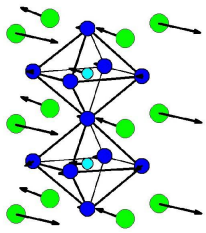
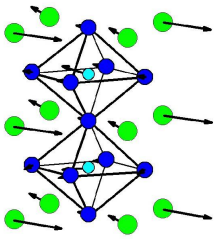
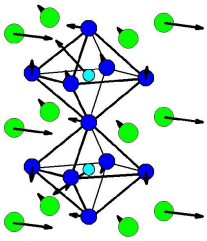
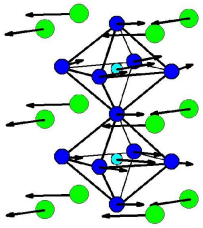
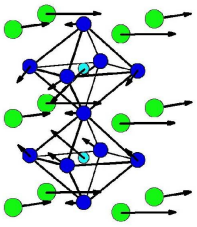
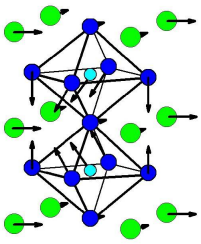
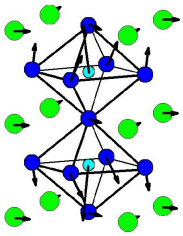
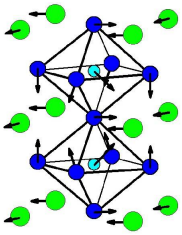
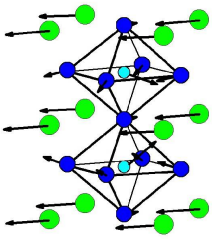
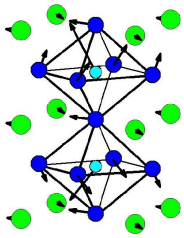
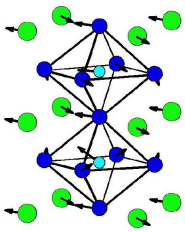
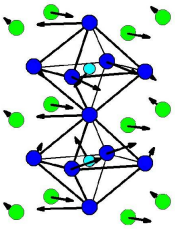
G.2 Modes B_{2u}

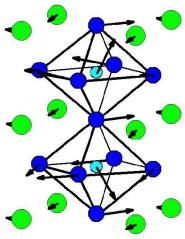
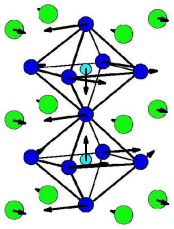
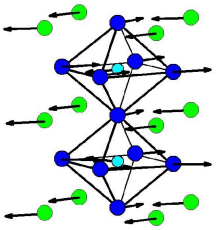
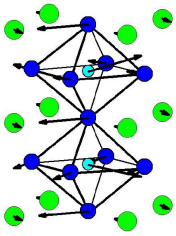
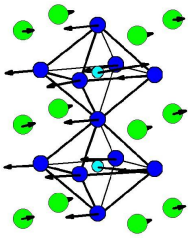
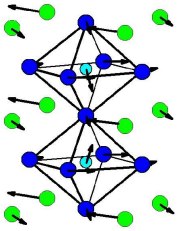
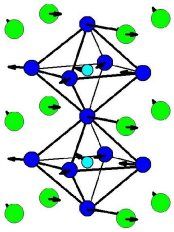
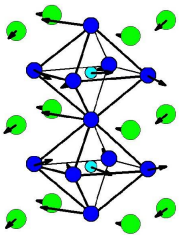
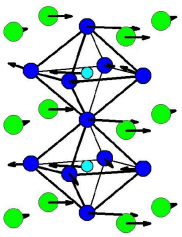
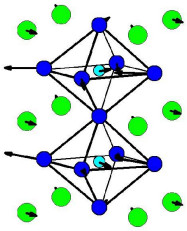
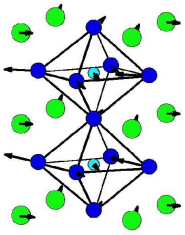
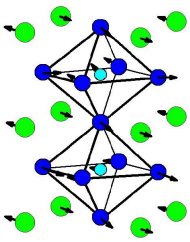
$PrMnO_3$	$Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$	$CaMnO_3$
B_{2u} (147) 	B_{2u} (166) 	B_{2u}(133) 
B_{2u} (241) 	B_{2u} (227) 	B_{2u} (248) 
B_{2u} (351) 	B_{2u} (309) 	B_{2u} (274) 
B_{2u} (378) 	B_{2u} (330) 	B_{2u} (324) 

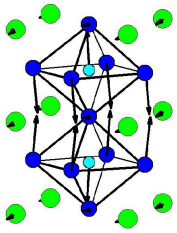
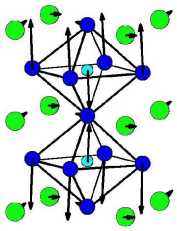
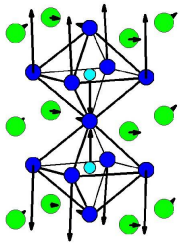
$PrMnO_3$	$Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$	$CaMnO_3$
B_{2u} (420) 	B_{2u} (371) 	B_{2u} (367) 
B_{2u} (525) 	B_{2u} (496) 	B_{2u} (450) 
B_{2u} (558) 	B_{2u} (535) 	B_{2u} (504) 

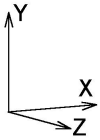


G.3 Modes B_{3u}

$PrMnO_3$	$Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$	$CaMnO_3$
B_{3u} (124) 	B_{3u} (143) 	B_{3u} (172) 
B_{3u} (197) 	B_{3u} (210) 	B_{3u} (181) 
B_{3u} (297) 	B_{3u} (230) 	B_{3u} (250) 
B_{3u} (300) 	B_{3u} (266) 	B_{3u} (281) 

$PrMnO_3$	$Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$	$CaMnO_3$
B_{3u} (386) 	B_{3u} (326) 	B_{3u} (345) 
B_{3u} (396) 	B_{3u} (354) 	B_{3u} (364) 
B_{3u} (486) 	B_{3u} (471) 	B_{3u} (460) 
B_{3u} (554) 	B_{3u} (542) 	B_{3u} (533) 

$PrMnO_3$	$Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$	$CaMnO_3$
B_{3u} (584) 	B_{3u} (580) 	B_{3u} (613) 



Bibliographie

Bibliographie

[1] K. H. Ahn and A. J. Millis. Effects of magnetic ordering on the anisotropy and temperature dependence of the optical conductivity in $LaMnO_3$: A tight - binding approach. *Phys. Rev. B*, 61 :13545, 2000.

[2] K. H. Ahn and A. J. Millis. Optical and magnetic property of $LaMnO_3$. *Journal of Applied Physics*, 87 :5013, 2000.

[3] K. H. Ahn and A. J. Millis. Erratum : Effects of magnetic ordering on the anisotropy and temperature dependence of the optical conductivity in $LaMnO_3$: A tight - binding approach [Phys. Rev. B 61, 13 545 (2000)]. *Phys. Rev. B*, 63 :209902, 2001.

[4] Bas B. Van Aken, Oana D. Jurchescu, Auke Meetsma, Y. Tomioka, Y. Tokura, and Thomas T. M. Palstra. Orbital-order-induced metal - insulator transition in $La_{1x}Ca_xMnO_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :066403, 2003.

[5] Philip B. Allen and Vasili Perebeinos. Self - trapped exciton and Franck - Condon spectra predicted in $LaMnO_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 83 :4828, 1999.

[6] Philip B. Allen and Vasili Perebeinos. Condensed-matter physics : First glimpse of the orbiton. *Nature*, 410 :155, 2001.

[7] P. W. Anderson. New approach to the theory of superexchange interactions. *Phys. Rev.*, 115 :2, 1959.

[8] P. W. Anderson and H. Hasegawa. Considerations on double exchange. *Phys. Rev.*, 100 :675, 1955.

[9] V. I. Anisimov, I. S. Elfimov, M. A. Korotin, and K. Terakura. Orbital and charge ordering in $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ (x=0 and 0.5) from the ab initio calculations. *Phys. Rev. B*, 55 :15494, 1997.

[10] T. Arima, Y. Tokura, and J. B. Torrance. Variation of optical gaps in perovskite - type $3d$ transition - metal oxides. *Phys. Rev. B*, 48 :17006, 1993.

[11] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.

[12] Axel D. Becke. A new mixing of Hartree Fock and local density - functional theories. *Journal of Chemical Physics*, 98 :1372, 1993.

[13] P. Beckmann and A. Spizzichino. *The Scattering of Electromagnetic Waves from Rough Surfaces.* Pergamon Press, Oxford, 1963.

[14] J. G. Bednorz and K. A. Müller. *Z. Phys. B*, 64 :189, 1986.

[15] A. E. Bocquet, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, and A. Fujimori. Electronic structure of 3d - transition - metal compounds by analysis of the 2p core - level photoemission spectra. *Phys. Rev. B*, 46 :3771, 1992.

[16] Max Born and Kun Huang. *Dynamical Theory of Crystal Lattices.* Oxford University Press, 1998(1954).

[17] S. Bouarab, A. Vega, and M. A. Khan. Ab initio optical conductivity in $LaMnO_3$ ($M = Ti - Cu$). *Phys. Rev. B*, 54 :11271, 1996.

[18] C.J. Bradley and A.P. Cracknell. *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids - Representation theory for point groups and space groups.* Clarendon Press, Oxford, 1972.

[19] M. J. Calderón, A. J. Millis, and K. H. Ahn. Strain selection of charge and orbital ordering patterns in half - doped manganites. *Phys. Rev. B*, 68 :100401(R), 2003.

[20] P. Calvani. Optical properties of polarons. *La Rivista del Nuovo Cimento*, 24(8), 2001.

[21] P. Calvani, G. De Marzi, P. Dore, S. Lupi, P. Maselli, F. D'Amore, S. Gagliardi, and S-W. Cheong. Infrared absorption from charge density waves in magnetic manganites. *Phys. Rev. Lett.*, 81 :4504, 1998.

[22] Jérôme Caron, Jacques Lafait, and Christine Andraud. Scalar Kirchhoff's model for light scattering frome dielectric random rough surfaces. *Opt. Commun.*, 207 :17, 2002.

[23] A. Chainani, M. Mathew, and D. D. Sarma. Electron spectroscopic investigation of the semiconductor - metal transition in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. *Phys. Rev. B*, 47 :15397, 1993.

[24] Yiing-Rei Chen and Philip B. Allen. Spin versus lattice polaron : Prediction for electron - doped $CaMnO_3$. *Phys. Rev. B*, 64 :064401, 2001.

[25] Yiing-Rei Chen, Vasili Perebeinos, and Philip B. Allen. Polaronic signatures in mid - infrared spectra : Prediction for $LaMnO_3$ and $CaMnO_3$. *Phys. Rev. B*, 65 :205207, 2002.

[26] S.-W Cheong and H.Y. Hwang. Ferromagnetism vs charge / orbital ordering in mixed - valent manganites. *Colossal Magnetoresistance Oxides by Y. Tokura (Gordon and Breach)*, 1999.

[27] V. A. Cherepanov, L. Yu. Barkhatova, A. N. Petrov, and V. I. Voronin. Oxygen nonstoichiometry and crystal and defect structure of $PrMnO_{3+y}$ and $NdMnO_{3+y}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 118 :53, 1995.

[28] M. Cherry, M. S. Islam, and C. R. A. Catlow. Oxygen ion migration in perovskite - type oxides. *Journal of Solid State Chemistry*, 118 :125, 1995.

[29] S. Ciuchi and F. De Pasquale. *Stripes and Related Phenomena.* Kluwer Academics, New York, 2000.

[30] M. Couzi and Pham Van Huong. *Journal de Chimie Physique*, 9 :1339, 1972.

[31] Elbio Dagotto. *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance. The Physics of Manganites and Related Compounds.* Springer, 2003.

[32] Françoise Damay. PhD thesis, CRISMAT - Université de Caen, 1999.

[33] A. Daoud-Aladine, J. Rodríguez-Carvajal, L. Pinsard-Gaudart, M. T. Fernández-Díaz, and A. Revcolevschi. Zener polaron ordering in half - doped manganites. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :097205, 2002.

[34] P. G. de Gennes. Effects of double exchange in magnetic crystals. *Phys. Rev.*, 118 :141, 1960.

[35] Claude Delalande and Gérald Bastard. *Notes de Cours du DEA Physique des Solides - Semiconducteurs et Nanostructures Semiconductrices.* Ecole Doctorale de Physique de la Région Parisienne, Paris, 2001.

[36] B. Donovan and J.F. Angress. *Lattice Vibrations.* Chapman and Hall LTD, 1971.

[37] André Douy. *International Journal of Inorganic Materials*, 3 :699, 2001.

[38] I. S. Elfimov, V. I. Anisimov, and G. A. Sawatzky. Orbital ordering, Jahn - Teller distortion, and anomalous x - ray scattering in manganates. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :4264, 1999.

[39] D. Emin. *Adv. Phys.*, 24 :305, 1975.

[40] David Emin. Optical properties of large and small polarons and bipolarons. *Phys. Rev. B*, 48 :13691, 1993.

[41] Y. Endoh, K. Hirota, S. Ishihara, S. Okamoto, Y. Murakami, A. Nishizawa, T. Fukuda, H. Kimura, H. Nojiri, K. Kaneko, , and S. Maekawa. Transition between two ferromagnetic states driven by orbital ordering in $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :4328, 1999.

[42] R. M. Kusters et al. *Physica (Amsterdam)*, 155B :362, 1989.

[43] Claude Fabre. *Notes de Cours du DEA Physique Quantique - Atomes et lumière, interactions matière-rayonnement.* Ecole Doctorale de Physique de la Région Parisienne, Paris, http ://cel.ccsd.cnrs.fr/cours/cel-24/cel-24.html, 2003.

[44] L. M. Fisher, A. V. Kalinov, I. F. Voloshin, N. A. Babushkina, K. I. Kugel, and D. I. Khomskii. $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ system in the crossover region betwenn different kinds of magnetic ordering. *J. Magn. Magn. Mater.*, 258 :306, 2003.

[45] L. M. Fisher, A. V. Kalinov, I. F. Voloshin, N. A. Babushkina, K. I. Kugel, and D. I. Khomskii. Phase separation and isotope effect in the ferromagnetic insulating state of the $Pr_{1x}Ca_xMnO_3$ system ($0.2 < x < 0.33$). *Phys. Rev. B*, 68 :174403, 2003.

[46] S. Fratini and P. Quemerais. *Mod. Phys. Lett. B*, 12 :1003, 1998.

[47] Nobuo Furukawa. Transport properties of the Kondo lattice model in the limit $S = \infty$ and $D = \infty$. *J. Phys. Soc. Jpn.*, page 3214, 1994.

[48] Nobuo Furukawa. Anomalous shift of chemical potential in the double - exchange systems. *J. Phys. Soc. Jpn.*, page 2523, 1997.

[49] Nobuo Furukawa. Thermodynamics of the double exchange systems. *Physics of Manganites by T. A. Kaplan and S.D. Mahanti (Kluwer Academic/Plenum Publishers)*, page 1, 1999.

[50] J.D. Gale. Empirical potential derivation for ionic materials. *Philosophical Magazine B*, 73 :3, 1996.

[51] J.D. Gale. Gulp - a computer program for the symmetry adapted simulation of solids. *Journal of the Chemical Society Faraday Transaction*, 93 :629, 1997.

[52] J.D. Gale and A.L. Rohl. The general utility lattice program. *Molecular Simulation*, 29 :291, 2003.

[53] Thierry Giamarchi. *Notes de Cours du DEA Physique des Solides - Statistical Field Theory.* Ecole Doctorale de Physique de la Région Parisienne, Paris, 2001.

[54] R. J. Goff and J. P. Attfield. Charge ordering in half - doped manganites. *Phys. Rev. B*, 70 :R140404, 2004.

[55] V. M. Goldschmidt. *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, VII, VIII, 1927.

[56] John B. Goodenough. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [La,M(II)]MnO_3. *Phys. Rev.*, 100 :564, 1955.

[57] E. Granado, C. D. Ling, J. J. Neumeier, J. W. Lynn, and D. N. Argyriou. Inhomogeneous magnetism in la - doped $CaMnO_3$. II. Nanometric - scale spin clusters and long-range spin canting. *Phys. Rev. B*, 68 :134440, 2003.

[58] E. Granado1, N. O. Moreno, H. Martinho, A. García, J. A. Sanjurjo, I. Torriani, C. Rettori, J. J. Neumeier, and S. B. Oseroff. Dramatic changes in the magnetic coupling mechanism for La - doped $CaMnO_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :15385, 2001.

[59] S. Grenier, J. P. Hill, D. Gibbs, K. J. Thomas, M. v. Zimmermann, C. S. Nelson, V. Kiryukhin, Y. Tokura, Y. Tomioka, D. Casa, T. Gog, and C. Venkataraman. 2. resonant x - ray diffraction of the magnetoresistant perovskite $Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$. *Phys. Rev. B*, 69 :134419, 2004.

[60] M. Grüninger, R. Rückamp, M. Windt, P. Reutler, C. Zobel, T. Lorenz, A. Freimuth, and A. Revcolevschi. Orbital physics (communication arising) : Experimental quest for orbital waves. *Nature*, 418 :39, 2002.

[61] Nicolas Guiblin. *Synthèse, structure et mise en ordre électroniques d'oxydes à valence mixte dans le système* $Pr-Ca-Mn-O$. PhD thesis, CRISMAT - Université de Caen, 2004.

[62] W. A. Harrison. *Electronic Structure and the Properties of Solids.* Dover Books on Physics and Chemistry, 1989.

[63] J. Hemberger, M. Brando, R. Wehn, V. Yu. Ivanov, A. A. Mukhin, A. M. Balbashov, and A. Loidl1. Magnetic properties and specific heat of $RMnO_3$ $(R = Pr, Nd)$. *Phys. Rev. B*, 69 :064418, 2004.

[64] Takashi Hotta, Adrian Feiguin, and Elbio Dagotto. Stripes induced by orbital ordering in layered manganites. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :4922, 2001.

[65] Takashi Hotta, Andre Luiz Malvezzi, and Elbio Dagotto. Charge-orbital ordering and phase separation in the two - orbital model for manganites : Roles of Jahn - Teller phononic and coulombic interactions. *Phys. Rev. B*, 62 :9432, 2000.

[66] Takashi Hotta, Yasutami Takada, Hiroyasu Koizumi, and Elbio Dagotto. Topological scenario for stripe formation in manganese oxides. *Phys. Rev. Lett.*, 84 :2477, 2000.

[67] Takashi Hotta, Seiji Yunoki, Matthias Mayr, and Elbio Dagotto. A - type antiferromagnetic and C - type orbital - ordered states in $LaMnO_3$ using cooperative Jahn - Teller phonons. *Phys. Rev. B*, 60 :R15009, 1999.

[68] D. Ihle and B. Lorenz. *J. Phys. C*, 19 :5239, 1986.

[69] M. N. Iliev, H.-G. Lee, V. N. Popov, M. V. Abrashev, A. Hamed, R. L. Meng, and C. W. Chu. Raman- and infrared-active phonons in hexagonal $YMnO_3$: Experiment and lattice-dynamical calculations. *Phys. Rev. B*, 56 :2488, 1997.

[70] T. Inami, T. Fukuda, J. Mizuki, S. Ishihara, H. Kondo, H. Nakao, T. Matsumura, K. Hirota, Y. Murakami, S. Maekawa, and Y. Endoh. Orbital excitations in $LaMnO_3$ studied by resonant inelastic x - ray scattering. *Phys. Rev. B*, 67 :045108, 2003.

[71] H.A. Jahn and E. Teller. *Proc. R. Soc. London A*, 161 :220, 1937.

[72] S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen. *Science*, 264 :413, 1994.

[73] Z. Jirák, S. Krupička, Z. Šimša, M. Dlouhá, and S. Vratislav. Neutron diffraction study of $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ perovskites. *J. Magn. Magn. Mater.*, 53 :153, 1985.

[74] Z. Jirák, S. Vratislav, and J. Zajíček. The magnetic structure of $pr_{0.9}ca_{0.1}mno_3$. *Phys. Stat. Sol.*, 52 :K39, 1979.

[75] Z. Jirák, J. Hejtmánek, E. Pollert, M. Maryko, M. Dlouhá, and S. Vratislav. Canted structures in the Mn^{3+}/Mn^{4+} perovskites. *Journal of Applied Physics*, 81 :5790, 1997.

[76] G. H. Jonker and J. H. Van Santen. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica*, 16 :337, 1950.

[77] G.H. Jonker. *Physica*, 22 :707, 1956.

[78] H. L. Ju, H.-C. Sohn, and Kannan M. Krishnan. Evidence for o_{2p} hole-driven conductivity in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0 <= x <= 0.7$) and $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_z$ thin films. *Phys. Rev. Lett.*, 79 :3230, 1997.

[79] J. H. Jung, K. H. Kim, D. J. Eom, T. W. Noh, E. J. Choi, Jaejun Yu, Y. S. Kwon, and Y. Chung. Determination of electronic band structures of $CaMnO_3$ and $LaMnO_3$ using optical - conductivity analyses. *Phys. Rev. B*, 55 :15489, 1997.

[80] J. H. Jung, K. H. Kim, H. J. Lee, J. S. Ahn, N. J. Hur, T. W. Noh, M. S. Kim, and J.-G. Park. Optical investigations of $La_{7/8}Sr_{1/8}MnO_3$. *Phys. Rev. B*, 59 :3793, 1999.

[81] J. H. Jung, K. H. Kim, T. W. Noh, E. J. Choi, and Jaejun Yu. Mid-gap states of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$: Doping - dependent optical - conductivity studies. *Phys. Rev. B*, 57 :R11043, 1998.

[82] R. Kajimoto, T. Kakeshita, Y. Oohara, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, and Y. Tokura. Anomalous ferromagnetic spin fluctuations in an antiferromagnetic insulator $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$. *Phys. Rev. B*, 58 :R11837, 1998.

[83] R. Kajimoto, H. Mochizuki, H. Yoshizawa, S. Okamoto, and S. Ishihara. Ferromagnetic insulating phase in $Pr_{1x}Ca_xMnO_3$. *Phys. Rev. B*, 69 :054433, 2004.

[84] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Kawano, Y. Tokura, K. Ohoyama, and M. Ohashi. Hole-concentration-induced transformation of the magnetic and orbital structures in $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$. *Phys. Rev. B*, 60 :9506, 1999.

[85] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, and Y. Tokura. Commensurate - incommensurate transition in the melting process of orbital ordering in $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$: A neutron diffraction study. *Phys. Rev. B*, 63 :212407, 2001.

[86] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, and Y. Tokura. Stripe-type charge ordering in the metallic a - type antiferromagnet $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$. *Phys. Rev. B*, 66 :180402, 2002.

[87] N. Kamehashira and Y. Miyazaki. *Mat. Res. Bull.*, 19 :1201, 1984.

[88] J. Kanamori. Superexchange interaction and symetry properties of electron orbitals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 10 :87, 1959.

[89] M. W. Kim, J. H. Jung, K. H. Kim, H. J. Lee, Jaejun Yu, T. W. Noh, and Y. Moritomo. Spin - orbital pattern dependent polaron absorption in manganites. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :016403, 2002.

[90] O. V. Kovalev. *Irreductible Representation of the Space Groups.* Gordon and Breach Science Publishers, New - York, 1965.

[91] N. N. Kovaleva, A. V. Boris, C. Bernhard, A. Kulakov, A. Pimenov, A. M. Balbashov, G. Khaliullin, , and B. Keimer. Spin - controlled Mott - Hubbard bands in $LaMnO_3$ probed by optical ellipsometry. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :147204, 2004.

[92] H. A. Kramers. *Physica (Utrecht)*, 1 :182, 1934.

[93] R. Krüger, B. Schulz, S. Naler, R. Rauer, D. Budelmann, J. Bäckström, K. H. Kim, S-W. Cheong, V. Perebeinos, and M. Rübhausen. Orbital ordering in $LaMnO_3$ investigated by resonance Raman spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :097203, 2004.

[94] H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, and Y. Tokura. A first-order phase transistion induced by a magnetic field. *Science*, 270 :961, 1995.

[95] Jacques Labbé. *Notes de Cours du DEA Physique des Solides - Seconde quantification.* Ecole Doctorale de Physique de la Région Parisienne, Paris, 1999.

[96] C. D. Ling, E. Granado, J. J. Neumeier, J. W. Lynn, and D. N. Argyriou. Inhomogeneous magnetism in la-doped $CaMnO_3$. I. Nanometric - scale spin clusters and long-range spin canting. *Phys. Rev. B*, 68 :134439, 2003.

[97] N. N. Loshkareva, L. V. Nomerovannaya, E. V. Mostovshchikova, A. A. Makhnev, Yu P. Sukhorukov, N. I. Solin, T. I. Arbuzova, S. V. Naumov, N. V. Kostromitina, A. M. Balbashov, and L. N. Rybina. Electronic structure and polarons in $CaMnO_3$ single crystals : Optical data. *Phys. Rev. B*, 70 :224406, 2004.

[98] J.C. Loudon, N.D. Mathur, and P.A. Midgley. Charge - ordered ferromagnetic phase in $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$. *Nature*, 470 :797–800, 2002.

[99] S. Lupi, P. Maselli, M. Capizzi, P. Calvani, P. Giura, and P. Roy. Evolution of a polaron band through the phase diagram of $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$. *Phys. Rev. Lett.*, 83 :4852, 1999.

[100] J. B. MacChesney, H. J. Williams, J. F. Potter, and R. C. Sherwood. Magnetic study of the manganate phases : $CaMnO_3$, $Ca_4Mn_3O_{10}$, $Ca_3Mn_2O_7$, Ca_2MnO_4. *Phys. Rev.*, 164 :779, 1967.

[101] Gerald D. Mahan. *Many-Particle Physics.* Kluwer Academic / Plenum Publishers, New - York, third edition, 2000.

[102] V. Markovich, I. Fita, A. I. Shames, R. Puzniak, E. Rozenberg, C. Martin, A. Wisniewski, Y. Yuzhelevskii, A. Wahl, , and G. Gorodetsky. Magnetic,

transport, and electron magnetic resonance properties of $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ single crystals. *Phys. Rev. B*, 68 :094428, 2003.

[103] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, and B. Raveau. Magnetic phase diagrams of $l_{1-x}a_x mno_3$ manganites (L = Pr, Sm; A = Ca, Sr). *Phys. Rev. B*, 60 :12191, 1999.

[104] L. Martín-Carrón and A. de Andrés. Excitations of the orbital order in $RMnO_3$ manganites : Light scattering experiments. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :175501, 2004.

[105] Marie May and Anne Marie Cazabat. *Optique. Cours et problèmes résolus.* Dunod, 1996.

[106] F. Mayr, C. Hartinger, M. Paraskevopoulos, A. Pimenov, J. Hemberger, A. Loidl, A. A. Mukhin, and A. M. Balbashov. High-frequency conductivity and phonon properties of $La_{7/8}Sr_{1/8}MnO_3$. *Phys. Rev. B*, 62 :15673, 2000.

[107] T. Mertelj, D. Kuscer, M. Kosec, and D. Mihailovic. Photoinduced infrared absorption in $(La_{1-x}Sr_xMn)_{1-\delta}O_3$: Changes of the small polaron binding energy with doping. *Phys. Rev. B*, 61 :15102, 2000.

[108] A. J. Millis. Cooperative jahn - teller effect and electron - phonon coupling in $La_{1-x}A_xMnO_3$. *Phys. Rev. B*, 53 :8434, 2003.

[109] A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Schraiman. Double exchange alone does not explain the resistivity of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 74 :5144, 1995.

[110] A. J. Millis, R. Mueller, and Boris I. Shraiman. Fermi-liquid-to-polaron crossover. I. General results. *Phys. Rev. B*, 54 :5389, 1996.

[111] A. J. Millis, R. Mueller, and Boris I. Shraiman. Fermi-liquid-to-polaron crossover. II. Double exchange and the physics of colossal magnetoresistance. *Phys. Rev. B*, 54 :5405, 1996.

[112] A. J. Millis, Boris. I. Schraiman, and R. Mueller. Dynamic Jahn - Teller effect and colossal magnetoresistance in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :175, 1996.

[113] Shashanka S. Mitra. Infrared and raman spectra due to lattice vibrations. *Introduction to Chemical Physics by J.C. Slater*, pages 333, chapitre 14, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York and London, 1939.

[114] T. Mizokawa, D. I. Khomskii, and G. A. Sawatzky. Orbital polarons and ferromagnetic insulators in manganites. *Phys. Rev. B*, 63 :024403, 2001.

[115] S. Mori, T. Katsufuji, N. Yamamoto, C. H. Chen, and S-W. Cheong. Microstructure related to charge and orbital ordering in $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$. *Phys. Rev. B*, 59 :13573, 1999.

[116] Y. Moritomo, H. Kuwahara, Y. Tomioka, and Y. Tokura. Pressure effects on charge - ordering transitions in perovskite manganites. *Phys. Rev. B*, 55 :7549, 1997.

[117] Y. Moritomo, A. Machida, K. Matsuda, M. Ichida, and A. Nakamura. Magnetization - dependent behaviors of interband transitions between the exchange - split bands in doped manganite films. *Phys. Rev. B*, 56 :5088, 1997.

[118] A. A. Mukhin, V. Yu. Ivanov, V. D. Travkin, and A. M. Balbashov. Magnetic anisotropy and ground state of the rare - earth ions in $PrMnO_3$ and $NdMnO_3$. *J. Magn. Magn. Mater.*, 226-230 :1139, 2001.

[119] D. Muñoz, N. M. Harrison, and F. Illas. Electronic and magnetic structure of $LaMnO_3$ from hybrid periodic density-functional theory. *Phys. Rev. B*, 69 :085115, 2004.

[120] Y. Murakami, J. P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, K. Hirota, and Y. Endoh. Resonant x - ray scattering from orbital ordering in $LaMnO_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 81 :582, 1998.

[121] E. L. Nagaev. *Physics of Magnetic Semiconductors.* Mir, Moscou, 1983.

[122] K. Nakamura, T. Arima, A. Nakazawa, Y. Wakabayashi, and Y. Murakami. Polarization-dependent resonant - x - ray diffraction in charge - and orbital - ordering phase of $Nd_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$. *Phys. Rev. B*, 60 :2425, 1999.

[123] J. J. Neumeier and J. L. Cohn. Possible signatures of magnetic phase segregation in electron-doped antiferromagnetic $CaMnO_3$. *Phys. Rev. B*, 61 :14319, 2000.

[124] J.A. Ogilvy. *Theory of Wave Scattering from Random Rough Surfaces.* Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1991.

[125] Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, T. Arima, and Y. Tokura. Variation of electronic structure in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ f($0 < x < 0.3$) as investigated by optical conductivity spectra. *Phys. Rev. B*, 55 :4206, 1997.

[126] Y. Okimoto, Y. Tomioka, Y. Onose, Y. Otsuka, and Y. Tokura. Optical study of $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0.4$) in a magnetic field : Variation of electronic structure with charge ordering and disordering phase transitions. *Phys. Rev. B*, 59 :7401, 1999.

[127] Joseph Orenstein and D. H. Rapkine. Comment on « excitonic absorption and superconductivity in $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ ». *Phys. Rev. Lett.*, 60 :968, 1988.

[128] Warren E. Pickett and David J. Singh. Electronic structure and half - metallic transport in the $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ system. *Phys. Rev. B*, 53 :1146, 1996.

[129] K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz, J. C. Scanlon, J. M. Longo, and W. B. Yelon. Structure determination of $CaMnO_3$ and $CaMnO_{2.5}$ by x - ray and neutron methods. *Journal of Solid State Chemistry*, 45 :71, 1982.

[130] E. Pollert, S. Krupička, and Z. Kuzmičová. Structural study of $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ and $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ perovskites. *J. Phys. Chem. Solids*, 43 :1137, 1982.

[131] V.N. Popov. *Journal of Physics Condensed Matter*, 7 :1625, 1995.

[132] Z. Popović and S. Satpathy. Origin of charge - orbital order in the half - doped manganites. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :197201, 2002.

[133] Noëlle Pottier. *Notes de Cours du DEA Physique des Solides - Physique Statistique hors d'équilibre : équation de Boltzmann, réponse linéaire.* Ecole Doctorale de Physique de la Région Parisienne, Paris, http ://cel.ccsd.cnrs.fr/cours/cel-3/cel-3.html, 2000.

[134] Q. Qian, T. A. Tyson, S. Savrassov, C.-C. Kao, and M. Croft. Electronic structure of $La_{1x}Ca_xMnO_3$ determined by spin - polarized x - ray absorption spectroscopy : Comparison of experiments with band - structure computations. *Phys. Rev. B*, 68 :014429, 2003.

[135] S. Quezel-Ambrunaz. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr*, B91 :339, 1968.

[136] M. A. Quijada, J. R. Simpson, L. Vasiliu-Doloc2, J. W. Lynn, H. D. Drew, Y. M. Mukovskii, and S. G. Karabashev. Temperature dependence of low - lying electronic excitations of $LaMnO_3$. *Phys. Rev. B*, 64 :224426, 2001.

[137] E. I Rashba and M. D. Sturge. *Excitons.* North-Holland (Amsterdam), 1982.

[138] P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, A. Delin, , and O. Eriksson. Ground - state and excited-state properties of $LaMnO_3$ from full - potential calculations. *Phys. Rev. B*, 65 :064445, 2002.

[139] H. G. Reik and D. Heese. Frequency dependance of the electrical conductivity of small polarons for high and low temperatures. *J. Phys. Chem. Solids*, 28 :581, 1966.

[140] J. Rodríguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A. H. Moudden, L. Pinsard, and A. Revcolevschi. Neutron - diffraction study of the Jahn - Teller transition in stoichiometric $lamno_3$. *Phys. Rev. B*, 57 :R3189, 1998.

[141] E. Saitoh, S. Okamoto, K. T. Takahashi, K. Tobe, K. Yamamoto, T. Kimura, S. Ishihara, S. Maekawa, and Y. Tokura. Observation of orbital waves as elementary excitations in a solid. *Nature*, 410 :180, 2001.

[142] T. Saitoh, A. E. Bocquet, T. Mizokawa, H. Namatame, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, and M. Takano. Electronic structure of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ studied by photoemission and x - ray - absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 51 :13942, 1995.

[143] J. H. Van Santen and G.H. Jonker. Electric conductivity of ferromagnetic compunds with perovskite structure. *Physica*, 16 :599, 1950.

[144] D. D. Sarma, N. Shanthi, S. R. Barman, N. Hamada, H. Sawada, and K. Terakura. Band theory for ground-state properties and excitation spectra of perovskite $LaMO_3$ (M = Mn, Fe, Co, Ni). *Phys. Rev. Lett.*, 75 :1126, 1996.

[145] S. Satpathy, Zoran S. Popovic, and Filip R. Vukajlovic. Electronic structure of the perovskite oxides : $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 76 :960, 1996.

[146] S. Shimomura, T. Tonegawa, K. Tajima, N. Wakabayashi, N. Ikeda, T. Shobu, Y. Noda, Y. Tomioka, , and Y. Tokura. X - ray diffuse scattering study on charge - localized states of $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0.35, 0.4, 0.5$). *Phys. Rev. B*, 62 :3875, 2000.

[147] E. J. Singley, K. S. Burch, R. Kawakami, J. Stephen, D. D. Awschalom, and D. N. Basov. Electronic structure and carrier dynamics of the ferromagnetic semiconductor $Ga_{1-x}Mn_xAs$. *Phys. Rev. B*, 68 :165204, 2003.

[148] E. J. Singley, R. Kawakami, D. D. Awschalom, and D. N. Basov. Infrared probe of itinerant ferromagnetism in $Ga_{1-x}Mn_xAs$. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :097203, 2002.

[149] J. C. Slater and G. F. Koster. Simplified LCAO method for the periodic potential problem. *Phys. Rev.*, 94 :1498, 1954.

[150] I. V. Solovyev and K. Terakura. Magnetic spin origin of the charge - ordered phase in manganites. *Phys. Rev. Lett.*, 83 :2825, 1999.

[151] Igor Solovyev, Noriaki Hamada, and Kiyoyuki Terakura. t_{2g} versus all $3d$ localization in $LaMnO_3$ perovskites (M = TiCu) : First - principles study. *Phys. Rev. B*, 53 :7158, 1996.

[152] Joëlle Surrel. *Optique Instrumentale. Optique de Fourier.* Ellipses, 1996.

[153] Andres Felipe Santander Syro. *Electrodynamique dans l'état normal et supraconducteur de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$*. PhD thesis, Université Paris VI, 2002.

[154] K. Takenaka, Y. Sawaki, and S. Sugai. Incoherent - to - coherent crossover of optical spectra in $La_{0.825}Sr_{0.175}MnO_3$: Temperature - dependent reflectivity spectra measured on cleaved surfaces. *Phys. Rev. B*, 60 :13011, 1999.

[155] Claude Cohen Tannoudji, Bernard Diu, and Franck Laloë. *Mécanique Quantique II.* Hermann, Paris, 1973.

[156] J. Tempere and J. T. Devreese. Optical absorption of an interacting many - polaron gas. *Phys. Rev. B*, 64 :104504, 2001.

[157] Y. Tokura and Y. Tomioka. Colossal magnetoresistive manganites. *J. Magn. Magn. Mater.*, 200 :1, 1999.

[158] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara Y. Moritomo, and Y. Tokura. Magnetic-field induced metal-insulator phenomena in $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ with controlled charge - ordering instability. *Phys. Rev. B*, 53 :R1689, 1996.

[159] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, H. Kuwahara, and Y. Tokura. Collapse of a charge - ordered state under a magnetic field in $Pr_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 74 :5108, 1995.

[160] T. Tonogai, T. Satoh, K. Miyano, Y. Tomioka, and Y. Tokura. Spectroscopic study of photoinduced charge - gap collapse in the correlated insulators $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$. *Phys. Rev. B*, 62 :13903, 2000.

[161] M. Tovar, G. Alejandro, A. Butera, A. Caneiro, M. T. Causa, F. Prado, and R. D. Sánchez. Esr and magnetization in Jahn - Teller - distorted $LaMnO_{3+\delta}$: Correlation with crystal structure. *Phys. Rev. B*, 60 :10199, 1999.

[162] M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, and S. W. Cheong. Percolative phase separation underlies colossal magnetoresistance in mixed - valent manganites. *Nature*, 399 :560–563, 1999.

[163] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura. Insulator - metal transition and giant magnetoresistance in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. *Phys. Rev. B*, 51 :14103, 1995.

[164] M. v. Zimmermann, J. P. Hill, Doon Gibbs, M. Blume, D. Casa, B. Keimer, Y. Murakami, Y. Tomioka, and Y. Tokura. Interplay between charge, orbital, and magnetic order in $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 83 :4872, 1999.

[165] M. v. Zimmermann, C. S. Nelson, J. P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, D. Casa, B. Keimer, Y. Murakami, C.-C. Kao, C. Venkataraman, T. Gog, Y. Tomioka, and Y. Tokura. X - ray resonant scattering studies of orbital and charge ordering in $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$. *Phys. Rev. B*, 64 :195133, 2001.

[166] M. v. Zimmermann, C. S. Nelson, Y.-J. Kim, J. P. Hill, Doon Gibbs, H. Nakao, Y. Wakabayashi, Y. Murakami, Y. Tokura, Y. Tomioka, T. Arima, C.-C. Kao, D. Casa, C. Venkataraman, and Th. Gog. Resonant x-ray-scattering study of octahedral tilt ordering in $LaMnO_3$ and $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$. *Phys. Rev. B*, 64 :064411, 2001.

[167] Jeroen van den Brink, Giniyat Khaliullin, and Daniel Khomskii. Charge and orbital order in half - doped manganites. *Phys. Rev. Lett.*, 83 :5118, 1999.

[168] J. Volger. *Physica*, 20 :49, 1954.

[169] E. O. Wollan and W. C. Koehler. Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type compounds $[(1-x)La, xCa]MnO_3$. *Phys. Rev.*, 100 :545, 1955.

[170] Scott M. Woodley, Peter D. Battle, Julian D. Gale, and Richard A. Catlow. *Chemistry of Materials*, 15 :1669, 2003.

[171] A. Yakubovskii, A. Trokiner, S. Verkhovskii, A. Gerashenko, and D. Khomskii. Charge and orbital ordering in $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ studied by ^{17}O nmr. *Phys. Rev. B*, 67 :064414, 2003.

[172] Kei Yosida. *Theory of Magnetism.* Springer, 1996.

[173] Peter Y. Yu and Manuel Cardona. *Fundamentals of Semiconductors. Physics and Materials Properties.* Springer, second edition, 1999.

[174] S. Yunoki, J. Hu, A. L. Malvezzi, A. Moreo, N. Furukawa, and E. Dagotto. Phase separation in electronic models for manganites. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :845, 1998.

[175] S. Yunoki, A. Moreo, and E. Dagotto. Phase separation induced by orbital degrees of freedom in models for manganites with Jahn - Teller phonons. *Phys. Rev. Lett.*, 81 :5612, 1998.

[176] Seiji Yunoki, Takashi Hotta, and Elbio Dagotto. Ferromagnetic, A - type, and charge-ordered CE - type states in doped manganites using Jahn - Teller phonons. *Phys. Rev. Lett.*, 84 :3714, 2000.

[177] Seiji Yunoki and Adriana Moreo. Static and dynamical properties of the ferromagnetic Kondo model with direct antiferromagnetic coupling between the localized t_{2g} electrons. *Phys. Rev. B*, 58 :6403, 1998.

[178] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen. Band gaps and electronic structure of transition - metal compounds. *Phys. Rev. Lett.*, 55 :418, 1985.

[179] G. Zampieri, M. Abbate, F. Prado, A. Caneiro, and E. Morikawa. XPS and XAS spectra of $CaMnO_3$ and $LaMnO_3$. *Physica B*, 320 :51, 2002.

[180] C. Zener. Interaction between the d - shells in the transition metals. *Phys. Rev.*, 81 :440, 1951.

[181] Clarence Zener. Interaction between the d - shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Phys. Rev.*, 82 :403, 1951.

Résumé de la thèse

Le travail présenté est une contribution à l'étude des propriétés électroniques des oxydes de manganèse à valence mixte de composition $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 1$). Nous avons mesuré des spectres de réflectivité dans un domaine d'énergie compris entre 0.01 et 2.2 eV en fonction de la température variant de 4 à 300 K. Ces composés sont caractérisés par un diagramme de phase complexe incluant différents types d'ordres entre les moments magnétiques, les charges et les orbitales atomiques d des ions manganèses.

Nous avons interprété la forme et l'évolution des spectres de la conductivité optique, obtenus par transformation de Kramers - Krönig de la réflectivité, en fonction du dopage x et de la température à partir de scénarii d'excitations électroniques et phononiques.

Une analyse quantitative des excitations électroniques est proposée à partir d'un modèle minimal comportant seulement trois transitions optiques : une excitation de nature polaronique due au couplage électron - phonon, une excitation interbande provenant de la levée de dégénérescence des niveaux e_g du manganèse provoquée par l'effet Jahn - Teller et une excitation de transfert de charge entre manganèses et oxygènes. Dans les phases ferromagnétiques et antiferromagnétiques de type A, nous relions, via l'interaction de Double Échange, l'évolution en température de ces excitations avec la polarisation des moments magnétiques localisés sur les ions manganèses. D'autre part, dans les composés à « ordre de charge » ($0.4 \leq x \leq 0.6$), nous mettons en évidence l'effet de la transition structurale, qui est associée généralement à l'établissement des ordres de charge et d'orbitales, sur les paramètres de ces excitations. Nous interprétons l'origine de cet effet par un renforcement du couplage électron - phonon.

Nous avons également étudiés les modes de phonons optiquement actifs en infrarouge des composés $PrMnO_3$, $CaMnO_3$ et $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$. Le nombre élevé d'atomes par maille dans ces composés conduit à un grand nombre de modes de vibration rendant complexe l'interprétation des spectres observés. Afin de déterminer l'énergie de ces modes par l'utilisation du code de dynamique moléculaire GULP, nous avons recherché les paramètres des potentiels d'interaction atomique Buckingham pour les ions Pr^{3+}, Ca^{2+}, Mn^{3+} et Mn^{4+} qui ne sont pas complètement référencés dans les bibliothèques standards appropriées aux structures pérovskites. L'objectif était de déterminer des potentiels qui soient transportables d'un composé à un autre : de $PrMnO_3$ et $CaMnO_3$ vers $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$. D'autre part, nous avons mis en relation les différents modes observés dans ces trois composés en procédant à la classification de leur symétrie ce qui nous a permis d'analyser l'influence de la substitution de Ca par Pr. Une originalité de notre approche a consisté à relier les symétries des vibrations réticulaires de $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ dans la phase monoclinique (basse température) à celles de la phase orthorhombique (haute température). À la transition structurale associée à l'établissement de l'ordre de charge, nous avons ainsi réussi à mettre en évidence l'apparition de modes phonons supplémentaires prédits par le modèle.