



HAL
open science

Propriétés électroniques et magnétiques de quelques oxydes remarquables (BiFeO₃, TbMnO₃, CuO, SrTiO₃)

Pierre Hemme

► **To cite this version:**

Pierre Hemme. Propriétés électroniques et magnétiques de quelques oxydes remarquables (BiFeO₃, TbMnO₃, CuO, SrTiO₃). Physique [physics]. Université Paris Cité, 2022. Français. NNT : 2022UNIP7092 . tel-04229227v2

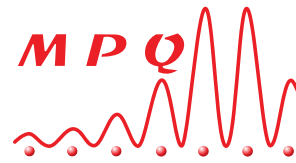
HAL Id: tel-04229227

<https://theses.hal.science/tel-04229227v2>

Submitted on 5 Oct 2023

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 de Paris

École doctorale 564 : Physique en Île-de-France

Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques — UMR 7162

Propriétés électroniques et magnétiques de quelques oxydes remarquables (BiFeO_3 , TbMnO_3 , CuO , SrTiO_3)

par Pierre HEMME

Thèse de doctorat de Physique

dirigée par Maximilien Cazayous

Soutenue le lundi 24 Janvier 2022 devant un jury composé de :

Dr. Sophie De Brion	Institut Néel	Rapportrice
Pr. Jens Kreisel	Université de Luxembourg	Rapporteur
Dr. Brahim Dkhil	Centrale Supélec	Examinateur
Dr. Sylvie Hebert	CRISMAT Caen	Examinatrice
Dr. Yannis Laplace	École Polytechnique	Examinateur
Pr. Pascale Roy	Synchrotron SOLEIL	Membre invitée
Pr. Maximilien Cazayous	Université de Paris	Directeur de thèse

Résumé

Les oxydes, matériaux composés d'atomes d'oxygène, présentent plusieurs propriétés fonctionnelles remarquables : ferroélectricité, piézoélectricité, magnétisme, supraconductivité... et un grand nombre d'avantages technologiques : stabilité, intégrabilité sur silicium et flexibilité de leurs propriétés selon la fonctionnalité désirée. Les perspectives d'applications de ces matériaux sont nombreuses en spintronique, dans les technologies quantiques de l'information ou encore dans la production et la préservation d'énergie.

Parmi cette famille de matériaux, j'ai étudié les propriétés et les excitations de plusieurs composés : SrTiO_3 et les multiferroïques BiFeO_3 , TbMnO_3 et CuO en mettant en œuvre la spectroscopie Raman, des mesures Thz en synchrotron et des mesures acoustiques résolues en temps.

Sur la perovskite SrTiO_3 , j'ai mené des études Raman sur le dopage en calcium et en porteurs. Cette étude met en évidence l'apparition de la ferroélectricité dans le gaz 2D à l'interface de SrTiO_3 par dopage en calcium. Sous l'effet d'un champ électrique, j'ai participé à montrer la création d'une polarisation à l'interface du matériau induite par une migration des charges.

Les multiferroïques sont des matériaux dans lesquels au moins deux ordres ferroïques coexistent dans une même phase.

En combinant des expériences d'acoustique picoseconde à des simulations numériques, les constantes élastiques de BiFeO_3 et TbMnO_3 ont été déterminées. La connaissance des propriétés élastiques de BiFeO_3 permet d'envisager par exemple son utilisation dans des piézotransducteurs. Sur ce même composé, des mesures en tension uniaxiale en spectroscopie Raman ont permis d'exalter sa polarisation et de modifier l'état magnétique et en particulier les ondes de spins.

Enfin pour le composé CuO , multiferroïque entre 208 et 230 K, nous avons mis en évidence par spectroscopie Thz un potentiel électromagnon (onde de spin polaire) additionnel à haute énergie. Sous pression hydrostatique, la phase multiferroïque s'élargie en température en direction de la température ambiante et l'électromagnon de basse énergie voit son activité polaire décuplée.

Mots-Clés : multiferroïque, magnétisme, ferroélectricité, couplage magnéto-électrique, contrainte uni-axiale, spectroscopie Raman, phonon, magnon, électromagnon

Abstract

Oxides, materials composed of oxygen atoms, have several remarkable functional properties : ferroelectricity, piezoelectricity, magnetism, superconductivity ... and a large number of technological advantages : stability, integrability on silicon and flexibility of their properties according to the desired functionality. These materials have numerous applications in spintronics, in quantum information technologies or in energy production and harvesting.

Among this family of materials, I have studied the properties and excitations of several compounds : SrTiO_3 and the multiferroics BiFeO_3 , TbMnO_3 and CuO by implementing Raman spectroscopy, synchrotron Thz measurements and time-resolved acoustic measurements.

On the perovskite SrTiO_3 , I have carried out Raman studies on the calcium and carrier doping. This study highlights the appearance of ferroelectricity in the 2D gas at the interface of SrTiO_3 by calcium doping. Under electric field, I participated to show the creation of a polarization at the interface of the material induced by a migration of charges.

Multiferroics are materials in which at least two ferroic orders coexist in the same phase.

By combining picosecond acoustic experiments with numerical simulations, the elastic constants of BiFeO_3 and TbMnO_3 have been determined. The knowledge of the elastic properties of BiFeO_3 allows to consider its use in piezotransducers for example. On this same compound, measurements under uniaxial tension in Raman spectroscopy show the enhancement of its polarization and the tuning of the magnetic state and in particular the spin waves.

Finally in the compound CuO , multiferroic between 208 and 230 K, we have highlighted by Thz spectroscopy an additional electromagnon (polar spin wave) at high energy. Under hydrostatic pressure, the multiferroic phase expands in temperature towards room temperature and the low energy electromagnon sees its polar activity strongly enhanced.

Keywords : multiferroic, magnetism, ferroelectricity, magneto-electric coupling, uniaxial strain, Raman spectroscopy, phonon, magnon, electromagnon.

Remerciements

"C'est pas moi qui explique mal,
c'est les autres qui sont c***."
Perceval de Galles, *Kaamelott*, (2006)

Le travail de thèse est complexe. C'est un travail de fond avec beaucoup de périodes de doute et de stress où le fait d'être bien entouré est essentiel.

Je souhaite tout d'abord remercier Sophie De Brion et Jens Kreisel d'avoir accepté d'être rapporteur de mon manuscrit de thèse. Je remercie également Sylvie Hebert, Yannis Laplace, Brahim Dkhil et Pascale Roy d'avoir accepté de faire partie de mon jury. La discussion avec vous après ma soutenance a été un moment très stimulant et agréable pour moi.

Je tiens également à remercier mon directeur de thèse Maximilien, qui a accepté de débiter ce projet avec moi et qui a toujours fait preuve d'écoute et d'enthousiasme lors de nos différents projets. Ce fût un plaisir de venir travailler durant ces presque 4 ans.

Je remercie aussi les autres membres de l'équipe SQUAP, Alain pour ses encouragements et son aide durant ma thèse, Yann pour les nombreuses discussions autour des divers matériaux que j'ai pu étudier mais également pour son aide en salle de manip, Sarah pour son aide précieuse lors de la préparation de mon oral mais aussi pour sa bonne humeur quotidienne et enfin Sacha pour son aide en salle d'expérience.

Durant mon travail de thèse, j'ai eu l'opportunité de travailler avec de nombreux collaborateurs que je remercie ici. Pour commencer Laurent Belliard et Bernard Perrin pour leur grand savoir et leur patience sur les expériences d'acoustiques picoseconde. Je remercie également Philippe Djemia pour le temps précieux qu'il m'a consacré durant le confinement afin de m'expliquer les simulations que nous avons réalisé ensemble mais également pour sa bonne humeur lors de nos échanges ensemble. Mes remerciements vont également à Dorothée Colson pour les échantillons de BiFeO_3 et CuO , Dalila Bounoua pour les échantillons de CuO mais aussi Benoît Baptiste et Sophie Nowak pour leur aide précieuse au moment d'orienter les échantillons.

Je remercie également Manuel Bibès et Julien Bréhin pour les échantillons de SrTiO_3 . Enfin, je remercie l'ensemble de la ligne AILES du synchrotron SOLEIL (Pascale, Jean-Blaise, Marine, Rebecca, Benjamin, Thomas, Kelly et Laurent) pour la bonne humeur qui règne sur la ligne et l'accueil exceptionnel qui nous est toujours réservé lorsque l'on vient travailler avec vous. Merci également à Stéphan et Jacko pour le passage en salle blanche.

Merci à tous les membres du laboratoire MPQ et particulièrement l'équipe

administrative (Nathalie, Anne, Jocelyne et Sandrine) mais aussi à l'équipe technique (Patrick, Jimmy, Baptiste et Martial). Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel d'entretien qui nous permet chaque jour de vivre dans un laboratoire propre où il fait bon vivre. Je remercie aussi les autres membres permanents du laboratoire, les post-doctorants et autres doctorants qui m'ont permis de passer ces 4 belles années. Un remerciement tout particulier à Maria Luisa Della Rocca d'avoir accepté d'être ma marraine de thèse et pour ces nombreux encouragements au cours de ces 4 années. Merci également à Pauline Rovillain pour son avis aiguisé en temps que tuteur scientifique.

Lors de ma thèse, j'ai eu le plaisir de travailler dans le thésarium 645B avec des gens extraordinaires qui m'ont accompagné durant ma thèse. Je commencerais tout d'abord par Ian, mon mentor de la spectroscopie Raman, qui m'a tout enseigné sur cette technique et sur les matériaux multiferroïques en général, avec une véritable envie de transmettre que j'ai beaucoup apprécié. Je remercie également Bastien que j'ai pu connaître durant mon stage et avec qui j'ai eu plaisir à travailler. Je remercie aussi Cynthia, Adrian, Romain, Dimitri, Massil, Massine, Chloé, Salvo et Mehdi. Merci à Quentin pour sa bonne humeur et ses conseils avisés durant mes deux premières années de thèse. Merci également à Soumaya pour sa gentillesse et son écoute quotidienne.

Une pensée particulière pour mes collègues que j'ai laissé récemment, Abdallah que j'ai connu depuis le début de ma thèse et qui a été un soutien constant durant ces 3 années, Alexis et Manel, la nouvelle génération de thésards de l'équipe SQUAP, qui sont des personnes avec qui j'ai eu énormément de plaisir à travailler sur ma dernière année de thèse. Je remercie également Ulysse pour nos longues discussions de l'été sur la manière dont on organisait nos vies. Enfin, je remercie Nathaly pour sa grande expérience, ses précieux conseils, sa bonne humeur et sa personnalité rayonnante.

Bien sûr je ne pourrais pas continuer ces remerciements sans penser à Abdelali, que je connais depuis maintenant 7 ans et qui est une source continue de bonne humeur et de discussion très enrichissante. Je remercie également mon camarade Grégoire, dit Lagouse, que je connais également depuis mon arrivée à la fac et avec qui je passais le plus clair de mon temps le matin à discuter de sport, de politique et bien sûr de son sujet favori, le COVID, une vocation pour la médecine non assouvi certainement.

Enfin, je vais finir par le quintet magique, ceux que j'ai connu depuis le début de ma thèse et qui m'ont épaulé d'une manière indescriptible durant ma thèse. Tout d'abord Nicolas, avec qui j'ai pu partager ma passion de l'enseignement mais aussi une passion pour les jeux de mots en tout genre. La période de rédaction chez toi à été un moment charnière de ma thèse. Vient ensuite Jean-Côme, mon collègue de toujours, avec qui j'ai eu le bonheur de partager et d'échanger chaque jour, toujours dans la bonne humeur et l'humour. Ce fût un soutien essentiel pour moi. Il y a également mon Toulousain préféré, Marco, avec ces histoires délirantes et nos pauses cigarettes à parler de nos expériences de Raman interminables. Vient enfin les deux dernières personnes qui m'ont entouré durant ma thèse au laboratoire, Jacko et Gaël. Cette thèse n'aurait jamais pu être réussie sans vous, vous avez été une oreille quotidienne et de véritables "grand frère" et "grande soeur" de thèse, pour me guider, m'accompagner et m'aider dans cette dure épreuve de la thèse. Je vous en serait éternellement reconnaissant.

Je n'oublie pas aussi mes camarades du handball, Margaux et Natacha, ainsi que mon coach Laurent, qui m'ont permis chaque semaine de me défouler pour oublier les problèmes durant cette thèse.

Pour continuer sur ces remerciements, je souhaite remercier mes premiers instructeurs de la physique, ceux sans qui ma passion pour la physique n'aurait certainement pas été aussi importante. Je pense notamment à Monsieur Barriaux et Monsieur Cailleau, mes professeurs durant mes années de lycée mais également à Monsieur Goudichaud, mon professeur de physique en première année de classe préparatoire. Cette passion de transmettre qui les habitent m'a d'ailleurs inspiré et je remercie à ce titre Matthieu Bonaraotta et Kristine Jurski qui m'ont permis d'enseigner à l'IUT de Paris Diderot durant ces 3 ans de thèse.

Cette thèse n'aurait pu être réussie sans les moments de détente du week-end avec mes amis de toujours et comme l'un d'eux me l'a dit "dans la vie, chosis bien tes amis" ce que je pense avoir bien fait. À ce titre, je tiens à remercier tous mes amis avec qui j'ai pu échanger sur mes travaux mais également sur la vie de thésard. Ces conversations, bien que banales, sont des bouffées d'air frais dans la vie de la thèse. Ainsi, je remercie Cédric, Julia, Emmanuel, Etienne, Florian, Hélène, July et Florian, Laurie, Marie Rémy et Léo, Nicolas, Pierre, Quentin et Florence, Robin, Samuel, Valentin, Sébastien, Alexis, Martin et enfin mon collègue de rédaction avec qui j'ai pu partager cette longue période, Quentin. Merci enfin à Patricia et Patrick de m'avoir accompagné durant ces 3 années de thèse lors de nos rencontres.

Bien évidemment, je ne pourrais finir ces remerciements sans évoquer ma famille. Je commencerais par avoir une pensée pour mes grands parents disparus qui je l'espère sont fiers du travail que j'ai pu accomplir durant ces trois années de thèse. Je tiens à remercier ma tata Fabienne, mon tonton Kurt et mon tonton Bertrand, Liliane et Jean-Claude pour leur soutiens et leur aide pour chaque période de ma thèse, où j'essayais de leur expliquer tant bien que mal le but de mon travail. Je remercie également mes cousins Nicolas, Thomas, Théo et Guillaume ainsi que mes cousines Ambre et Aurore, les moments passés ensemble étaient une parenthèse parfaite à ce stress de la thèse. Merci aussi à Katy, Thierry et Marianne, qui font partie de ma famille dans mon coeur.

Je remercie également les parents de Pauline, Karine et Thierry, ainsi que Léa pour l'écoute qu'ils m'ont accordé durant ces trois années.

Je remercie aussi ma grande soeur Manon ainsi que Anthony, qui m'ont toujours encouragé dans la poursuite de mes études et ont toujours été une oreille attentive pour écouter mes différents problèmes du quotidien. Ma soeur a aussi été un grand soutien pour les heures les plus complexes de ma thèse, notamment ces derniers mois avec les problèmes rencontrés.

Enfin, je n'aurais pu réussir sans le soutien inconditionnel de mes parents, qui m'ont soutenu depuis le début de mes études. Leur aide m'a permis de réussir à tenir durant cette longue épreuve qu'est la thèse, avec leurs conseils dans les moments clés et leur présence dans les moments difficiles. Ce travail leur est grandement dédié.

Je finirais par remercier Pauline pour son aide au quotidien, sa gentillesse et son appui durant ces 3 années de thèse. Je lui serait éternellement reconnaissant.

Table des matières

Remerciements	v
Introduction	xiii
1 Méthodes expérimentales	1
1.1 Spectroscopie Raman	2
1.1.1 Principe	2
1.1.2 Approche classique de la diffusion Raman	3
1.1.3 Approche quantique de la diffusion Raman	6
1.1.4 Montage expérimental	15
1.2 Déformation uniaxiale	19
1.2.1 Avantages de la technique	20
1.2.2 Concepts basiques de contrainte et de tension	20
1.2.3 Utilisation de la cellule de déformation uniaxiale	21
1.3 Acoustique picoseconde et réflectométrie résolue en temps	26
1.3.1 Principe de l'acoustique picoseconde	26
1.3.2 Montage expérimental	31
1.4 Spectroscopie Infrarouge - TéraHertz	35
1.4.1 Synchrotron SOLEIL et spectroscopie	36
1.4.2 Mesures spectroscopies THz	37
1.4.3 Montage expérimental	41
2 Matériaux Multiferroïques	49
2.1 Ordres ferroïques	50
2.1.1 Ordres magnétiques	50
2.1.2 Structures magnétiques	56
2.1.3 Ordre ferroélectrique	59
2.1.4 Couplage magnéto-électrique	64
2.2 La ferrite de bismuth BiFeO_3	68
2.2.1 Structure cristallographique	68
2.2.2 Ordre ferroélectrique	69
2.2.3 Ordre magnétique	70
2.2.4 Ordre magnéto-électrique	71
2.3 Propriétés dynamiques	72
2.3.1 Excitations de réseaux : les phonons	72
2.3.2 Excitations magnétiques : les magnons et les électromagnons	74
2.4 La manganite de terbium TbMnO_3	77

2.4.1	Structure cristallographique	77
2.4.2	Ordre magnétique	78
2.4.3	Couplage entre ordre magnétique et cristallin : apparition de la polarisation	80
2.4.4	Dynamique électronique	81
2.5	L'oxyde de cuivre CuO	83
2.5.1	Structure cristallographique	83
2.5.2	Ordre magnétique	84
2.5.3	Propriétés dynamiques	87
3	Etude du titanate de strontium SrTiO₃ (STO)	93
3.1	Généralités sur SrTiO ₃	93
3.1.1	Structure et phénomènes physiques associés à SrTiO ₃	94
3.1.2	Effets des défauts en oxygène	97
3.1.3	Apports de LaAlO ₃ (LAO)	98
3.2	Généralités du système SrTiO ₃ /LaAlO ₃	98
3.2.1	Conductivité de surface	99
3.2.2	Mécanismes à l'origine de la formation des gaz 2D	100
3.3	Généralités sur le système Al/SrTiO ₃	102
3.3.1	Formation du gaz 2D	102
3.3.2	Caractéristiques du gaz 2D Al/SrTiO ₃	103
3.4	Modes de phonons dans SrTiO ₃	104
3.4.1	Spectroscopie Raman dans SrTiO ₃	105
3.4.2	Spectroscopie Raman de SrTiO ₃ dopé en oxygène	106
3.4.3	Modes ferroélectriques dans Sr _{1-x} Ca _x TiO ₃	107
3.4.4	SrTiO ₃ sous champ électrique	110
4	Résultats sur les matériaux multiferroïques	115
4.1	Détermination des constantes élastiques pour le composé TbMnO ₃	116
4.1.1	Constantes élastiques de TbMnO ₃	116
4.1.2	Présentation des échantillons	118
4.1.3	Mesures expérimentales	119
4.1.4	Modélisations numériques et ajustement des constantes élastiques	124
4.2	Détermination des constantes élastiques pour le composé BiFeO ₃	130
4.2.1	Constantes élastiques de BiFeO ₃	130
4.2.2	Présentation des échantillons	131
4.2.3	Mesures expérimentales	132
4.2.4	Modélisation numérique et ajustement des constantes élastiques	137
4.3	Mesures de déformation uniaxiale sur le composé BiFeO ₃ par spectroscopie Raman	140
4.3.1	Mesures de BiFeO ₃ sous pression hydrostatique et sous forme de films mince	141
4.3.2	Présentation de l'expérience et de l'échantillon	143
4.3.3	Expérience de spectroscopie Raman sous déformation uniaxiale dans le composé BiFeO ₃	145
4.3.4	Expérience de Raman confocal sous déformation uniaxiale dans le composé BiFeO ₃	149

4.3.5	Commentaires	152
4.4	Etude des électromagnons de CuO par spectroscopie IR/THz et Raman	153
4.4.1	Électromagnons dans CuO et mesures précédentes	154
4.4.2	Présentation des échantillons	155
4.4.3	Observations des différentes excitations dans CuO	157
4.4.4	Étude de la dépendance d'un électromagnon de CuO sous pression hydrostatique par spectroscopie THz	167
4.5	Conclusion	170
5	Résultats sur SrTiO₃	173
5.1	Effet du dopage en calcium dans le gaz 2D de Sr _{1-x} Ca _x TiO ₃	173
5.1.1	Études préliminaires	174
5.1.2	Présentation des échantillons	174
5.1.3	Mesures par spectroscopie Raman	175
5.1.4	Discussion	177
5.2	Dopage en calcium et en porteurs dans SrTiO ₃	179
5.2.1	Études préliminaires	179
5.2.2	Présentation des échantillons	182
5.2.3	Mesures expérimentales	183
5.2.4	Discussion	187
5.3	Gaz 2D de AlO _x SrTiO ₃ et SrTiO ₃ /LaAlO ₃ sous champ électrique	187
5.3.1	Études préliminaires	187
5.3.2	Présentation des échantillons et du dispositif	189
5.3.3	Mesures expérimentales	189
5.3.4	Discussion	198
5.4	Conclusion	200
	Annexes	203
	Annexe A Équations de Christoffel dans TbMnO₃	205
A.1	Plan [x ₁ , x ₂]	205
A.2	Plan [x ₁ , x ₃]	206
A.3	Plan [x ₂ , x ₃]	206
	Annexe B Équations de Christoffel dans BiFeO₃	209
B.1	Plan (110) de BiFeO ₃	209
B.2	Direction [110]	210
	Conclusion	211

Introduction

La stratégie technologique actuelle dans le domaine du traitement et du stockage de l'information consiste à réduire la taille des dispositifs électroniques jusqu'à atteindre les limites fondamentales en termes de capacité d'intégration et de performances. Afin de dépasser le système CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*), la recherche s'est orientée depuis plusieurs années sur de nouvelles architectures basées sur la manipulation du degré de liberté du spin électronique, la spintronique. Ces dispositifs sont déjà une réalité avec le transistor à effet de champ à spin (spin-FET). Ce type de dispositif ne nécessite pas de courants de charge pour fonctionner et allie une meilleure efficacité énergétique à une vitesse de traitement des données accrue. Pour permettre la génération efficace, le transport, la manipulation et la détection de l'information basée sur les spins, il est indispensable de développer de nouveaux matériaux ayant les fonctionnalités nécessaires pour élaborer de nouveaux types de dispositifs spintroniques.

Les oxydes sont des matériaux remarquables ayant un caractère multifonctionnel et fortement corrélé, en faisant des candidats adaptés pour être les éléments de base à la construction de dispositifs spintroniques.

Parmi les oxydes, les cuprates (oxydes de cuivre) sont les composés ternaires qui illustrent parfaitement cette richesse avec un état fondamental supraconducteur à haute température.

Les oxydes ternaires qui cristallisent dans la structure cristalline pérovskite ABO_3 sont particulièrement intéressants de par leurs états fondamentaux qui peuvent être isolants, semi-conducteurs ou métalliques voir supraconducteurs et de par leurs propriétés piézoélectriques, magnétiques, ferroélectriques et multiferroïques.

Dans cette famille d'oxyde, mon travail s'est focalisé sur le composé $SrTiO_3$ et la système $Al/SrTiO_3$. C'est en 2004 qu'un gaz bidimensionnel de charges possédant une haute mobilité fût observé à l'interface de $LaAlO_3/SrTiO_3$. Découvrir un canal de conduction à l'interface de deux isolants est tout simplement extraordinaire. Depuis cette date, les travaux sur ce composé ont été démultipliés pour déterminer l'origine et toutes les propriétés de ce gaz 2D d'autant que $SrTiO_3$ présente l'avantage de pouvoir être intégré dans les technologies de semi-conducteurs existantes.

J'ai également étudié une classe importante d'oxyde ternaire, les multiferroïques, des matériaux où plusieurs ordres ferroïques coexistent dans une même phase. Dans certains cas, le couplage fort entre les différents ordres est tel qu'il conduit à l'observation d'effets spectaculaires comme la rotation du vecteur de polarisation avec l'application d'un champ magnétique au travers de l'effet magnétoélectrique ou encore

la naissance d'excitations hybrides telles que les électromagnons. Si cet effet est le plus connu dans les multiferroïques, l'interaction entre les ordres ne se limite pas à celle entre le magnétisme et la ferroélectricité, les interactions élastiques pouvant être également déterminantes pour les propriétés de ces composés.

C'est dans ce cadre que j'ai étudié les composés BiFeO_3 , TbMnO_3 et CuO . Ces matériaux présentant un ordre magnétique complexe à longue portée apparaissent comme un nouveau support pour les applications de la spintronique.

Ce manuscrit se divise en cinq chapitres.

J'exposerai dans un premier temps les techniques expérimentales mises en œuvre dans ce travail : les spectroscopies Raman, TéraHertz (THz) et Brillouin résolue en temps au travers des processus physiques mis en jeu et des dispositifs expérimentaux. Ce chapitre explicite également les dispositifs permettant d'appliquer des paramètres extérieurs aux matériaux (champ électrique, pression hydrostatique, contrainte uniaxiale). Le second chapitre aborde les interactions microscopiques dans les matériaux multiferroïques et présente plus particulièrement les composés étudiés : la ferrite de bismuth BiFeO_3 , la manganite de terbium TbMnO_3 et l'oxyde de cuivre CuO .

Le chapitre trois présente le titanate de strontium SrTiO_3 et en particulier les mécanismes de formation des gaz 2D aux interfaces.

Le pénultième chapitre rassemble mes travaux sur les matériaux multiferroïques. Je montrerai comment les constantes élastiques de TbMnO_3 et BiFeO_3 ont pu être déterminées en combinant dans une approche originale des mesures acoustiques résolues en temps et des simulations numériques. J'aborderai ensuite mes mesures de contrainte uniaxiale menées par spectroscopie Raman sur BiFeO_3 . Enfin, j'exposerai les travaux menés sur les électromagnons de CuO à pression ambiante et sous pression hydrostatique par spectroscopie THz au synchrotron Soleil.

Le dernier chapitre est consacré à SrTiO_3 et au gaz 2D à son interface. Plus particulièrement, j'ai travaillé sur l'effet des dopages en calcium, porteurs ou sur l'effet du champ électrique sur ce composé.

Chapitre 1

Méthodes expérimentales

Sommaire

1.1	Spectroscopie Raman	2
1.1.1	Principe	2
1.1.2	Approche classique de la diffusion Raman	3
1.1.3	Approche quantique de la diffusion Raman	6
1.1.4	Montage expérimental	15
1.2	Déformation uniaxiale	19
1.2.1	Avantages de la technique	20
1.2.2	Concepts basiques de contrainte et de tension	20
1.2.3	Utilisation de la cellule de déformation uniaxiale	21
1.3	Acoustique picoseconde et réflectométrie résolue en temps	26
1.3.1	Principe de l'acoustique picoseconde	26
1.3.2	Montage expérimental	31
1.4	Spectroscopie Infrarouge - TéraHertz	35
1.4.1	Synchrotron SOLEIL et spectroscopie	36
1.4.2	Mesures spectroscopies THz	37
1.4.3	Montage expérimental	41

Dans cette partie, je présenterai les différentes techniques expérimentales que j'ai utilisées durant ma thèse pour aborder par plusieurs angles l'étude de divers composés. Je commencerai tout d'abord par la spectroscopie Raman, puis j'aborderai la technique d'acoustique picoseconde réalisée à l'INSP (Sorbonne Université) et enfin la spectroscopie THz/Infrarouge que j'ai mis en œuvre au synchrotron SOLEIL.

Nombre d'onde	Fréquence	Énergie	Température
1 cm⁻¹	29.98 GHz	0.124 meV	1.44 K
33.4 cm ⁻¹	1 THz	4.14 meV	47.98 K
8.06 cm ⁻¹	241.8 GHz	1 meV	11.6 K
0.695 cm ⁻¹	20.84 GHz	0.086 meV	1 K

TABLE 1.1 – Conversion des différentes unités utilisées durant mes expériences.

1.1 Spectroscopie Raman

La diffusion Raman est un phénomène mis en évidence par les physiciens indiens C. V. Râman et K. S. Krishnan [1] et indépendamment par les physiciens Landsberg et Mandelstam (URSS) [2] en 1928 au cours de travaux sur la diffusion de la lumière dans les cristaux liquides pour Raman et dans le quartz pour Landsberg et Mandelstam. Raman fut lauréat du prix Nobel de physique en 1930 pour ses travaux. Cet effet avait auparavant été prédit théoriquement par le physicien autrichien Adolf Smekal en 1923.

La diffusion Raman fait appel au processus de diffusion inélastique de la lumière et permet de sonder une large gamme d'excitations de la matière (vibrations moléculaires, excitations électroniques et magnétiques des matériaux, ...).

1.1.1 Principe

Quand un faisceau de lumière monochromatique vient éclairer un matériau (gaz, liquide, solide), il peut être absorbé, transmis, réfléchi ou diffusé. La lumière diffusée est de deux types : élastique (diffusion Rayleigh) ou inélastique (diffusion Raman ou Brillouin). Dans un phénomène de diffusion, le faisceau incident a une énergie ω_i et le faisceau diffusé une énergie ω_d . Si l'énergie du faisceau incident est la même que celle du faisceau diffusé ($\omega_i = \omega_d$), on parle de diffusion Rayleigh. Pour la diffusion inélastique, l'énergie du faisceau incident est différente de celle du faisceau réfléchi ($\omega_i \neq \omega_d$), on parle de diffusion Raman (ou Brillouin).

La diffusion Rayleigh tire ses origines des fluctuations spatiales (impuretés de l'échantillon, défaut sur la surface du matériau ...) tandis que la diffusion Raman provient des fluctuations temporelles. Parmi ces dernières, on retrouve par exemple les excitations du réseau (phonons), électroniques, magnétiques (magnons) ou encore une hybridation d'un phonon et d'un magnon (électromagnon).

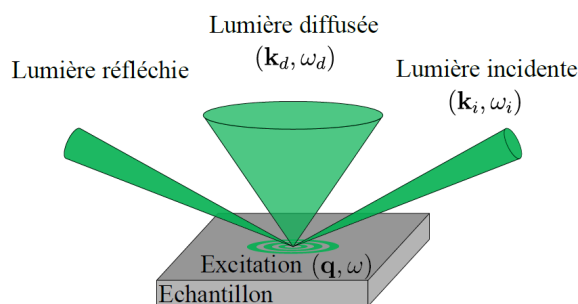


FIGURE 1.1 – Schéma du principe de diffusion Raman. La lumière diffusée contient de la diffusion Raman et Rayleigh [3].

Ces excitations sont visibles en spectroscopie Raman selon deux types de processus, Stokes (création d'un état) ou Anti-Stokes (destruction d'un état). Le photon incident ω_i interagit avec la matière et une partie du rayonnement est diffusée à une

fréquence légèrement différente de la fréquence incidente : c'est le déplacement Raman (Figure (1.1)).

En Figure (1.2) est présenté un spectre Raman avec les processus Stokes et Anti-Stokes. La diffusion Rayleigh est 10^6 fois plus intense que la diffusion Raman, ce qui nécessite tout d'abord une préparation de notre échantillon pour obtenir une surface optique plane et ainsi minimiser la diffusion Rayleigh. Il faut également mettre en œuvre un dispositif expérimental capable d'éliminer efficacement la diffusion Rayleigh.

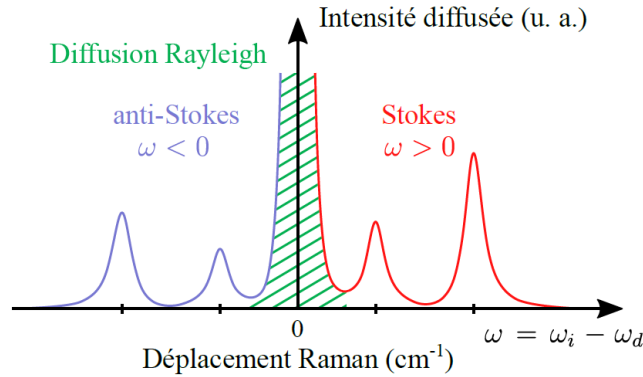


FIGURE 1.2 – Schéma d'un spectre Raman montrant la diffusion Rayleigh et les diffusions Stokes et Anti-Stokes [3].

1.1.2 Approche classique de la diffusion Raman

D'un point de vue classique, la diffusion Raman peut être abordée comme l'interaction entre le matériau et le champ électrique de la lumière (1.1.1) noté :

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \quad (1.1.1)$$

avec E_i l'amplitude du champ électrique. On reconnaît ici la forme d'une onde plane monochromatique. Ce champ électrique incident va venir déformer le nuage électronique des atomes composant notre matériau, induisant une polarisation électrique macroscopique. Pour un champ électrique faible, cette polarisation va être proportionnelle au champ électrique incident :

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \overset{\leftrightarrow}{\chi} \mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) \quad (1.1.2)$$

avec $\overset{\leftrightarrow}{\chi}$ le tenseur de susceptibilité électronique et ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide [4]. $\overset{\leftrightarrow}{\chi}$ peut être vu comme la "capacité du nuage électronique des atomes à se déformer" sous l'effet de $\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t)$.

Il peut être écrit sous la forme :

$$\overset{\leftrightarrow}{\chi} = \chi_0 + \left(\frac{\partial \chi}{\partial U} \right)_0 \mathbf{U} \text{ avec } \mathbf{U} = \mathbf{U}_0 \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_0 t) \quad (1.1.3)$$

avec \mathbf{U} une excitation du matériau. En présence de vibrations atomiques, la polarisation devient alors :

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \chi_0 \epsilon_0 \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) + \epsilon_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial U} \right)_0 \mathbf{U} \cdot \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \quad (1.1.4)$$

qui, en combinant les équations (1.1.1), (1.1.2), (1.1.3) et (1.1.4) donne :

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) &= \chi_0 \epsilon_0 \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \\ &+ \frac{1}{2} \epsilon_0 \mathbf{E}_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial U} \right)_0 \cos[(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i + \omega_0) t] \\ &+ \frac{1}{2} \epsilon_0 \mathbf{E}_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial U} \right)_0 \cos[(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i - \omega_0) t] \end{aligned} \quad (1.1.5)$$

Dans l'équation (1.1.5), le premier terme correspond à la diffusion Rayleigh avec une fréquence diffusée égale à la fréquence incidente ($\omega_d = \omega_i$). Le second terme correspond à un processus anti-Stokes (destruction d'une excitation) de fréquence $\omega_d = (\omega_i + \omega_0)$ tandis que le troisième terme correspond à un processus Stokes (création d'une excitation) de fréquence $\omega_d = (\omega_i - \omega_0)$. On donne une représentation des processus Stokes et Anti-Stokes et la place du tenseur Raman $\overset{\leftrightarrow}{\chi}$ dans le processus de diffusion en Figure (1.3).

De l'équation (1.1.5), on déduit la conservation de l'énergie $\omega_d = \omega_i \pm \omega$ ainsi que la conservation du vecteur d'onde $\mathbf{k}_d = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{q}$.

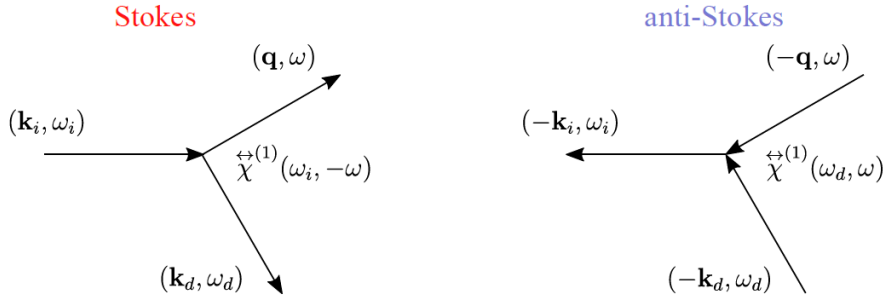


FIGURE 1.3 – Processus Stokes et Anti-Stokes de diffusion Raman illustrant le lien avec le tenseur de polarisation électronique $\overset{\leftrightarrow}{\chi}^{(1)}$ [3].

Section efficace de diffusion

La section efficace de diffusion Raman $\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega}$ représente la probabilité ($d\sigma$) qu'un photon incident soit diffusé via un processus inélastique au sein d'un angle solide $d\Omega$ et avec une énergie comprise entre ω_d et $\omega_d + d\omega$.

Si on souhaite calculer le nombre de photons diffusés par unité de temps $N(\omega_T)$ au sein de l'angle solide et pour toutes les énergies de notre intervalle, on a alors :

$$N(\omega_T) = \Phi_i \int \int \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} d\omega d\Omega \quad (1.1.6)$$

Dans l'équation (1.1.6), Φ_i représente le flux de photons incidents. En sachant que les processus de diffusion sont isotropes, on peut déduire que notre section efficace l'est aussi et donc que notre nombre Φ_i ne dépend pas de l'angle solide choisi. Ainsi, l'intensité Raman mesurée $I(\omega_T)$ est proportionnelle à $N(\omega_T)$ et donc à la section efficace de diffusion Raman.

$$I(\omega_T) \propto N(\omega_T) \propto \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \quad (1.1.7)$$

Tenseur Raman et règles de sélection

L'intensité des radiations Raman diffusées est donnée par la moyenne temporelle de la puissance émise par la polarisation induite. Cette intensité dépend de la polarisation des faisceaux incident (e_i) et diffusé (e_d). L'intensité diffusée est proportionnelle à :

$$I_d \propto |e_i \cdot \mathcal{R} \cdot e_d|^2 \quad (1.1.8)$$

où \mathcal{R} représente le tenseur Raman $\overset{\leftrightarrow}{\chi}^{(1)}$ de l'équation (1.1.4).

Dans ce tenseur, toutes les symétries du cristal étudié sont présentes. Les polarisations incidentes et diffusées permettent de sélectionner les éléments de symétries du tenseur Raman.

Le choix de la polarisation de la lumière incidente et diffusée joue donc un rôle prépondérant dans la spectroscopie Raman.

Pour choisir la polarisation de la lumière permettant d'observer un mode, il est nécessaire de se pencher sur la représentation irréductible du groupe du cristal. Prenons l'exemple du groupe ponctuel D_{4h} . Le tenseur Raman se décompose en 5 représentations irréductibles : A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} , $E_g^{(1)}$ et $E_g^{(2)}$.

Le tenseur \mathcal{R} de l'équation (1.1.8) se réécrit dans une base de représentation linéaire tel que :

$$\mathcal{R} = \underbrace{\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}}_{A_{1g}} + \underbrace{\begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{B_{1g}} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{B_{2g}} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & e & 0 \end{pmatrix}}_{E_g^{(1)}} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{E_g^{(2)}} \quad (1.1.9)$$

Comme mentionné, les polarisations permettent de sélectionner des éléments du tenseur. Pour un faisceau incident polarisé selon la direction (1 0 0) et un faisceau rétrodiffusé polarisé selon la direction (0 1 0), noté $Z(XY)\bar{Z}$ en notation de Porto [5] et qui correspond à une polarisation croisée en rétrodiffusion, on obtient pour le mode B_{2g} :

$$I_d \propto |e_i \cdot \mathcal{R} \cdot e_d|^2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = d^2 \quad (1.1.10)$$

Pour une polarisation $Z(XX)\bar{Z}$, on aurait obtenu pour le mode B_{2g} $\text{Id} = 0$. On peut ainsi déterminer les éléments activés par les règles de polarisation appelées règles de sélection Raman. On remarque que pour certaines polarisations de la

lumière, les spectres contiendront nécessairement des mélanges de différents modes.

1.1.3 Approche quantique de la diffusion Raman

L'approche classique de la diffusion Raman n'explique pas la réalité physique du processus Raman. Elle ne permet pas de voir le rôle majeur des électrons dans ce processus. Avec l'approche quantique et en considérant une diffusion par des phonons, nous allons voir que les photons correspondent à l'élément excitateur de notre matériau et les phonons au quanta d'énergie résultant de la diffusion. Pour que ces deux quantas entrent en interaction, il est nécessaire de prendre en compte les électrons du cristal.

Hamiltonien et interaction lumière-matière

Notre matériau est composé de différentes particules chargées : les électrons et les noyaux atomiques. Chaque électron est pourvu d'une énergie cinétique et interagit avec les autres électrons via une interaction coulombienne. Ce système étant complexe à étudier, il est nécessaire de faire plusieurs approximations pour le simplifier [6].

- **Approximation de Born-Hoppenheimer** : Nous allons considérer que les ions formés par les noyaux atomiques sont fixes et que les électrons (qui ont une vitesse 10^3 fois supérieure à celle des ions) se déplacent au milieu de ce champ cristallin.
- **Effet d'écrantage** : Le champ électromagnétique (seule perturbation extérieure que nous allons considérer ici) va seulement influencer le comportement des électrons qui se réarrangent de telle sorte que la perturbation extérieure ne sera pas visible pour les ions.

Avec ces hypothèses, on peut écrire le hamiltonien du système isolé :

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + V(\vec{\mathbf{r}}_i) \quad (1.1.11)$$

où p_i , m_i et r_i représentent respectivement l'impulsion, la masse effective et la position des électrons et V le potentiel effectif dans lequel les électrons évoluent.

Il est maintenant nécessaire d'intégrer à notre hamiltonien les interactions avec le champ électromagnétique dû au laser qui irradie notre matériau. Pour cela, on fait appel au potentiel vecteur \vec{A} . On rappelle la jauge de Coulomb $\nabla \cdot \vec{A} = 0$ qui a pour effet de remplacer l'opérateur position \vec{p} par $\vec{p} + q\vec{A}(\vec{r})$. Notre équation (1.1.11) devient donc, pour des états électroniques de charge $-e$:

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \frac{(\vec{p}_i - e\vec{A}(\vec{r}_i))^2}{2m_i} + V(\vec{\mathbf{r}}_i) \quad (1.1.12)$$

Le hamiltonien du champ électromagnétique s'ajoute à notre système et s'écrit :

$$H_{champ} = \frac{\epsilon_0}{2} \int d^3r (E^2 + c^2 B^2) \quad (1.1.13)$$

Enfin il nous reste à ajouter les termes résultant des différents couplages : le couplage électron photon que l'on notera $H_{e-\gamma}$ et un terme de couplage entre les électrons et le réseau que l'on notera $H_{e-phonon}$.

Toutes ces interactions forment le hamiltonien global de notre système qui est de la forme :

$$H = \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{(\vec{p}_i - e\vec{A}(\vec{r}_i))^2}{2m_i}}_{H_0} + V(\vec{r}_i) + \underbrace{\frac{\epsilon_0}{2} \int d^3r (E^2 + c^2 B^2)}_{H_{champ}} + H_{e-\gamma} + H_{e-phonons} \quad (1.1.14)$$

Processus de diffusion des phonons

À l'état initial, le cristal se trouve dans son état fondamental. Prenons l'exemple d'un composé dans lequel les bandes de valence sont pleinement occupées et ses bandes de conduction sont vides. Le processus de diffusion Raman se divise en trois étapes successives (Figure (1.4)) :

1. Un photon incident (\mathbf{k}_i, ω_i) arrive et est absorbé. Il excite un électron de la bande de valence. Cet électron transite vers la bande de conduction à une énergie $\omega_a(\mathbf{k}_i)$ de la bande de conduction. Si $\omega_i = \omega_a$, on parle de diffusion Raman résonnante et la transition est réelle. En revanche, si $\omega_i \neq \omega_a$, la transition est dite virtuelle. Ce processus fait intervenir le couplage électron-photon contenu dans le hamiltonien $H_{e-\gamma}$ de l'équation (1.1.14).

2. L'un des membres de la paire électron-trou créée dans la première étape est diffusé par un phonon d'énergie ω et de vecteur d'onde \mathbf{q} . À cette étape, la paire électron-trou passe d'un état $|a\rangle$ à un état $|b\rangle$. Ce processus peut être intra-bande (Figure (1.4.a)) ou inter-bande (Figure (1.4.b)). Ce processus fait intervenir le couplage électron-phonon contenu dans le hamiltonien $H_{e-phonon}$ de l'équation (1.1.14).

3. La paire électron-trou se recombine et émet un photon diffusé (\mathbf{k}_d, ω_d). Le système revient alors dans son état fondamental. Cette dernière étape est contenue dans le hamiltonien $H_{e-\gamma}$.

Ainsi, d'après les lois de conservation, on obtient au sein du système les lois suivantes :

$$\begin{aligned} \omega &= \omega_i - \omega_d \\ \mathbf{q} &= \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_d \end{aligned} \quad (1.1.15)$$

L'énergie est conservée sur l'ensemble du processus Raman tandis que le vecteur d'onde est conservé à chaque étape. Notons également qu'il n'y a pas d'ordre temporel pour la réalisation des étapes quantiques de la diffusion Raman.

Le taux de transition pour un processus complet de diffusion Raman est donné par la règle d'or de Fermi : [7]

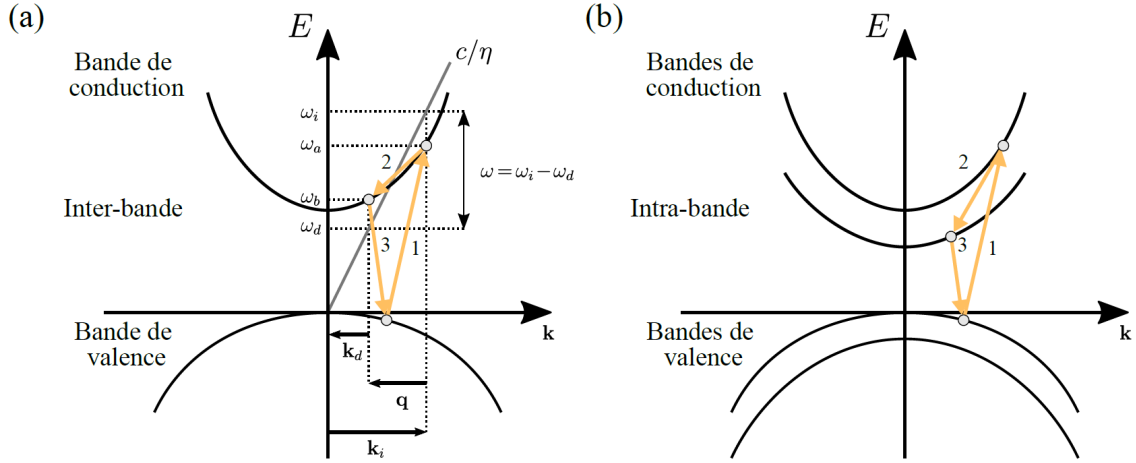


FIGURE 1.4 – Mécanisme de diffusion Raman des phonons - **a.** Processus Stokes de diffusion Raman inter-bande et **b.** intra-bande [3].

$$T_{I-F} = \sum_{a,b} \frac{\langle n_i - 1, n_d + 1, n_e + 1 | H_{e-\gamma} | b \rangle \langle b | H_{e-\text{phonons}} | a \rangle \langle a | H_{e-\gamma} | n_i, n_d, n_e \rangle}{(\hbar\omega_a - \hbar\omega_i)(\hbar\omega_b - \hbar\omega_i)} \quad (1.1.16)$$

où n_i représente le nombre de photons incidents, n_d le nombre de photons diffusés et n_e le nombre de phonons. La somme est réalisée sur les états intermédiaires.

Lorsque ω_a ou ω_b tend vers ω_i , l'équation (1.1.16) diverge et la diffusion Raman devient résonnante. Dans le processus Raman, les fréquences des photons incidents et diffusés sont bien supérieures à celles des phonons observés, on a $\mathbf{k}_i \approx \mathbf{k}_d$ et donc $\|\mathbf{q}\| < 2\mathbf{k}_i$ pour respecter l'équation (1.1.15). Ainsi, pour un processus Raman du premier ordre, le vecteur d'onde \mathbf{q} a une fréquence quasi nulle donc proche du centre de la zone de Brillouin. Pour un processus du second ordre, la somme des vecteurs d'onde doit être nulle ($-\mathbf{q} + \mathbf{q} = 0$), mettant en jeu tous les phonons de la zone de Brillouin. Cependant, seuls les points avec une forte densité d'état seront impliqués dans le phénomène (phonons en bord de zone, $(-\mathbf{q} + \mathbf{q} = \mathbf{0})$).

Processus de diffusion des magnons

En plus des phonons, la spectroscopie Raman permet de sonder les excitations de spins appelées magnons. Ces excitations naissent en dessous de la température de transition magnétique (température de Néel) et provoquent une excitation collective du spin des électrons dans le réseau. Elles apparaissent généralement à des fréquences plus faibles que celle des phonons. La première observation Raman d'excitations magnétiques date de 1966 par Fleury *et al.* [8].

Onde de spin ferromagnétique

Ici, nous étudions des spins couplés par une interaction ferromagnétique [9]. En considérant une interaction d'échange aux proches voisins, un champ magnétique extérieur H_0 et une anisotropie uniaxiale dans le sens de l'aimantation H_A , l'hamiltonien ferromagnétique de notre système s'écrit :

$$H_{FM} = J \sum_{i,j} S_i S_j + g\mu_b H_A \sum_i S_i \quad (1.1.17)$$

où g représente le facteur de Landé, μ_b le magnéton de Bohr et J la constante d'échange.

Il est possible de diagonaliser l'hamiltonien d'échange par une transformation d'Holstein-Primakov [10]. Cette dernière permet d'exprimer les opérateurs de spins en fonction des opérateurs de création a_k^\dagger et d'annihilation a_k . Dans l'espace de Fourier et avec l'approximation de l'oscillateur harmonique, on obtient :

$$S_i^+ = \sqrt{2S} a_k \quad S_i^- = \sqrt{2S} a_k^\dagger \quad S_i^z = S - a_k^\dagger a_k \quad (1.1.18)$$

Une fois diagonalisé, l'hamiltonien de l'équation (1.1.17) est similaire à celui d'un oscillateur harmonique :

$$H_{FM} = \sum_k \hbar\omega_k a_k^\dagger a_k \quad (1.1.19)$$

où ω_k est la relation de dispersion donnée par :

$$\omega_k = S(J(0) - J(k)) \quad (1.1.20)$$

Concernant le deuxième terme de l'équation (1.1.17), ce terme correspond à l'anisotropie magnéto-cristalline loin de la température de Néel.

La relation de dispersion totale de notre système en tenant compte du champ magnétique extérieur devient :

$$\omega_k = S(J(0) - J(k)) + g\mu_b H_A \quad (1.1.21)$$

D'un point de vue semi-classique, la représentation d'un magnon ferromagnétique est donnée en Figure (1.5.a). Cette figure montre la précession des spins autour de l'axe d'aimantation. L'anisotropie magnéto-cristalline ouvre un gap en centre de zone d'une valeur $\Delta_{k=0}^{FM} = \omega(0) = g\mu_b H_A$ (comme représenté en Figure (1.5.b)).

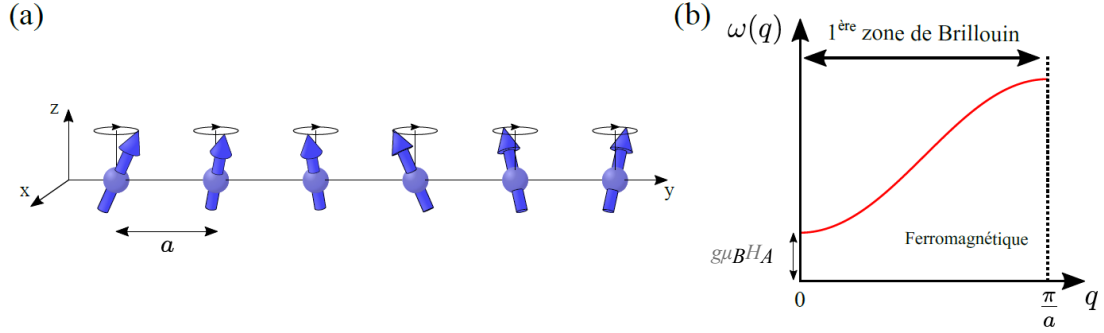


FIGURE 1.5 – Représentation d'un magnon ferromagnétique - **a.** Précession des spins ferromagnétiques autour de l'axe d'aimantation. **b.** Relation de dispersion d'un magnon ferromagnétique [3].

Onde de spin antiferromagnétique

On considère ici un isolant antiferromagnétique possédant deux sous-réseaux (i et j) dont les spins sont couplés par une interaction antiferromagnétique. On tient également compte d'une anisotropie magnéto-cristalline uniaxiale et dirigée dans la direction de l'aimantation. Le hamiltonien de notre système en présence d'un champ extérieur H_0 est alors :

$$H_{AFM} = J \sum_{i,j} S_i S_j + g\mu_b H_A (\sum_i S_i^z - \sum_j S_j^z) \quad (1.1.22)$$

On suppose ici que H_0 , H_A et le spin sont dirigés selon $+z$. En l'absence d'excitation magnétique extérieure, les composantes selon z des deux sous réseaux de spins ont même norme mais un signe opposé. Ainsi, le spin total $S_z^{total} = S_i^z + S_j^z = 0$.

Pour un antiferromagnétique, chaque maille élémentaire possède un spin de chaque réseau. Il y a donc deux magnons pour chaque cellule, et donc deux branches dans la courbe de dispersion du magnon. L'une des branches correspond à une excitation de composante de spin total $S^z = -1$ que l'on note $|\downarrow \mathbf{k}\rangle$ et l'autre à une composante de spin total $S^z = +1$ que l'on note $|\uparrow \mathbf{k}\rangle$. En reprenant l'hamiltonien de l'équation (1.1.22), on peut le diagonaliser en faisant au préalable une transformation de Bogoliubov. Tout comme dans l'équation (1.1.18), on peut se placer dans le cadre d'une approximation harmonique et on obtient :

$$S_i^+ = \sqrt{2S} a_k \quad S_i^- = \sqrt{2S} a_k^\dagger \quad S_i^z = S - a_k^\dagger a_k \quad (1.1.23)$$

où ici a_k et a_k^\dagger valent :

$$\begin{aligned} a_k &= u_k a_{\downarrow k} + v_k a_{\uparrow -k}^\dagger \\ a_k^\dagger &= u_k a_{\uparrow k}^\dagger + v_k a_{\downarrow -k} \end{aligned} \quad (1.1.24)$$

avec $a_{\uparrow k}^\dagger$ $a_{\uparrow k}$ l'opérateur création/annihilation d'un magnon de spin $+1$ et $a_{\downarrow k}^\dagger$ $a_{\downarrow k}$ ceux de spin -1 . Chaque magnon du système modifie la composante du spin S^z d'un sous réseau de $\pm u_k^2$ et de l'autre de $\mp v_k^2$. Cependant, la condition $u_k^2 - v_k^2 = 1$ assure

que les magnons modifient la composante totale du spin de ± 1 .

Une représentation semi-classique des spins antiferromagnétiques est donnée en Figure (1.6). On y voit une précession des spins des deux réseaux autour de l'axe d'aimantation dans la direction $+z$. Les valeurs v_k et u_k déterminent le rayon de la précession des spins. En diagonalisant le hamiltonien (1.1.22), on obtient :

$$H_{AFM} = \sum_k (\hbar\omega_{\uparrow}(k)a_{\uparrow k}a_{\uparrow k}^{\dagger} + \hbar\omega_{\downarrow}(k)a_{\downarrow k}a_{\downarrow k}^{\dagger}) \quad (1.1.25)$$

où $\omega_{\uparrow}(\mathbf{k})$ et $\omega_{\downarrow}(\mathbf{k})$ sont les relations de dispersions dégénérées de nos magnons tels que :

$$\omega(\mathbf{k}) = ((g\mu_b H_0 + SJ(0))^2 - S^2 J(k))^{\frac{1}{2}} \quad (1.1.26)$$

Tout comme pour un matériau ferromagnétique, l'anisotropie magnéto-cristalline ouvre un gap en centre de zone $\Delta_{k=0}^{AFM}$. Pour lever la dégénérescence entre les deux branches de magnons on peut appliquer un champ magnétique externe H_0 dans la direction de l'aimantation. Le hamiltonien (1.1.22) devient alors :

$$H_{AFM} = J \sum_{i,j} S_i S_j + g\mu_b H_A (\sum_i S_i^z - \sum_j S_j^z) + g\mu_b H_0 (\sum_i S_i^z - \sum_j S_j^z) \quad (1.1.27)$$

On peut voir en Figure (1.6.b) la représentation de la première zone de Brillouin pour un système antiferromagnétique. L'énergie séparant les deux branches est proportionnelle au champ extérieur soumis à notre système.

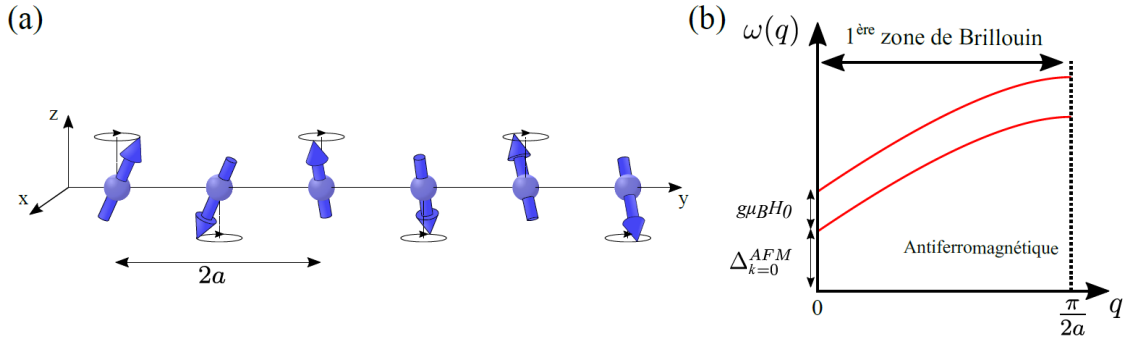


FIGURE 1.6 – Représentation d'un magnon antiferromagnétique - **a.** Précession des spins antiferromagnétique autour de l'axe d'aimantation. **b.** Relation de dispersion pour un magnon antiferromagnétique [3].

Mécanismes de diffusion des magnons

En 1965, une première théorie sur la diffusion des magnons a été proposée par Shen et Bloombergen [11]. Elle fut complétée quelques années plus tard, en 1968 par Fleury et Loudon [9]. Il n'y a pas de couplage direct possible entre le champ électromagnétique de la lumière visible et les spins. Ainsi, contrairement à la diffusion de neutrons, il n'est pas possible en diffusion Raman de retourner directement un

spin avec la lumière.

Par un processus du deuxième ordre, on peut exciter deux spins et les "échanger". On excite alors un double magnon. Toute la courbe de dispersion magnétique est mise en jeu dans un processus du second ordre. Cependant, ce processus étant principalement fonction de la densité d'état, seuls les bords de zone sont visibles en spectroscopie Raman. Ainsi, le double magnon est très souvent associé au Raman en bord de la zone de Brillouin.

Pour un processus Raman du premier ordre, il y a deux possibilités :

- Soit il existe une forte interaction (Dzyaloshinskii-Moriya par exemple) qui mélange les états $S = 0$ et $S = 1$.

- Soit le processus a lieu via le couplage spin-orbite, décrit ci-après.

Pour décrire le comportement de magnons, nous considérons un seul site magnétique noté j . Il est doté d'un spin $S = 1$ et d'un moment orbital $L = 0$. Son état fondamental est composé de $2S + 1$ composantes espacées par une énergie $\hbar\omega_0$ correspondant aux interactions d'échanges. Cette schématisation est représentée en Figure (1.7).

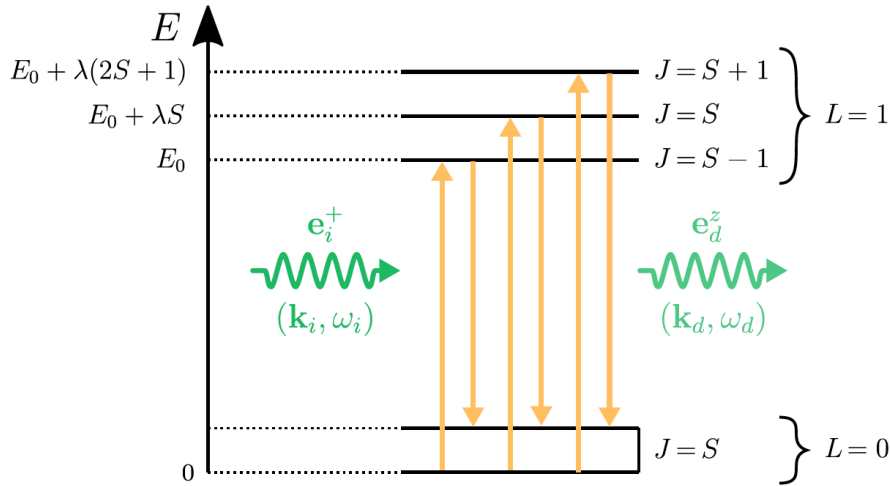


FIGURE 1.7 – Représentation du processus de diffusion des magnons en spectroscopie Raman dans le cas d'un processus Stokes [3].

Pour les états excités, on considère qu'ils ont des niveaux de spins S et un moment orbital $L = 1$. Pour la suite, on les notera $|L, L^Z, S^Z\rangle$ où L correspondra aux différents niveaux des orbitales ($L = s, p$).

Le taux de transition associé est donné par la règle d'or de Fermi :

$$T_{S \rightarrow S-1} = \sum_{a,b} \frac{\langle s, 0, S-1 | H_{e-\gamma} | b \rangle \langle b | H_{SO} | a \rangle \langle a | H_{e-\gamma} | s, 0, S \rangle}{(\hbar\omega_a - \hbar\omega_i)(\hbar\omega_b - \hbar\omega_i)} \quad (1.1.28)$$

où $H_{e-\gamma}$ correspond au couplage électron-photon (qui n'agit pas sur le spin de l'électron) et H_{SO} au couplage spin-orbite. Le couplage spin-orbite s'écrit :

$$H_{SO} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \lambda(L^+ S^- + L^- S^+ + S^z L^z) \quad (1.1.29)$$

avec λ la constante de couplage spin-orbite. Seuls les deux premiers termes de l'équation (1.1.29) couplent les états $|p, L^Z, S^Z\rangle$ en multiplets tels que $J \in |L - S|, \dots, L + S$. La diffusion de spin est faite par l'intermédiaire de deux transitions dipolaires et d'une transition virtuelle au sein d'un état $|J, J^Z\rangle$.

C'est cette interaction spin-orbite qui sépare l'état excité $L = 1$ en trois composantes $S - 1, S$ et $S + 1$. Dans un processus Stokes, une transition virtuelle peut augmenter l'énergie finale de l'état fondamental d'une quantité $\hbar\omega_0$. Le processus de diffusion Raman magnétique se divise en plusieurs étapes successives, représentées sur la Figure (1.7) :

1. Un photon incident (\mathbf{k}_i, ω_i) vient exciter un ion de son état fondamental $J = S$ ($L = 0$) vers un niveau excité $J = S - 1$ ($L = 1$). Cette excitation est due à l'absorption du photon incident.
2. L'ion se désexcite pour accéder à son nouvel état fondamental $J = S - 1$ ($L = 0$). Lorsqu'il se désexcite, il émet un photon diffusé de fréquence (\mathbf{k}_d, ω_d) .

Trois transitions de ce type sont possibles. Finalement, le bon nombre quantique dans un tel processus n'est pas L ou S mais J . C'est lui qui doit être conservé et c'est l'orbitale "qui paye" le retournement de spin.

Règles de sélections magnétiques

Le mécanisme responsable de la diffusion Raman des magnons par la lumière passe par le champ électrique de la lumière [9]. T. Moriya a déterminé un développement du tenseur Raman en opérateur de spin via la susceptibilité électrique [12]. De manière analogue aux phonons, il faut déterminer au préalable le groupe d'espace magnétique et la table de caractère associée au sous-groupe unitaire. Comme un magnon est une combinaison d'excitations de spins, on peut écrire le tenseur Raman tel que :

$$(\overset{\leftrightarrow}{\chi}_j^{(1)})_{\alpha\beta} = \sum_{\mu} K_{\alpha\beta\mu} S_j^{\mu} + \sum_{\mu\nu} G_{\alpha\beta\mu\nu} S_j^{\mu} S_j^{\nu} + \dots \quad (1.1.30)$$

où $(\alpha, \beta, \mu, \nu) = (x, y, z)$, $\overset{\leftrightarrow}{K}$ le tenseur complexe de couplage magnéto-optique linéaire, et $\overset{\leftrightarrow}{G}$ le tenseur de couplage magnéto-optique quadratique.

Contrairement aux phonons, le tenseur Raman magnétique peut comporter des éléments antisymétriques. Les processus de magnons ont été théorisés sur FeF_2 . En prenant ce composé pour exemple (groupe de symétrie magnétique D_{2h}) le tenseur Raman des deux magnons est donné par :

$$\overset{\leftrightarrow}{\chi}^{(1)} = \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & a \\ 0 & 0 & 0 \\ b & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -a^* \\ 0 & -b^* & 0 \end{pmatrix}}_{DB_{2g-3g}} \quad (1.1.31)$$

De manière identique aux phonons, il est possible d'utiliser les polarisations incidentes et diffusées de la lumière pour sélectionner les éléments du tenseur.

Électromagnons et couplage

Un électromagnon est une excitation magnétique possédant un caractère polaire. Elle a d'abord été prédit théoriquement en 1970 [13] puis observée expérimentalement dans différents composés comme TbMnO_3 [14], BiFeO_3 [15] ou même l'oxyde de cuivre CuO [16]. Leurs comportements ont également été observés sous différentes contraintes extérieures (pression hydrostatique [17][18], température, ...). On présente en Figure (1.8) l'observation de l'électromagnon dans TbMnO_3 faite par Pimenov *et al.* [14].

Le première observation d'un électromagnon a été réalisée en 2006 dans TbMnO_3 par spectroscopie Infrarouge/TheraHertz (IR/THz). À basse énergie, Pimenov *et al.* ont observé un pic d'excitation magnétique dans le canal électronique de cette spectroscopie. Cela signifie que cette excitation magnétique possède un caractère polaire qu'excite la sonde IR/THz. Sur la base de cette mesure effectuée dans l'IR/THz, l'électromagnon a été défini comme une excitation magnétique polaire visible en IR/THz.

Le concept d'électromagnon a par la suite été étendu à toutes les excitations causées par un couplage magnéto-électrique au sens large. C'est le cas par exemple d'un électromagnon dans ErMnO_3 , provenant d'un couplage d'un magnon avec une transition de champ cristallin [19].

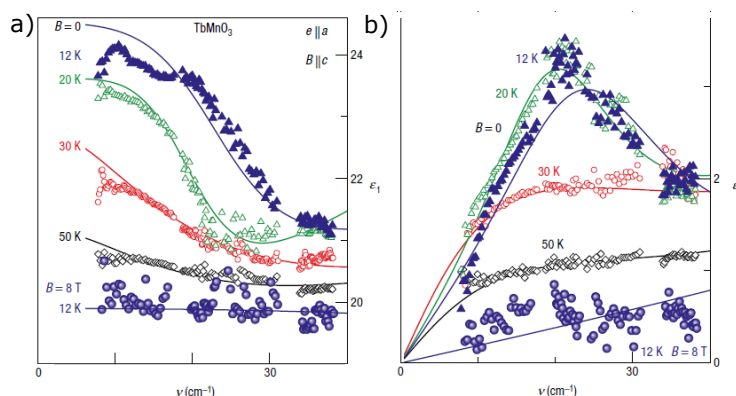


FIGURE 1.8 – Observation de l'électromagnon dans TbMnO_3 par Pimenov *et al.* Les points correspondent aux résultats expérimentaux sans champ magnétique, les courbes correspondent aux calculs théoriques tandis que les cercles sont associés aux expériences sous un champ magnétique de 8 T - **a.** Partie réelle de la fonction térahertz diélectrique avec le champ E selon l'axe a et le champ B selon l'axe c . **b.** Partie imaginaire de la fonction térahertz diélectrique avec le champ E selon l'axe a et le champ B selon l'axe c . Sur ces mesures, nous voyons que sous 30 K, l'électromagnon apparaît autour de 25 cm^{-1} [14].

Dans le cas des matériaux qui nous intéressent, les électromagnons mis en jeu ont pour origine deux types d'interactions : l'interaction d'échange striction et l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya. Nous verrons plus tard dans ce manuscrit que l'oxyde de cuivre CuO possède ces deux mécanismes d'apparition donnant naissance à deux

électromagnons distincts.

1.1.4 Montage expérimental

En spectroscopie Raman, on illumine un matériau avec un faisceau de lumière monochromatique puis la lumière diffusée est collectée et analysée. Les énergies des excitations observées par spectroscopie Raman étant proche de celle de la diffusion Rayleigh et 10^6 plus faibles, il est nécessaire d'avoir un dispositif adapté (voir Figure (1.9)) pour l'éliminer au maximum.

Dans cette partie, je présenterai le dispositif expérimental utilisé pour faire de la spectroscopie Raman ainsi que les différents paramètres applicables (température, champ électrique, déformation uniaxiale).

Source Laser

Au sein de l'équipe SQUAP, nous disposons de différentes sources laser de classe 4. La première est un laser à gaz Krypton-Argon (Spectra Physcis) émettant différentes longueurs d'onde par réglage de la cavité optique allant du bleu ($\lambda = 458$ nm) au rouge ($\lambda = 647$ nm) en passant par le vert ($\lambda = 512$ nm). Nous disposons également d'un ensemble de lasers solides émettant dans le bleu ($\lambda = 488$ nm), le vert ($\lambda = 532$ nm), le jaune ($\lambda = 561$ nm) et le rouge ($\lambda = 660$ nm). Le laser gazeux est beaucoup plus modulable mais les lasers solides permettent quant à eux une puissance d'émission beaucoup plus stable et important. Quel que soit le laser, des raies parasites sont présentes. Nous les filtrons avec un filtre de Bragg à la longueur d'onde du laser utilisé. Ce filtre est positionné en réflexion en sortie de notre laser comme montré sur la Figure (1.9).

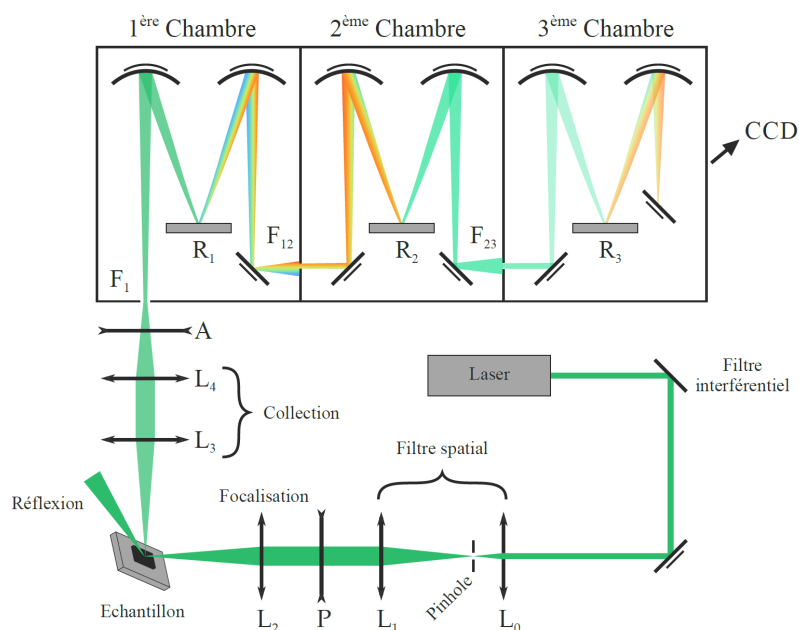


FIGURE 1.9 – Schéma du chemin optique d'une expérience de spectroscopie Raman ainsi que du principe du spectromètre Raman en configuration triple soustractive [3].

Chemin optique

Avant d'arriver sur l'échantillon, le faisceau laser est "préparé". Pour cela nous faisons tout d'abord passer le faisceau à travers une lentille L_0 et un *pinhole* dont le diamètre peut être choisi entre $10\mu\text{m}$ et $50\mu\text{m}$. Le *pinhole* est placé au point focal de la lentille L_0 . Le faisceau traverse la lentille L_1 qui colimate le faisceau puis dans un diaphragme afin de fixer le diamètre du faisceau. Le faisceau passe ensuite à travers un polariseur, permettant de fixer la polarisation incidente et ainsi appliquer les règles de sélection Raman. Le faisceau est finalement refocalisé sur l'échantillon par une lentille L_2 , l'échantillon étant placé au point focal de cette lentille. La lumière diffusée est collectée par deux lentilles achromatiques L_3 et L_4 . Enfin, un polariseur dénommé analyseur est placé après ces lentilles afin de sélectionner les modes de symétries souhaités.

Spectromètre et CCD

La réponse du spectromètre étant maximale pour une polarisation verticale du champ électrique de la lumière diffusée, il est parfois nécessaire de placer une lame $\lambda/2$ pour redresser verticalement la composante analysée du champ électrique et obtenir une réponse maximale du spectromètre. Une fois collectée, la lumière est analysée par un spectromètre triple monochromateur Jobin-Yvon T-64000 couplé à une caméra CCD (Charged-Coupled Device) refroidie à l'azote liquide (une représentation du spectromètre est donnée en Figure (1.10)).

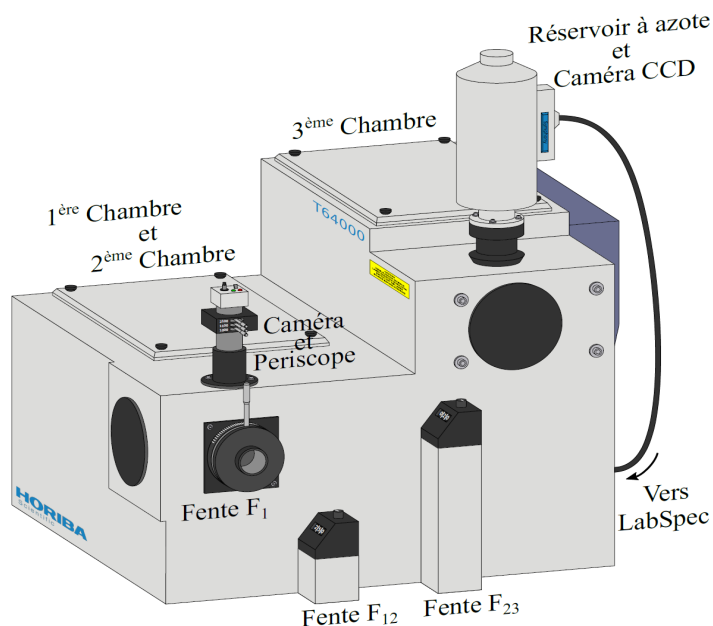


FIGURE 1.10 – Représentation du spectromètre Raman Jobin-Yvon T-64000 et de sa caméra CCD [3].

Le schéma de l'intérieur du spectromètre est représenté en Figure (1.9). Le rôle du spectromètre est de séparer les différentes composantes spectrales de la lumière pour les filtrer et les analyser. Pour toutes les analyses de cette thèse, le spectromètre est utilisé en configuration triple soustractif.

Une caméra est située en entrée du spectromètre derrière la fente F_1 . On observe grâce à elle le spot diffusé par l'échantillon au centre de cette fente. Cette première fente empêche la lumière diffusée provenant de l'environnement extérieur de pénétrer dans le spectromètre. Les deux premières chambres du spectromètre correspondent au pré-monochromateur qui permet d'éliminer efficacement la diffusion élastique (diffusion Rayleigh 10^6 à 10^9 fois plus intense que la diffusion inélastique). Cet étage définit également la plage spectrale sur laquelle nous allons observer les excitations. Dans la première chambre, un réseau R_1 sépare spatialement les composantes de la lumière diffusée puis la fente F_{12} sélectionne la plage spectrale à analyser. La lumière analysée pénètre dans la seconde chambre et est recomposée par un second réseau R_2 . Le faisceau passe alors par la fente F_{23} qui joue le même rôle que la fente F_1 et pénètre dans la troisième chambre, qui correspond au spectromètre à proprement dit.

Dans le spectromètre, la lumière est de nouveau décomposée par un réseau R_3 puis dirigée vers la caméra CCD, qui transmet les données collectées au logiciel LabSpec nécessaire pour l'analyse des spectres. C'est ce réseau qui fixe la résolution spatiale. Via ce logiciel, il est possible de contrôler certains paramètres tels que l'alignement des réseaux en fonction de la longueur d'onde utilisée ou encore le facteur de binning (moyennage du signal sur un nombre de pixels choisi).

Paramètres externes

Il est possible de faire varier différents paramètres du matériau ou de son environnement.

Cryostats

Nous utilisons un cryostat A.R.S (Advanced Research Systems) de modèle CS202I-DMX-20 à circulation fermée d'Hélium 4 (^4He)(voir Figure (1.11 a et b)).

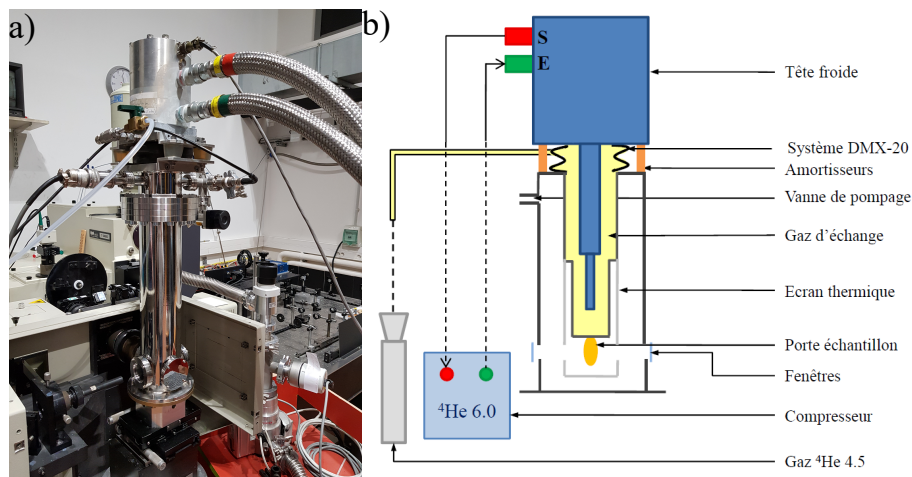


FIGURE 1.11 – Cryostat A.R.S - **a.** Photographie montrant le cryostat A.R.S. **b.** Schéma décrivant chaque partie du cryostat A.R.S. La tête froide comprime et liquéfie l'hélium gaz à l'aide d'un piston. Ce piston refroidit le doigt froid avec l'aide du système DMX-20. Le gaz d'échange, ici en jaune, est de l'hélium [20].

Ce cryostat est relié à un compresseur avec lequel il échange de l'hélium par le

biais de sa tête froide dans laquelle un cycle de réfrigération de type Gifford-McMahon est réalisé. Cet échange permet de refroidir la tête froide à une température théorique de 6 K. Cette tête froide est fixée sur des amortisseurs pour réduire les vibrations induites par l'échange cryostat/compresseur et pour limiter les mouvements de l'échantillon dans l'enceinte. L'échantillon est refroidi par l'intermédiaire d'un gaz d'échange qui transmet le froid de la tête froide au doigt froid portant l'échantillon. Le contrôle de température est fait à l'aide de deux diodes silicium (DT-670), l'une au contact de l'échangeur et l'autre fixée sur le porte échantillon, au plus proche de notre échantillon. L'échantillon est dans une enceinte mise sous vide par un ensemble de pompes primaires et turbos pour obtenir une pression de l'ordre de 10^6 mbar avant tout lancement de la mise à froid. Ce cryostat a été câblé pour réaliser des mesures en champ électrique et en déformation uniaxiale.

Nous disposons également d'un second cryostat CryoMech de modèle PT407-RM utilisant la technique *pulse tube*, technologie n'utilisant pas de partie mobile au niveau de l'étage froid réduisant ainsi considérablement les vibrations (voir Figure (1.12.a et .b)). Il fonctionne à circulation d'hélium fermée, avec des cycles thermodynamiques de réfrigération Gifford-McMahon dans la tête froide. Dans ce cryostat, la tête du cryostat est séparée de la tête froide afin de limiter l'impact des vibrations. Le porte échantillon est également découplé de la tête du cryostat. Le contrôle de température se fait de façon analogue au cryostat décrit précédemment. Ce cryostat possède une puissance de froid plus importante que le précédent et permet d'atteindre 3 K. Ce cryostat a été câblé pour réaliser des mesures de pression hydrostatique dans des enclumes diamants et des mesures de déformation uniaxiale.

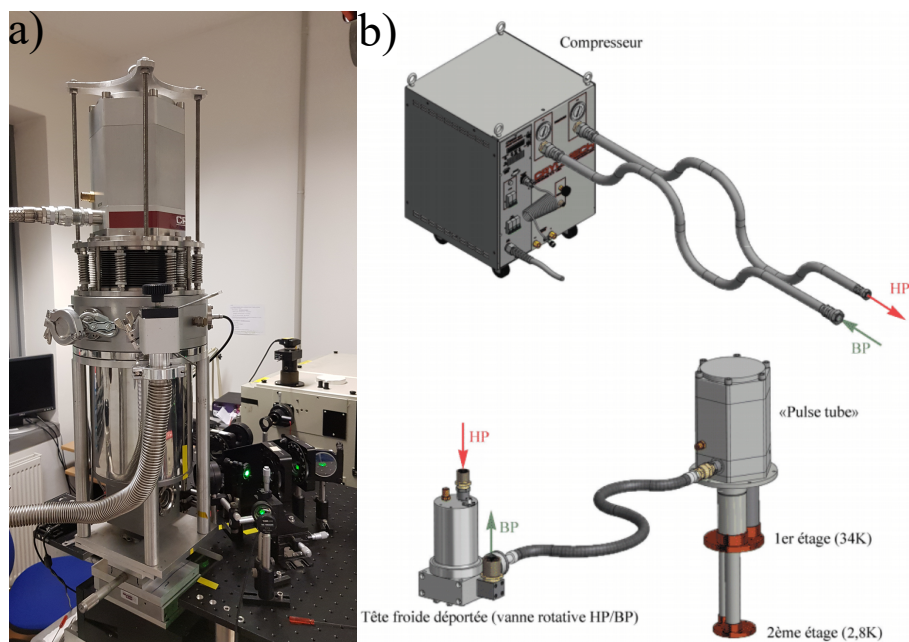


FIGURE 1.12 – Cryostat CryoMech - **a.** Photographie montrant le cryostat CryoMech. **b.** Schéma de la machine Cryomech PT407-RM. Les abréviations HP et BP signifient Haute Pression et Basse Pression.

Champ électrique

Comme nous le verrons dans un prochain chapitre, nous avons mené des expériences sous champ électrique sur le composé SrTiO_3 .

Pour réaliser ces mesures, nous utilisons le cryostat A.R.S illustré en Figure (1.11.a et .b). Le montage expérimental est quant à lui présenté en Figure (1.13 a et b). Nous avons préalablement fixé à la laque d'argent deux plots afin de faire arriver nos contacts d'entrée et de sortie de courant. Nous y avons collé des fils d'or de $60 \mu\text{m}$ de diamètre pour relier ces plots à notre échantillon de SrTiO_3 . L'échantillon est collé sur une "pâte" composée de fibres et de General Electrics permettant de l'isoler électriquement du cryostat. On vient ensuite apposer les fils d'or en face avant et en face arrière de notre échantillon avec de la laque d'argent. On s'assure que la totalité du système ne présente pas d'anomalies en mesurant la résistance en chaque point de notre système. Pour finir, le porte échantillon est fixé dans le cryostat.

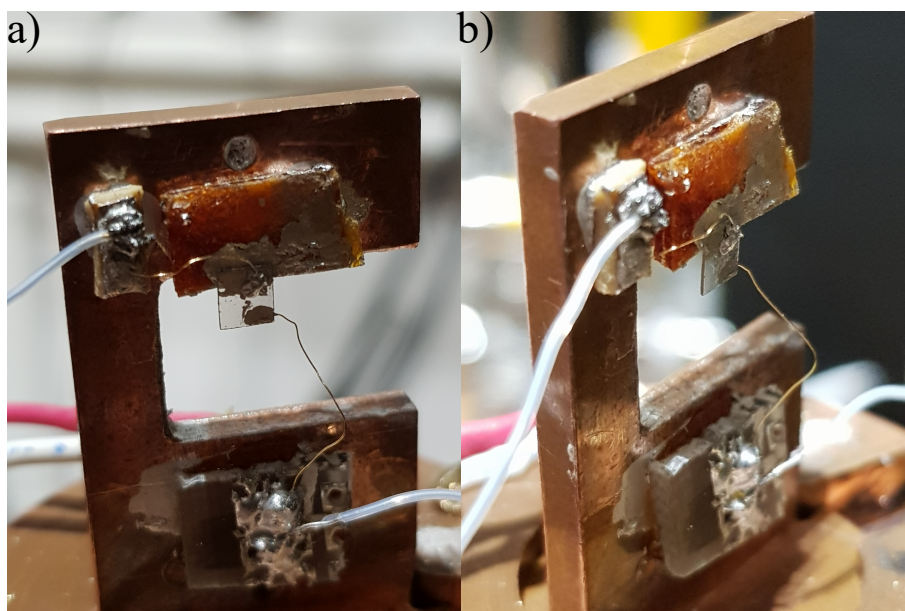


FIGURE 1.13 – Montage expérimental servant à appliquer un champ électrique - **a.** Photographie montrant l'échantillon de SrTiO_3 monté sur le porte-échantillon (vue de face). **b.** Photographie montrant l'échantillon de SrTiO_3 monté sur le porte-échantillon (vue de côté). Les câbles blancs sont l'entrée et la sortie du courant.

Le contrôle du champ électrique se fait via un Picoammeter (Keithley) qui peut appliquer une tension de 0 à $\pm 220\text{V}$.

1.2 Déformation uniaxiale

Il existe depuis quelques années un dispositif pour appliquer une contrainte à basse température selon une seule direction. Ce dispositif a surtout été utilisé sur des supraconducteurs pour augmenter la valeur de leur température critique [21]. Je vais ici

présenter les concepts et le fonctionnement de ce dispositif.

1.2.1 Avantages de la technique

Contrairement à la pression hydrostatique qui contraint un matériau selon 3 directions, la contrainte-uniaxiale permet quant à elle de contraindre un matériau selon une seule direction. On peut, par exemple, déformer un cristal selon l'une de ses directions cristallographiques ou bien encore comparer les effets sur les énergies des excitations en changeant l'axe de distorsion. Cela permet d'associer un phénomène à une direction spécifique.

De plus, la préparation de l'échantillon, bien que complexe, demande moins d'étapes que pour une expérience de pression hydrostatique.

1.2.2 Concepts basiques de contrainte et de tension

La description complète d'un matériau en déformation se fait via deux grandeurs : la contrainte et le déplacement. La contrainte peut être vue comme la manière dont la déformation se transmet au sein du matériau. C'est une grandeur tensorielle d'unité N/m^2 . Une expression de la contrainte est $\sigma = \frac{F}{A_0}$ où F est la force appliquée et A_0 la surface sur laquelle on applique la force. Le déplacement est quant à lui une grandeur sans dimension. Il peut être vu comme la mesure de la compression/tension relative de l'échantillon par rapport à sa longueur initiale et à pour expression $\epsilon = \frac{l_1 - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$ où l_0 est la longueur à vide et Δl est la différence entre la longueur à vide l_0 et la longueur de l'échantillon une fois étiré.

Le tenseur de déplacement est également défini par le champ de déplacement $\mathbf{u}(x, y, z)$ qui représente le déplacement d'un point quelconque au sein d'un matériau. Les composantes du tenseur de déplacement sont données par :

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (1.2.1)$$

où les indices ij correspondent aux 3 directions x, y et z .

Les six composantes du tenseur de déplacement sont :

$$\begin{aligned} \epsilon_{xx} &= \frac{\partial u}{\partial x} & \epsilon_{yz} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) \\ \epsilon_{yy} &= \frac{\partial v}{\partial y} & \epsilon_{zx} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) \\ \epsilon_{zz} &= \frac{\partial w}{\partial z} & \epsilon_{xy} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) \end{aligned} \quad (1.2.2)$$

avec u, v, w les trois composantes du champ de déplacement \mathbf{u} selon les trois directions x, y, z .

Le tenseur de déplacement est donc une matrice 3x3 tel que :

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (1.2.3)$$

dans lequel, par symétrie, $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$.

Dans le cas de déplacements faibles, ces deux grandeurs suivent le même comportement et obéissent à la loi de Hooke :

$$\sigma = E\epsilon \quad (1.2.4)$$

où E est le module d'Young du matériau. Le module d'Young se généralise à trois dimensions par le tenseur de rigidité C_{ij} . Ce tenseur comporte 21 éléments dans sa forme générale. Dans le cadre de mon travail, j'ai appliqué une tension uniaxiale au composé multiferroïque BiFeO_3 . Pour la symétrie de BiFeO_3 , le tenseur de rigidité peut être réduit à 9 constantes indépendantes. On obtient donc la loi de Hooke tensorielle :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ 2\epsilon_{yz} \\ 2\epsilon_{zx} \\ 2\epsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad (1.2.5)$$

En appliquant ces équations théoriques au système global (échantillon+colle+température), elles deviennent impossibles à résoudre de manière analytique et nécessitent une résolution numérique. Différentes méthodes de résolution numériques existent mais ne seront pas détaillées ici.

Pour une description précise, la thèse de Barber nous donne l'exemple de la décomposition en éléments finis. [22]

1.2.3 Utilisation de la cellule de déformation uniaxiale

Fonctionnement de la cellule de déformation uniaxiale

Pour réaliser les mesures de déformation uniaxiale, nous avons utilisé les deux cryostats présentés en début de chapitre. Le cryostat A.R.S nous a permis de réaliser des mesures à une température de 100 K (compte tenu de la masse thermique de la cellule, le cryostat n'a pas pu descendre plus bas) tandis que le cryostat CryoMech nous a permis de réaliser des mesures jusqu'à 3 K.

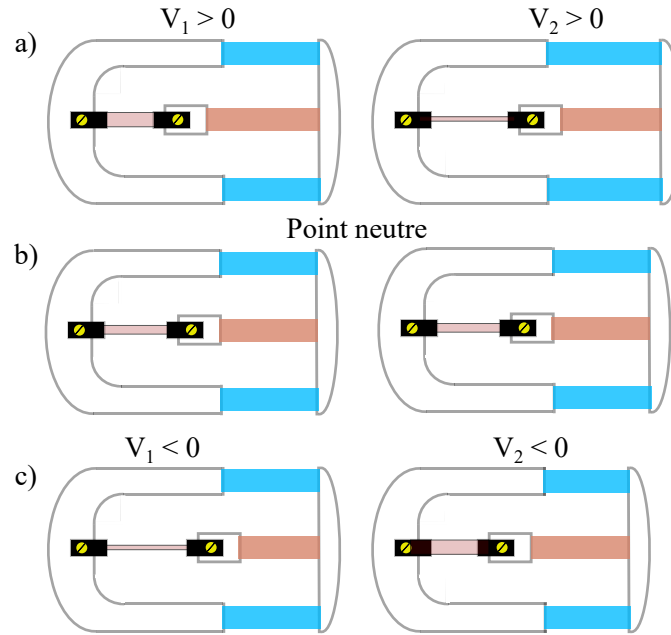


FIGURE 1.14 – Schéma expliquant le fonctionnement du Razorbill (les déplacements schématisés sont exagérés pour faciliter la compréhension du lecteur) - **a.** Schéma montrant l'effet d'une tension appliquée positive sur chacune des deux voies. **b.** Schéma montrant le dispositif dans son état initial, appelé "point neutre". **c.** Schéma montrant l'effet d'une tension appliquée négative sur chacune des deux voies.

Ce dispositif de déformation uniaxiale est commercialisé par la société Razorbill et correspond au modèle CS-130. Il dispose de quatre sorties électriques : deux d'entre elles sont dédiées à l'arrivée du courant permettant d'appliquer la déformation tandis que les deux autres servent à réaliser une mesure de capacitance de notre système, calibrée en fonction du déplacement. Le schéma du dispositif est donné en Figure (1.14). La Figure (1.14.b) correspond à la situation de départ, appelée "point neutre". Le dispositif est conçu à l'aide de 3 piézoélectriques. Les deux en bleus sur la Figure (1.14) fonctionnent de manière couplée tandis que le troisième (marron sur la Figure (1.14)) fonctionne seul. L'application d'un courant électrique positif sur la voie 1 va permettre de déformer le piézoélectrique marron qui va s'étirer (comme sur la Figure (1.14.a)). En s'étirant, notre échantillon va se trouver en compression. L'application de tensions positives sur la voie 2 va avoir l'effet inverse sur les piézoélectriques en bleu. Les piézoélectriques vont se contracter, mettant alors l'échantillon sous tension (voir Figure (1.14.a)). En appliquant une tension négative sur la voie 1 ou 2, la situation est opposée (voir Figure (1.14.c)). La mesure de capacitance étant liée au déplacement de notre échantillon, si l'on compresse, la capacitance va augmenter tandis que si l'on travaille en tension, elle va diminuer. La mesure de capacitance est une mesure 4 points faite avec un LCR-Metter (Keysight E4980AL). Cet appareil mesure la capacitance du circuit, qui va varier suivant le déplacement de notre échantillon. Pour faire varier le déplacement, l'appareil est également connecté à un générateur de tension fourni avec le dispositif et contrôlable par ordinateur. Il va permettre d'imposer une tension positive ou négative aux différents piézoélectrique composant notre système.

Contrairement aux cellules de contrainte mécanique "classiques", c'est la déformation uniaxiale qui est contrôlée dans ce dispositif. La distinction entre les mesures de contrainte constante et de déformation constante est importante en particulier pour les matériaux dont le coefficient d'élasticité dépend fortement de la température.

Collage de l'échantillon

L'échantillon doit être collé sur le Razorbill afin de pouvoir être déformé. Pour cela, on utilise 30g de colle Stycast 2850FT couplé à 2,4g de catalyseur Catalyst 24LV. Le collage, crucial et délicat, est réalisé en plusieurs étapes. Un schéma correspondant à chaque étape est donné en Figure (1.15) :

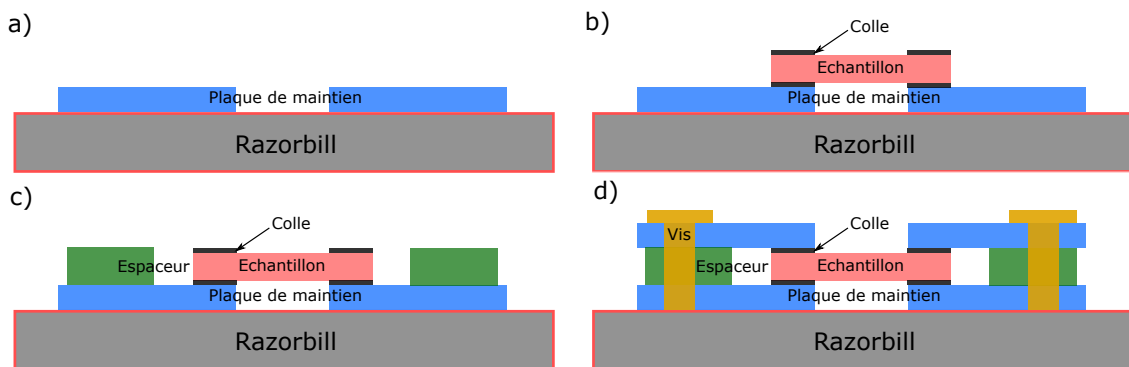


FIGURE 1.15 – Schéma représentant chaque étape de collage d'un échantillon pour pouvoir réaliser une expérience de déformation uniaxiale sur le Razorbill.

1. On place tout d'abord les plaques de maintien sur le dispositif, en regardant l'espacement entre le haut de la plaquette 1 et le bas de la plaquette 2. Cet espacement ne doit pas être inférieur à 1 mm (Figure (1.15.a)).
2. On dépose une très légère dose de colle sur le bord des plaques de maintien puis on vient apposer les bords de notre échantillon sur cette colle. On vient ensuite enduire le dessus des bords de notre échantillon d'une nouvelle épaisseur de colle (Figure (1.15.b)).
3. On place des espaceurs ayant une épaisseur égale à l'ensemble "première couche de colle + échantillon + deuxième couche de colle". Ces espaceurs sont placés sur la partie basse de notre plaquette du bas et sur la partie haute de notre plaquette du haut (Figure (1.15.c)).
4. On vient finalement poser les plaques de maintien symétriquement par rapport aux premières plaquettes déposées. On fixe ensuite l'ensemble avec des vis de maintien puis on met le système dans le four à 60°C durant 120 minutes pour assurer un séchage optimal (Figure (1.15.d)).

Le résultat de ce montage est donné en Figure (1.16.a). On fixe ensuite l'ensemble sur l'un des deux portes échantillons fabriqués pour ce dispositif (voir Figure (1.16.b et c)). Afin de mesurer la température, on vient positionner la diode de silicium à l'arrière du Razorbill. On fixe également des tresses de cuivre du doigt froid au

Razorbill afin d'améliorer le refroidissement.

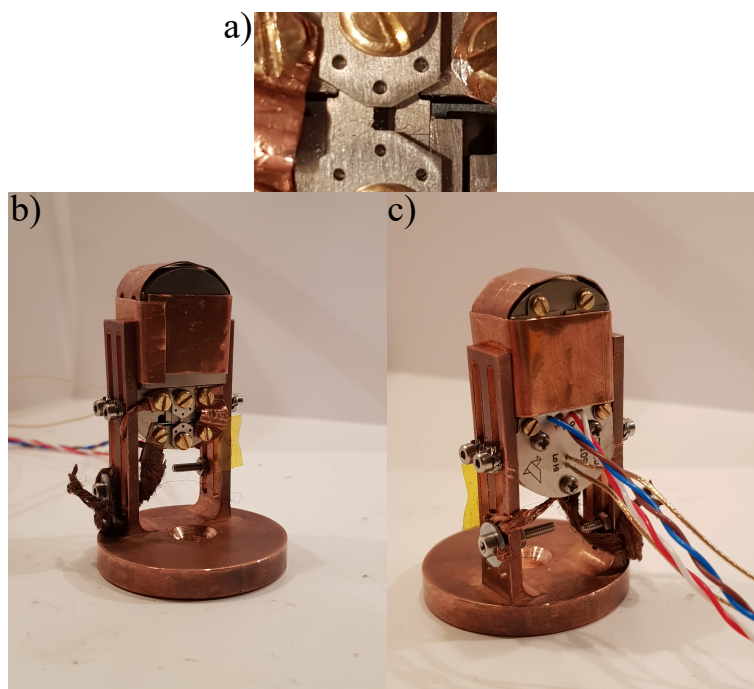


FIGURE 1.16 – Dispositif de déformation uniaxiale utilisé pour faire nos mesures - **a.** Photographie montrant l'échantillon de BiFeO₃ collé sur le dispositif. **b.** Photographie de la vue avant du dispositif une fois monté sur le porte échantillon. **c.** Photographie de la vue arrière du dispositif.

Le dispositif est ensuite fixé dans le cryostat et on le relie aux câbles d'arrivée de tension et de mesure de capacitance qui ont été montés dans les différents cryostats.

Un dernier paramètre à prendre en compte lors de la mise à froid est la contraction/dilatation thermique. Le cryostat CryoMech permet de descendre à 3 K, il est donc nécessaire de prendre en compte les coefficients de dilatations thermiques des matériaux mis en jeu. Le coefficient de dilatation thermique du titane est de $8,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ tandis que celui de BFO, étudié dans cette thèse, est d'environ $12,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [23]. Cette différence de coefficient de dilatation thermique est également un frein à la réalisation des mesures. BFO se contracte 1,5 fois plus vite que le titane, se retrouvant sous tension lors de la descente en température. Cela a pour effet de casser l'échantillon si une trop forte tension est appliquée, comme montré sur la Figure (1.17).

Pour essayer de contrer ce phénomène, deux techniques peuvent être utilisées. La première consiste à coller l'échantillon sur des piézoélectriques déjà sous tension. Ainsi, une fois dans le cryostat, la tension est relâchée et l'échantillon se retrouve alors en compression. Cet état est beaucoup moins critique pour l'échantillon et permet de descendre à basse température sans craindre de se retrouver sous une trop forte tension. Cette technique a comme avantage d'être plus efficace pour atteindre le point neutre à basse température mais a comme inconvénient d'être assez complexe à mettre en place lors de la phase de collage.

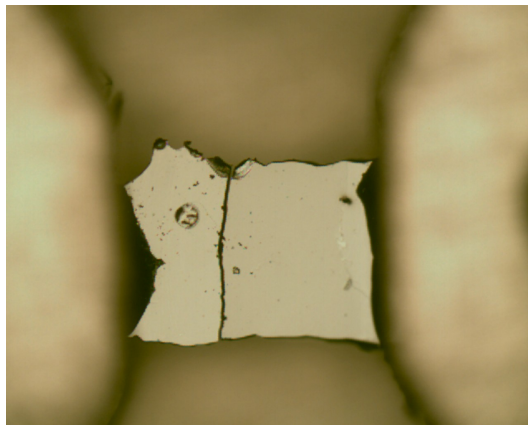


FIGURE 1.17 – Photographie au microscope de l'échantillon de BiFeO_3 cassé lors d'une descente en température à 3 K.

La seconde technique consiste à descendre par palier jusqu'à basse température, en appliquant à chaque palier une compression, afin de compenser la tension imposée par la dilatation thermique. Cette seconde méthode est assez simple à mettre en œuvre mais est assez hasardeuse car il est difficile de savoir quelle compression on impose au cours de la descente.

Enfin, il existe un dernier paramètre à prendre en compte pour la réussite d'une mesure de contrainte : la constante de raideur. Pour avoir un bon fonctionnement du dispositif, un diagramme représentant la constante de raideur en fonction de la contrainte imposée est donné avec la cellule. Ce dernier est présenté en Figure (1.18).

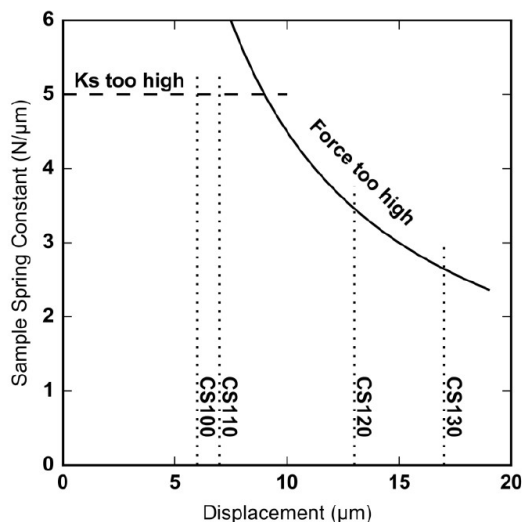


FIGURE 1.18 – Diagramme représentant la constante de raideur en fonction de la contrainte imposée [24].

Sur ce diagramme, on voit que pour une constante de raideur trop élevée, on ne peut plus appliquer de contrainte sans risque pour l'échantillon et pour le dispositif. Il est donc nécessaire de pouvoir contrôler cette constante. Pour cela, on peut la déterminer par une équation qui va dépendre des paramètres d'aspects de l'échantillon :

$$k = Y * \frac{e * l}{L} \quad (1.2.6)$$

où Y est le module d'Young, e est l'épaisseur de l'échantillon, l sa largeur et L sa longueur. Il faut cependant être prudent quant à l'épaisseur de l'échantillon car si l'échantillon est trop fin, il aura tendance à se casser plus facilement, rendant l'expérience impossible. Dans le même temps, il nous est impossible d'avoir un échantillon trop large car la contrainte ne s'appliquera pas de manière uniforme. Voilà pourquoi on se concentrera sur des échantillons avec une forme dite "d'éprouvette".

Après avoir étudié la spectroscopie Raman, les différents paramètres extérieurs et notamment la déformation uniaxiale, je vais présenter une seconde technique optique utilisée durant ma thèse.

1.3 Acoustique picoseconde et réflectométrie résolue en temps

Dans cette partie, je détaillerai tout d'abord le principe de la mesure d'acoustique picoseconde puis dans un second temps le dispositif composant notre expérience. J'aborderai ensuite la technique de réflectivité optique résolue en temps.

1.3.1 Principe de l'acoustique picoseconde

La technique d'acoustique picoseconde a été mise au point en 1984 par H. Maris [25] sur les films de As_2Te_3 . Elle repose sur une mesure de changement de réflectivité à la surface d'un matériau par la méthode pompe-sonde. Un premier faisceau incident, appelé faisceau pompe, vient engendrer les phénomènes acoustiques à l'aide d'une impulsion laser ultra brève (de l'ordre de la picoseconde) [26]. Cette impulsion est absorbée par le matériau et induit l'apparition d'un champ acoustique qui se propage et fait varier la réflectivité. Le second faisceau, appelé faisceau sonde, vient quant à lui sonder les changements de réflectivité. Ces deux impulsions sont issues de la même source laser et sont simplement séparées en sortie de laser. Le faisceau pompe prend un chemin optique plus rapide que le faisceau sonde. En effet, il est nécessaire de retarder l'arrivée du faisceau sonde sur le matériau afin de mesurer le changement de réflectivité résultant du faisceau pompe. L'énergie du faisceau sonde est très inférieure à celle du faisceau pompe afin de ne pas créer de nouvelles excitations.

Généralités et hypothèses

Pour comprendre au mieux les phénomènes mis en jeu, il est nécessaire de faire plusieurs hypothèses :

- Le matériau est élastiquement isotrope.
- La durée des impulsions lasers est très courte devant le temps nécessaire pour l'apparition des phénomènes acoustiques étudiés.
- La surface couverte par la tâche laser est plus grande par rapport aux distances

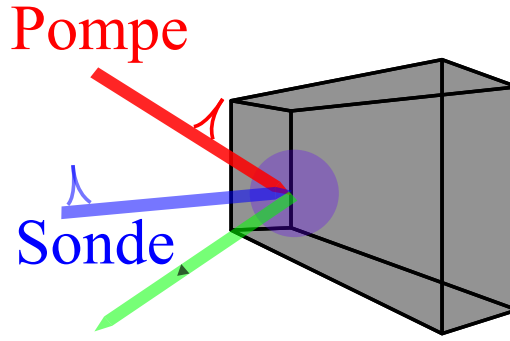


FIGURE 1.19 – Représentation schématique de l'interaction pompe/sonde à la surface d'un matériau.

de propagation des ondes acoustiques. On considèrera donc ce problème comme unidimensionnel suivant la direction normale à la surface du matériau.

- On négligera l'influence des diffusions thermiques et électroniques.

Interaction du faisceau pompe

Lorsque le faisceau pompe, qui va générer les ondes acoustiques, arrive à la surface du matériau, la densité d'énergie déposée à la surface de notre échantillon est donnée par :

$$W(z, t) = \frac{\alpha(1 - R)Q}{S} e^{-\alpha z} H(t) \quad (1.3.1)$$

où Q est l'énergie de l'impulsion, S la surface de la tâche laser, α le coefficient d'absorption de matériau, R le coefficient de réflexion optique et $H(t)$ la fonction saut de Heaviside. La présence de cette fonction s'explique par le fait que l'énergie se dépose instantanément à la surface de notre matériau.

Le faisceau laser est absorbé, provoquant une élévation soudaine de la température à la surface de l'échantillon. Cette élévation est donnée par le rapport entre l'énergie déposée $W(z, t)$ et la chaleur spécifique à volume constant du matériau C_v :

$$\Delta T(z, t) = \frac{W(z, t)}{C_v} \quad (1.3.2)$$

Cette élévation de température (1.3.2) génère une contrainte thermique de la forme :

$$\sigma_{ij}^{th} = - \sum_{kl} C_{ijkl} \beta_{kl} \Delta T = -\beta \Delta T \sum_{kl} C_{ijkl} \delta_{kl} \quad (1.3.3)$$

où C_{ijkl} et β_{kl} représentent respectivement des composantes des tenseurs d'élasticité et de dilatation thermique. A l'aide des hypothèses faites ci-dessus, on peut simplifier l'expression de β_{kl} . En effet, le matériau étant considéré comme isotrope, β_{kl} devient $\beta \delta_{kl}$. De plus, on suppose le matériau unidimensionnel, donc l'expression (1.3.3) se réduit à :

$$\sigma_{33}^{th} = -\beta \Delta T (C_{11} + C_{12}) \quad (1.3.4)$$

Dans un milieu isotrope, le module de compressibilité B est donné par $B = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3}$. En mettant en commun les équations (1.3.4), (1.3.2) et (1.3.1), on obtient :

$$\sigma_{th}(z, t) = -\frac{3\alpha\beta B(1-R)Q}{C_v S} e^{-\alpha z} H(t) \quad (1.3.5)$$

Ainsi, la contrainte globale au sein de notre matériau est la somme de la contrainte élastique et thermique :

$$\sigma(z, t) = \sigma_{elas} + \sigma_{th} = \rho\nu^2 \frac{\partial u}{\partial z} - \rho\nu^2 \eta_0 e^{-\alpha z} H(t) \quad (1.3.6)$$

où u est le déplacement acoustique et $\eta_0 = \frac{3\alpha\beta B(1-R)Q}{\rho\nu C_v S}$ un nombre sans dimension correspondant à l'amplitude de la déformation induite par l'impulsion laser ; ρ et ν représentent respectivement la densité (g.cm^{-3}) et la vitesse des ondes élastiques longitudinales (nm.ps^{-1}).

Le principe fondamental de la dynamique donne une relation du type :

$$\rho \frac{\partial u(z, t)^2}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma(z, t)}{\partial z} \quad (1.3.7)$$

En combinant les équations (1.3.6) et (1.3.7), on obtient l'équation de d'Alembert pour le déplacement :

$$\frac{\partial u(z, t)^2}{\partial z^2} - \frac{1}{\nu^2} \frac{\partial u(z, t)^2}{\partial t^2} = -\alpha \eta_0 e^{-\alpha z} H(t) \quad (1.3.8)$$

Cette équation peut être résolue en passant dans l'espace de Fourier nous donnant une équation de Fourier en fréquence :

$$\frac{\partial u(z, \omega)^2}{\partial z^2} + \left(\frac{\omega}{\nu}\right)^2 u(z, \omega) = -\alpha \eta_0 e^{-\alpha z} H(\omega) \quad (1.3.9)$$

où $H(\omega)$ est la transformée de Fourier de la fonction de Heaviside. Finalement cette équation peut être réécrite en tenant compte du fait que la déformation $\eta(z, \omega)$ est la dérivée partielle du déplacement par rapport à la direction de propagation. Ainsi $\eta(\omega, z) = \frac{\partial u}{\partial z}$ et donc l'équation (1.3.9) devient :

$$\frac{\partial \eta^2}{\partial z^2} + q^2 \eta = \alpha^2 \eta_0 e^{-\alpha z} H(q) \quad (1.3.10)$$

où $q = \frac{\omega}{\nu}$ est le vecteur d'onde acoustique de notre matériau. La solution de cette équation différentielle d'ordre deux est :

$$\eta(z, q) = A e^{iqz} + B e^{-iqz} + \frac{\alpha^2 \eta_0}{\alpha^2 + q^2} e^{-\alpha z} H(q) \quad (1.3.11)$$

Pour déterminer A et B , on se sert des conditions initiales. Pour B on admet que l'échantillon est suffisamment épais pour négliger le terme de propagation dans le sens des z décroissants, donc $B = 0$. Pour la valeur de A , la contrainte est nulle à la surface, donc $\eta(z = 0, q) = 0$ et donc $A = \eta_0 \frac{q^2}{\alpha^2 + q^2} H(q)$. Ainsi la solution complète de l'équation (1.3.11) vaut :

$$\eta(z, q) = \frac{\eta_0}{\alpha^2 + q^2} (q^2 e^{iqz} + \alpha^2 e^{-\alpha z}) H(q) \quad (1.3.12)$$

Pour obtenir la déformation dans l'espace réel, on fait une transformée de Fourier inverse de l'équation (1.3.12) :

$$\eta(z, t) = \eta_0 \nu \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(q)}{\alpha^2 + q^2} (q^2 e^{iqz} + \alpha^2 e^{-\alpha z}) e^{-iqvt} dq \quad (1.3.13)$$

Finalement, on en déduit le déplacement à la surface de l'échantillon :

$$u(z = 0, t) = -\frac{\eta_0 r_{ac}}{\alpha} e^{-\alpha \nu |t|} \quad (1.3.14)$$

où r_{ac} est la réflexion acoustique sur la seconde face de notre échantillon.

Les calculs détaillés peuvent être trouvés dans la thèse de Stéphane Laborde [27].

Avec ce modèle simple, nous avons donc pu appréhender le déplacement de surface induit par la sonde.

Interaction du faisceau sonde

Dans cette section, je vais présenter le lien entre réflectivité et onde de surface.

Déplacement de surface

Pour une surface non excitée, la réflexion du champ électromagnétique est simplement donnée par le produit entre le champ incident et l'indice de réflexion entre l'air et le matériau. Cependant, lorsque le matériau est excité par le faisceau pompe, la surface se déplace et le champ électromagnétique réfléchi est déphasé d'un facteur $\phi = 2k_0 u(z = 0, t)$ où k_0 est le vecteur d'onde électromagnétique et $u(z = 0, t)$ est celui de l'équation (1.3.14). Le coefficient de réflexion du matériau sondé devient alors $r = r_0 e^{i\phi}$. Les déplacements de surface étant de l'ordre du picomètre (très faible devant la longueur d'onde d'excitation), on peut développer ce terme au voisinage de 0 : $r = r_0(1 + i\phi)$.

Ainsi, seule la partie imaginaire du changement relatif de réflectivité est impactée par le déplacement de surface :

$$\text{Im} \left(\frac{\Delta r}{r_0} \right) = -\frac{\eta_0 r_{ac}}{n''} e^{-\alpha \nu |t|} \quad (1.3.15)$$

où n'' est la partie imaginaire de l'indice optique.

Effet photo-élastique

D'un point de vue macroscopique, l'effet photo-élastique provoque une biréfringence (changement de l'indice optique suivant le chemin parcouru par la lumière) lorsque le matériau est soumis à une contrainte extérieure. D'un point de vue microscopique, l'effet photo-élastique induit une modification des coefficients diélectriques

par le champ de contrainte présent dans le matériau. Cet effet a été mis en évidence en 1815 par le physicien écossais David Brewster [28]. Pour une déformation $\eta(z, t)$ (définie à l'équation (1.3.13)), les coefficients diélectriques varient d'une quantité faisant intervenir le tenseur photo-élastique P_{jkmn} (aussi appelé *tenseur de Pockels*). On a donc :

$$\Delta\epsilon_{il} = -\epsilon_{ij}P_{jkmn}\epsilon_{kl}\eta_{mn} \quad (1.3.16)$$

Selon les hypothèses faites au début de cette partie, on considère un problème unidimensionnel selon la direction normale à la surface. Ainsi, seule la composante η_{33} nous intéresse. Pour simplifier les calculs, on va supposer un matériau avec une structure cubique de symétrie $m\bar{3}m$. Son tenseur diélectrique est alors diagonal et on obtient donc :

$$\Delta\epsilon_{11}(z, t) = \Delta\epsilon_{22}(z, t) = -\epsilon^2 P_{12}\eta(z, t) \quad (1.3.17)$$

où p_{12} est une composante du tenseur de photo-élasticité. En appliquant une perturbation $\Delta\epsilon(z, t)$, l'équation de propagation du champ électromagnétique est :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial z^2} = (\epsilon + \Delta\epsilon(z, t)) \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} \quad (1.3.18)$$

Si le matériau n'est parcouru par aucune perturbation acoustique, alors la solution de l'équation (1.3.18) est :

$$E_t(z, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} E_i(\Omega) e^{i(\Omega t - nk_0 z)} d\Omega \quad (1.3.19)$$

où Ω est la pulsation du champ électromagnétique et t le coefficient de transmission à l'interface air/matériau. Ce coefficient vaut $t = \frac{2}{1+n}$.

En comparant les fréquences des ondes électromagnétiques et des ondes acoustiques, on se place dans l'approximation du régime quasi stationnaire (on considère donc comme négligeable le temps de propagation des ondes électromagnétiques).

Le champ électromagnétique, lorsqu'il passe d'un milieu à un autre, est modifié. Les coefficients de transmission et de réflexion se retrouvent donc également modifiés tels que :

$$\begin{aligned} r_{a/m} &= \frac{n_a - n_m}{n_a + n_m} \\ t_{a/m} &= \frac{2n_a}{n_a + n_m} \end{aligned} \quad (1.3.20)$$

Le champ électrique s'écrit $E(z) = (ae^{iknz} + be^{-iknz})\vec{e}_z$. En passant par les matrices aux interfaces et les matrices de transfert pour calculer les différents termes aux interfaces, on trouve une expression de la réflectivité. Un développement limité au premier ordre de $r(z)$ donne :

$$r(z, t) = r_{a/m} + ik_0(1 + r_{a/m}^2)e^{2ik_0nz} \Delta n(z, t) dz \quad (1.3.21)$$

où $\Delta n(z, t) = \frac{\Delta \epsilon}{2n}$

Ainsi, la variation relative de réflectivité est de la forme :

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{r(z, t) - r_{a/m}}{r_{a/m}} = \frac{ik_0(1 + r_{a/m}^2)}{r_{a/m}} e^{2ik_0nz} \Delta n(z, t) dz \quad (1.3.22)$$

Pour connaître l'influence de l'effet photo-élastique sur la totalité de l'échantillon, il suffit d'intégrer l'équation (1.3.22) :

$$\frac{\Delta r}{r_0} = ik_0 \frac{\partial n}{\partial \eta} \frac{4n}{1 - n^2} \int_0^{+\infty} e^{2ik_0nz} \Delta \eta(z, t) dz \quad (1.3.23)$$

On obtient ainsi l'influence de l'effet photo élastique sur la réflectivité relative de notre échantillon.

En combinant les deux équations (1.3.15 et 1.3.23), l'expression totale du changement de réflectivité est :

$$\frac{\Delta r(t)}{r_0} = 2ik_0 u(0, t) + ik_0 \frac{\partial n}{\partial \eta} \frac{4n}{1 - n^2} \int_0^{+\infty} e^{2ik_0nz} \Delta \eta(z, t) dz \quad (1.3.24)$$

Cette équation est une grandeur complexe avec une partie réelle, notée ρ et une partie imaginaire, notée ϕ tels que : $\frac{\Delta r(t)}{r_0} = \rho + i\phi$.

Dans cette partie, nous avons abordé le principe de l'acoustique picoseconde. Avec un modèle simple et des hypothèses acceptables, il est possible d'appréhender les quantités mesurées.

1.3.2 Montage expérimental

Dans cette section, je vais présenter les deux dispositifs que j'ai utilisé : un dispositif d'acoustique picoseconde qui permet d'imager temporellement les ondes se propageant à la surface et de mesurer les vitesses de ces ondes selon plusieurs directions dans un plan ; un second dispositif de diffusion Brillouin résolue en temps (TDBS) qui sondent, selon une direction, les ondes de surface et de volume

Source Laser

Le laser utilisé est une source laser Titane Saphir (Spectra-Physique) émettant entre 720 nm et 850 nm. Ce laser permet des impulsions de 200 fs avec un taux de répétition de 80 MHz. Nous avons utilisé dans nos expériences une longueur d'onde de 800 nm. La puissance utilisée pour nos faisceaux est de 300 μW . Le diamètre de la tâche sur l'échantillon est de 10 μm .

Les éléments composant le dispositif sont représentés en Figure (1.20).

Ligne à retard

Pour pouvoir réaliser des expériences pompe/sonde, il est nécessaire de retarder l'arrivée du faisceau sonde vis à vis du faisceau pompe afin de capturer les changements de réflectivité induits par la pompe. Pour cela, une ligne à retard augmente la distance du chemin parcouru par le faisceau sonde pour arriver sur l'échantillon.

La ligne à retard utilisée est une ligne de 60 cm que notre faisceau sonde parcourt six fois afin de couvrir le temps entre deux impulsions successives.

Acoustique picoseconde

Pour la mesure d'onde de surface, on réalise une expérience d'acoustique picoseconde dont le schéma est donné en Figure (1.20). Les faisceaux pompe et sonde sont issus du même laser. La pompe se dirige directement vers l'échantillon tandis que la sonde passe par la ligne à retard. Les deux faisceaux sont ensuite focalisés sur l'échantillon avec un objectif de microscope. Le faisceau réfléchi est récolté puis passe à travers un interféromètre de Michelson afin de détecter les déplacements de surface.

Cette technique permet d'imager les déplacements de surface, de déterminer les vitesses de ces ondes et de déduire des coefficients élastiques dans BiFeO_3 et TbMnO_3 comme nous le verrons au chapitre (4).

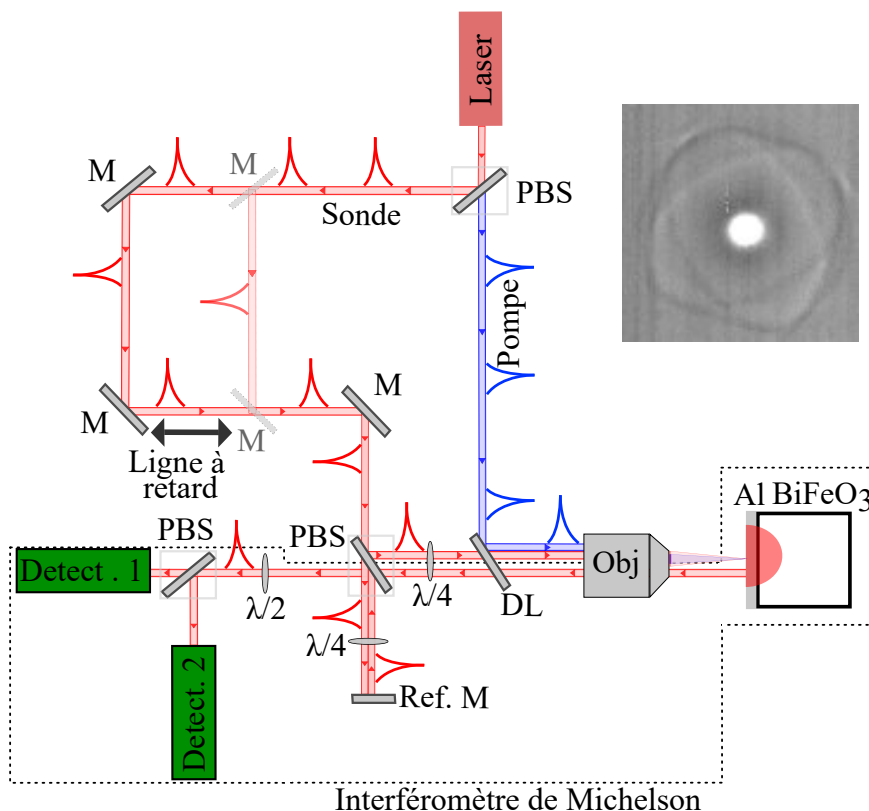


FIGURE 1.20 – Schéma du dispositif expérimental d'acoustique résolue en temps. Les termes PBS correspondent à des lames séparatrices tandis que les M sont des miroirs. Le faisceau pompe suit le chemin le plus court (bleu sur le schéma) tandis que le faisceau sonde suit le chemin le plus long (chemin rouge sur la figure) que l'on peut régler en changeant la position des miroirs sur la ligne à retard. Les faisceaux pompe et sonde arrivent à la surface de l'échantillon et sont ensuite réfléchis dans un objectif, puis analysés via un interféromètre de Michelson.

Mesure de réflectivité optique résolue en temps

J'ai également réalisé des mesures de réflectivité optique résolue en temps aussi appelée TDBS pour *Time Depending Brillouin Scattering*. Tout comme les expériences d'acoustique picoseconde, nous avons un laser duquel sort un faisceau qui passe au travers d'une lame séparatrice afin de faire un faisceau pompe et un faisceau sonde. Pour la pompe, elle se dirige directement vers l'échantillon en passant à travers un objectif pour la focaliser sur la surface. Pour la sonde, elle passe par la ligne à retard avant de se diriger vers l'échantillon. Le signal obtenu est ensuite envoyé dans une photodiode connectée pour analyser le signal. L'ensemble du dispositif est donné en Figure (1.21).

Cette technique permet de mesurer des changements de réflectivité de l'échantillon et ainsi sonder les ondes de surface et de volume. Ces changements sont analysés par une transformée de Fourier afin d'obtenir les fréquences des modes acoustiques.

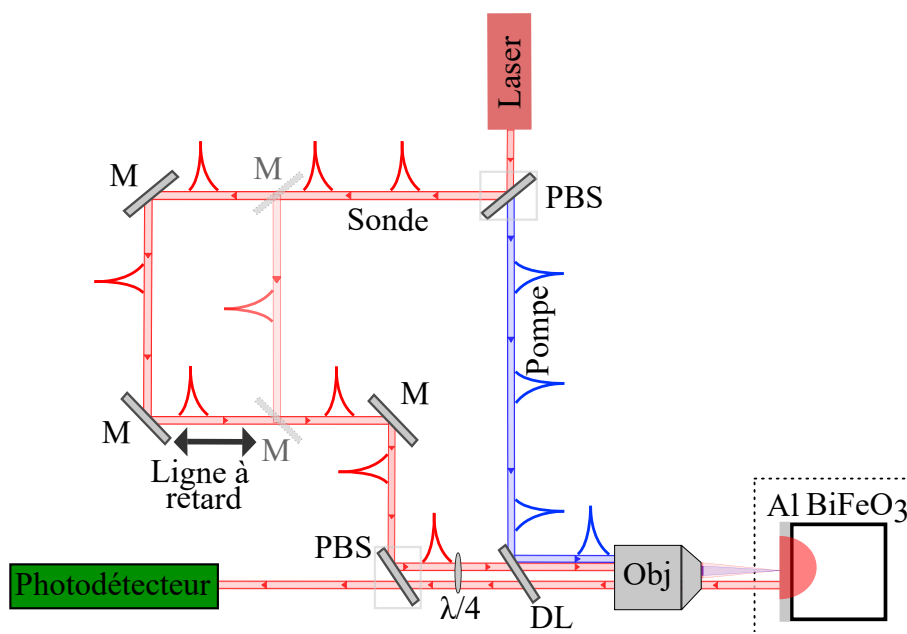


FIGURE 1.21 – Schéma du dispositif expérimental pour réaliser des expériences de mesures de réflectivité optique résolue en temps. Les termes PBS correspondent à des lames séparatrices tandis que les *M* sont des miroirs. Les faisceaux pompe et sonde sont issus du même laser. Le faisceau pompe (en bleu) parcourt le chemin le plus court tandis que le faisceau sonde (en rouge) parcourt le chemin le plus long, dont la distance est modulable en bougeant les miroirs de la ligne à retard. Les faisceaux arrivent ensuite sur la surface de l'échantillon, sont réfléchis dans un objectif puis récoltés par un détecteur.

Les deux techniques se différencient au niveau de la chaîne de détection. L'interféromètre de la Figure (1.20) permet d'imager complètement la propagation des ondes de surface.

Détection synchrone

Pour détecter de faibles changements de réflectivité, on a besoin de filtrer le signal reçu pour le dissocier du bruit. Pour cela on utilise un système de détection synchrone (Stanford SR 830). Ce système va amplifier le signal brut puis un filtre va venir couper le bruit afin de ne garder que le signal qui nous intéresse.

Dispositifs de détection

Réflectométrie (TDBS)

Pour pouvoir collecter le signal de la sonde, plusieurs configurations existent. La première d'entre elle est la réflectométrie. Dans cette configuration, le signal réfléchi de la pompe est bloqué après avoir atteint l'échantillon tandis que celui de la sonde est envoyé sur une photodiode sensible à la partie réelle de l'intensité du signal reçu.

On peut voir en Figure (1.22) un spectre en réflectométrie sur un échantillon de TbMnO_3 . Le fond continu décroissant correspond à l'échauffement moyen ressenti par l'échantillon. Le premier pic est associé au moment où la pompe et la sonde arrivent simultanément tandis que les petits pics sont des échos acoustiques séparés par le temps d'aller/retour des ondes.

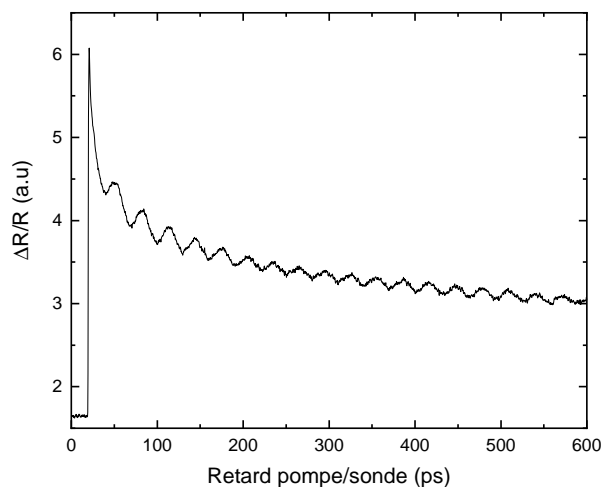


FIGURE 1.22 – Spectre de TbMnO_3 acquis en réflectométrie. Le pic autour de 25 ps correspond au moment où la pompe et la sonde arrive en coïncidence. Chaque pic secondaire correspond à un écho acoustique.

Interférométrie (Acoustique picoseconde)

Dans le cas de changement de réflectivité trop faible, B. Perrin a mis au point, en 1999, une technique de détection interférométrique permettant de détecter les petits déplacements de surface [29].

On obtient alors la partie imaginaire du signal. Pour cela, on fait intervenir la différence de marche entre deux faisceaux, un faisceau de référence et un faisceau provenant de l'échantillon. Nous avons utilisé deux types d'interféromètre au cours de nos mesures :

- Un interféromètre de Michelson
- Un interféromètre de Sagnac

Pour l'interféromètre de Michelson, le faisceau provenant de l'échantillon est combiné à un faisceau de référence en tenant compte de la polarisation de la lumière. Ces faisceaux recombinaés sont ensuite réorientés vers une photodiode afin d'être analysés.

Pour l'interféromètre de Sagnac, on compare des faisceaux sondes qui proviennent tous deux de l'échantillon mais qui ont été réfléchis à des intervalles de temps différents. On collecte les deux signaux sur deux photodiodes différentes et la somme ou la différence des deux signaux collectés donne respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de notre signal [27]. La Figure (1.23) nous donne la réponse obtenue lorsque la technique d'interférométrie est utilisée. On y voit les échos acoustiques qui nous donneront, après transformée de Fourier, la fréquence des phonons acoustiques de notre matériau.

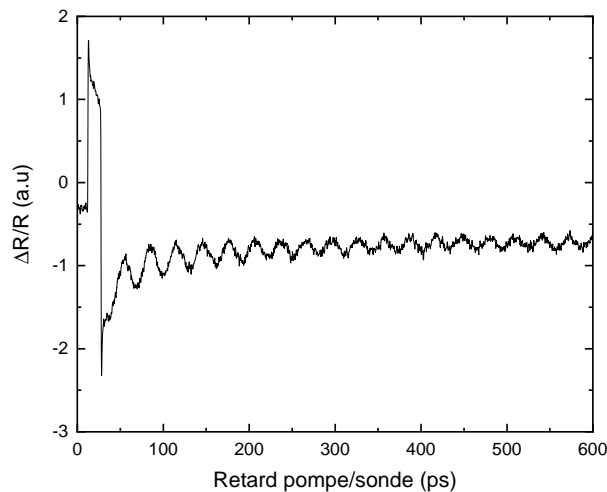


FIGURE 1.23 – Spectre de réflectivité de TbMnO_3 acquis en interférométrie. Le pic autour de 25 ps correspond au moment où la pompe et la sonde coïncident. Chaque pic secondaire correspond à un écho acoustique.

1.4 Spectroscopie Infrarouge - TéraHertz

La spectroscopie Infrarouge - TéraHertz (IR-THz) est une technique de mesure expérimentale non destructive permettant de sonder différents types d'excitations dynamiques tels que les phonons, les magnons ou encore les excitations hybrides telles

que les électromagnons. Dans cette partie, je vais présenter le principe de fonctionnement du synchrotron SOLEIL et de la spectroscopie IR-THz. Je présenterai ensuite les dispositifs utilisés sur la ligne AILES.

1.4.1 Synchrotron SOLEIL et spectroscopie

Principe du synchrotron

Le synchrotron SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE) a été inauguré en décembre 2006 pour remplacer le LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique). Le principe de cette source de rayonnement s'appuie sur les lois de l'électrodynamique décrivant l'émission de photons par une particule chargée dont la trajectoire est déviée [30]. Au synchrotron SOLEIL, les particules accélérées sont des électrons. Ils sont accélérés par trois accélérateurs successifs : le linac, le booster et l'anneau de stockage. Une représentation est donnée en Figure (1.24).

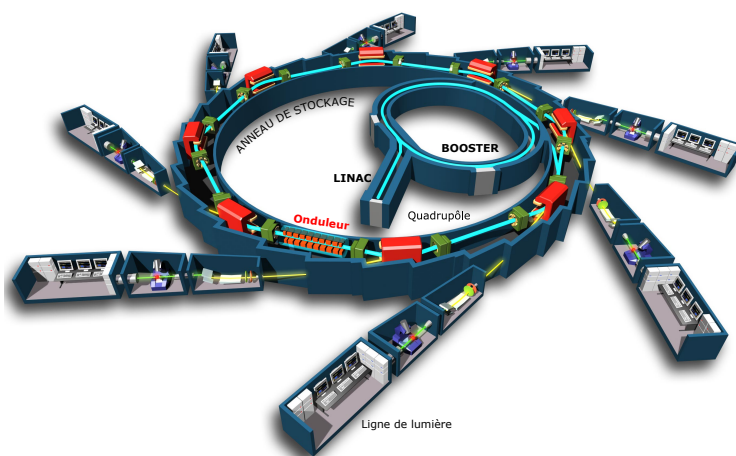


FIGURE 1.24 – Représentation du synchrotron SOLEIL [31].

Dans le linac, les électrons sont extraits via l'effet thermoélectronique à partir d'un filament de tungstène auquel on applique une tension de -90 kV. Les particules extraites sont ensuite rassemblées par paquets via un champ électrique puis traversent des cavités accélératrices où elles baignent dans un champ électromagnétique qui va les accélérer. Les électrons en sortie du linac sont à une énergie de 110 MeV.

Les électrons passent ensuite dans le booster, le second accélérateur, qui est un polygone composé d'une suite d'éléments magnétiques et de sections droites. Dans cet accélérateur, les électrons effectuent 300 000 tours en 160 ms, faisant passer leur énergie de 110 MeV à 2,75 GeV qui est l'énergie des électrons en sortie d'anneau.

Le faisceau rejoint le dernier accélérateur, l'anneau de stockage. Au sein de cet anneau, d'une circonférence de 354 m, les électrons circulent à une vitesse relativiste durant plusieurs heures à une énergie de 2,75 GeV. Au sein de cet anneau, des quadripôles et sextupôles contrôlent la trajectoire du faisceau. Les éléments magnétiques dipolaires et multipolaires sont quant à eux à l'origine de l'émission synchrotron. Une

description plus détaillée est donnée dans la thèse de Benjamin Langerome [32].

1.4.2 Mesures spectroscopiques THz

Au cours de mes expériences au synchrotron, j'ai travaillé sur la ligne de lumière AILES (Advanced Infrared Line Exploited for Spectroscopy). Cette ligne permet d'étudier les plus basses énergies présentes au synchrotron (5 cm^{-1} - 12500 cm^{-1}) [33]. Cette large gamme spectrale s'étend du Téraherertz (THz) à l'infrarouge moyen (MIR). À l'aide de cette source, nous réalisons de la spectroscopie IR-THz permettant de sonder les états vibrationnels de la matière. Cette technique, similaire à la technique Raman vu en partie (1.1) est régie par d'autres règles de sélections.

Règles de sélections des systèmes moléculaires

Pour comprendre les transitions THz, il est nécessaire de se souvenir du modèle de l'oscillateur harmonique appliqué ici entre deux atomes. Dans ce modèle, il existe un nombre discret d'états d'énergie vibrationnelle. L'énergie d'un état est donnée par :

$$E_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\nu \quad (1.4.1)$$

où $v = 0, 1, 2, 3, \dots, \infty$ correspond au niveau d'énergie observé. Une représentation schématique est donnée en Figure (1.25).

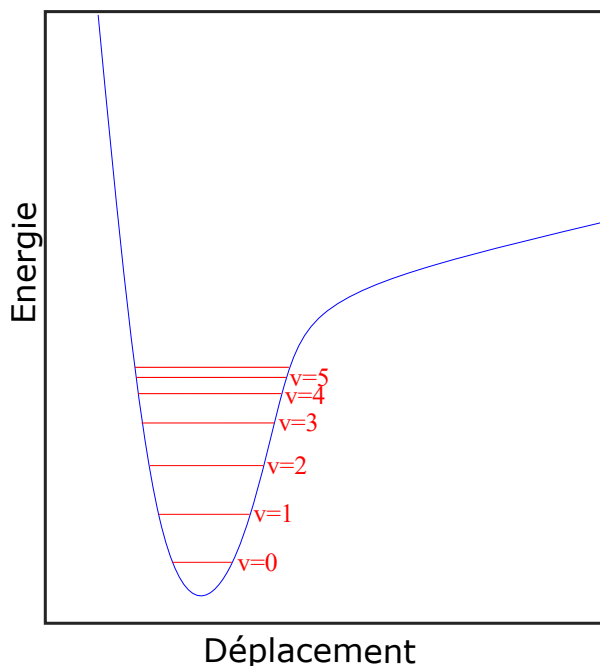


FIGURE 1.25 – Schéma représentant les niveaux d'énergie vibrationnels dans un système à deux atomes.

Afin de déterminer si des transitions vibrationnelles sont permises en spectroscopie IR-THz, il faut s'intéresser au moment dipolaire de transition, noté μ_{if} . En Raman, on va sonder un dipôle induit tandis qu'en spectroscopie IR-THz, on vient sonder une modification du dipôle permanent. On voit donc ici que le Raman et l'IR-THz sont

des techniques complémentaires. L'expression du moment dipolaire de transition est donnée par :

$$\mu_{if} = \langle \psi_i | \hat{\mu} | \psi_f \rangle \quad (1.4.2)$$

Avec cette expression, on déduit si la transition entre un état initial $\langle \psi_i |$ et un état final $|\psi_f \rangle$ est observable. Si le résultat de l'expression (1.4.2) est différent de 0, la transition est possible. Si ce n'est pas le cas, la transition est interdite. D'un point de vue microscopique, ce moment dipolaire varie lorsque les atomes s'approchent les uns des autres.

Dans un cas plus général, le moment dipolaire d'une molécule diatomique varie de manière non linéaire en fonction de l'allongement diatomique que l'on observe. L'opérateur moment dipolaire s'exprime alors :

$$\mu = \mu_0 + \sum_n \frac{1}{n!} \left(\frac{d^n \mu}{dq^n} \right)_{q=0} q^n \quad (1.4.3)$$

où q est la charge. En appliquant cet opérateur à notre moment dipolaire de transition, on obtient :

$$\mu = \mu_0 \langle \psi_i | \psi_f \rangle + \sum_n \frac{1}{n!} \left(\frac{d^n \mu}{dq^n} \right)_{q=0} \langle \psi_i | q^n | \psi_f \rangle \quad (1.4.4)$$

Dans le cadre du modèle de l'oscillateur harmonique, les fonctions d'ondes $\langle \psi_i |$ et $|\psi_f \rangle$ sont orthogonales entre elles, donc le premier terme de l'équation (1.4.4) est nul. Ainsi, pour que la transition observée soit permise, le second terme doit être non nul. Deux conditions peuvent être obtenues de ce résultat [34] :

- La transition entre deux niveaux considérés doit nécessairement entraîner un changement de moment dipolaire de la molécule afin que $\frac{d\mu}{dq} \neq 0$.
- Les transitions sont permises seulement s'il existe un déplacement d'un niveau d'énergie initial E_i vers un niveau d'énergie différent (supérieur ou inférieur). Cette condition peut se traduire par $\Delta v = \pm 1$. On appellera transition fondamentale la transition entre le niveau $v = 0$ et le niveau $v = 1$.

En plus de ces conditions, la transition ne peut avoir lieu que si le niveau de l'état initial est suffisamment peuplé.

Interaction lumière matière

Pour décrire l'interaction du champ électromagnétique avec les matériaux étudiés, il faut dissocier les isolants, dont les charges sont liées, des conducteurs qui ont des charges libres. En effet, la réponse sera différente dans le cas d'un isolant ou d'un conducteur.

Pour un isolant, nous nous intéresserons au champ de déplacement électrique $D(\omega)$, représentant le mouvement des charges causé par un champ électromagnétique. Dans un milieu diélectrique linéaire, ce champ est défini par :

$$D(\omega) = \epsilon(\omega)E(\omega) \quad (1.4.5)$$

Ici, $E(\omega)$ est le champ électrique incident et $\epsilon(\omega)$ est la fonction diélectrique complexe de la forme $\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2$. Cette dernière permet de définir l'intensité de la réponse du matériau au champ électrique de l'onde incidente.

En ce qui concerne les conducteurs, il convient de définir un courant de déplacement $J(\omega)$ tel que :

$$J(\omega) = \sigma(\omega)E(\omega) \quad (1.4.6)$$

Ici, $\sigma(\omega) = \sigma_1 + i\sigma_2$ est une quantité complexe qui quantifie le nombre de charges libres (des électrons de conduction par exemple) permettant ainsi d'évaluer le déplacement électronique du matériau.

Les deux grandeurs $\epsilon(\omega)$ et $\sigma(\omega)$ caractérisent l'interaction d'un matériau avec un champ électromagnétique incident. Elles sont reliées entre elles par :

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i}{\omega}\sigma(\omega) \quad (1.4.7)$$

Ces deux grandeurs sont essentielles et nous permettent d'accéder à différentes caractéristiques du matériau telles que son indice de réfraction complexe $N(\omega) = N_i + iN_2$ ou encore son coefficient d'absorption complexe $\alpha(\omega) = \alpha_1 + i\alpha_2$

$$\begin{aligned} N(\omega) &= \sqrt{\epsilon(\omega)} \\ \alpha(\omega) &= \frac{\omega\epsilon_2(\omega)}{cN_1(\omega)} \end{aligned} \quad (1.4.8)$$

L'ensemble de ces grandeurs décrit la réponse optique de notre matériau.

Transmission et réflectivité

Lors d'une interaction entre une onde électromagnétique et un matériau, trois phénomènes principaux peuvent avoir lieu : une réflexion de l'onde sur le matériau, une transmission à travers l'échantillon et une absorption. Ces trois processus sont reliés à trois grandeurs qui sont respectivement la réflectivité $R(\omega)$, la transmission $T(\omega)$ et l'absorbance $A(\omega)$. Chacune de ces grandeurs dépend des dimensions de l'échantillon et leur somme vaut 1. En mesurant ces trois grandeurs en spectroscopie, on a accès aux différents paramètres optiques de l'équation (1.4.8).

Pour lier ces grandeurs aux résultats expérimentaux, il est parfois nécessaire de faire quelques approximations :

1. Dans le cas d'une faible réflexion des ondes à l'interface du matériau, on a $R(\omega) \ll T(\omega)$. Il est donc nécessaire d'effectuer une mesure en transmission. On obtient l'absorption de notre matériau via la loi de Beer Lambert :

$$T(\omega) \simeq e^{-\alpha(\omega)x} \quad (1.4.9)$$

où x représente l'épaisseur de l'échantillon étudié.

2. En présence d'une forte réflexion à l'interface d'un matériau semi-infini, on a $R(\omega) \gg T(\omega)$. On se tournera alors vers une mesure de réflectivité. Cette dernière nous donnera des informations sur l'indice optique complexe $N(\omega)$:

$$R(\omega) \simeq \left| \frac{N_1(\omega) - N_2(\omega)}{N_1(\omega) + N_2(\omega)} \right|^2 \quad (1.4.10)$$

Dans l'équation (1.4.10), l'indice optique des deux milieux à l'interface de l'onde est présent. Pour les mesures faites sous vide, on peut simplifier l'équation car l'indice de réfraction du vide vaut 1. L'équation devient alors :

$$R(\omega) \simeq \left| \frac{1 - \sqrt{\epsilon(\omega)}}{1 + \sqrt{\epsilon(\omega)}} \right|^2 \quad (1.4.11)$$

On verra également plus tard dans ce travail que certaines mesures ont été réalisées sous haute pression en utilisant une cellule à enclume de diamant. L'indice de réfraction du diamant ($N_{\text{diamant}} = 2,4$) sera alors nécessaire.

Avec la spectroscopie IR-THz, la réflectivité et la transmission sont des grandeurs mesurables et nous donne accès à un grand nombre d'informations sur les propriétés optiques des matériaux.

Phonons et spectroscopie IR-THz

Tout comme la spectroscopie Raman, la spectroscopie IR-THz permet de sonder les phonons.

Les règles de sélections des phonons sont similaires à celles énoncées en Partie (1.4.2), en généralisant ces règles à un système tridimensionnel infini. Dans le cas où ces règles de sélections sont respectées, on va parler de mode actif en TéraHertz. Le nombre de modes ainsi que leur symétrie en spectroscopie THz est déterminé par des calculs de théorie des groupes que nous ne détaillerons pas ici. La différence fondamentale entre les phonons actifs en Raman et ceux actifs en IR-THz provient du type de dipôle que l'on sonde (dipôle induit en Raman, dipôle permanent en spectroscopie IR-THz).

Les phonons optiques sont divisés en deux types : les phonons transverses (TO) et longitudinaux (LO). Les phonons transverses sont ceux pour lesquels la vibration se fait perpendiculairement à la liaison atomique étudiée, tandis que les phonons longitudinaux correspondent à des vibrations parallèles aux liaisons étudiées. Il est possible de déterminer la fréquence des modes transverses et longitudinaux via la relation de Lyddane–Sachs–Teller ([35]) :

$$\frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} = \frac{\epsilon_r}{\epsilon_\infty} \quad (1.4.12)$$

Ici, ω_{LO} et ω_{TO} représentent respectivement la fréquence du mode longitudinal et du mode transverse optique tandis que ϵ_r est la permittivité relative du matériau

étudié et ϵ_∞ est la permittivité du matériau pour des fréquences d'excitations dans le domaine visible.

Magnons et électromagnons en spectroscopie Therahertz

Chacune des équations précédemment énoncées est dépendante de ϵ , ce qui signifie que seules les transitions dipolaires électriques ont été prises en compte.

Les matériaux contenant des atomes magnétiques peuvent également être étudiés avec la spectroscopie IR/THz. On va alors s'intéresser aux transitions dipolaires magnétiques, qui contribuent aux constantes optiques par l'intermédiaire de la perméabilité magnétique $\mu = \mu_1 + i\mu_2$. Cette grandeur est accessible dans l'indice optique complexe de l'équation (1.4.10). En effet, cet indice est une combinaison des transitions électriques et magnétiques au sein du matériau.

Pour différencier les contributions magnétiques et électriques à cet indice, on fait appel au coefficient de réflexion. En effet, dans des modèles simples, la dépendance en fréquence de μ diminue en premier en comparaison de celle de ϵ pour des mesures de réflectivité. C'est grâce à cela que l'on peut distinguer les processus électriques et magnétiques dans les expériences IR/THz [36].

Il est également possible de détecter les couplages entre excitations magnétoélectriques et réseau. Ce couplage va donner naissance à des excitations hybrides comme les électromagnons.

En effet, l'ordre magnétique dans un matériau peut venir déplacer la position d'équilibre des ions, donnant lieu à une interaction Dzyaloshinskii-Moriya inverse. Le changement de position d'équilibre des atomes provoque un réarrangement de la position des atomes proches voisins. Ce changement est détectable en spectroscopie IR/THz car une redistribution électronique entre les phonons et les magnons à lieu, induisant une modification de dipôle.

Un second procédé possible à la détection de ces excitations hybrides est le mécanisme de striction d'échange. Cette interaction est à l'origine de nombreux ordres magnétiques. Lors de l'apparition de l'ordre magnétique, l'arrangement atomique peut se modifier à cause des liaisons formés entre les ions magnétiques. Ce nouvel ordonnement peut donner lieu à une brisure de symétrie d'inversion dans le composé, couplant ainsi les spins aux dipôles électriques. C'est cette modification de dipôle qui va pouvoir être mesurée par spectroscopie IR/THz.

1.4.3 Montage expérimental

Techniques de détection

Sur la ligne AILES où j'ai réalisé mes expériences la mesure est faite en utilisant l'interférométrie de Michelson (voir Figure (1.26)).

On exploite les interactions cohérentes d'ondes électromagnétiques qui peuvent être constructives ou destructives. Le principe est le suivant :

Un faisceau provenant d'une source (ici le Synchrotron) vient traverser une lame séparatrice pour séparer le faisceau incident en deux faisceaux cohérents. Il est

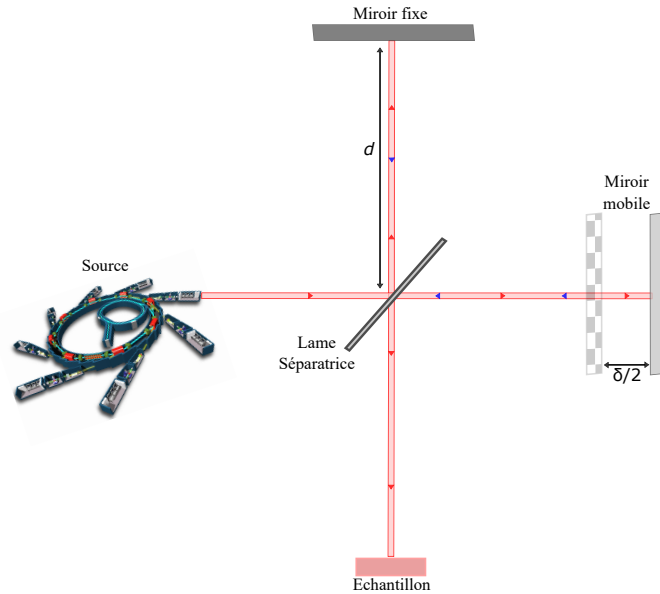


FIGURE 1.26 – Principe de fonctionnement de l'interféromètre de Michelson.

nécessaire de bien choisir le matériau constituant la lame séparatrice afin que ce dernier n'absorbe pas de rayonnement.

L'un des deux faisceaux séparés est envoyé sur un miroir fixe, à une distance d de la lame séparatrice, tandis que le second est envoyé sur un miroir mobile avec une distance variable vis à vis de la lame séparatrice. Les deux faisceaux réfléchis repassent chacun dans la lame séparatrice puis viennent interagir avec l'échantillon. Pour résumer, la seule différence existante entre les deux faisceaux séparés lors du premier passage dans la séparatrice est la distance du miroir mobile vis à vis de la lame séparatrice.

Toute la mesure se fait suivant la position du miroir mobile. Si les deux faisceaux se recombinaient au niveau de la lame séparatrice et de manière constructive, cela veut dire que la distance miroir mobile - séparatrice correspond à la distance d . La différence de marche entre les deux faisceaux est donc nulle et les faisceaux sont en phase. En revanche, si la distance miroir mobile - séparatrice est différente de d , les faisceaux sont en déphasage jusqu'au cas limite où les faisceaux sont en opposition de phase. On parle alors d'interférences destructives. En prenant en compte une excitation avec une longueur d'onde λ , on a :

$$\begin{aligned} \delta &= n \cdot \lambda && \text{Interférence constructive} \\ \delta &= n \cdot \frac{\lambda}{2} && \text{Interférence destructive} \end{aligned} \tag{1.4.13}$$

Avec le principe de l'interférométrie, il est possible de travailler avec un faisceau polychromatique. En effet, si la différence de marche δ est nulle, les interférences sont constructives mais si $\delta \neq 0$ le déphasage dépend de la longueur d'onde et le signal analysé est une somme de fonctions sinusoidales. La somme de ces signaux donne un interférogramme. Un exemple est donné en Figure (1.27). Le maximum d'intensité est atteint pour $\delta = 0$

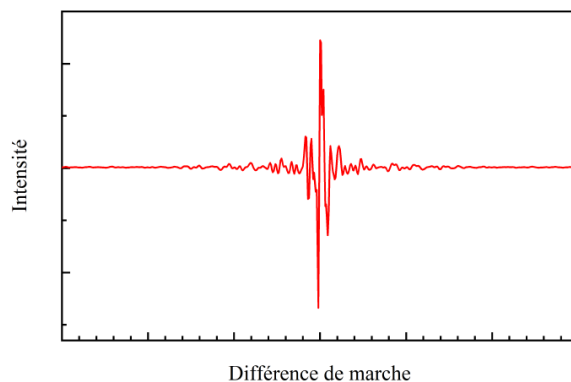


FIGURE 1.27 – Exemple d’un signal brut obtenu par une expérience de spectroscopie IR-Therahertz. On observe ici la modulation de l’intensité en fonction de la différence de marche due au déplacement de la lame séparatrice [32].

Ce signal est ensuite analysé par transformée de Fourier afin de séparer le poids spectral de chaque fréquence de la lumière polychromatique incidente. Un exemple est donné en Figure (1.28).

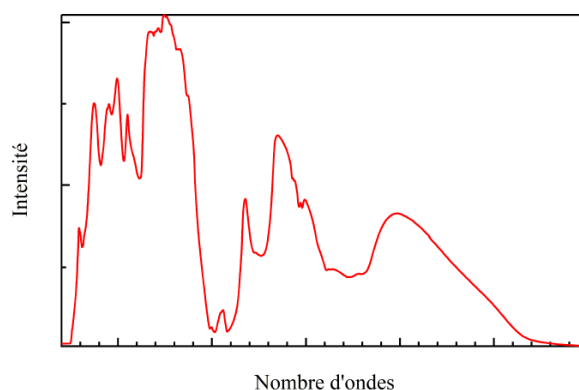


FIGURE 1.28 – Exemple du signal donné en Figure (1.27) analysé par transformée de Fourier (TF). Cette TF permet de déterminer le poids spectral de chaque fréquence observée [32].

L’utilisation d’un faisceau polychromatique permet de réduire considérablement le temps d’acquisition de la mesure [37]. Les photons parasites ne sont quant à eux pas modulés par la lame séparatrice. Leur signal n’engendre donc qu’une augmentation de la ligne de base qui peut être retirée par traitement numérique. La détection par interférométrie de Michelson est donc un avantage non négligeable pour réaliser des mesures de spectroscopie THz.

Ligne de détection

La ligne de détection est composée de :

- Un compartiment source, qui contient différentes sources internes (permettant d’aligner le montage optique avant l’obtention du faisceau synchrotron) ainsi que le point d’arrivée du rayonnement synchrotron.

- Un compartiment optique, contenant l'interféromètre décrit ci-dessus.
- Un compartiment échantillon, qui est traversé par le faisceau recombinaison du Michelson et qui vient interagir avec l'échantillon.
- Un compartiment détecteur, qui contient les différents détecteurs adaptés selon la gamme spectrale souhaitée.

L'ensemble est représenté sur la Figure (1.29).

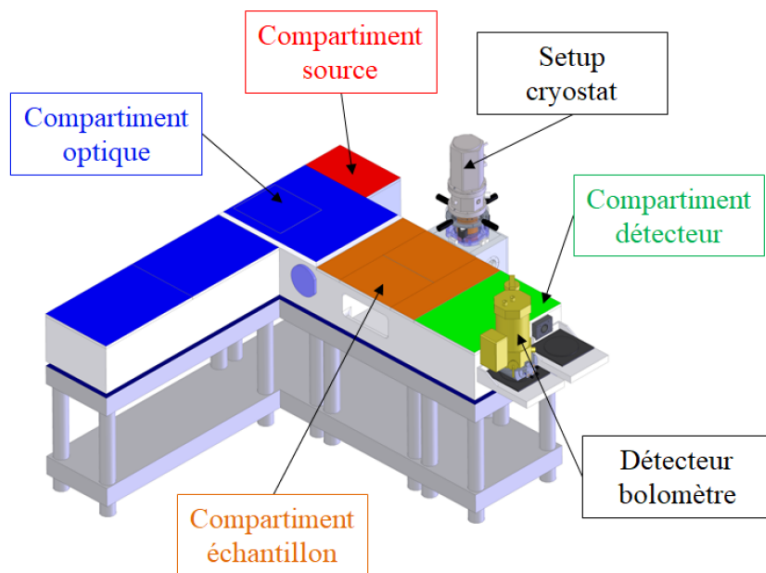


FIGURE 1.29 – Schéma représentant les différents compartiments constituant la ligne AILES [32].

Mesures hautes pression et basses températures

Cellule à enclumes de diamant

La cellule à enclumes de diamant (*Diamond Anvil Cell* ou *DAC*) a été inventée en 1958 par C. Weir [38]. Le principe de fonctionnement est simple : on applique une force sur un échantillon avec une petite surface afin d'atteindre des pressions importantes. Dans ce dispositif, deux diamants placés l'un face à l'autre compriment une chambre dite chambre de pression dans laquelle est placé l'échantillon. Un milieu transmetteur (Hélium, KBr) est inséré dans la chambre de pression afin de transmettre la pression des diamants à l'échantillon comme montré en Figure (1.30.a). Durant mes expériences, j'ai utilisé deux culasses de diamant : l'une de 1 mm, pour atteindre des pressions de ≈ 5 GPa, et une autre de 500 μm pour des pressions avoisinant les 25 GPa.

La préparation d'une expérience de pression hydrostatique est complexe. Il faut tout d'abord percer un joint qui servira de chambre de pression entre les deux diamants (les deux matériaux utilisés pour le joint durant mes expériences étaient en cuivre et en rhénium). Ce joint est percé par électroérosion d'un diamètre valant au maximum la moitié de la taille de la colette des diamants (Figure (1.30.a)). Une fois fait, ce joint est placé sur la colette du diamant inférieur puis on dépose

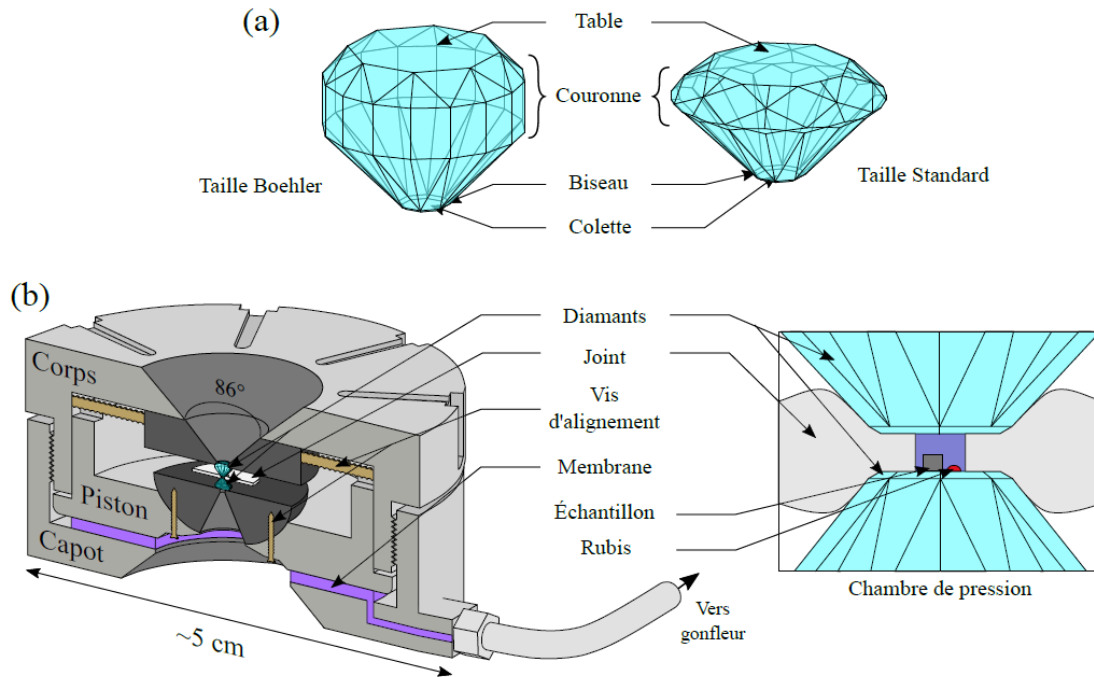


FIGURE 1.30 – Représentation de la cellule diamants et des différents éléments qui la compose - **a.** Représentation de deux tailles de diamant. **b.** Schéma d'une cellule à enclume de diamant [3].

l'échantillon que nous avons découpé et aminci au préalable en son centre. La difficulté de la réalisation de mesure pression en spectroscopie THz réside dans le fait d'amincir suffisamment l'échantillon pour pouvoir lui appliquer une pression tout en gardant à l'idée qu'il faut un volume suffisant pour obtenir un signal mesurable en transmission/réflexométrie.

Il est nécessaire ensuite d'ajouter un rubis. La mesure de pression au sein de la cellule se fait via la fluorescence émise par ce rubis [39]. Le milieu transmetteur est ensuite ajouté. Il peut être un gaz (Hélium) ou un solide. La seule limite pour le choix de ce milieu est son interaction avec la technique utilisée. Pour la spectroscopie THz, on utilise du Bromure de Potassium (KBr) qui devient transparent dans le THz sous l'application d'une pression.

Cryostat

Le cryostat utilisé est un cryostat à tube pulsé. Il est relié au port-échantillon via des tresses en cuivre afin d'améliorer le contact thermique au niveau de l'échantillon. Ce cryostat est montré en Figure (1.31). Ce cryostat est géré via un programme Labview pour générer des cycles de températures et de mesures automatiques. Il est également possible de l'équiper d'un rotateur afin de faire pivoter l'échantillon pour changer la polarisation in situ de la lumière incidente vis à vis des axes cristallographiques.

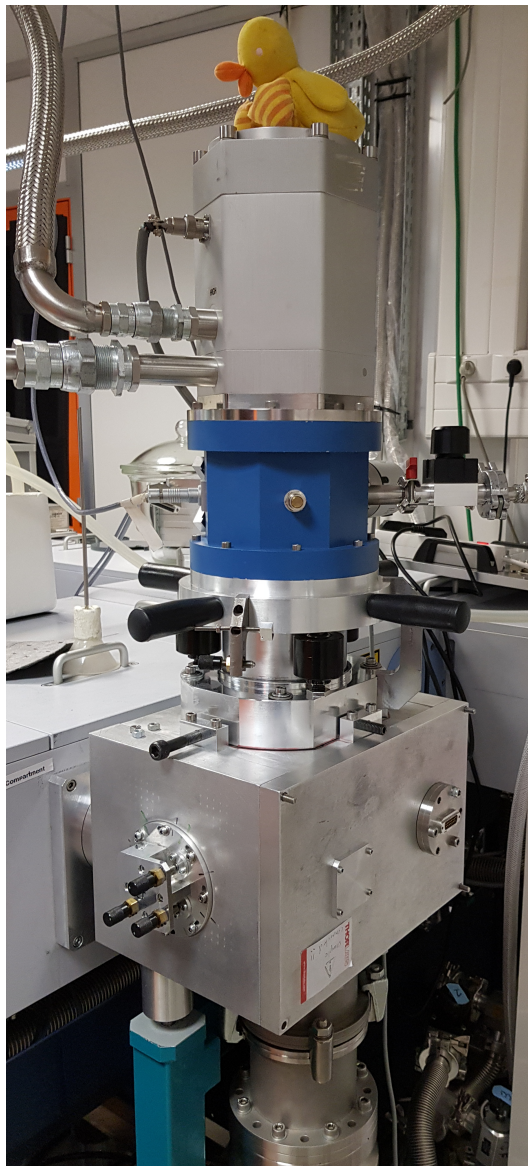


FIGURE 1.31 – Photographie du cryostat à tube pulsé utilisé sur la ligne AILES [32].

Montage expérimental

Sur la ligne AILES, une enceinte expérimentale (compartiment optique Figure (1.29)) permettant de réaliser les mesures haute pression basse température a été mise en place (une photo de cette enceinte est donnée en Figure (1.33)[40].

L'enceinte est sous un vide de 10^{-7} mbar. Elle permet d'atteindre une température minimale de 30 K via un circuit d'hélium fermé.

L'ensemble de cette enceinte est connecté à l'interféromètre de Michelson, permettant ainsi de réaliser des mesures en transmission ou en réflectivité, comme montré sur les schémas en Figure (1.32.a et .b respectivement).

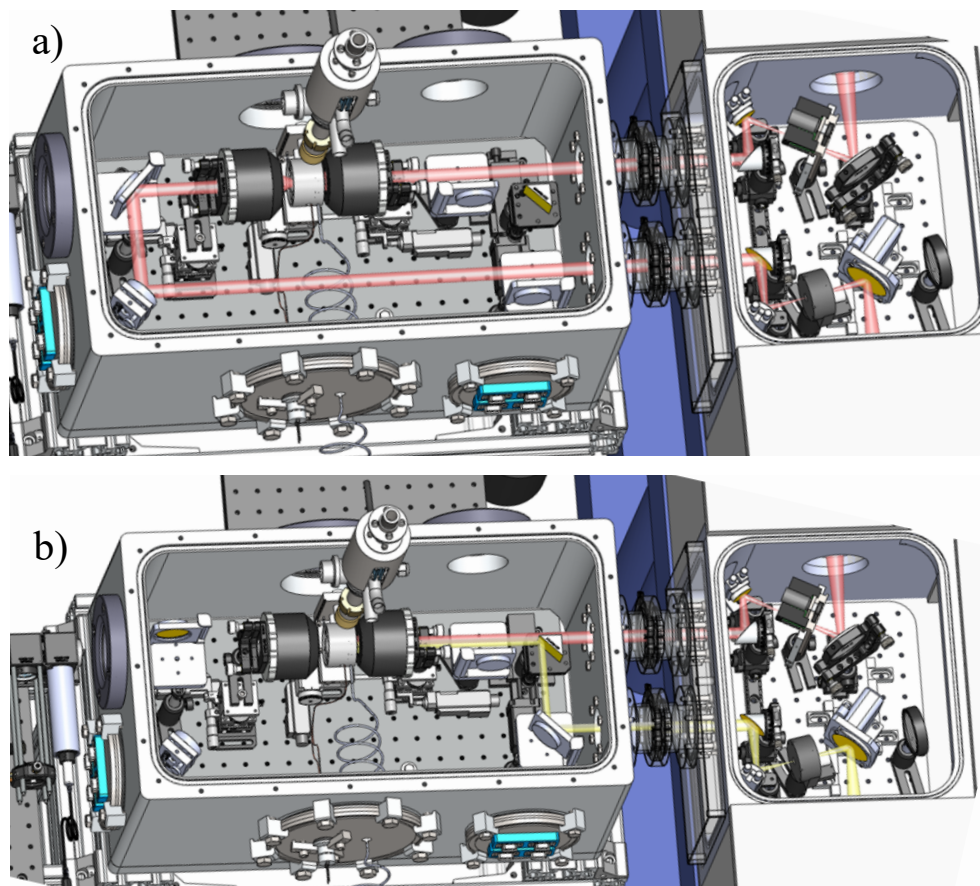


FIGURE 1.32 – Schéma représentant les différentes configurations possibles pour l'analyse d'un échantillon. Les faisceaux rouges sont les faisceaux incidents, tandis que le faisceau jaune est le faisceau réfléchi - **a.** Représentation dans le cas d'une mesure en transmission. **b.** Représentation dans le cas d'une mesure en réflectométrie [32].

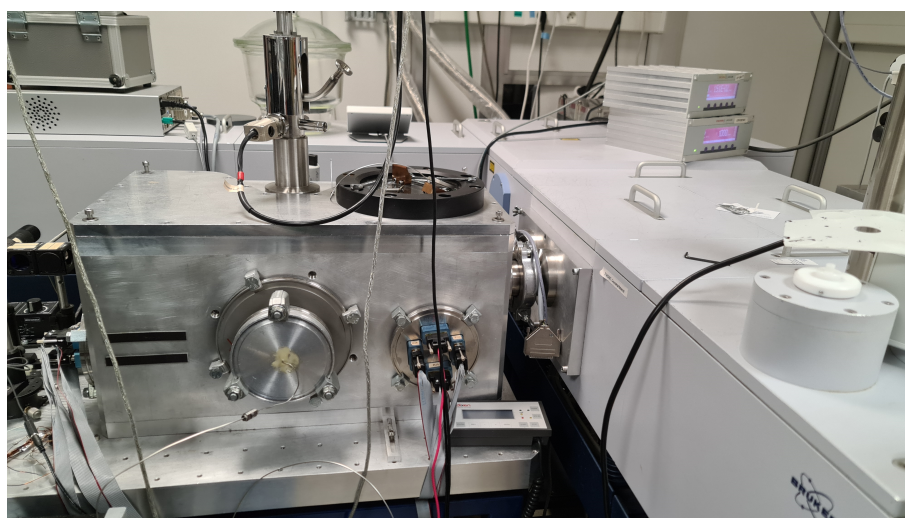


FIGURE 1.33 – Photographie de l'enceinte haute pression basse température de la ligne AILES.

Pour focaliser le faisceau synchrotron sur l'échantillon, on utilise deux optiques (x15) sur le chemin optique. Le faisceau, visible grâce à une caméra fixée derrière l'échantillon, peut être réglé selon les trois directions (x, y, z). Un spectromètre Ocean Optics 4000 est nécessaire pour la mesure de fluorescence du rubis, afin d'accéder à la pression insitu lors des mesures pressions.

Chapitre 2

Matériaux Multiferroïques

Sommaire

2.1	Ordres ferroïques	50
2.1.1	Ordres magnétiques	50
2.1.2	Structures magnétiques	56
2.1.3	Ordre ferroélectrique	59
2.1.4	Couplage magnéto-électrique	64
2.2	La ferrite de bismuth BiFeO_3	68
2.2.1	Structure cristallographique	68
2.2.2	Ordre ferroélectrique	69
2.2.3	Ordre magnétique	70
2.2.4	Ordre magnéto-électrique	71
2.3	Propriétés dynamiques	72
2.3.1	Excitations de réseaux : les phonons	72
2.3.2	Excitations magnétiques : les magnons et les électromagnons	74
2.4	La manganite de terbium TbMnO_3	77
2.4.1	Structure cristallographique	77
2.4.2	Ordre magnétique	78
2.4.3	Couplage entre ordre magnétique et cristallin : apparition de la polarisation	80
2.4.4	Dynamique électronique	81
2.5	L'oxyde de cuivre CuO	83
2.5.1	Structure cristallographique	83
2.5.2	Ordre magnétique	84
2.5.3	Propriétés dynamiques	87

Les matériaux multiferroïques sont des matériaux découverts dans les années 1950/1960 [41][42][43]. La recherche des propriétés de ces matériaux a ensuite connu une période creuse avant de connaître un nouvel essor à la fin des années 1990. C'est en 1994 que le terme "multiferroïque" est introduit [44]. Actuellement, le terme multiferroïque recouvre les matériaux possédant au moins deux ordres ferroïques au sein d'une même phase. Ces ordres sont la ferroélectricité, le ferromagnétisme, la ferroélasticité et les ordres "anti" associés.

On distingue deux familles de composés multiferroïques :

- Les multiferroïques dits propres (type I) dans lesquels les paramètres d'ordres et donc la formation des états sont indépendants.
- Les multiferroïques dits impropres (type II) avec paramètres d'ordres couplés et des phases liées.

Certains types I et les types II possèdent ainsi un couplage entre l'ordre magnétique et électrique.

Dans ce chapitre, je présenterai tout d'abord les mécanismes d'apparition de ces ordres ferroïques et des couplages existants entre eux. J'aborderai ensuite les trois matériaux multiferroïques étudiés durant ma thèse : la ferrite de bismuthe BiFeO_3 , la manganite de terbium TbMnO_3 et l'oxyde de cuivre CuO .

2.1 Ordres ferroïques

2.1.1 Ordres magnétiques

Les ordres magnétiques dans les matériaux isolants, qu'ils soient colinéaires ou non, peuvent provenir de trois interactions différentes : les processus d'échanges, le couplage spin-orbite et l'environnement cristallin. Je vais présenter ici les différentes interactions et les processus d'apparitions.

Origine du magnétisme

D'un point de vue classique, il n'est pas possible d'expliquer l'origine du magnétisme. En revanche, si on s'intéresse au point de vue quantique, l'électron possède un moment magnétique μ_S défini selon son spin par :

$$\mu_S = -g_e \mu_B \langle S \rangle \quad (2.1.1)$$

où $g_e \simeq 2$ est le facteur de Landé et μ_B le magnéton de Bohr. Cette dernière grandeur correspond au plus petit moment magnétique associé à une particule. Les électrons étant des fermions (particules avec un spin demi entier), leur fonction d'onde associée est donc antisymétrique. Cette fonction d'onde se décompose en une partie spatiale et une partie de spins. Pour deux électrons, cette partie de spin peut être :

- Un singulet, avec un spin total $S = 0$. Par le principe de Pauli, ce résultat donne une fonction d'onde spatiale totale symétrique.
- Un triplet, avec un spin total $S = 1$. La fonction d'onde spatiale totale est alors antisymétrique.

L'orientation des spins les uns par rapport aux autres va quantifier les ordres de grandeur des énergies d'interaction coulombienne et cinétique. Le spin total détermine également la nature du magnétisme mis en jeu : si $S = 0$, les spins favorisés seront antiferromagnétiques tandis que si $S = 1$, les spins favorisés seront ferromagnétiques [45].

Interactions entre sites atomiques

On considère un atome magnétique avec deux orbitales dégénérées 1 et 2. Si deux électrons occupent la même orbitale électronique, on parle de singulet. La fonction d'onde spatiale totale est symétrique, ce qui entraîne un coût en énergie de répulsion coulombienne correspondant à :

$$U = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \frac{|\phi_1(r_1)|^2 |\phi_2(r_2)|^2}{|r_1 - r_2|^2} \quad (2.1.2)$$

où $\phi_{1,2}$ est la fonction d'onde spatiale à un électron.

Si les deux électrons occupent des orbitales distinctes, la fonction d'onde spatiale totale est antisymétrique [45]. Le triplet est stabilisé par rapport au singulet et l'écart en énergie entre ces deux états vaut deux fois l'intégrale d'échange définie par :

$$J_H = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \frac{\phi_1^*(r_1)\phi_2(r_1)\phi_2^*(r_2)\phi_1(r_2)}{|r_1 - r_2|} \quad (2.1.3)$$

Ce mécanisme est appelé couplage de Hund.

Échange cinétique

On considère deux atomes magnétiques A et B ayant chacun une orbitale occupée par un électron. En prenant en compte l'interaction coulombienne décrite avec l'équation (2.1.2) et en considérant que les électrons peuvent se délocaliser sur un atome adjacent pour abaisser leur énergie cinétique, l'hamiltonien du système à deux sites s'écrit :

$$H_{ED} = -t \sum_{i,j,\sigma} c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (2.1.4)$$

où $c_{j\sigma}^\dagger/c_{i\sigma}$ est l'opérateur création/destruction, σ le spin de l'électron $\sigma = \uparrow, \downarrow$, i, j le site de l'atome considéré, U l'énergie de répulsion Coulombienne et t l'intégrale de saut entre les deux sites atomiques. On peut écrire, en considérant $U \gg t$, un hamiltonien effectif tel que :

$$H_{ED}^{eff} = \frac{4t^2}{U} S_A \cdot S_B = J_{ED} S_A \cdot S_B \quad (2.1.5)$$

Ici, la constante d'échange J_{ED} correspond à la différence d'énergie entre le triplet et le singulet. Comme les électrons respectent le principe de Pauli, cette grandeur est positive. L'interaction entre les spins est donc antiferromagnétique [45].

Interaction de super-échange

Dans les trois oxydes que j'ai étudiés (BiFeO₃, TbMnO₃, CuO), un atome d'oxygène est intercalé entre les atomes de métaux de transition. Les orbitales 3d ne permettent pas l'échange cinétique direct entre les deux atomes magnétiques. Il faut donc un intermédiaire à cet échange. Ce rôle est assuré par les orbitales 2p des oxygènes. Dans cette partie, nous allons voir que la géométrie de la liaison ainsi que la nature des orbitales mises en jeu déterminent le caractère ferromagnétique ou

antiferromagnétique de l'interaction entre les spins.

Considérons une chaîne linéaire formée de deux atomes magnétiques avec le même environnement et séparés par un atome d'oxygène. La situation est représentée sur la Figure (2.1.a). L'interaction d'échange entre les deux sites magnétiques se fait désormais par le biais de l'orbitale p de l'oxygène. Ce mécanisme, expliqué par Kramers en 1934 [46], est appelé pour la première fois mécanisme de super-échange en 1950 par Anderson [47]. En généralisant à trois sites le hamiltonien d'échange cinétique et en utilisant un développement en perturbation, on obtient l'hamiltonien effectif :

$$H_{SE}^{eff} = \frac{4t_{pd}^4}{(U + \Delta_{pd})^2} \frac{1}{U} \frac{1}{U + \Delta_{pd}} S_A \cdot S_B = J_{SE} S_A \cdot S_B \quad (2.1.6)$$

où Δ_{pd} est la différence d'énergie entre les niveaux p et d et J_{SE} est la constante de super-échange. Cette quantité est positive, l'interaction est donc antiferromagnétique.

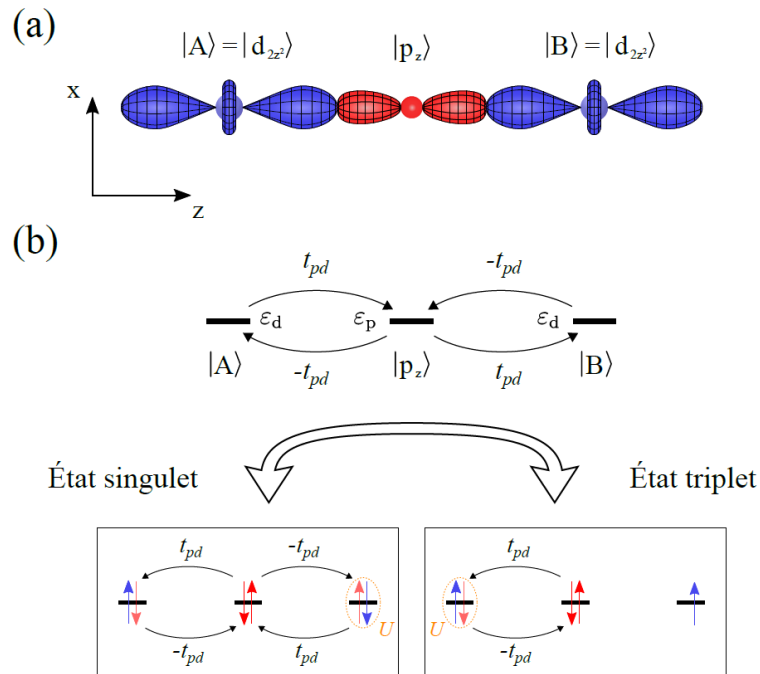


FIGURE 2.1 – Schématisation des interactions lors du mécanisme de super-échange - **a.** Représentation de la chaîne linéaire atomique comportant deux atomes magnétiques (en bleu) séparés par un atome d'oxygène (en rouge). L'angle entre les atomes est de 180° **b.** Représentation schématique de chaque terme intervenant durant le processus d'interaction [3].

Regardons maintenant le cas où les trois atomes forment un angle de 90° comme représenté sur la Figure (2.2.a). Dans cette configuration, seuls les sauts entre orbitales p et d ayant un recouvrement non nul sont autorisés. Les sauts entre orbitales p d'un même atome d'oxygène sont interdits. Le super-échange est impossible car l'atome A ne peut se délocaliser sur l'atome B. On a vu précédemment que l'interaction coulombienne favorise les états de triplet. En la couplant à l'interaction de super-échange, on donne naissance à une interaction magnétique effective entre les spins. Elle a été mise en évidence en 1951 sous le nom de double échange [48]. En prenant en compte l'intégrale d'échange J_H sur l'atome d'oxygène entre les orbitales p ainsi que deux échanges

cinétiques entre les orbitales d_{2z^2} et p_z pour l'atome A et d_{2x^2} et p_x pour l'atome B, on obtient l'hamiltonien effectif suivant :

$$H_{DE}^{eff} = -\frac{4t_{pd}^4}{(U + \Delta_{pd})^2} \frac{2J_H}{4(U + \Delta_{pd})^2 - J_H^2} S_A \cdot S_B = J_{DE} S_A \cdot S_B \quad (2.1.7)$$

où J_{DE} est la constante de double échange. Cette constante est négative, l'interaction est donc ferromagnétique. Le mécanisme décrit ici reste le même dans le cas où les deux atomes magnétiques ont un environnement (bande de valence, environnement cristallin) différent. En comparant les deux constantes d'échanges, l'interaction de double échange est en général plus faible que celle de super-échange.

Quand l'angle entre les atomes est compris entre 90° et 180° , une compétition s'installe entre l'interaction de double échange et celle de super-échange. La valeur de la constante d'échange est alors fonction de l'angle de la liaison.

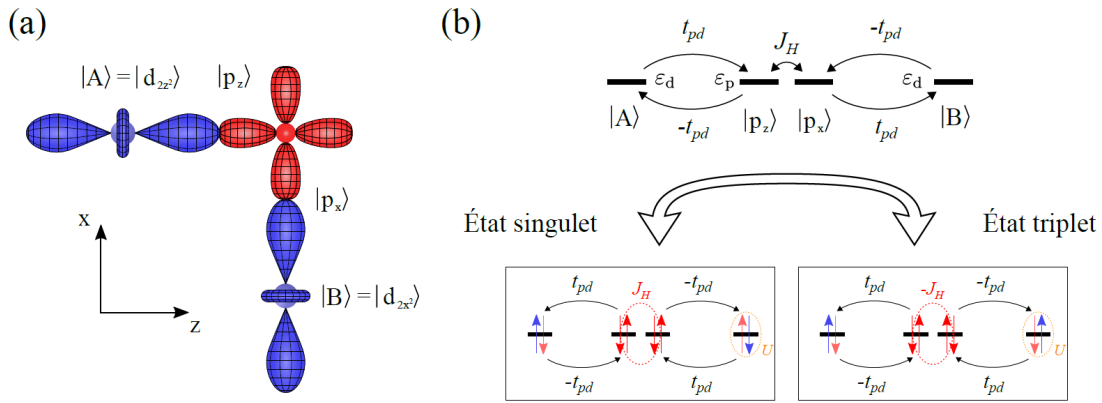


FIGURE 2.2 – Schématisation des interactions lors du mécanisme de double échange - **a**. Représentation de la chaîne atomique comportant deux atomes magnétiques (en bleu) séparés par un atome d'oxygène (en rouge). L'angle entre les atomes est de 90° **b**. Représentation schématique de chaque terme intervenant durant le processus d'interaction [3].

Nous allons maintenant voir un autre type d'interaction antiferromagnétique, provenant de la brisure de symétrie d'inversion associée au couplage spin-orbite. Cette interaction est appelée interaction Dzyaloshinskii-Moriya.

Interaction Dzyaloshinskii-Moriya

L'interaction Dzyaloshinskii-Moriya (DM) a été introduite en 1958 par I. Dzyaloshinskii [49] puis approfondie par Moriya en 1960 [50]. Cette interaction provient de l'échange cinétique auquel on ajoute un terme de couplage spin-orbite. Cette interaction se note :

$$H_{DM} = \mathbf{D} \cdot (S_A \otimes S_B) \quad (2.1.8)$$

où \mathbf{D} est le vecteur de Dzyaloshinskii-Moriya. Le sens de ce vecteur est donné par symétrie. Par exemple, lorsqu'il existe un centre d'inversion entre deux atomes magnétiques, ce vecteur est nul. Dans le cadre de l'échange cinétique, cette interaction

nécessite que l'environnement entre les deux atomes magnétiques soit différent (atomes différents et environnement cristallin différent).

Dans le cadre de l'interaction de super-échange, il suffit simplement que l'atome d'oxygène soit en dehors du centre d'inversion de la liaison entre les deux sites magnétiques, comme représenté en Figure (2.3.a). Cette position de l'atome d'oxygène entraîne une asymétrie dans les chemins d'échanges, empêchant le vecteur \mathbf{D} d'être non nul. Le rôle du couplage spin-orbite devient alors central. C'est lui qui va connecter les orbitales des niveaux fondamentaux $|A_0\rangle$ et $|B_0\rangle$ avec celles des niveaux excités $|A'\rangle$ et $|B'\rangle$. Ce couplage va renormaliser les termes de sauts et autorise alors une interaction entre l'orbitale $|p_z\rangle$ de l'atome d'oxygène et les orbitales des niveaux excités $|A'\rangle$ et $|B'\rangle$. L'ensemble des interactions et leur terme de saut associé est donné en Figure (2.3.b).

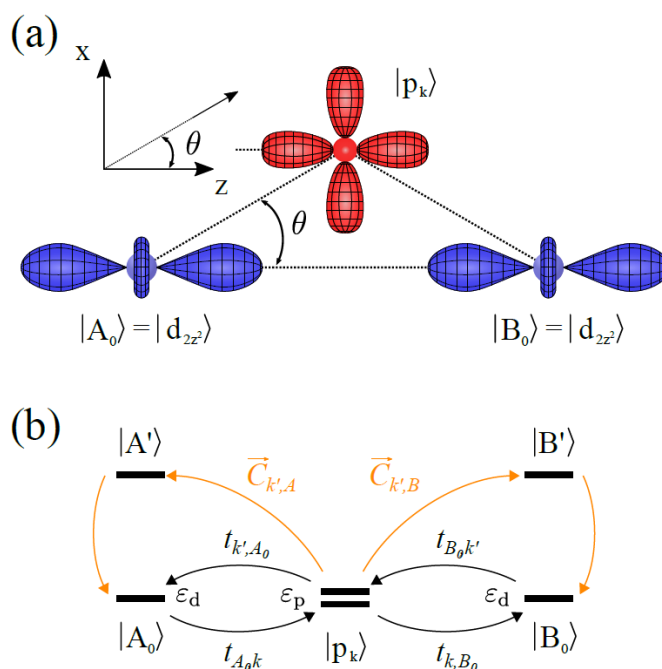


FIGURE 2.3 – Schématisation des interactions lors de l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya - **a**. Représentation de la chaîne atomique comportant deux atomes magnétiques (en bleu) séparés par un atome d'oxygène (en rouge). L'atome d'oxygène est décentré vis à vis du centre d'inversion des atomes magnétiques. **b**. Représentation schématique de chaque terme intervenant durant le processus d'interaction Dzyaloshinskii-Moriya [3].

D'un point de vue géométrique, il est également possible de prévoir le sens de déplacement des spins dû à l'interaction DM. En utilisant des arguments de symétrie, on montre que le vecteur \mathbf{D} est proportionnel à $\mathbf{e}_{AB} \times \delta$ où \mathbf{e}_{AB} est le vecteur unitaire définissant la ligne reliant les deux centres des atomes magnétiques et δ est le déplacement de l'atome d'oxygène par rapport à cette ligne. Un schéma représentant les déplacements de spins en fonction du déplacement δ est donné en Figure (2.4).

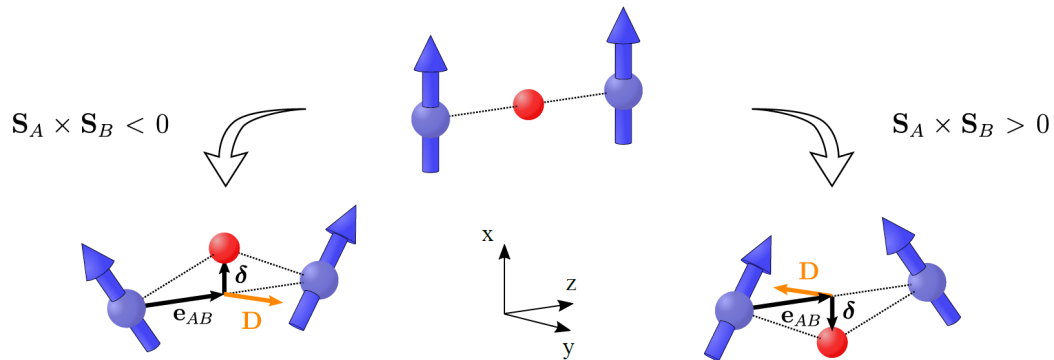


FIGURE 2.4 – Représentation du déplacement atomique suivant la direction de déplacement de l'atome d'oxygène [3].

Anisotropie magnétique

Dans les matériaux magnétiques, il existe des directions d'aimantation naturellement privilégiées. Les orbitales électroniques s'orientent selon les axes cristallographiques à travers le champ cristallin tandis que les spins sont sensibles à leur environnement avec le couplage spin-orbite. On parle alors d'axe de facile aimantation (direction selon laquelle l'aimantation est stabilisée) ou de difficile aimantation (aimantation instable).

L'interaction entre l'atome d'oxygène et les niveaux électroniques 3d des métaux permet de lever la dégénérescence sur ces niveaux. Au premier ordre, le couplage spin-orbite est bloqué tandis qu'il est possible de dériver un hamiltonien d'anisotropie magnéto-cristalline au second ordre en perturbation.

L'exemple de la levée de dégénérescence pour le composé La_2NiO_4 est donné en Figure (2.5) [51]. Dans cet exemple, la symétrie permet de lever complètement la dégénérescence des niveaux E_g et partiellement celle des niveaux T_{2g} . Cette levée partielle permet d'établir que la direction z n'est pas une direction stabilisée par rapport à x et y .

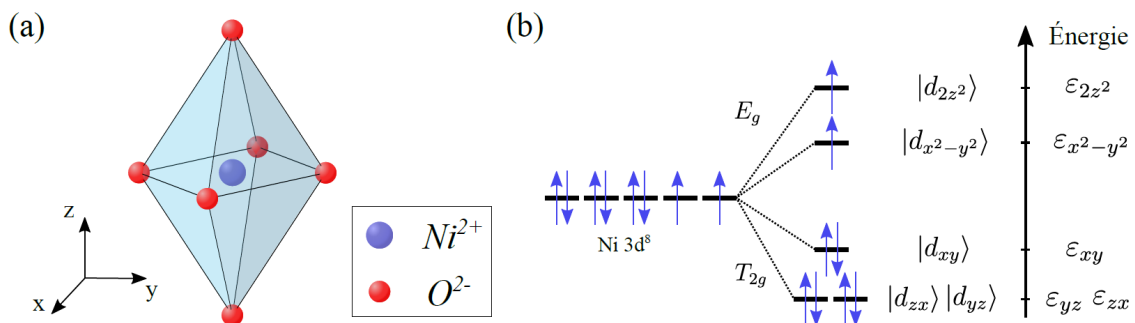


FIGURE 2.5 – Représentation de l'effet du champ cristallin sur un système de La_2NiO_4 - **a.** Champ cristallin présent dans le matériau La_2NiO_4 . **b.** Niveaux d'énergie de l'ion Nickel. On représente la levée de dégénérescence ainsi que l'ordre des niveaux d'énergie [3].

2.1.2 Structures magnétiques

Dans cette partie, je présente les différents types de structures et d'alignements de spins dans les matériaux magnétiques.

Paramagnétisme

Un matériau paramagnétique possède des moments magnétiques microscopiques désordonnés visibles sur la Figure (2.6). Ce désordre est dû à l'agitation thermique. À l'échelle macroscopique, un matériau paramagnétique possède une aimantation nulle. Il est cependant possible d'aligner les moments magnétiques microscopiques par application d'un champ magnétique externe. L'aimantation est linéaire en champ magnétique (Figure (2.6.b)). La susceptibilité magnétique suit une loi de Curie tel que :

$$\chi_{PM} = \frac{\mu_0 \mu_S^2}{3k_B} \frac{1}{T} \quad (2.1.9)$$

où μ_0 est la perméabilité magnétique du vide et k_B la constante de Boltzmann. Le comportement de l'aimantation en température est représenté en Figure (2.6.c)

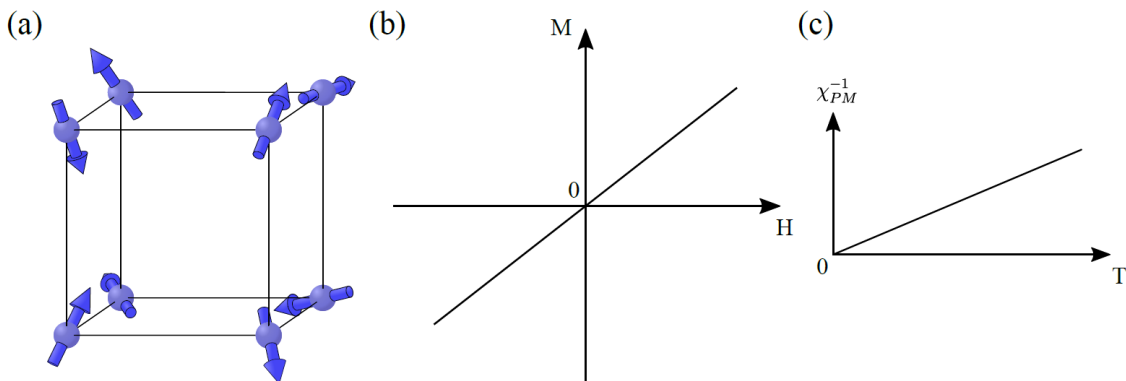


FIGURE 2.6 – Matériaux paramagnétiques - **a.** Représentation de l'alignement des spins dans un paramagnétique. **b.** Evolution de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique externe. **c.** Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température [3].

Ferromagnétisme

Un matériau ferromagnétique est caractérisé par un alignement de ses spins en dessous d'une température appelée température de Curie T_C , comme représenté sur la Figure (2.7.a). Cet alignement provoque alors une aimantation spontanée \mathbf{M}_s et tire son origine, d'un point de vue microscopique, des interactions d'échange ferromagnétiques. Cependant, des domaines d'aimantations opposés empêchent une aimantation macroscopique d'exister.

Pour y remédier, il faut soumettre le matériau à un champ magnétique extérieur. L'aimantation du matériau décrit alors un cycle d'hystérésis avec le champ magnétique appliqué, comme sur la Figure (2.7.b). On voit sur ce cycle que lorsque le champ magnétique est nul, le matériau possède tout de même une aimantation spontanée

non nulle après l'application du champ.

À plus haute température, la susceptibilité magnétique d'un matériau ferromagnétique suit une loi de Curie-Weiss tel que :

$$\chi_{FM} = \frac{\mu_0(\mu_B g_e)^2 S(S+1)}{3k_B} \frac{1}{T - T_C} \quad (2.1.10)$$

L'évolution en température de l'aimantation spontanée et de la susceptibilité magnétique est donnée en Figure (2.7.c)

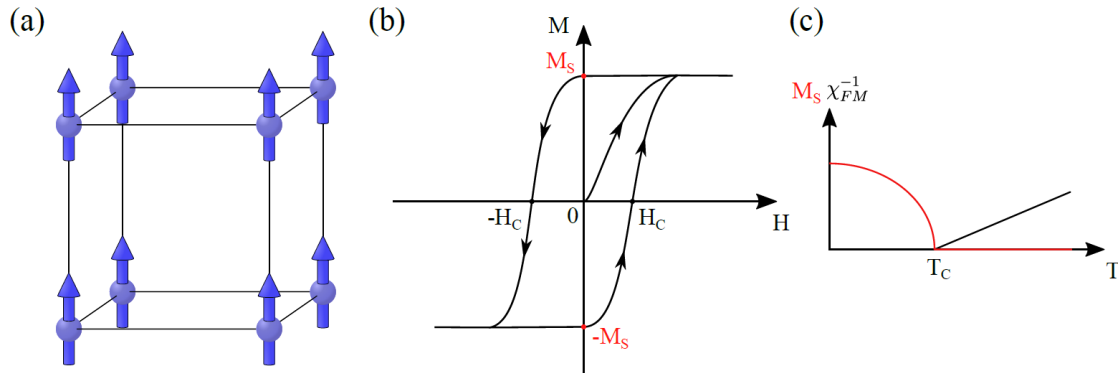


FIGURE 2.7 – Matériaux ferromagnétique - **a.** Représentation de l'alignement des spins dans un ferromagnétique. **b.** Cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique externe. **c.** Evolution de l'aimantation spontanée et de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température [3].

Antiferromagnétisme

Un matériau antiferromagnétique est caractérisé par un alignement des spins en au moins deux sous réseaux en dessous de la température de Néel T_N . Les alignements entre deux sous réseaux sont opposés, comme représenté en Figure (2.8.a). Dans ce système, l'aimantation totale est nulle. On définit alors l'aimantation alternée tel que $M_A = M_1 - M_2$ où M_1 et M_2 sont les aimantations des deux sous-réseaux. Dans un réseau cubique, trois types d'ordres antiferromagnétiques sont possibles : type A, où les spins d'un même plan sont dans le même sens, type E où le sens d'un spin dans le plan est opposé aux autres spins et de type G où deux spins dans le plan sont dans le sens inverse des autres. Pour chacun des types d'antiferromagnétisme, les spins d'un plan à l'autre sont opposés [52].

Sous l'application d'un champ magnétique externe, différents comportements peuvent se produire, comme l'illustre la Figure (2.8.b). L'aimantation peut tout d'abord s'aligner avec le champ magnétique. Il peut également se produire un état transitoire dit de spin-flop où les aimantations de deux sous réseaux forment un angle entre elles. Elles finissent ensuite par s'aligner sur le champ magnétique externe.

La susceptibilité magnétique suit une loi de Curie-Weiss à haute température tel que :

$$\chi_{AFM} = \frac{\mu_0(\mu_B g_e)^2 S(S+1)}{3k_B} \frac{1}{T + T_N} \quad (2.1.11)$$

La susceptibilité magnétique en fonction de la température est donnée en Figure (2.8.c)

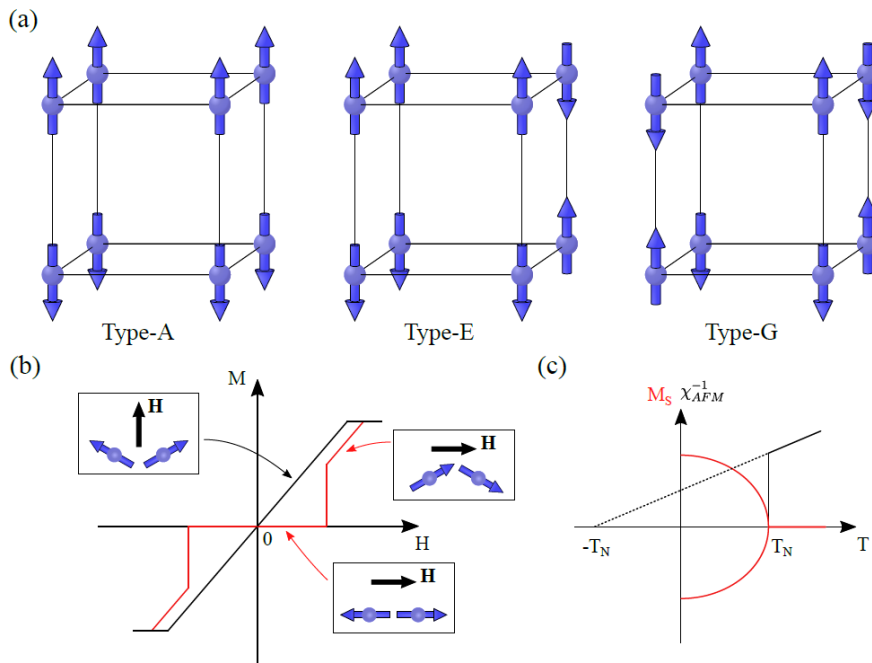


FIGURE 2.8 – Matériaux antiferromagnétique - **a.** Représentation de l'alignement des spins dans les différents types d'antiferromagnétiques. **b.** Évolution de l'aimantation d'un matériau en fonction d'un champ magnétique externe. La courbe noire représente le cas où le champ magnétique est perpendiculaire à l'aimantation, la courbe rouge lorsqu'il est parallèle. **c.** Évolution de l'aimantation des deux sous réseaux (en rouge) et de l'inverse de la susceptibilité magnétique (en noir) en fonction de la température [3].

Cycloïde magnétique

Il est possible d'observer dans les matériaux magnétiques des structures de grande périodicité spatiale. Dans ce cas, les spins peuvent décrire une hélice ou encore une cycloïde. Ces types de structures apparaissent lorsque l'interaction d'échange ferromagnétique et l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya (dont le vecteur \mathbf{D} ne varie pas le long de la chaîne) entrent en compétition comme sur la Figure (2.9.a).

Considérons une chaîne dont les spins forment une cycloïde de période λ_M contenue dans un plan (xy) et qui se propage dans la direction x . Les spins sont considérés comme des vecteurs $\mathbf{S}_i = S(\cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i), \sin(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i), 0)$ où $\mathbf{Q} = \frac{2\pi}{\lambda_M e_x}$ est le vecteur d'onde de la cycloïde. L'hamiltonien de ce système s'écrit alors :

$$H = -J_{FM} \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + D \sum_i \mathbf{e}_z \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+1}) \quad (2.1.12)$$

L'angle ϕ entre chaque spin est déterminé par la compétition entre les deux interactions :

$$\tan(\phi) = \tan\left(\frac{2\pi}{\lambda_M} a\right) = \frac{D}{J_{FM}} \quad (2.1.13)$$

où a est la distance entre chaque spin. Cet angle définit la périodicité de la cycloïde.

Une compétition entre l'interaction ferromagnétique aux proches voisins et l'interaction antiferromagnétique au second voisin (cf. Figure (2.9.b)) peut également avoir lieu. L'hamiltonien vaut alors :

$$H = -J_{FM} \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + J_{AFM} \sum_i (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2}) \quad (2.1.14)$$

On définit l'état cycloïdale stable lorsque $2|J_{AFM}| < J_{FM} < 4|J_{AFM}|$. L'angle entre chaque spin vaut alors :

$$\cos(\phi) = \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_M} a\right) = \frac{J_{FM}}{4J_{AFM}} \quad (2.1.15)$$

On parle souvent d'ordre incommensurable de la cycloïde. Cela signifie que la rapport entre la périodicité du réseau et la période de la cycloïde n'est pas un nombre entier. Cette cycloïde possède également une hélicité non nulle :

$$\mathbf{h} = \sum_{ij} \mathbf{h}_{ij} = \sum_i \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+1} \quad (2.1.16)$$

La présence de cette hélicité permet l'existence du couplage magnéto-électrique en brisant la symétrie d'inversion du cristal.

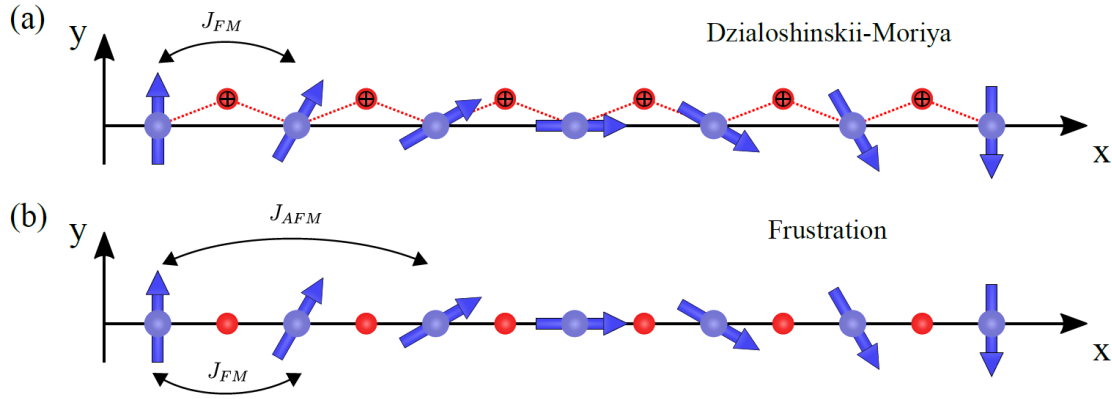


FIGURE 2.9 – Cycloïde magnétique - **a.** Représentation de la compétition entre l'interaction d'échange et l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya, donnant naissance à la cycloïde. **b.** Représentation de la compétition entre l'interaction d'échange ferromagnétique et l'interaction d'échange antiferromagnétique créant une cycloïde [3].

2.1.3 Ordre ferroélectrique

Dans cette partie, je vais aborder la ferroélectricité et les mécanismes à son origine. J'expliquerai également les transitions de phase dans le cadre de la théorie de Landau.

Définition

Dans les matériaux diélectriques, une polarisation peut être induite par l'application d'un champ électrique externe. Cette polarisation disparaît une fois que le champ disparaît. Cependant, certains de ces diélectriques transitent d'une phase paraélectrique (phase de plus haute symétrie) à une phase ferroélectrique (phase de plus basse symétrie) dans laquelle une polarisation spontanée apparaît. Cette transition a lieu en dessous d'une température T_C appelée température de Curie. Dans la phase ferroélectrique, il est possible de renverser la polarisation spontanée par application d'un champ électrique externe. Cette polarisation spontanée provient, dans la majorité des cas, d'une brisure de la symétrie d'inversion de la distribution de charge. Comme nous l'avons déjà mentionné, il existe deux types de ferroélectriques multiferroïques :

- Les ferroélectriques **propres**, où la polarisation spontanée est proportionnelle au paramètre d'ordre principal. Cela signifie donc que la polarisation provient directement de la transition de phase.
- Les ferroélectriques **impropres**, où la polarisation spontanée est un paramètre d'ordre secondaire. La polarisation est alors induite par un phénomène (déplacement atomique par exemple) associé à la transition de phase.

Pour différencier les deux types de ferroélectriques, il est nécessaire de s'intéresser aux différentes transitions structurales qui peuvent avoir lieu dans les multiferroïques.

Transition de phase et théorie de Landau

Il existe un large panel de transitions de phases possibles. Nous limiterons ici l'étude aux transitions de phase concernant une phase de haute symétrie vers une phase de plus basse symétrie. Pour que la transition soit continue, le groupe d'espace de la phase de plus basse symétrie appartient nécessairement à celui de la phase de plus haute symétrie. On introduit alors le terme de paramètre d'ordre, noté m et qui apparaît dans la phase de plus basse symétrie lorsque le système se trouve en dessous de la température T_C . Dans le cas où plusieurs paramètres d'ordres existent pour une même transition, on considère celui brisant le plus de symétries comme le paramètre d'ordre principal. Les autres sont alors appelés paramètres secondaires [53]. Au sens de Landau, si le paramètre d'ordre est discontinu à la transition, celui-ci est du premier ordre. En revanche s'il est continu, le paramètre est du second ordre.

À l'aide de la théorie de Landau, il est possible de développer l'énergie libre en série de puissance du paramètre d'ordre à l'approche de la transition. Ce développement doit alors posséder toutes les symétries de la phase de plus haute symétrie.

Prenons l'exemple d'une transition paramagnétique/ferromagnétique. Dans cette transition, le paramètre d'ordre est l'aimantation spontanée, notée \mathbf{M}_S . La phase de plus haute symétrie est invariante par retournement du temps, l'énergie libre l'est aussi et l'aimantation se renverse par cette opération : $\mathbf{M}_S \rightarrow -\mathbf{M}_S$. Dû à cette opération, tous les termes en puissances impaires dans l'expression de l'énergie libre sont nuls. Si un terme en puissance trois est non nul, la transition est nécessairement du premier

ordre. L'expression de l'énergie libre vaut alors dans notre cas :

$$F = \frac{\alpha}{2}m^2 + \frac{\gamma}{4}m^4 + \frac{\delta}{6}m^6 + O(m^8) \quad (2.1.17)$$

Pour que l'équation (2.1.17) décrive une transition de phase, il faut que le coefficient α change de signe à la transition. La manière la plus simple d'écrire α est alors $\alpha = \alpha_0(T - T_0)$ où T_0 est la température critique T_C . L'ordre de la transition est quant à lui déterminé par le coefficient δ .

L'évolution de l'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre m est donnée en Figure (2.10.a) pour le coefficient $\gamma > 0$.

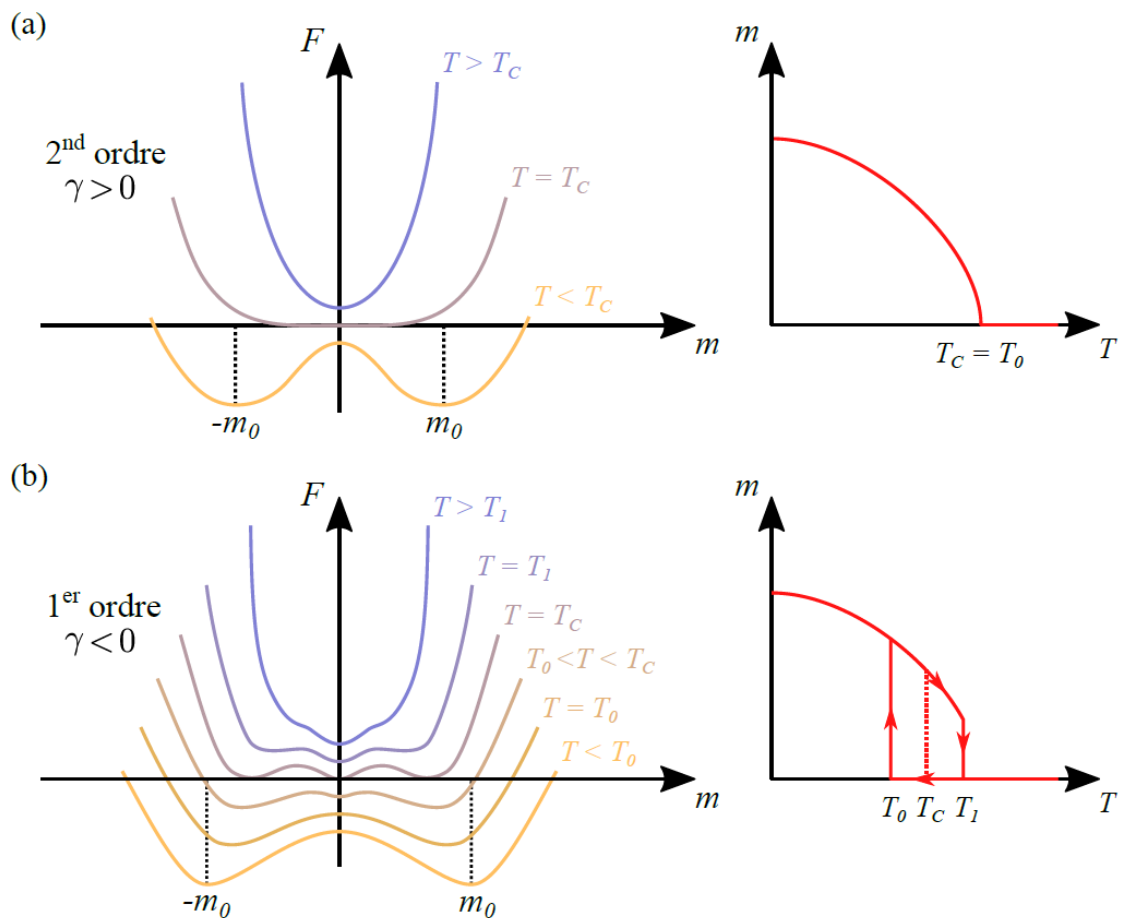


FIGURE 2.10 – Paramètre d'ordre au sens de Landau - **a.** Représentation de l'énergie libre et du paramètre d'ordre en fonction de la température pour une transition du second ordre. **b.** Représentation de l'énergie libre et du paramètre d'ordre en fonction de la température pour une transition du premier ordre [3].

Pour $T > T_C$ (courbe bleue), un seul minimum de l'énergie est possible au point $m = 0$.

Pour $T = T_C$ (courbe grise), deux minimums apparaissent au point $m = \pm m_0$.

Pour $T < T_C$ (courbe jaune), le paramètre d'ordre est continu et les minimums sont stables. La transition est donc du second ordre. En négligeant δ devant γ dans

l'équation (2.1.17), le paramètre d'ordre devient :

$$m_0^2 = \alpha_0(T_0 - T) \quad (2.1.18)$$

On donne en Figure (2.10.b) l'évolution de l'énergie pour le cas $\gamma < 0$.
 Pour $T > T_1$, où $T_1 = T_0 + \gamma^2/4\alpha_0\delta$, on a un minimum d'énergie pour $m = 0$.
 Pour $T = T_1$, deux minimums métastables apparaissent jusqu'à la température T_C .
 Pour $T = T_C$, l'état $m = 0$ devient métastable.
 Pour $T < T_C$, il n'y a plus que deux minimums en $m = \pm m_0$. Le paramètre d'ordre est discontinu comme on peut le voir sur la courbe rouge de la Figure (2.10.b). La transition est donc du premier ordre.

En réalité, pour des transitions rapides vers le froid (ou vers le chaud), le système reste dans un état stable avec un minimum au point $m = 0$ (resp. deux minimums $m = \pm m_0$) jusqu'à la température T_0 (resp. T_1) avant de transiter vers un état où on a deux minimums en $m = \pm m_0$ (resp. un minimum en $m = 0$). Cette hystérésis est représentée en traits rouges sur la Figure (2.10.b).

Après avoir vu les transitions de phase du point de vue de Landau, nous allons définir le paramètre polarisation \mathbf{P} comme le paramètre d'ordre qui va définir nos transitions vers des états ferroélectriques. La phase paraélectrique (phase de plus haute symétrie) possède une symétrie d'inversion, obligeant l'énergie libre à être invariante sous cette transformation. En revanche, la polarisation se renverse sous cette opération. Pour une polarisation à une composante, on obtient alors :

$$F = \frac{\alpha_0(T - T_0)}{2}P^2 + \frac{\gamma}{4}P^4 + \frac{\delta}{6}P^6 - \mathbf{E} \cdot \mathbf{P} + O(P^8) \quad (2.1.19)$$

où $\mathbf{E} \cdot \mathbf{P}$ est un paramètre extérieur nous indiquant que sous l'action d'un champ électrique externe parallèle à la direction de propagation, l'énergie du système est abaissée.

Il existe principalement deux familles de mécanismes à l'origine de la ferroélectricité :

- La ferroélectricité provenant d'une instabilité du réseau. Dans ce cas, un déplacement d'un atome de la maille entraîne une brisure de symétrie, engendrant la ferroélectricité qui peut être propre ou impropre (comme pour YMnO_3 [54], BaTiO_3 [55] ou encore PbTiO_3 [56]). Dans le cas de YMnO_3 , les ions Y se trouvent déportés de leur centre de symétrie dû au basculement de l'octaèdre MnO_5 . La ferroélectricité géométrique apparaît.
- La ferroélectricité provenant d'effets de corrélations entre les orbitales électroniques. Pour ce cas, les spins se corrélient entre eux et, couplés avec des effets magnétoélectriques, donnent naissance à une ferroélectricité impropre.

Ferroélectricité dans les pérovskites

Les pérovskites sont des ferroélectriques remarquables, l'exemple le plus vieux et le plus connu étant BaTiO_3 [57]. Je vais ici décrire ce composé modèle. En plus d'être

ferroélectrique, ce matériau présente aussi une phase magnétique. Il possède une température de Curie $T_C = 378$ K au-delà de laquelle il est dans une phase paraélectrique cubique. En dessous, il se trouve dans une phase ferroélectrique et tétragonale, comme représenté en Figure (2.11). Dans cette phase, la polarisation vaut $25 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ et est dirigée selon l'axe c . Les ions Ti^{4+} et les anions O^{2-} se déplacent tout deux selon la direction c du cristal, brisant la symétrie d'inversion [58].

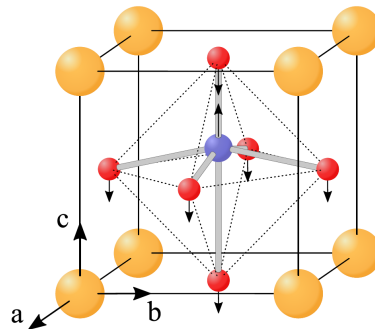


FIGURE 2.11 – Représentation de la structure tétragonale de la maille de BaTiO_3 . Les ions Ti sont représentés en jaune, l'ion Ba est en bleu tandis que les anions d'oxygène sont en rouge [3].

D'un point de vue électronique, un électron de l'atome d'oxygène saute d'un niveau rempli vers un niveau vide de la couche d de l'ion Ti. L'explication de ce phénomène a été donnée par N. Spaldin en prenant l'exemple de Na^+ et Cl^- [59]. En considérant une chaîne linéaire d'ions Na^+ et Cl^- , à l'état d'équilibre, les orbitales moléculaires occupées ont un caractère majoritaire 3p (voir Figure (2.12.a)). Cependant, lorsqu'on rend le système dynamique, les orbitales acquièrent un caractère 3s plus important comme montré sur la Figure (2.12.b). Un transfert de charge dynamique s'opère alors, rendant la charge dynamique, responsable de la polarisation, plus importante que la charge statique.

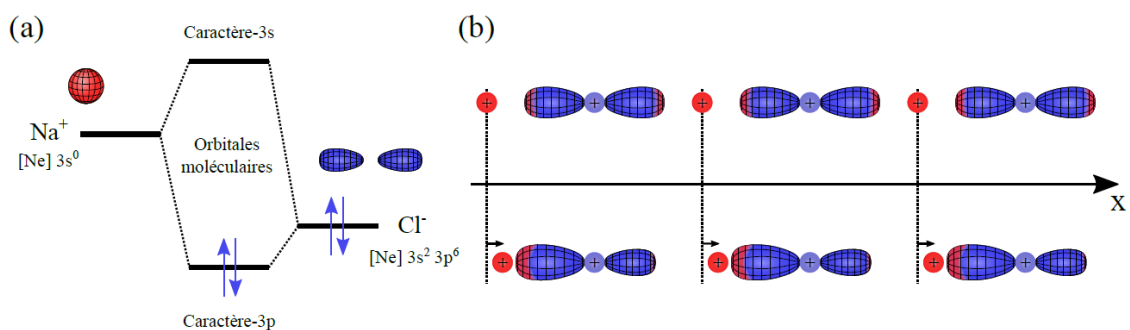


FIGURE 2.12 – Transfert de charge dans NaCl - **a.** Représentation de l'orbitale moléculaire entre les ions Na^+ et Cl^- . **b.** Evolution de la charge dans un cas où les ions sont à leur position d'équilibre (en haut) et dans le cas d'un déplacement des ions Na^+ vers les ions Cl^- (en bas) [3].

Pour la pérovskite BaTiO_3 à sa position d'équilibre, l'orbitale moléculaire entre les ions Ti^{4+} et O^{2-} est essentiellement 2p. Cependant, lorsque la transition de phase apparaît, cette liaison va se retrouver compressée et acquiert un caractère 3d. Ce

processus est simplement un transfert d'électrons de O^{2-} vers Ti^{4+} .

Ferroélectricité provoquée par les paires isolées

Lorsque les cations possèdent une paire isolée ne rentrant pas en jeu dans les interactions avec les autres ions présents autour d'eux, et dans le cas de cations facilement polarisables (orbitales 5s ou 6s), la symétrie d'inversion locale est souvent brisée [60].

Cet effet se produit pour tous les cations avec une couche de valence 6s tels que Pb^{2+} ou encore Bi^{3+} . Ces paires sont fortement polarisables, ce qui est une condition requise pour la ferroélectricité. En regardant d'un point de vue microscopique, la ferroélectricité est induite lorsque toutes les paires isolées s'orientent selon le même axe du cristal, comme nous le verrons plus tard pour $BiFeO_3$.

Ferroélectricité et magnétisme

Il est souvent compliqué pour une pérovskite d'avoir à la fois des propriétés ferroélectriques et magnétiques qui coexistent dans une même phase. En effet, nous avons vu précédemment que pour le magnétisme, il était préférable d'avoir un niveau d'orbitale 3d partiellement rempli tandis que les propriétés ferroélectriques sont favorisées lorsque que le niveau 3d est vide et peut s'hybrider avec le niveau 2p de l'oxygène [60][61]. Ces deux conditions semblent exclure la coexistence des deux ordres.

Ce principe d'exclusion est connu sous le nom de problème " d^0 vs. d^n ". Quelques exceptions existent cependant et donnent naissance aux matériaux multiferroïques. La possibilité la plus simple de contourner ce problème est que le magnétisme provienne du site B et la ferroélectricité du site A. Ces matériaux sont les multiferroïques de type I, dont $BiFeO_3$ fait partie. L'autre possibilité est que l'ordre magnétique, à travers un couplage, engendre l'apparition d'une polarisation électrique au sein du matériau. On parle alors de multiferroïques de type II, tels que $TbMnO_3$ ou encore CuO .

2.1.4 Couplage magnéto-électrique

Enjeux du couplage magnéto-électrique

Le couplage magnéto-électrique est un couplage entre un champ électrique externe et une aimantation et vice-versa. Il peut également s'agir d'un couplage entre un champ magnétique externe et une polarisation. Les premiers phénomènes ont été étudiés par P. Curie en 1894 [62] avant que L. D. Landau et E. M. Lifshitz le théorise soixante ans plus tard [63]. Ce couplage est décrit par le développement de l'énergie libre du système, notée F , sous l'action d'un champ magnétique \mathbf{H} et d'un champ électrique \mathbf{E} . Ce développement est alors :

$$F(\mathbf{E}, \mathbf{H}) = F_0 - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j + \dots \quad (2.1.20)$$

où F_0 est l'énergie libre du système en l'absence de champ externe, $\overleftrightarrow{\varepsilon}$ est le tenseur diélectrique, $\overleftrightarrow{\mu}$ est le tenseur de perméabilité magnétique et $\overleftrightarrow{\alpha}$ le tenseur

magnéto-électrique linéaire. On se limite ici au premier degré, les degrés supérieurs étant négligés. On peut alors induire par un champ électrique/magnétique externe une polarisation/aimantation tel que :

$$\begin{aligned} P_i(\mathbf{E}, \mathbf{H}) &= \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j \\ M_i(\mathbf{E}, \mathbf{H}) &= \mu_0 \mu_{ij} E_j + \alpha_{ij} E_i \end{aligned} \quad (2.1.21)$$

Le tenseur $\overleftrightarrow{\alpha}$ est de rang deux et invariant selon les opérations de symétrie du groupe magnétique associé au cristal. Le premier composé pour lequel le couplage magnéto-électrique a été observé est Cr_2O_3 [43][42]. Par la suite, de nombreux oxydes ont révélé ce couplage magnéto-électrique. Cet effet est cependant faible car borné par la susceptibilité électrique et magnétique :

$$\alpha_{ij}^2 < \chi_{ij}^{elec} \chi_{ij}^{mag} \quad (2.1.22)$$

où $\chi_{ij}^{elec} = \frac{\varepsilon_{ij}}{\varepsilon_0} - 1$ et $\chi_{ij}^{mag} = \mu_{ij} - 1$ sont respectivement la susceptibilité électrique et magnétique. Le couplage magnéto-électrique est plus élevé pour une grande susceptibilité magnétique et électrique, ce qui est le cas pour les matériaux multiferroïques.

Multiferroïques et couplage magnéto-électrique

Pour qu'un matériau soit classé comme un matériau multiferroïque, il faut qu'il ait au moins deux ordres ferroïques (ferroélectricité, ferromagnétisme, ferroélasticité) qui coexistent à la même température. Les antiferromagnétiques sont également intégrés à la famille des multiferroïques. Comme nous l'avons déjà vu, les multiferroïques sont divisés en deux sous-catégories :

- Les multiferroïques de type I, pour lesquels les transitions de phase des deux ordres sont distinctes. Dans ces matériaux, la polarisation électrique est en général importante.
- Les multiferroïques de type II, pour lesquels les deux ordres ferroïques apparaissent à la même température. Les deux ordres sont naturellement couplés cependant la polarisation induite est généralement faible.

De nombreux multiferroïques sont des composés magnéto-électriques car ils présentent un couplage magnéto-électrique intrinsèque sans que l'application d'un champ magnétique extérieur ne soit nécessaire. Ce couplage provient d'une polarisation spontanée \mathbf{P}_S et d'une aimantation spontanée \mathbf{M}_S . Si on étudie un antiferromagnétique, il n'y aura pas d'aimantation spontanée mais de l'aimantation alternée [64][65].

Considérons un multiferroïque de type I. Son énergie libre s'écrit $F = F_p + F_m + F_{me}$ où F_p et F_m regroupent les termes en puissances paires de la polarisation et de l'aimantation. Le terme F_{me} est quant à lui un terme de couplage qui vaut :

$$F_{me} = \gamma \mathbf{P}_s^2 \mathbf{M}_s^2 + \dots \quad (2.1.23)$$

où γ est la constante de couplage. Ce terme est associé au terme de polarisation d'ordre 2, ne permettant donc pas une polarisation induite par le magnétisme. Pour obtenir une polarisation induite par l'ordre magnétique, il faudrait un terme de couplage magnéto-électrique en \mathbf{P}_S .

Ordre magnétique inhomogène et hélicité

Nous considérons ici un ordre magnétique inhomogène (l'aimantation varie suivant la position du cristal). On a donc $\mathbf{M}_S = \mathbf{M}_S(\mathbf{r})$. Comme l'aimantation dépend de la position dans le cristal, on peut écrire de nouveaux invariants dans l'énergie libre en introduisant un gradient d'aimantation. La nouvelle expression de l'énergie libre est alors :

$$F_{me} = \gamma \mathbf{P}_S \cdot [\nabla \mathbf{M}_S^2 + (\mathbf{M}_S \cdot (\nabla \mathbf{M}_S) - (\nabla \mathbf{M}_S) \cdot \mathbf{M}_S)] + \dots \quad (2.1.24)$$

Le terme en carré correspond à la variation spatiale du module de l'aimantation. Il traduit une aimantation modulée dans des structures magnétiques colinéaires. Le second terme est présent seulement si le système possède une hélicité non nulle. En ne considérant que ce dernier terme, on peut réécrire la polarisation spontanée en fonction de la variation spatiale de l'aimantation [66]. On obtient alors :

$$\mathbf{P}_S = \gamma \chi^e (\mathbf{M}_S \cdot (\nabla \mathbf{M}_S) - (\nabla \mathbf{M}_S) \cdot \mathbf{M}_S) \quad (2.1.25)$$

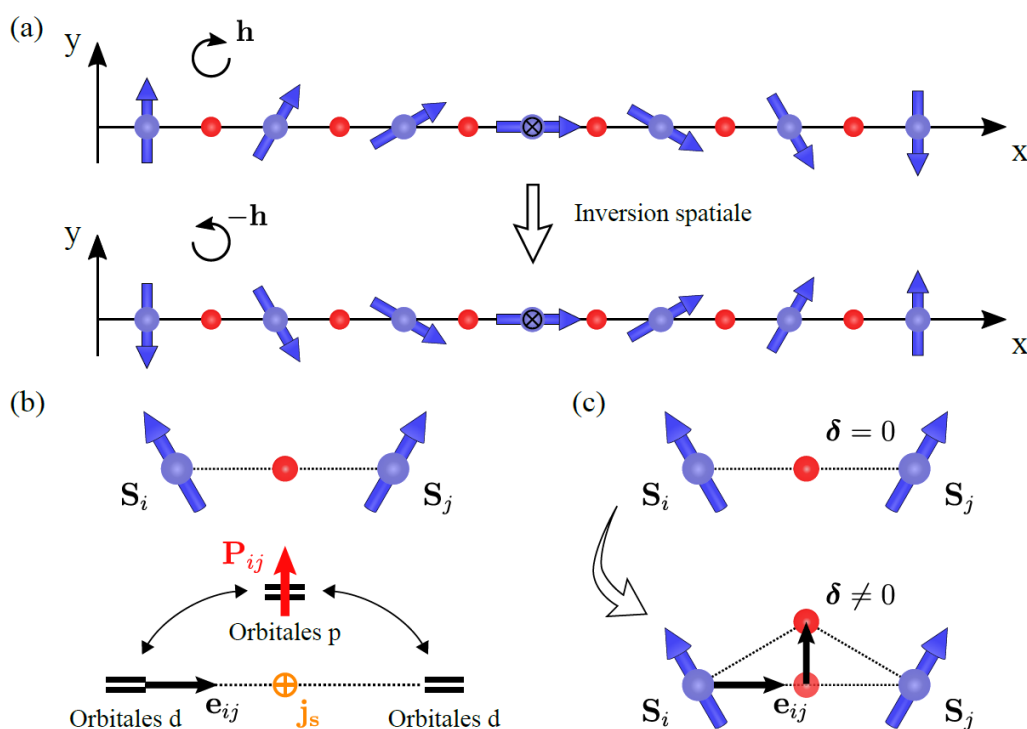


FIGURE 2.13 – Couplage magnéto-électrique induisant une polarisation - **a.** Représentation du sens de l'hélicité sous inversion spatiale. **b.** Représentation du courant de spin induisant une polarisation spontanée. **c.** Représentation de l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya inverse pour induire une polarisation [3].

En associant cet ordre magnétique à un couplage magnéto-électrique, et en prenant en compte une hélicité non nulle qui brise la symétrie d'inversion (comme la cycloïde que nous avons traitée précédemment et que nous représentons en Figure (2.13.a)), une polarisation électrique orthogonale à l'hélicité et au vecteur d'onde de la cycloïde est autorisée. Deux explications microscopiques de ce type de couplage ont été proposées :

- Le modèle de Katsura *et al.* [67] pour qui la ferroélectricité est due à un courant de spin (cf. Figure (2.13.b)) proportionnel à l'hélicité $\mathbf{h}_{ij} \times \mathbf{e}_{ij}$. Ce courant va polariser les orbitales électroniques sans changer la position des ions.
- Le modèle de Sergienko *et al.* [68] dans lequel une interaction Dzyaloshinskii-Moriya inverse va venir déplacer l'atome d'oxygène (car énergétiquement favorable) dans la direction de l'hélicité $\mathbf{h}_{ij} \times \mathbf{e}_{ij}$. Ce mécanisme est présenté en Figure (2.13.c).

Ordre magnétique colinéaire et couplage avec le réseau

Certains ordres magnétiques colinéaires, lorsqu'on les associe avec le réseau, peuvent briser la symétrie d'inversion.

On considère une chaîne de spins antiferromagnétiques frustrés tel que le motif $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ se répète le long de la chaîne. Le centre d'inversion de la chaîne est visible en Figure (2.14.a). Si ce centre d'inversion ne correspond pas à celui du réseau, la symétrie du cristal est brisée. On peut alors écrire un paramètre d'ordre du cristal, associé à l'aimantation, qui ne varie pas selon le renversement du temps :

$$\Omega = (\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_3) \cdot (\mathbf{M}_2 - \mathbf{M}_4) \quad (2.1.26)$$

où \mathbf{M}_i est l'aimantation de chaque site $i=1,2,3,4$. Le terme d'énergie libre s'écrit comme :

$$F_{me} = \mathbf{P}_S \alpha(r) \Omega \quad (2.1.27)$$

où $\alpha(\mathbf{r})$ est un coefficient caractérisant le réseau. De la même manière que nous avons pu réécrire l'équation (2.1.24) en fonction de la polarisation spontanée (2.1.25), on trouve pour l'équation (2.1.27) :

$$\mathbf{P} = -\chi^e \alpha(r) \Omega \quad (2.1.28)$$

La direction de polarisation est donnée par la symétrie du réseau, présent dans $\alpha(\mathbf{r})$ [65].

Ce couplage est un couplage magnétostrictif. Le réseau se tord pour optimiser les constantes de couplage. Si les liaisons entre les spins ne sont pas équivalentes, la distorsion peut être antisymétrique. Dans le cas étudié ici, l'interaction au premier voisin est ferromagnétique, ce qui a pour effet de réduire la distance entre les paires de spins ferromagnétiques. En revanche, un allongement des liaisons a lieu entre les paires de spins

antiferromagnétiques. Le déplacement entraîne une brisure de la symétrie du réseau, créant une polarisation selon la direction y , comme représenté sur la Figure (2.14.b)

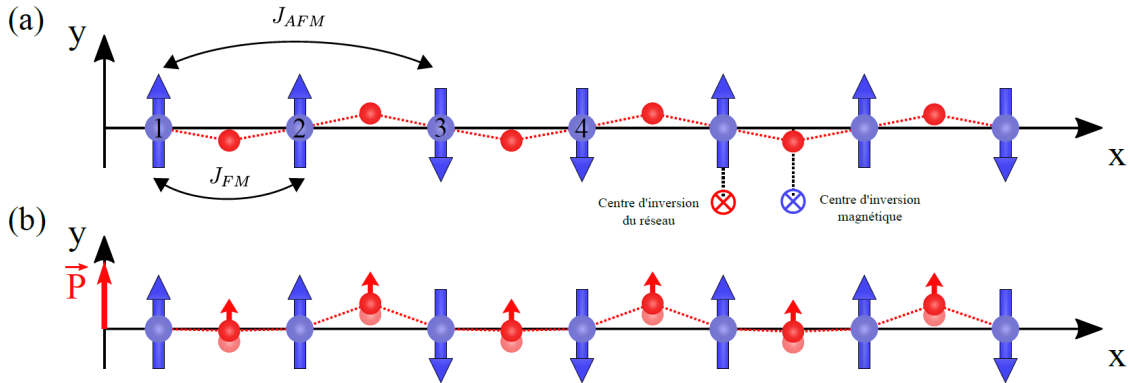


FIGURE 2.14 – Couplage magnéto-électrique et effet du réseau - **a.** Représentation des centres d'inversion pour une chaîne de paires de spins antiferromagnétiques. **b.** Apparition d'une polarisation spontanée par brisure de la symétrie du réseau [3].

2.2 La ferrite de bismuth BiFeO_3

La ferrite de bismuth BiFeO_3 (BFO) est un multiferroïque de type I. Il fut synthétisé pour la première fois en 1960 et a la particularité de présenter des propriétés multiferroïques à température ambiante. Il est donc l'un des matériaux les plus étudiés dans le développement d'applications technologiques, notamment dans les technologies de stockage ou de codage de l'information [69][70][71].

BFO possède ainsi une très grande polarisation spontanée (jusqu'à environ $100 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) et un ordre magnétique complexe. C'est une pérovskite type pour étudier le comportement des ordres ferroïques sous l'action de paramètres extérieurs (champ électrique ou magnétique, pression hydrostatique, contrainte). Dans cette partie, je présenterai les propriétés et phénomènes physiques connus dans BFO.

2.2.1 Structure cristallographique

Au-dessus de 1198 K, BFO est dans une phase cubique $Pm\bar{3}m$ notée γ [72]. Au sein de cette phase, trois phonons sont actifs en infrarouge et aucun en Raman. Cependant, BFO se désagrège à haute température, créant des phases parasites de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ et Fe_2O_3 pouvant induire un élargissement des phonons, les rendant observables en Raman. Ainsi, un doute persiste sur le fait que la phase γ soit de symétrie cubique.

BFO transite ensuite vers une phase β allant de 1198 K à 1100 K. La structure de cette phase n'a toujours pas été déterminé clairement. Trois études différentes font l'hypothèse de structures différentes : soit monoclinique de symétrie $P2_1/m$ [73], soit orthorhombique de symétrie $Pbnm$ [74], soit rhomboédrique de symétrie $R\bar{3}c$ [75].

En dessous de 1100 K, BFO est dans une phase $R\bar{3}c$ notée α de structure rhomboédrique avec pour paramètre de maille $a_{rh} = 5.63 \text{ \AA}$ et pour angle $\alpha_{rh} = 59.35^\circ$ [76]. En

représentation pseudo-cubique, le cristal de BiFeO_3 est quasi cubique avec $a_{\text{cub}} = 3.96 \text{ \AA}$ et un angle $\alpha_{\text{cub}} = 89.47^\circ$. La structure de BFO en dessous de 1100 K est donnée en Figure (2.15).

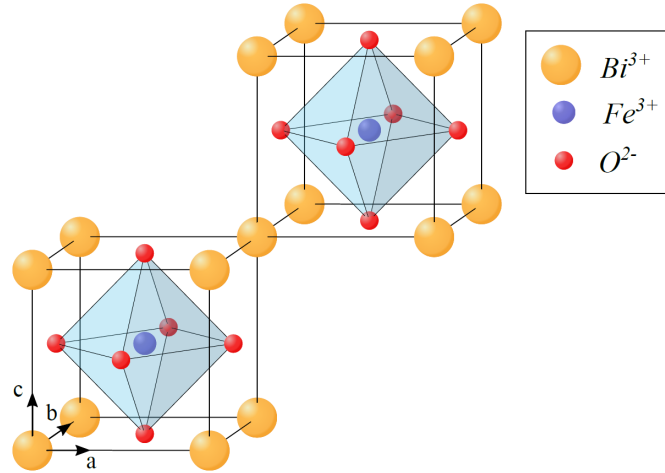


FIGURE 2.15 – Représentation de la maille pseudo-cubique de BiFeO_3 [3].

2.2.2 Ordre ferroélectrique

BFO est ferroélectrique en dessous de 1100 K avec une polarisation orientée selon la direction $[111]$. La valeur de la polarisation peut aller de $6 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ à $100 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ suivant la qualité des cristaux [76]. Cette forte polarisation permet de larges cycles d'hystérésis à température ambiante, comme l'indique la Figure (2.16.b).

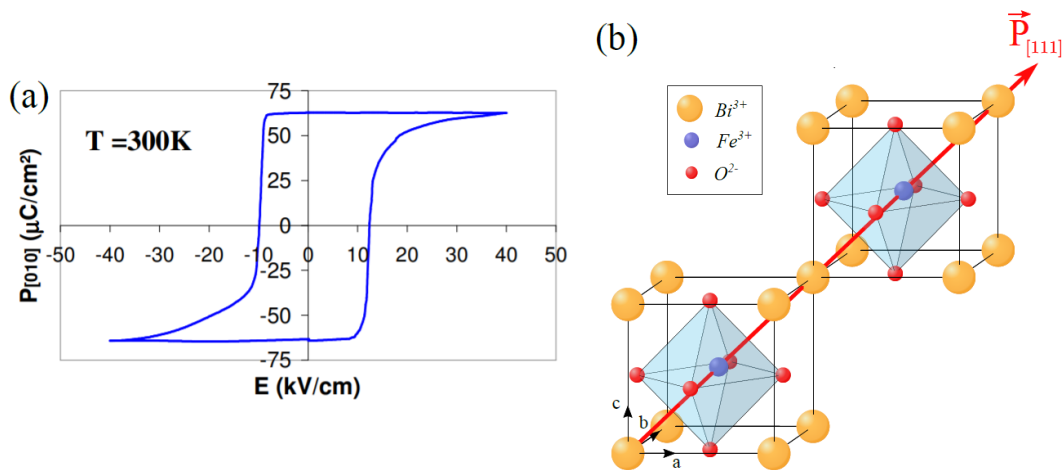


FIGURE 2.16 – Cycle d'hystérésis et distorsion ferroélectrique - **a.** Cycle d'hystérésis de la polarisation électrique de BiFeO_3 à température ambiante en fonction du champ électrique [77]. **b.** Représentation de l'effet de la distorsion ferroélectrique sur la maille de BiFeO_3 [3].

La distorsion ferroélectrique est la cause de cette polarisation. En effet, les atomes de bismuth et ceux de fer se déplacent (54 pm pour Bi et 13 pm pour Fe), brisant la

symétrie d'inversion du réseau. Les octaèdres d'oxygènes sont déformés, la maille est quant à elle allongée. Cette situation est représentée en Figure (2.16.a).

2.2.3 Ordre magnétique

Valeurs caractéristiques

En dessous de sa température de Néel $T_N = 643$ K [78], un ordre antiferromagnétique de type G se forme. Chaque spin d'un atome de fer est entouré de six autres spins antiparallèles portés par les atomes de fer plus proches voisins. Cet ordre est modulé par une cycloïde incommensurable de périodicité $\lambda_M = 62$ nm [79][76]. Cette cycloïde, représentée en Figure (2.17.a), se propage selon les 3 directions équivalentes $[1\bar{1}0]$, $[10\bar{1}]$ et $[01\bar{1}]$ (voir Figure (2.17.b)).

Il a été montré en 2011 que cette cycloïde est légèrement hors plan [80]. Cet effet se traduit sur la maille élémentaire par un léger antiparallélisme des spins, provoquant un moment ferromagnétique local le long de la chaîne, comme illustré sur la Figure (2.17.c). Pour comprendre ce phénomène, intéressons-nous à la description des interactions magnétiques dans le composé.

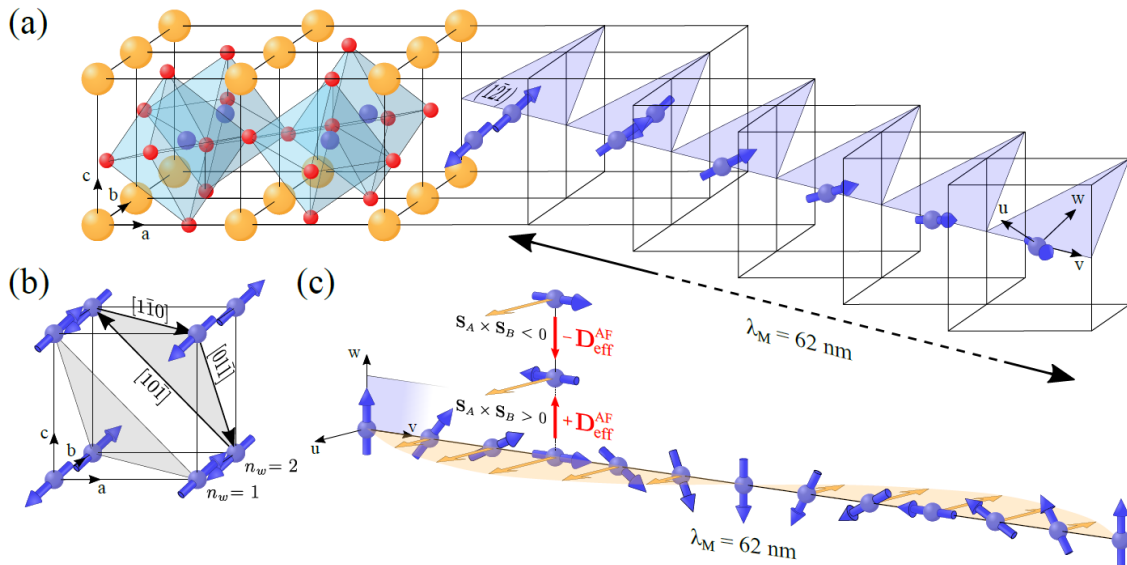


FIGURE 2.17 – Cycloïde dans BiFeO_3 - **a.** Représentation pseudo-cubique de la maille de BiFeO_3 et de la propagation de la cycloïde. L'axe de la polarisation électrique est noté \mathbf{w} , celui de la propagation de la cycloïde est noté \mathbf{v} tandis que le plan de la cycloïde est noté \mathbf{u} . **b.** Ordre antiferromagnétique de type G dans BiFeO_3 . **c.** Onde de densité de spin se propageant sur la longueur caractéristique de la cycloïde. Les vecteurs rouges sont les vecteurs effectifs de l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya [3].

Hamiltonien d'interaction magnétique et conséquences

L'hamiltonien permettant de décrire les excitations magnétiques de BFO est donné par :

$$\begin{aligned}
H &= H_{Ech} + H_{DM}^{FE} + H_{DM}^{AF} + H_A \\
\text{avec } H_{Ech} &= J \sum_{i,j} S_i \cdot S_j + J' \sum_{i,j'} S_i \cdot S_j \\
H_{DM}^{FE} &= \sum_{i,j} D_{ij}^{FE} \cdot (S_i \times S_j) \\
H_{DM}^{AF} &= \sum_{i,j} D_{ij}^{AF} \cdot (S_i \times S_j) \\
H_A &= -K \sum_i (S_i \cdot \mathbf{w})^2
\end{aligned} \tag{2.2.1}$$

où \mathbf{w} est la direction de la polarisation électrique (cf. Figure (2.17)).

Le terme H_{Ech} correspond aux interactions de super-échange entre le spin de l'atome de fer et ceux de ses voisins. Le terme J est une interaction de super-échange aux premiers voisins tandis que le terme J' est une interaction de super-échange aux seconds voisins.

Le terme H_{DM}^{FE} représente une interaction Dzyaloshinskii-Moriya due à la distorsion ferroélectrique. Elle va être responsable d'un déplacement des cations, permettant de stabiliser la structure de la cycloïde.

Le terme H_{DM}^{AF} est une interaction Dzyaloshinskii-Moriya induite par la distorsion rhomboédrique. Elle est la cause d'une rotation des octaèdres d'oxygène qui se propagent en anti-phase. Elle va de plus être responsable de la création d'une onde de densité de spin. En effet, elle va propager un faible moment magnétique local. Ce moment n'est cependant pas visible d'un point de vue macroscopique car en moyennant sur toute la cycloïde, tous les moments magnétiques locaux s'annulent [80].

Enfin, le terme H_A est une interaction entre le magnétisme et le réseau (anisotropie magnéto-cristalline). Cela va créer un axe de facile aimantation le long de la direction de polarisation [81]. Cette anisotropie va changer la valeur de l'angle entre les spins de la cycloïde, rendant la cycloïde anharmonique [82].

2.2.4 Ordre magnéto-électrique

Magnéto-électricité sous champ électrique

En appliquant un champ électrique, on fait basculer la polarisation selon l'un des 3 axes de la maille pseudo-cubique de BFO. Avec une polarisation selon la direction [111], la polarisation peut pivoter de 180° , 109° et 71° [83][84]. Cependant, la polarisation est énergétiquement moins favorable lorsqu'elle bascule à 180° car le déplacement des ions est plus important. En appliquant un champ électrique, le matériau se dégrade rapidement, avec une apparition de domaines ferroélectriques.

Une application d'un champ électrique faisant basculer la polarisation fait également basculer le plan de la cycloïde. Ce basculement de la cycloïde est accompagné

d'un changement de population dans les domaines magnétiques [85]. Ce phénomène a été expliqué par un couplage magnéto-électrique linéaire en fonction du champ électrique appliqué. Le champ électrique augmente l'hybridation entre les orbitales $3d$ de Fe^{3+} et $6p$ de Bi^{3+} [86].

Magnéto-électricité sous champ magnétique

En appliquant un champ magnétique supérieur à $20 T$ dans la direction orthogonale au sens de propagation de la cycloïde, la cycloïde disparaît. BFO transite alors dans un état antiferromagnétique de type G, donnant naissance à un faible moment magnétique macroscopique [87].

À la transition entre l'état cycloïdal et l'état antiferromagnétique, un saut dans la polarisation et l'aimantation apparaît [88].

Magnéto-électricité spontanée

À la température de Néel, une contraction de la maille dans la direction de polarisation se produit. Cette dernière est due à un déplacement entre les cations de Bi^{3+} et de Fe^{3+} . L'ordre magnétique s'établit, réduisant la polarisation [89] [90]. L'angle de rotation des octaèdres d'oxygène est également réduit.

On pourrait imaginer un couplage Dzyaloshinskii-Moriya inverse pour expliquer ce déplacement. Cependant, l'hélicité de la cycloïde est associé au sens de la polarisation électrique. On peut donc écarter cette interaction comme origine de ce phénomène. J. H. Lee *et al.* ont déterminé que le couplage provoquant cet effet est de type magnétostrictif. Les spins sont couplés par une interaction antiferromagnétique au plus proche voisin [91][92].

2.3 Propriétés dynamiques

Intéressons-nous maintenant aux différentes excitations présentes dans BiFeO_3 : les excitations de réseau (phonons), les excitations magnétiques (magnons) et le couplage entre les deux (électromagnons).

2.3.1 Excitations de réseaux : les phonons

Dans la phase rhomboédrique de groupe d'espace $R3c$, BiFeO_3 présente 13 phonons optiques actifs en Raman et en infrarouge, comme vu dans le chapitre 1. De manière analogue à ce que l'on a vu au chapitre (1.1.3), le tenseur Raman pour BFO s'écrit [93] :

$$\mathcal{R} = \underbrace{\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}}_{A_1} + \underbrace{\begin{pmatrix} c & 0 & d \\ 0 & -c & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{E_1} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & -c & 0 \\ -c & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}}_{E_2} \quad (2.3.1)$$

Les modes A_1 sont actifs lorsque la polarisation des photons incidents et diffusés est parallèle. Pour les modes B_1 , les polarisations doivent être parallèles ou orthogonales,

tandis que seules les polarisations orthogonales permettent d'observer les modes E_2 . Les phonons de basses énergies ($< 167 \text{ cm}^{-1}$) sont liés aux cations Bi^{3+} . Les phonons associés aux anions O^{2-} se situent entre 262 et 350 cm^{-1} . Enfin les phonons supérieurs à 350 cm^{-1} sont associés aux liaisons fer-oxygène.

On donne en Figure (2.18) un spectre Raman de BiFeO_3 avec un tableau résumant les phonons associés.

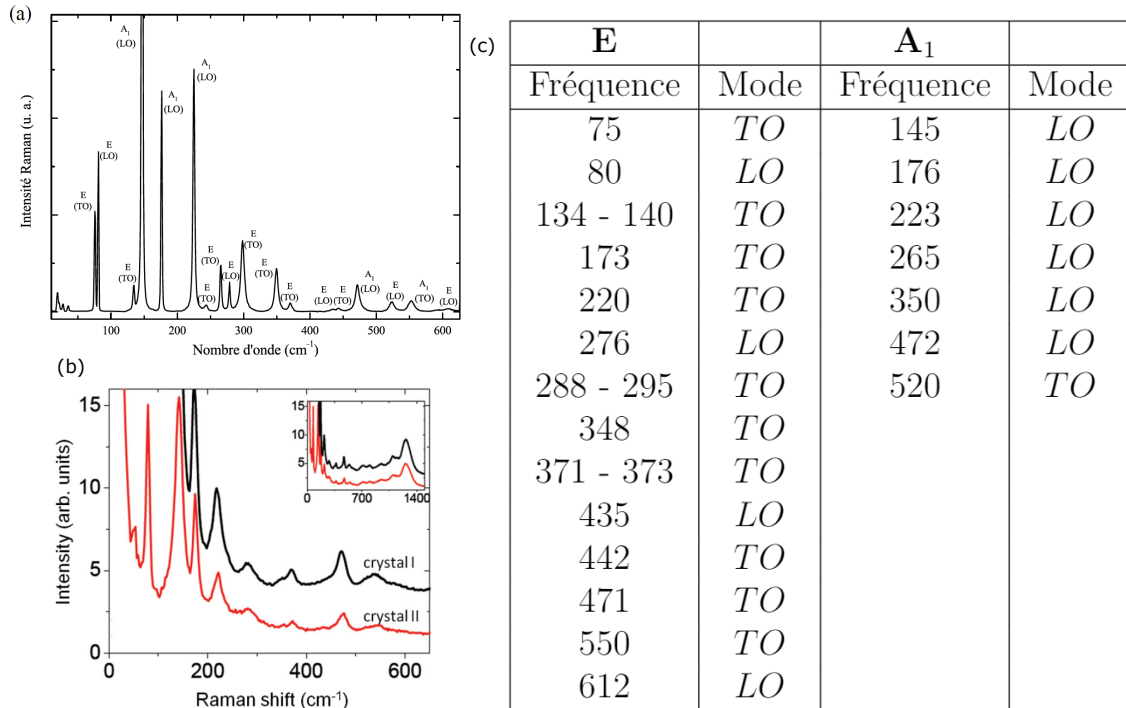


FIGURE 2.18 – Spectre Raman de BiFeO_3 - **a.** Spectre Raman de BiFeO_3 sans polarisation à 10 K [20]. **b.** Spectre Raman de BiFeO_3 issu de l'article de Beekman *et al.* [94]. **c.** Tableau résumant les différents phonons obtenus sur les deux expériences [20][94]. Les acronymes TO et LO correspondent respectivement à Transverse Optique et Longitudinal Optique.

Phonons et ferroélectricité

Dans la phase paraélectrique au-dessus de 1000 K, on attend un phonon triplement dégénéré dont la fréquence s'annule à la transition avec la phase ferroélectrique. Ce mode se divise alors en deux modes dans cette phase (A_1 doublement dégénéré et E) visibles en Raman.

Des mesures de spectroscopie infrarouge ont montré que le mode $E(\text{TO}1)$ à 75 cm^{-1} est le mode mou de la transition ferroélectrique. C'est ce mode qui va influencer la constante diélectrique en fonction de la température [95]. Une étude en température de ce phonon a été faite par N. E. Masa *et al.* avec une extrapolation dans la phase antiferromagnétique [96]. L'ensemble de ces mesures est donné en Figure (2.19.a).

En spectroscopie Raman, P. Rovillain *et al.* ont montré un comportement analogue de ce mode en température. Par ailleurs, le mode $A_1(\text{LO}1)$ à 145 cm^{-1} présente un

comportement similaire au mode mou en dessous de la température de Néel. En revanche, sa fréquence continue de diminuer au-delà de la transition. L'ensemble de ces mesures est donné en Figure (2.19.b) [97].

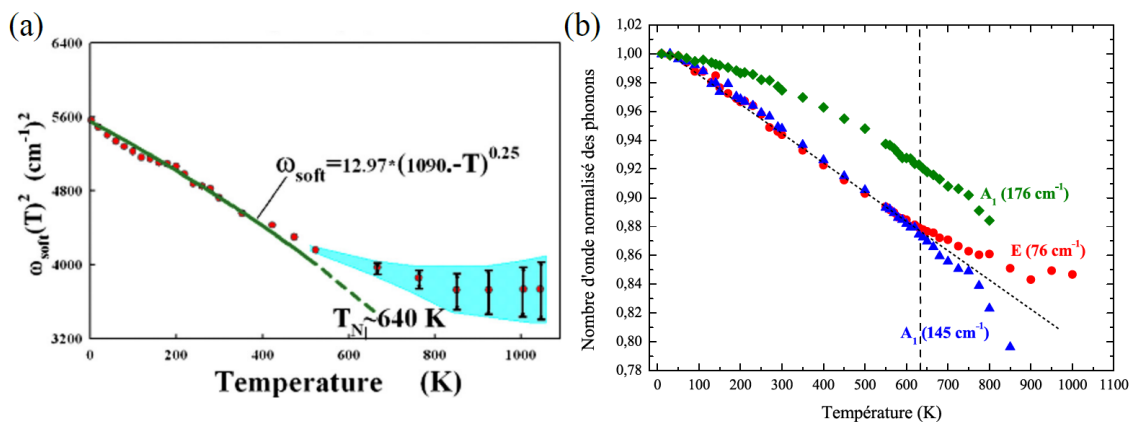


FIGURE 2.19 – Phonons dépendant de la ferroélectricité dans BiFeO_3 - **a.** Fréquence en fonction de la température du mode $E(\text{TO}1)$ mesuré par spectroscopie infrarouge [96]. **b.** Fréquence en fonction de la température pour trois phonons $E(\text{TO}1)$, $A(\text{LO}1)$ et $A(\text{LO}2)$ étudiés par spectroscopie Raman [20].

2.3.2 Excitations magnétiques : les magnons et les électromagnons

Magnétisme en spectroscopie Raman

La diffusion inélastique des neutrons est la technique la plus utilisée pour caractériser les excitations magnétiques dans l'ensemble de la zone de Brillouin [98][99]. Cependant, cette technique nécessite des cristaux de grande taille et perd en résolution en centre de zone. À contrario, la spectroscopie Raman permet d'étudier de petits cristaux mais principalement en centre de zone (processus de diffusion du premier ordre).

Les premières observations des excitations magnétiques de BiFeO_3 datent de 2008 [100][101]. Ces spectres ont été réalisés avec des échantillons mono-domaines où la cycloïde se propage selon la direction $[10\bar{1}]$. Le spectre Raman en Figure (2.20.a) présente deux spectres pour des polarisations différentes. Le spectre obtenu en polarisation parallèle fait apparaître un ensemble de pics appelés ψ_n tandis que les pics appelés ϕ_n sont mesurés en polarisation perpendiculaire. Les pics sont indexés en fonction d'un indice n dont les fréquences sont reportées sur la Figure (2.20.b) [100]. On peut séparer les modes uniquement lorsque l'une des polarisations de la lumière est parallèle au vecteur d'onde de propagation de la cycloïde. Si ce n'est pas le cas, on ne peut pas discerner la symétrie du mode.

R. de Sousa *et al.* [102] ont déterminé une relation de dispersion pour une cycloïde harmonique provenant d'une interaction Dzyaloshinskii-Moriya induite par la polarisation électrique. Cette relation comporte deux branches, comme représentées sur la Figure (2.20.c). Ces relations de dispersions sont :

$$\begin{aligned}\omega_{\phi_n} &= \omega_{\phi_1} |n| \\ \omega_{\psi_n} &= \omega_{\phi_1} \sqrt{1+n^2}\end{aligned}\quad (2.3.2)$$

Ici, n est l'indice déterminant le vecteur d'onde de la zone de Brillouin $q = n\delta$ et $\omega_{\phi_1} = 5,3 \text{ cm}^{-1}$ à 10 K. Les modes ϕ_n sont appelés modes cyclons tandis que les modes ψ_n sont appelés modes extra-cyclons. Ces deux modes correspondent respectivement à une oscillation dans le plan et hors du plan de la cycloïde. Ici, l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya considérée couple un phonon polaire avec le magnon ψ_1 , donnant naissance à un électromagnon.

En comparant les données expérimentales avec le modèle théorique, on trouve une valeur de $\omega_{\phi_1} = 7,5 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur est assez proche de la valeur théorique de $5,3 \text{ cm}^{-1}$. La spectroscopie Raman du premier ordre est sensible aux excitations de centre de zone de Brillouin. On explique donc l'observations des différents modes par un repliement des modes vers le centre de la zone de Brillouin, comme représenté en Figure (2.20.d). Ce repliement est dû au fait que la zone de Brillouin magnétique ne s'étend pas de 0 à $\pi/2$ mais de 0 à π/λ où $\lambda = 62 \text{ nm}$, la périodicité de la cycloïde. La Figure (2.20.d) montre donc en centre de zone différents points des courbes de dispersions magnétiques de BiFeO_3 dont seul le mode ψ_1 est prédit comme un électromagnon, les autres modes étant de simples magnons

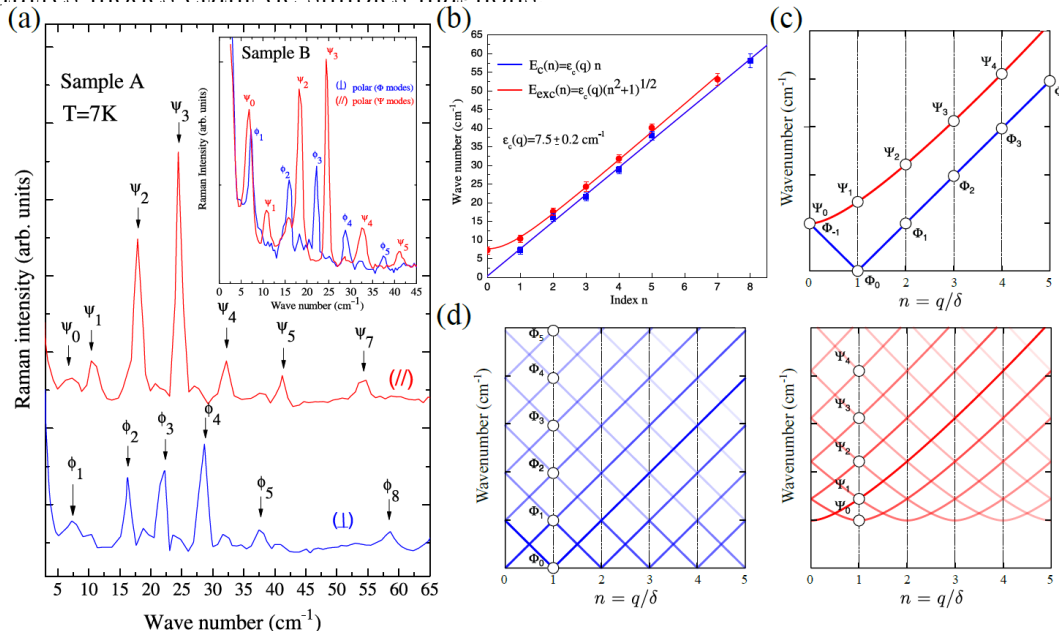


FIGURE 2.20 – Excitations magnétiques dans BiFeO_3 observées par spectroscopie Raman - **a.** Spectres Raman de BiFeO_3 pour deux polarisations différentes à une température de 7 K [100]. **b.** Énergie en fonction de l'indice n du mode [100]. **c.** Relation de dispersion des modes cyclons et extra-cyclons [102]. **d.** Repliement dans la zone de Brillouin des relations de dispersion de la cycloïde des modes cyclons (courbe bleue) et extra-cyclons (courbe rouge).

Excitations magnétiques et spectroscopie infrarouge

Les premières mesures de spectroscopie infrarouge sur BiFeO_3 datent de 2011 [103]. On observe 4 modes entre 15 et 30 cm^{-1} dans les spectres de la Figure (2.21.a). La Figure (2.21.b) résume l'ensemble des mesures IR et Raman réalisées depuis cette date.

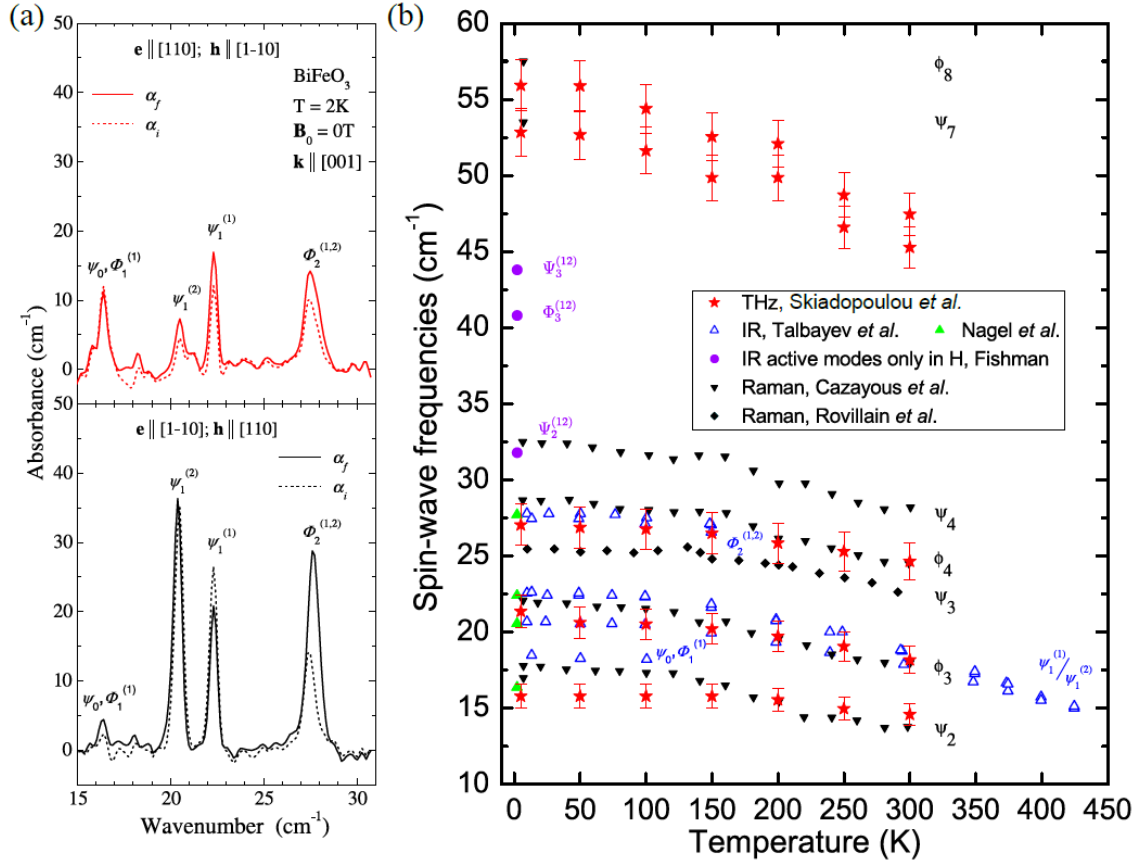


FIGURE 2.21 – Excitations magnétiques dans BiFeO₃ observées par spectroscopie infrarouge - **a**. Spectres infrarouge de BiFeO₃ pour deux polarisations de la lumière. Les pointillés correspondent aux spectres avant application d'un champ magnétique de 21 T et les traits pleins après [103]. **b**. Énergie en fonction de la température pour des excitations mesurées par S. Skiadopoulou *et al.* [104], D. Talbayev *et al.* [103], U. Nagel *et al.* [105], M. Cazayous *et al.* [100], P. Rovillain *et al.* [97] et calculées par R. Fishmann *et al.* [105]. Le graphique résumant ces mesures provient de la thèse de I. Aupiais [3].

Attribution des modes entre Raman et infrarouge

En comparant les modes observés expérimentalement en Figure (2.21), on constate que les deux méthodes de spectroscopie sont en désaccord dans l'attribution des modes. Le Raman observe 13 modes tandis que l'infrarouge n'en observe que 4. Cela peut s'expliquer en premier lieu par les processus d'interaction lumière/matière entre les deux techniques qui ne sont pas les mêmes. R. Fishmann *et al.* ont tenté d'apporter une solution à ces différences par une attribution de certains modes Raman aux modes infrarouges :

Raman	ψ_2	ψ_3	ψ_4	ψ_5	ϕ_4
↓	↓	↓	↓	↓	↓
Infrarouge	$\psi_0^{(1)}, \phi_1^{(1)}$	$\psi_1^{(1,2)}$	$\psi_2^{(1,2)}$	$\psi_3^{(1,2)}$	$\phi_2^{(1,2)}$

Les modes inactifs en infrarouge sont considérés comme actifs en Raman. On voit ici que cette attribution permet d'expliquer et de comparer certains modes infrarouges

avec le Raman, mais ne permet pas de résoudre toutes les différences.

Quant aux électromagnons, les calculs de R. Fishman prédisent que le mode ψ_1 observé à 20 cm^{-1} en IR est un électromagnon. Nous verrons que les mesures sur $BiFeO_3$ en tension uniaxiale semble confirmer la prédiction de R. de Sousa et de R. Fishman.

2.4 La manganite de terbium $TbMnO_3$

$TbMnO_3$ est un multiferroïque de type II, dans lequel l'ordre magnétique induit la ferroélectricité. Il a été synthétisé pour la première fois en 1970 [106]. C'est dans ce composé que fut observé pour la première fois en 2006 une excitation magnétique ayant un caractère polaire dénommée l'électromagnon [14].

Après avoir présenté les mécanismes à l'œuvre dans ce matériau, je m'intéresserai à la partie dynamique au sein du matériau en discutant essentiellement des vibrations de réseau.

2.4.1 Structure cristallographique

$TbMnO_3$ appartient à la famille des pérovskites manganites. Cette famille regroupe des composés de type $RMnO_3$ où R est une terre rare. Il présente deux distorsions qui vont modifier sa structure de pérovskite cubique (comme représenté en Figure (2.22.a)).

Ordre orthorhombique

Le cation de Tb^{3+} est trop petit pour réaliser un alignement cubique parfait avec les ions de Mn^{3+} et O^{2-} présents dans le cristal. Pour compenser ce problème et minimiser l'espace autour des ions de Tb^{3+} , les octaèdres d'oxygène pivotent autour des axes de symétrie cubique. Cette rotation se propage de proche en proche en anti-phase, donnant au final une structure orthorhombique de groupe d'espace $Pbmn$ visible en Figure (2.22.b) avec pour paramètres de maille $a = 5.29\text{ \AA}$, $b = 5.83\text{ \AA}$ et $c = 7.40\text{ \AA}$ [107].

Effet Jahn-Teller

Le cation Mn^{3+} possède un état de spin dégénéré ($S = 2$). Pour compenser cela, les octaèdres d'oxygène se déforment pour lever partiellement cette dégénérescence sur les orbitales T_{2g} et totalement la dégénérescence sur les états E_g . Cet effet est appelé effet Jahn Teller coopératif et est représenté en Figure (2.22.c). Pour $TbMnO_3$, cet effet a lieu pour une température $T < 1200\text{ K}$ [108].

Les deux distorsions que nous venons de voir sont liées. Pour certains composés de la famille des $RMnO_3$ comme $LaMnO_3$ et $PrMnO_3$, la distorsion orthorhombique est moins importante que l'effet Jahn Teller coopératif, ce qui fait diminuer la température d'apparition de l'ordre orbital [108]. En ce qui concerne $TbMnO_3$, ces deux ordres

coopèrent ensemble et avec la même efficacité, ce qui leur permet de se stabiliser mutuellement.

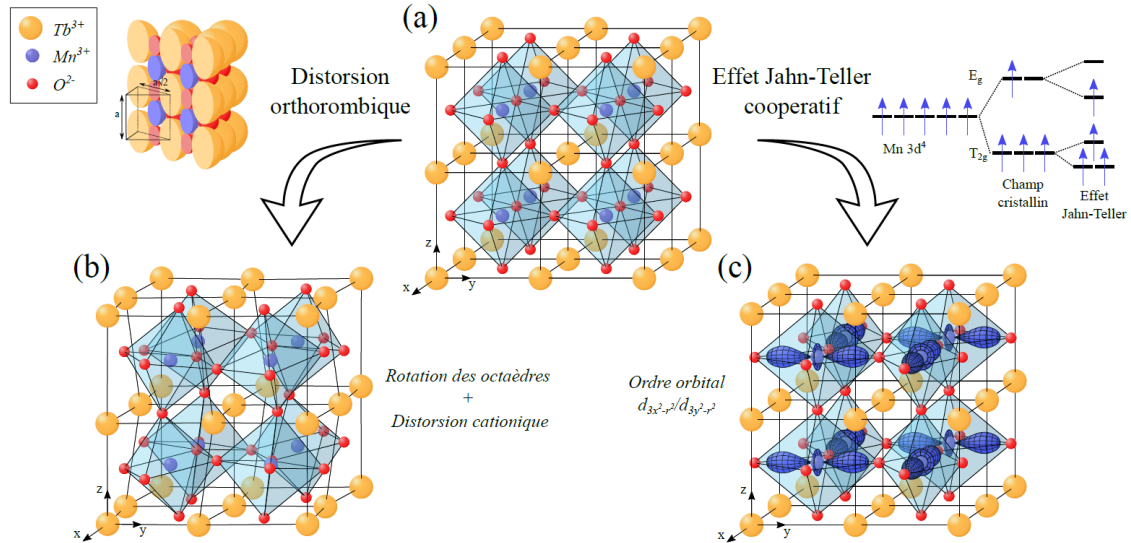


FIGURE 2.22 – Structure de la maille de TbMnO₃ - **a.** Structure pervoskite cubique de TbMnO₃. **b.** Distorsion orthorhombique de la structure cubique de TbMnO₃ donnant lieu à une structure orthorhombique. **c.** Structure de TbMnO₃ après une distorsion due à l'effet Jahn-Teller [3].

2.4.2 Ordre magnétique

Dans cette partie, je vais tout d'abord discuter l'hamiltonien magnétique régissant le matériau.

Structure magnétique

Les spins du manganèse s'ordonnent selon deux types de structures, dépendant des températures $T_{N1} = 42$ K et $T_{N2} = 28$ K :

- Pour $T_{N2} < T < T_{N1}$, les spins s'alignent comme dans les antiferromagnétiques de type A avec une sinusoïde incommensurable de vecteur de propagation $(0, Q_S = 2\pi/\lambda_S, 1)$ avec λ_S la périodicité spatiale de la cycloïde [109]. Cette structure est donnée en Figure (2.23.a).

- Pour $T < T_{N2}$, les spins sont toujours dans une structure antiferromagnétique de type A mais sont cette fois modulés par une cycloïde incommensurable de vecteur d'onde $\mathbf{Q} = (0, Q_M = 2\pi/\lambda_M, 1)$ avec λ_M la périodicité spatiale de la cycloïde [110]. Cette seconde structure est donnée en Figure (2.23.b).

Hamiltonien du système

Pour décrire le comportement de TbMnO₃ [111], on utilise l'hamiltonien classique de Heisenberg auquel on ajoute des termes d'interactions et d'anisotropies magnétiques de la structure cubique. Le hamiltonien est alors :

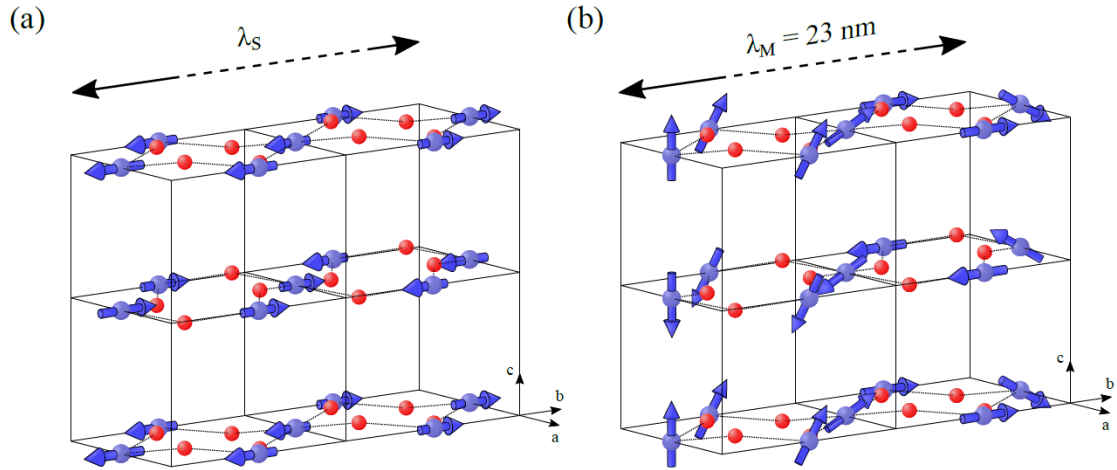


FIGURE 2.23 – Structure magnétique de $TbMnO_3$ - **a.** Structure magnétique de $TbMnO_3$ pour une température T comprise entre $T_{N1} = 42$ K et $T_{N2} = 28$ K **b.** Structure magnétique de $TbMnO_3$ pour une température T inférieure à $T_{N2} = 28$ K [3].

$$H = H_{Ech} + H_{DM} + H_A^F + H_A^D$$

$$\begin{aligned}
 \text{avec } H_{Ech} &= \sum_{i,j} J_{ij} S_i \cdot S_j \\
 H_{DM} &= \sum_{i,j} \mathbf{D}_{ij} \cdot (S_i \times S_j) \\
 H_A^F &= E \sum_i (-1)^{i_x+i_y} ((S_i^\xi)^2 - (S_i^\eta)^2) \\
 H_A^D &= D \sum_i (S_i^\zeta)^2
 \end{aligned} \tag{2.4.1}$$

où (ξ, η, ζ) est un repère défini sur les atomes de manganèse qui sont les sites magnétiques. Ce repère est représenté sur la Figure (2.24.a).

- Le terme H_{Ech} est une interaction d'échange entre les sites magnétiques.
- Le terme H_{DM} est l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya qui rend compte de la rotation des octaèdres.
- Le terme H_A^F est une anisotropie magnéto-cristalline dans le plan (ab) . Cette anisotropie dans le plan (ab) entraîne une oscillation des axes de facile et difficile aimantation dans les directions a et b .
- Le terme H_A^D tient compte de l'orbitale qui connecte les plans (ab) entre eux et qui entraîne alors un axe de difficile aimantation le long de la direction (c) , induit par la distorsion Jahn-Teller.

Cycloïde dans $TbMnO_3$

Le terme H_{Ech} , à l'origine de la cycloïde, est déterminé par le recouvrement des orbitales électroniques du réseau. Ainsi, trois termes d'interactions magnétiques jouent un rôle sur la cycloïde [112] :

- Le terme J_{ab} est une interaction d'échange ferromagnétique dans les directions x et y . Elle fait intervenir les liaisons Mn(1)-O-Mn(2) représentées en Figure (2.24.b).
- Le terme J_b est une interaction d'échange antiferromagnétique dans la direction b . C'est un super-échange entre les liaisons Mn(1)-O-O-Mn(3), comme visible sur la Figure (2.24.b).
- Le terme J_c qui est une interaction antiferromagnétique dans la direction c (comme représenté sur la Figure (2.24.a)).

La nature de l'ordre magnétique dépend du rapport entre les constantes J_{ab} et J_b . Ce rapport est influencé par la distorsion rhomboédrique. Lorsqu'elle est importante, la rotation des octaèdres d'oxygène favorise l'interaction J_b par rapport à J_{ab} . C'est principalement l'interaction J_b qui va évoluer en température. En dessous de 28 K, l'ordre cycloïdal s'établit. On parle de cycloïde harmonique lorsque le rapport $\cos(\phi) = J_{ab}/2J_b$ est constant. Ce rapport correspond à l'angle entre les spins [112].

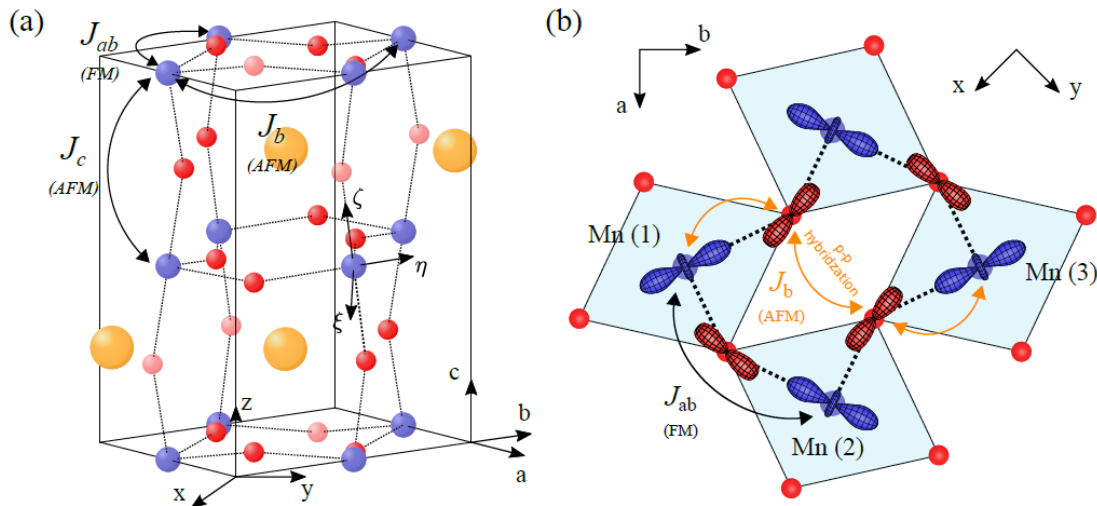


FIGURE 2.24 – Interaction d'échange dans TbMnO_3 - a. Maille orthorhombique de TbMnO_3 . b. Représentation des interactions d'échanges dans le plan (ab) [3].

2.4.3 Couplage entre ordre magnétique et cristallin : apparition de la polarisation

Polarisation électrique et cycloïde

Dans TbMnO_3 , la cycloïde qui s'établit en dessous de 28 K entraîne une apparition d'une polarisation électrique [113]. Cette polarisation est très faible ($P = 0.08 \mu\text{C}^{-2}$) mais le couplage entre l'ordre magnétique et cette polarisation a suscité l'intérêt pour ce matériau.

Sous l'application d'un champ magnétique externe, des mesures diélectriques [114] et de diffraction de neutrons [115] ont été réalisées.

Elles montrent que lorsque le champ magnétique est selon la direction c , la cycloïde est déstabilisée et un ordre antiferromagnétique homogène est alors favorisé. Cela a pour effet d'annuler la ferroélectricité. En revanche, lorsque le champ magnétique est selon

la direction a ou b , la cycloïde bascule de la direction c à la direction a , entraînant une polarisation électrique. La cycloïde, qui se propage maintenant dans le plan (ab) devient alors commensurable avec un vecteur d'onde $(0, 0.25, 1)$. La polarisation électrique est donc étroitement liée au plan de propagation de la cycloïde comme le montre ce qui suit.

Couplage magnéto-électrique spontanée

Il est possible de relier l'ordre magnétique avec une polarisation électrique par la relation :

$$\langle \mathbf{P}_S \rangle = \gamma \chi_e M_S^2 (\mathbf{h} \times \mathbf{Q}_M) \quad (2.4.2)$$

où γ est la constante de couplage magnéto-électrique, χ_e la susceptibilité électrique, M_S l'aimantation spontanée, \mathbf{h} l'hélicité et \mathbf{Q}_M le vecteur de propagation de la cycloïde.

Dans le cas de $TbMnO_3$, l'hélicité est colinéaire à la direction a et le vecteur de propagation est selon b . La polarisation apparaît alors selon la direction c .

Au regard de la relation (2.4.2), deux interactions microscopiques peuvent expliquer l'origine de cette polarisation :

- La ferroélectricité provient d'une brisure de symétrie d'inversion de la distribution de charge électronique [67].
- La ferroélectricité provient d'une interaction Dzyaloshinskii-Moriya inverse. Les anions O^{2-} qui relient deux sites magnétiques se déplacent, brisant la symétrie d'inversion du réseau [68].

C'est ce deuxième phénomène qui a été mis en évidence en 2011 par une mesure de diffraction de rayons X par le réseau cristallin [116]. Cette expérience montre un déplacement des anions d'oxygène de quelques femtomètres (≈ 70 fm/T) selon la direction c . Une représentation de ce déplacement est donnée en Figure (2.25).

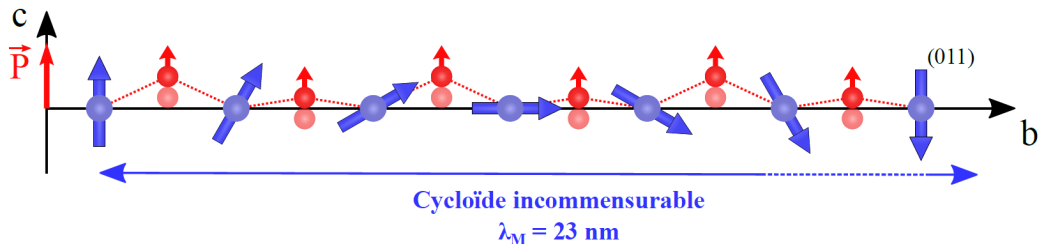


FIGURE 2.25 – Interaction Dzyaloshinskii-Moriya inverse dans $TbMnO_3$. Les anions d'oxygène se déplacent de quelques femtomètres selon la direction c , donnant naissance à une polarisation [3].

2.4.4 Dynamique électronique

Nous allons aborder brièvement dans ce paragraphe les vibrations de réseau et les électromagnons de $TbMnO_3$.

Phonons et symétrie

TbMnO₃ appartient au groupe d'espace $Pbnm$. Il est alors prédit 24 phonons actifs en Raman (7 phonons avec une symétrie A_g , 7 phonons avec une symétrie B_{1g} , 5 phonons avec une symétrie B_{2g} et 5 phonons avec une symétrie B_{3g}). Le tenseur Raman s'écrit :

$$\xi^{(1)} = \underbrace{\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}}_{A_g} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{B_{1g}} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{B_{2g}} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix}}_{B_{3g}} \quad (2.4.3)$$

En Raman, les modes A_g sont visibles lorsque la polarisation des lumières incidentes et diffusées sont parallèles. En revanche les modes B_g sont actifs quand la lumière incidente est perpendiculaire à la lumière diffusée. On a B_{1g} pour la configuration XY, B_{2g} pour la configuration XZ et B_{3g} pour la configuration YZ. Les spectres Raman sont donnés en Figure (2.26.a).

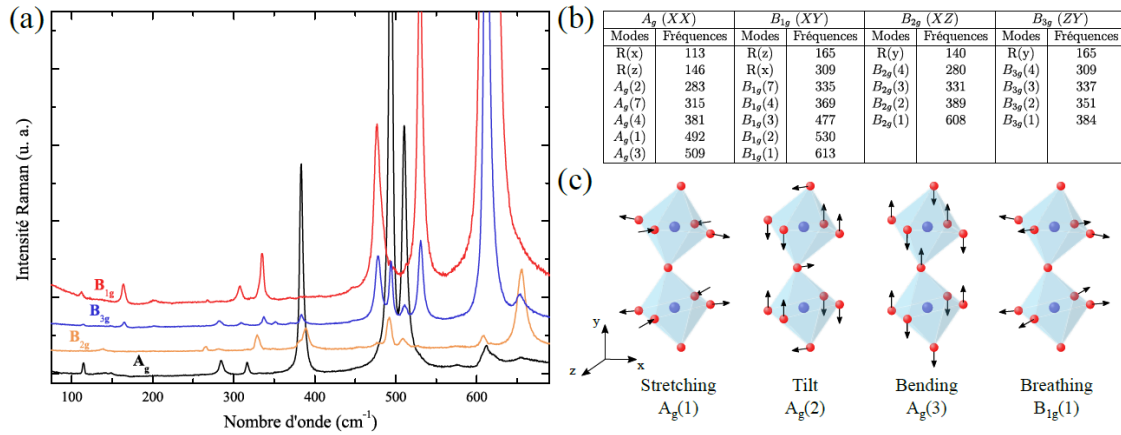


FIGURE 2.26 – Phonons dans TbMnO₃ - a. Spectre Raman de TbMnO₃. b. Attribution des modes de phonons dans TbMnO₃. c. Exemples de déplacements atomiques associés aux modes de phonons dans TbMnO₃ [3].

Assignment des modes de phonons

Sur les vingt-quatre phonons actifs en Raman, huit sont associés à des déplacements des cations de Tb³⁺ et seize à des déplacements des anions de O²⁻ [117] [118]. La Figure (2.26.c) montre certains modes de déplacements de O²⁻. Les différents modes sont :

- 4 modes antisymétriques d'élongation
- 6 modes de rotation des octaèdres
- 4 modes de fléchissement
- 2 modes symétriques d'élongation

Les modes Raman sont reliés à la distorsion orthorhombique ou à la distorsion Jahn-Teller dans une pérovskite orthorhombique.

Électromagnons

En 2006, Pimenov *et al.* [14] ont observé par spectroscopie THz des ondes de spins dans le composé TbMnO_3 .

Observer des ondes de spins excitées par le champ électrique de la lumière signifie que ces ondes possèdent un caractère polaire. Ce travail montre ainsi pour la première fois l'existence d'ondes de spins polaires (activité polaire provenant d'un phonon) appelées électromagnons.

Il existe deux électromagnons dans TbMnO_3 . Le premier se trouve à une énergie de 35 cm^{-1} tandis que le second est à une énergie de 60 cm^{-1} .

L'origine de l'électromagnon de plus haute énergie est connue, c'est un magnon de centre de zone activé par un mécanisme de magnétostriction.

En revanche, le mécanisme activant l'électromagnon de plus basse énergie est encore en débat. Deux modèles ont été proposés, l'un expliquant que cette excitation provient d'une composante anharmonique de la cycloïde [119] tandis que l'autre modèle propose un couplage magnétostrictif anisotrope [120].

Après avoir observé les interactions dans TbMnO_3 , un multiferroïque de type II, nous allons maintenant nous intéresser à un autre matériau multiferroïque de type II, CuO .

2.5 L'oxyde de cuivre CuO

Ce composé fut d'abord envisagé comme un candidat supraconducteur lors de la découverte de la supraconductivité dans les cuprates (composés dans lesquels la supraconductivité prend naissance dans les plans CuO) en 1986 [121]. L'intérêt pour ce composé se renouvela lorsqu'en 2009, Kimura *et al.* mirent en évidence théoriquement un ordre ferroélectrique induit par une phase magnétique [122].

Dans cette partie, je présenterai tout d'abord les interactions et mécanismes agissant dans CuO puis l'effet de la pression hydrostatique sur la phase multiferroïque.

2.5.1 Structure cristallographique

CuO possède une structure monoclinique dans le groupe d'espace $C2/c$. Ses paramètres de maille sont $a = 4.6837 \text{ \AA}$, $b = 3.4226 \text{ \AA}$ et $c = 5.1288 \text{ \AA}$ et les angles associés sont $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99.54^\circ$ et $\gamma = 90^\circ$. Chaque atome de cuivre Cu^{2+} est entouré de huit atomes d'oxygène O^{2-} , faisant de ce système un système quasi 1D. L'ensemble forme une structure octaédrique très déformée [123]. Une représentation de la structure est donnée en Figure (2.27) dans laquelle deux types de liaisons entre les atomes Cu-O sont visibles. La liaison selon la direction $[101]$ forme un angle de 109° entre Cu-O tandis que celle selon la direction $[10\bar{1}]$ forme un angle de 146° .

Pour une température $T > 230 \text{ K}$, CuO est dans une phase paraélectrique. À la transition ($T = 230 \text{ K}$), les centres de symétries de la phase paraélectrique disparaissent pour laisser place à une phase antiferromagnétique (AF2). CuO reste dans cette phase

entre $230 \text{ K} > T > 212.5 \text{ K}$. En dessous de 212.5 K , CuO transite dans une deuxième phase antiferromagnétique (AF1) [124]. Les deux phases antiferromagnétiques AF1 et AF2, mises en évidence par des mesures de diffusion des neutrons, présentent des caractéristiques bien différentes que nous allons aborder ci-après.

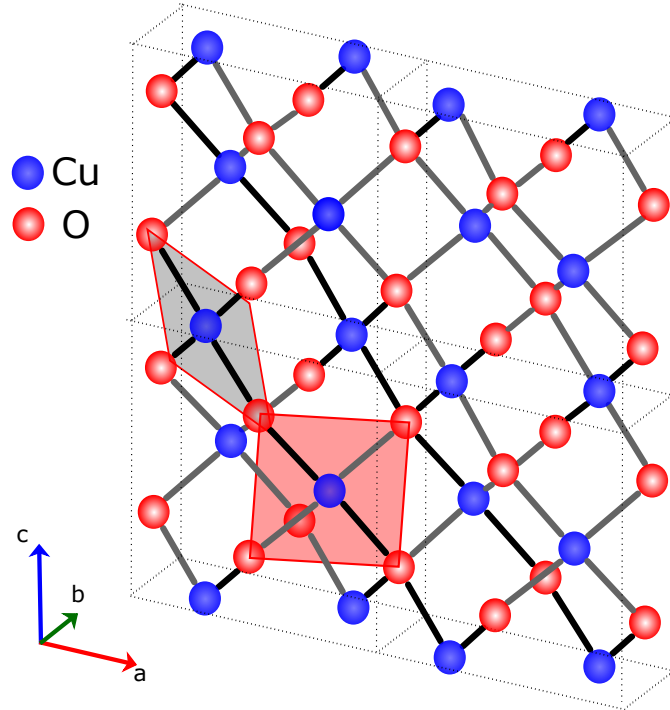


FIGURE 2.27 – Maille de CuO dans le plan ab . Chaque atome de cuivre (en bleu) est entouré par quatre atomes d'oxygène (en rouge) [123].

2.5.2 Ordre magnétique

Hamiltonien magnétique

Les interactions magnétiques dans CuO peuvent être décrites par le hamiltonien de spin suivant [125] [126] :

$$H = H_{SEch} + H_{DM} - H_I + H_{ME}$$

$$\text{avec } H_{SEch} = \sum_{i,j} J_{ij} S_i \cdot S_j \quad (2.5.1)$$

$$H_{DM} = \sum_{i,j} \mathbf{D}_{ij} \cdot (S_i \times S_j)$$

$$H_I = \sum_i (\mathbf{K} \cdot \mathbf{S}_i)^2$$

Le premier terme H_{SEch} correspond à une interaction de super-échange entre les atomes de cuivre.

Le second terme H_{DM} est l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya entre les spins des atomes magnétiques.

Le terme H_I est un terme d'anisotropie magnéto-cristalline.

Le terme H_{ME} est le couplage magnétoélectrique. C'est ce terme qui est responsable de l'apparition d'un électromagnon dans la phase AF2. Il est composé d'un ensemble de constantes d'échange agissant sur les spins des atomes de cuivre (Figure (2.28)).

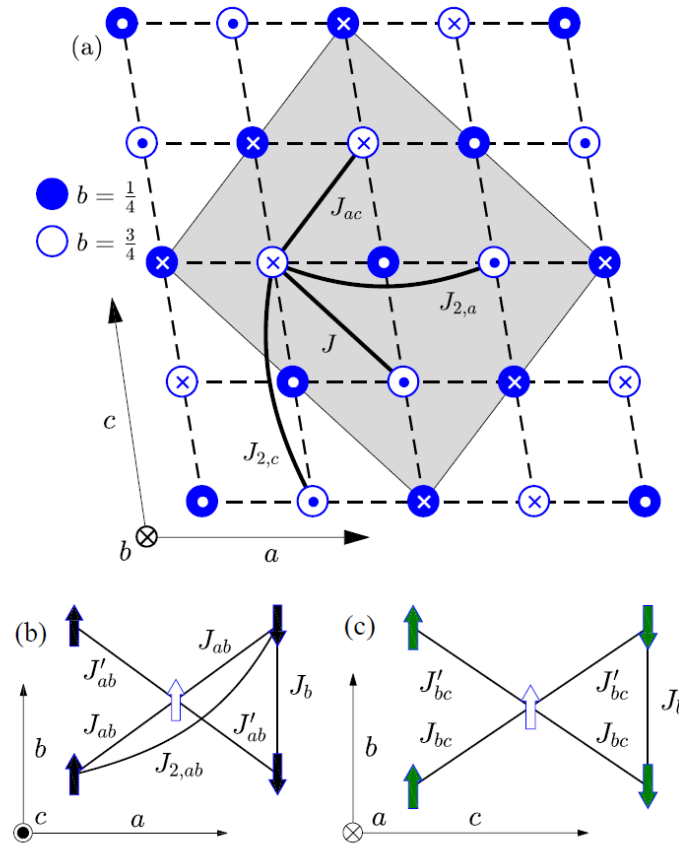


FIGURE 2.28 – Structure magnétique de CuO - **a.** Structure magnétique de CuO dans la phase AF1 projetée dans le plan ac . Chaque croix correspond à un spin pointant dans le plan ac tandis que les points représentent les spins pointant hors du plan. **b.** Projection du réseau de CuO dans le plan ab . **c.** Projection du réseau de CuO dans le plan bc [123].

Ordre antiferromagnétique non polaire

Pour une température $T < T_{N1} = 212.5$ K, CuO est dans une phase AF1 antiferromagnétique commensurable. Cette phase ne présente pas d'apparition de polarisation. Les spins sont alignés selon la direction b avec un vecteur de propagation $\mathbf{q}_1 = (0.5, 0, 0.5)$ [123]. La Figure (2.29) montre la structure magnétique dans cette phase AF1. La constante J est prédominante vis à vis des autres constantes d'échange de cette phase. Cette constante va coupler les atomes de cuivre des liaisons Cu-O-Cu dans la direction $[10\bar{1}]$. Les constantes J_b et J_{ac} sont elles aussi des interactions de proches voisins. Elles correspondent à une interaction ferromagnétique. Les interactions de super-échange sont également importantes. Elles sont notées $J_{2,a}$ et $J_{2,c}$ ainsi que $J_{2,ab}$ dans la Figure (2.28).

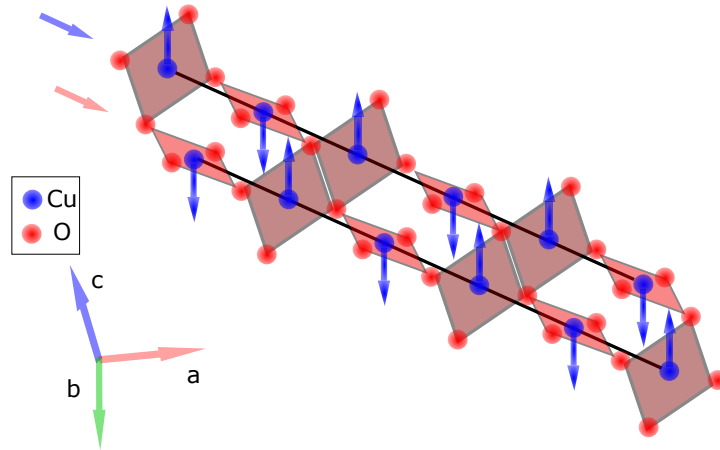


FIGURE 2.29 – Structure magnétique de CuO dans la phase AF1 dans la direction $[10\bar{1}]$ sur deux chaînes atomiques. Cette figure est inspirée de l'article de Jacobsen *et al.* [123].

Ordre antiferromagnétique hélicoïdal

Pour une température comprise entre $T_{N1} = 212.5$ K et $T_{N2} = 230$ K (phase AF2), un ordre antiferromagnétique incommensurable de forme hélicoïdale apparaît. Cet ordre possède un vecteur d'onde $\mathbf{q}_2 = (0.506, 0, -0.483)$. La structure de CuO dans cette phase AF2, avec apparition de l'ordre hélicoïdal, est donnée en Figure (2.30). Dans cette phase, les spins qui étaient précédemment orientés selon l'axe b dans la phase AF1 sortent un peu du plan, donnant naissance à la cycloïde. Ce changement s'accompagne également de l'apparition d'une polarisation [122].

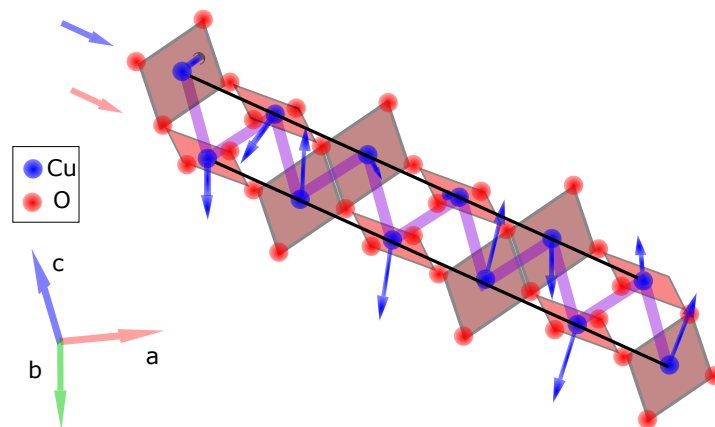


FIGURE 2.30 – Structure magnétique de CuO dans la phase AF2 dans la direction $[10\bar{1}]$ sur deux chaînes atomiques. La ligne violette est un guide visuel de la structure hélicoïdale. Cette figure est inspirée de l'article de Jacobsen *et al.* [123].

L'apparition de l'ordre multiferroïque est dû à un changement dans les rapports de constantes d'échange. On définit tout d'abord δ comme le facteur de frustration tel que lorsque $\delta = 0$, le système est complètement frustré. Dans la phase AF1, $\delta = 0$. On définit les constantes d'échange $J_{ab}^{\pm} = J_{ab} \pm \delta/2$. On sait aussi que d'après la

théorie du champ moyen, le vecteur de propagation d'un ordre hélicoïdal est donné par $\cos(2\pi * \mathbf{q}) = -J_1/4J$ avec $J_1 = J_{ab} + J_{bc}$. Comme dans AF1 $|J| \gg |J_1|$ et $\delta = 0$, on trouve un vecteur de propagation proche de 0.5. En revanche, dans la phase AF2, $\delta \neq 0$ ce qui modifie la valeur de J_{ab}^\pm . On a alors un léger angle entre les spins qui se propage sur toute la chaîne, donnant naissance à une cycloïde.

2.5.3 Propriétés dynamiques

Excitations de réseau

Les premiers calculs théoriques sur CuO prédisent douze modes de phonons, 3 modes acoustiques (1 mode A_u et 2 modes B_u) et 9 modes optiques (3 modes A_u , 3 modes B_u , 1 mode A_g et 2 modes B_g). Seuls ces 3 derniers modes optiques sont visibles en spectroscopie Raman. Le tenseur Raman s'écrit [127] :

$$R = \underbrace{\begin{pmatrix} a & 0 & d \\ 0 & b & 0 \\ d & 0 & c \end{pmatrix}}_{A_g} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix}}_{B_g} \quad (2.5.2)$$

Les modes A_g sont visibles pour une lumière incidente et diffusée parallèle tandis que le mode B_{1g} est visible pour une lumière incidente ou diffusée orthogonale.

En 1990, Goldstein *et al.* [128] ont caractérisé des monocristaux de CuO en spectroscopie Raman. Leurs résultats sont donnés en Figure (2.31) :

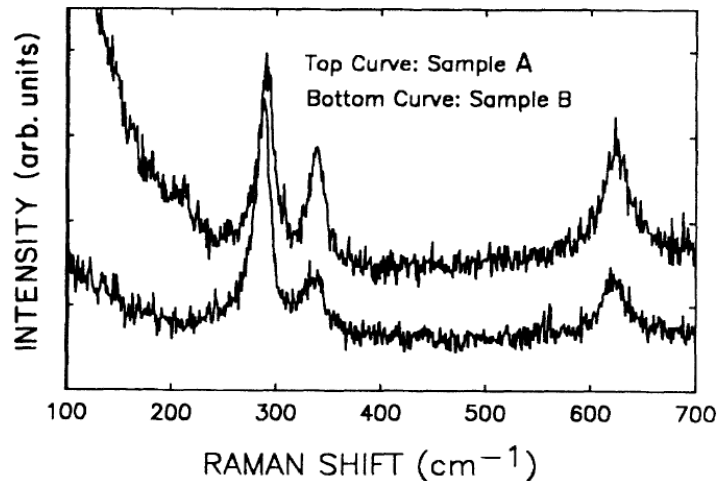


FIGURE 2.31 – Spectre Raman de CuO à température ambiante. On discerne trois pics à 290, 328 et 624 cm^{-1} . Résultats extraits de l'article de Goldstein *et al.* [128].

Parmi tous les phonons normalement présents, trois sont observables sur ces spectres. Les six autres modes optiques sont seulement visibles en infrarouge.

Excitations magnétiques

En 1989, Chrzanowski *et al.* [129] ont observé un mode à 240 cm^{-1} dans la phase AF1 ($T < T_{N1} = 212,5\text{ K}$) qu'ils ont associé à un magnon. Ce mode évolue en température et passe de 240 cm^{-1} pour une température $T = 20\text{ K}$ à 228 cm^{-1} pour une température autour de 180 K . Le relevé de ces mesures est donné en Figure (2.32.a). On donne également en Figure (2.32.b) l'évolution de la largeur du pic en fonction de la température.

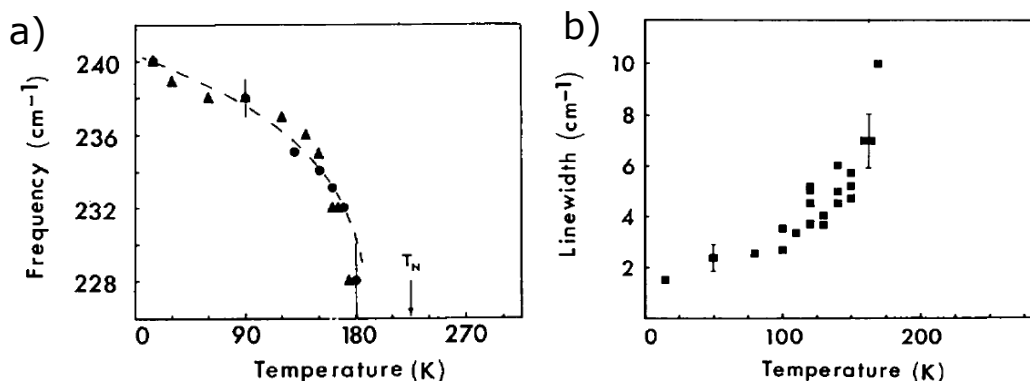


FIGURE 2.32 – Pic Raman du magnon de CuO en fonction de la température - **a.** Variation de la fréquence Raman en fonction de la température pour le magnon à 240 cm^{-1} dans CuO. **b.** Variation de la largeur du magnon dans CuO en fonction de la température. Cette figure est tirée de l'article de Chrzanowski *et al.* [129].

Ces mesures en température laissent à penser que ce mode à 240 cm^{-1} est un magnon et est le mode mou de la transition magnétique. Cependant, cette hypothèse a été remise en question par Maity *et al.* [130]. Dans cet article, des mesures de neutrons polarisés suggèrent que ce mode est un phason (excitation similaire à un phonon mais qui contrairement à ce dernier ne provient pas d'une vibration d'un mode mais d'une réorganisation des atomes). Ce type d'excitations pseudo-élémentaires ont déjà été observées dans TbMnO_3 mais la nature même de ces excitations reste en débat.

Electromagnons et pression hydrostatique

Dans la phase AF2, l'ordre hélicoïdal s'installe, donnant naissance à une polarisation et à un couplage entre magnétisme et ferroélectricité.

Deux électromagnons ont été prédits dans cette phase multiferroïque de type II. Le premier électromagnon est dû à l'interaction DM inverse [16]. Les atomes d'oxygène se déplacent de quelques femtomètres, changeant la disposition des atomes de cuivre et entraînant l'apparition de cet ordre. Cet électromagnon a été observé en spectroscopie THz par Jones *et al.* en 2011. Le résultat de leur mesure est donné en Figure (2.33.a). Cet électromagnon se trouve à une énergie de 24 cm^{-1} et est large d'environ 20 cm^{-1} . Pour l'observer, il est nécessaire de soumettre l'échantillon à une lumière ayant un champ électrique dans la direction $[101]$ et un champ magnétique selon la direction $[10\bar{1}]$. Lorsque l'on change la direction d'application du champ électrique en conservant celle du champ magnétique, l'électromagnon n'apparaît plus comme on peut le voir sur la Figure (2.33.b).

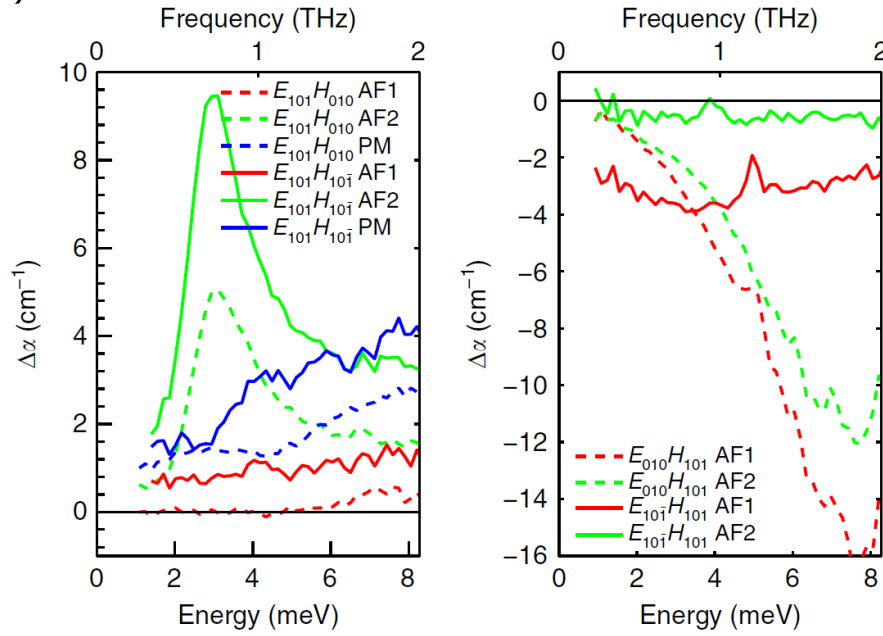


FIGURE 2.33 – Électromagnon induit par l'interaction DM inverse dans CuO - **a.** Spectre THz de l'absorption en fonction de l'énergie pour une température de 216 K. On voit une très forte absorption autour de 2,9 meV avec un champ magnétique selon la direction $[10\bar{1}]$. **b.** Spectre THz d'absorption en fonction de l'énergie dans CuO pour un champ magnétique selon la direction $[101]$. Résultats extraits de l'article de Jones *et al.* [16].

Nous verrons que le pic observé par Jones *et al.* est en réalité composé d'excitations déjà présentes dans la phase AF1 et d'un électromagnon apparaissant uniquement dans la phase AF2.

Un deuxième électromagnon a été prédit par Cao *et al.* autour de $105 - 110 \text{ cm}^{-1}$ dû à un mécanisme de striction d'échange. Cet électromagnon n'a pour le moment pas été observé expérimentalement. On donne la simulation théorique en Figure (2.34). Cette non observation peut s'expliquer par le facteur supérieur à 10 qui existe dans les simulations numériques entre l'électromagnon de basse et haute énergie.

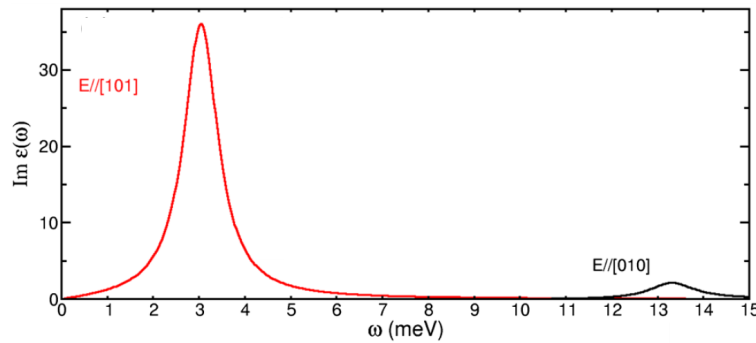


FIGURE 2.34 – Partie imaginaire de la constante diélectrique en fonction de l'énergie des deux électromagnons dans CuO. La courbe rouge correspond à l'électromagnon de basse énergie tandis que la courbe noire correspond à celui de plus haute énergie, visible pour le champ E selon la direction b [126].

De récentes études théoriques indiquent que sous l'action d'une pression hydrostatique, le volume de la maille de CuO diminue [131]. Lorsque la pression augmente, on observe une diminution de T_{N1} vers les plus basses températures et une augmentation de T_{N2} vers les plus hautes températures par un effet de striction magnétique dû à un changement de ratio entre les constantes d'échanges et celles de super-échanges. Ce changement permettrait d'amener les propriétés multiferroïques de CuO jusqu'à la température ambiante comme l'illustre le diagramme des températures de transition en fonction de la pression imposée de la Figure (2.35). La pression nécessaire pour obtenir T_{N2} à température ambiante se situe autour de 40 GPa [131].

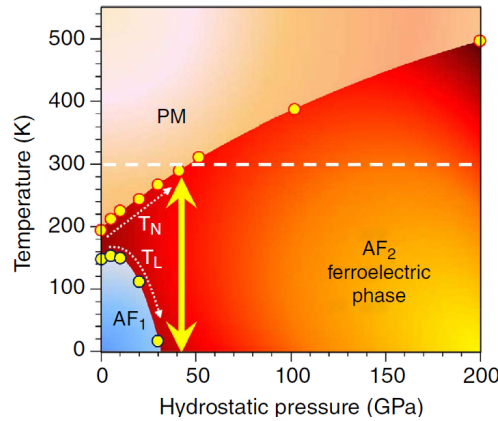


FIGURE 2.35 – Diagramme de la température en fonction de la pression hydrostatique dans CuO. On voit qu'à partir de 40 GPa, on étend les propriétés multiferroïques de CuO à température ambiante. Ce diagramme est tiré de l'article de Rocquefelte *et al.* [131].

Cet effet d'extension de la plage multiferroïque sous l'action d'une pression hydrostatique a été observé très récemment par Lafargue-Dit-Hauret *et al.* [132] (Figure (2.36)). Dans cet article, des mesures de constantes diélectriques indiquent un changement des températures de transition T_{N1} et T_{N2} , signe de l'élargissement de la plage multiferroïque.

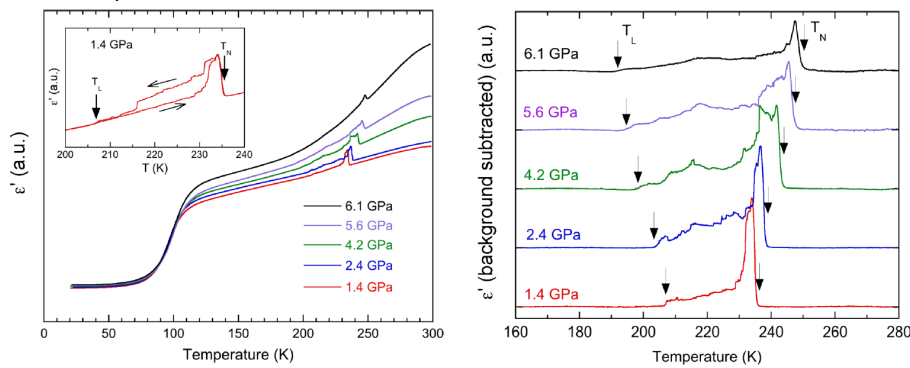


FIGURE 2.36 – Mesure de la constante diélectrique en fonction de la température sous l'effet d'une pression hydrostatique pour le composé CuO - **a.** Spectres bruts de la mesure de constante diélectrique pour CuO sous l'effet d'une pression hydrostatique. La première courbure et le pic sur chaque courbe sont le signe d'une transition de phase. **b.** Mesure de la constante diélectrique en fonction de la température sous l'application d'une pression hydrostatique avec soustraction du bruit. On voit ici que sous 1,4 GPa, $T_{N1} = 207$ K et $T_{N2} = 233$ K tandis que sous 6,1 GPa, $T_{N1} = 190$ K et $T_{N2} = 250$ K. Figure tirée de l'article de Lafargue-Dit-Hauret *et al.* [132].

Ces mesures indiquent une extension de la température T_{N2} , passant de $T = 233$ K à pression ambiante à $T = 250$ K pour 6 GPa. Cet article produit également une réévaluation du diagramme de phase de Rocquefelte *et al.* (Figure (2.37)) permettant d'étendre les propriétés multiferroïques de CuO à température ambiante sous une pression hydrostatique de 20 GPa.

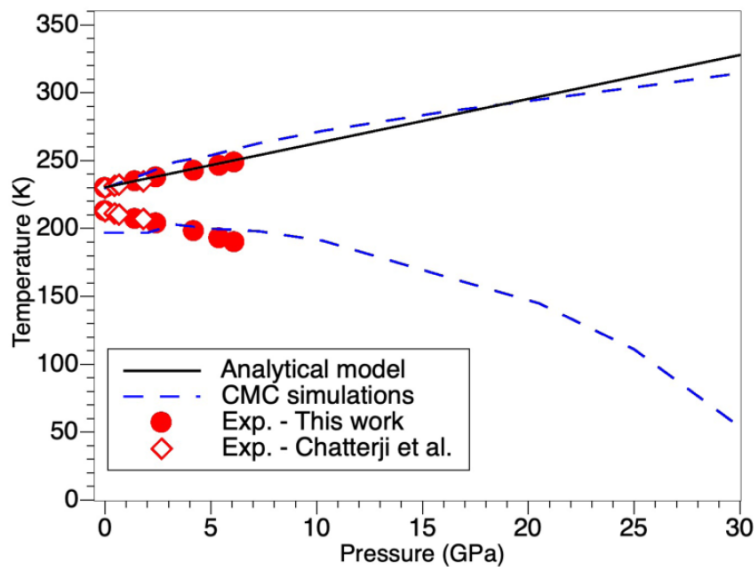


FIGURE 2.37 – Température d'existence de la phase multiferroïque en fonction de la pression hydrostatique. Les résultats des mesures de constante diélectrique de [132], des mesures de neutrons de [133] ainsi que des simulations sont reportées. Cette figure est tirée de l'article de Lafargue-Dit-Hauret *et al.* [132].

Chapitre 3

Etude du titanate de strontium SrTiO_3

Sommaire

3.1 Généralités sur SrTiO_3	93
3.1.1 Structure et phénomènes physiques associés à SrTiO_3	94
3.1.2 Effets des défauts en oxygène	97
3.1.3 Apports de LaAlO_3 (LAO)	98
3.2 Généralités du système $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$	98
3.2.1 Conductivité de surface	99
3.2.2 Mécanismes à l'origine de la formation des gaz 2D	100
3.3 Généralités sur le système Al/SrTiO_3	102
3.3.1 Formation du gaz 2D	102
3.3.2 Caractéristiques du gaz 2D Al/ SrTiO_3	103
3.4 Modes de phonons dans SrTiO_3	104
3.4.1 Spectroscopie Raman dans SrTiO_3	105
3.4.2 Spectroscopie Raman de SrTiO_3 dopé en oxygène	106
3.4.3 Modes ferroélectriques dans $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$	107
3.4.4 SrTiO_3 sous champ électrique	110
3.4.4.1 Observation du mode ferroélectrique dans SrTiO_3 sous champ électrique par spectroscopie Raman	110
3.4.4.2 Mesure de permittivité de SrTiO_3 sous champ élec- trique	111

3.1 Généralités sur SrTiO_3

SrTiO_3 est une pervoskite étudiée pour la première fois dans les années 1960 et notamment par Fleury *et al.* en 1968 [134]. Par la suite, ce matériau a été très étudié pour ses propriétés électroniques peu communes dont notamment la possibilité de faire transiter le système dans une phase ferroélectrique assez facilement. Je présenterai dans cette partie les phénomènes physiques sur lesquels j'ai travaillé durant mon travail de thèse.

3.1.1 Structure et phénomènes physiques associés à SrTiO_3

Structure cristallographique

SrTiO_3 possède une structure pérovskite cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ et de paramètre de maille $a = 3.905 \text{ \AA}$ à 300 K [135]. On représente sa structure en Figure (3.1).

Les directions cristallographiques les plus étudiées sont les directions (001), (110) et (111). Seule la direction (001) est non polaire. Dans la phase de plus haute symétrie SrTiO_3 présente une symétrie cubique. SrTiO_3 est constitué d'une superposition de plans de TiO_2 et SrO comme représenté en Figure (3.1).

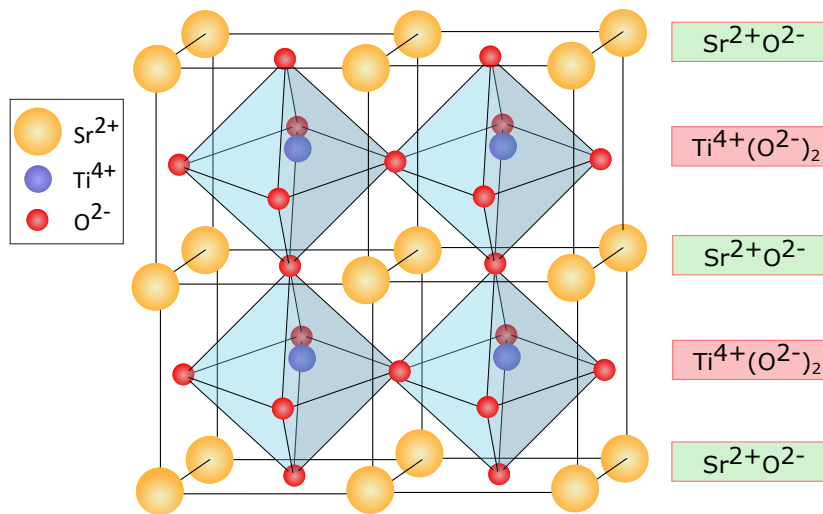


FIGURE 3.1 – Représentation de la pérovskite SrTiO_3 dans la structure cubique.

En dessous de 100 - 110 K, une rotation antiferrodistorsive se produit. Elle correspond à la rotation en antiphase des octaèdres voisins d'oxygène TiO_6 , comme représenté en Figure (3.2). Le système passe alors d'une symétrie cubique à une symétrie tétragonale [136] [134] [137]. La rotation des octaèdres entraîne également une élongation de la maille selon la direction c , changeant le ratio $c/a = 1.00056$ [136]. Cette transition fait également apparaître des domaines ferroélastiques [138].

Lorsque SrTiO_3 est soumis à l'application d'une contrainte [139], d'une pression hydrostatique [140], lorsqu'il est dopé [141] ou lorsqu'on insère des défauts en oxygène [142]; une transition d'une phase tétragonale à une phase orthorhombique se produit sur une gamme de 20 à 40 K.

Cette transition correspond à un déplacement entre les anions et les cations, créant une polarisation au sein du matériau. Ce déplacement est présenté en Figure (3.3) et induit un état ferroélectrique.

Ordre ferroélectrique

A température ambiante, SrTiO_3 possède une constante diélectrique élevée $\epsilon_r = 300$ (en comparaison, la constante diélectrique de BiFeO_3 à température ambiante vaut $\epsilon_r = 80$ [77] tandis que celle de l'eau vaut $\epsilon_r = 84$). Lorsque la température

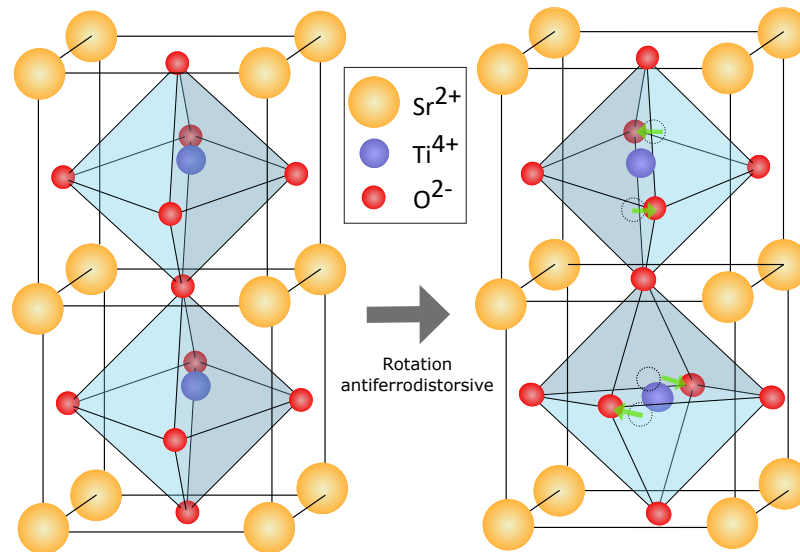


FIGURE 3.2 – Représentation de l’effet de la rotation antiferrodistorsive dans la pérovskite SrTiO₃. Par ce mécanisme, SrTiO₃ transite d’une symétrie cubique à une symétrie tétragonale en dessous de 100 - 110 K.

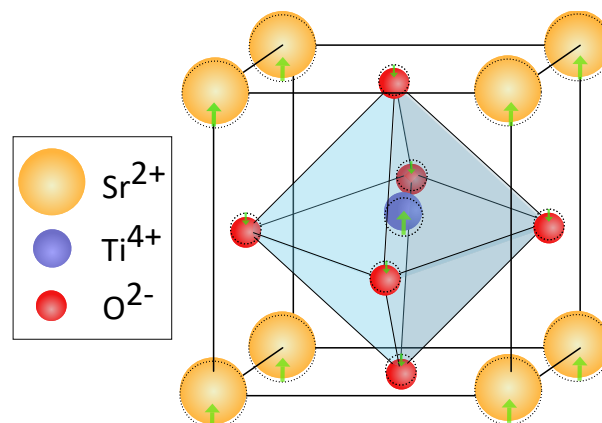


FIGURE 3.3 – Représentation du déplacement ferroélectrique dans la pérovskite SrTiO₃. Ce déplacement anionique permet à SrTiO₃ de transiter dans l’état ferroélectrique entre 20 et 40 K selon le processus (dopage, contrainte, ...).

diminue, la valeur de la constante diélectrique augmente, jusqu’à atteindre $\epsilon_r = 30000$. Malgré cela, la forme bulk de SrTiO₃ est paraélectrique. Lorsqu’on modifie SrTiO₃ comme indiqué ci-dessus, STO peut présenter un ordre ferroélectrique. Ravikumar *et al.* ont déterminé en 1995 que cet ordre ferroélectrique n’apparaissait que lorsque l’échantillon se termine par une couche de SrO en surface, cependant cette question est encore en débat [143].

Je vais détailler ci-après les différentes possibilités permettant d’induire un état ferroélectrique dans SrTiO₃ :

- par application d’un champ électrique supérieur à $2 \times 10^5 \text{ V.m}^{-1}$. SrTiO₃ devient

alors ferroélectrique sous une température inférieure à 20 K [144]. Cette transition ferroélectrique induit également l'apparition de phonons actifs en Raman [145] [146].

- par application d'une contrainte. Cette contrainte force les domaines avec une polarisation parallèle à transiter vers une direction perpendiculaire, donnant naissance à une polarisation macroscopique. Cet effet a déjà été observé sous une pression de 0.5 GPa à une température $T = 2$ K [147]. Il est également possible d'induire une tension dans SrTiO_3 en utilisant des films minces de SrTiO_3 déposés sur divers substrats [148].
- par changement de cations. On peut substituer des cations tels que le calcium Ca [149], le plomb Pb [150] ou encore la baryum Ba [151] à des cations strontium Sr.
- par substitution d'isotope. On substitue les isotopes d'oxygène ^{16}O par des isotopes de ^{18}O . Par cette substitution, SrTiO_3 transite dans la phase ferroélectrique autour d'une température $T = 23$ K [152]. Cette modification entraîne également une augmentation de la température critique de l'état supraconducteur de STO (passant de $T_c = 50$ mK à $T_c = 350$ mK pour un dopage optimal [153][154]), cependant nous ne développerons pas ce caractère dans ces travaux.
- par des inclusions de défauts, notamment des défauts en oxygène, qui font apparaître un ordre ferroélectrique dans les films de SrTiO_3 [155]. Nous développerons ce point dans la partie suivante, même si le mécanisme liant les défauts avec l'apparition de l'ordre ferroélectrique n'est pas encore pleinement compris.
- par irradiation du composé avec des impulsions infrarouges ultra-brèves [156]. Une ferroélectricité rémanente a également été observée pendant un temps de 10 picosecondes en soumettant SrTiO_3 à des champs THz afin de venir exciter le mode de phonon mou associé à la transition ferroélectrique [157].

Structure électronique

SrTiO_3 est un isolant avec un gap indirect de 3.25 eV et un gap direct de 3.75 eV. La bande de valence est composée majoritairement d'orbitales $2p$ d'oxygène tandis que la bande de conduction contient essentiellement des orbitales $3d$ des atomes de Ti [158].

Dans la phase cubique, les orbitales $3d$ du titane sont séparées en deux niveaux t_{2g} et e_g (cf. Figure (3.4)).

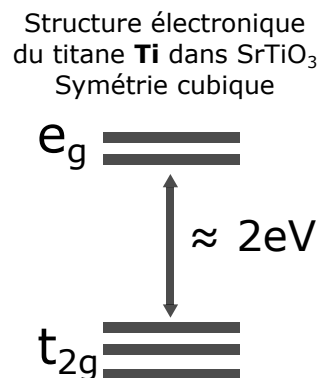


FIGURE 3.4 – Représentation de la structure électronique de l'atome de titane Ti dans la pérovskite SrTiO_3 dans l'état cubique.

L'orbitale t_{2g} est triplement dégénérée (d_{xy} , d_{yz} et d_{xz}) sur la bande de conduction. Ces composantes devraient être davantage séparées en termes d'énergie dû au mécanisme anti-ferrodistorsif (AFD). Cependant des expériences d'ARPES [159] et de Raman [160] montrent que ce n'est pas le cas. Une idée avancée pour expliquer cet effet est la présence de polarons dans le composé. Cette quasi-particule, qui se forme grâce au couplage électron-phonon, vient influencer le transfert de charge entre les orbitales d_{xy} et d_{yz} , d_{xz} en limitant la séparation des niveaux d'énergies.

3.1.2 Effets des défauts en oxygène

Les défauts en oxygène sont les défauts les plus étudiés dans SrTiO_3 . Une manière d'introduire ces défauts est de procéder à un recuit sous une faible pression partielle d'oxygène [161].

Chaque défaut en oxygène dope le matériau avec deux charges e^- . Ces électrons ne sont pas nécessairement conducteurs et peuvent être localisés [162]. À basse température, certains porteurs de charge sont comme "gelés". Ce phénomène est réversible et se produit aussi bien dans le système $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ (que nous verrons par la suite) [163] que dans les échantillons de SrTiO_3 dopés en trous d'oxygène [164]. La Figure (3.5) montre la maille de SrTiO_3 avec inclusion du dopage en trous d'oxygène.

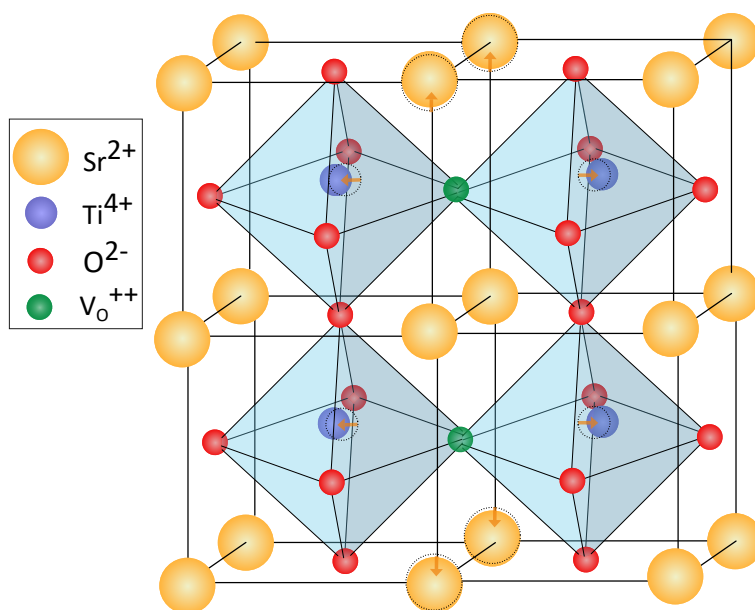


FIGURE 3.5 – Représentation de la maille de la pérovskite SrTiO_3 après inclusion de défauts en oxygène. Les défauts, représentés en vert, prennent la place des atomes d'oxygène.

Les défauts en oxygène causent des changements des propriétés structurales (déplacement des cations de Sr^{2+} et de Ti^{4+} voisins des défauts en oxygène), optiques (changement de couleur du transparent au bleu [165]), magnétiques (facilité à manipuler les moments magnétiques locaux en fonction du dopage en oxygène [166]) ainsi

que des propriétés de transports du système (augmentation d'un facteur 100 de la conductivité [167]).

3.1.3 Apports de LaAlO_3 (LAO)

Comme nous allons le voir en partie (3.2), l'oxyde LaAlO_3 est un candidat parfait pour servir de substrat et être combiné avec des oxides complexes comme SrTiO_3 .

LaAlO_3 est une pérovskite rhomboédrique avec une maille pseudo-cubique de paramètre $a = 3.787 \text{ \AA}$, composée de couches alternées de $(\text{AlO}_2)_-$ et $(\text{LaO})_+$ [168]. Le composé est représenté en Figure (3.6).

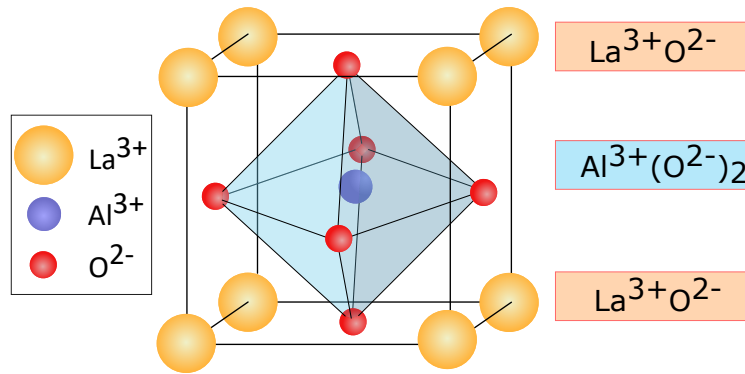


FIGURE 3.6 – Représentation de la maille de la pérovskite LaAlO_3 et des plans associés.

LaAlO_3 transite d'une phase rhomboédrique à une phase cubique à une température $T = 820 \text{ K}$ [169]. Elle possède un gap très large de 5.6 eV séparant les bandes de valence de l'oxygène O des bandes de conduction de l'aluminium Al et du lanthane La. Dû à ce large gap et contrairement à SrTiO_3 , aucun des cations présents dans LaAlO_3 ne peut accéder à des états de valence, ce qui fait de cette pérovskite un isolant extrêmement intéressant.

Tout comme SrTiO_3 il est possible d'introduire des défauts d'oxygène dans LaAlO_3 . Les défauts en oxygène chargés positivement, noté V_{O}^{++} , sont les plus énergétiquement favorables, mais il est également possible de former des défauts électriquement neutres, noté V_{O}^0 . L'introduction de trous provoque un déplacement de Al et La dans le réseau.

3.2 Généralités du système $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$

La première étude portant sur le système $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ date de 2004 [170]. Cette étude a montré l'existence d'un gaz 2D d'électrons à l'interface entre les deux matériaux. Cette découverte a suscité de nombreux travaux par la suite. Les gaz 2D d'électrons sont très étudiés pour leur forte mobilité et la possibilité de contrôler les états de spins sans champ magnétique, ce qui en fait des candidats potentiels pour des applications dans le domaine du stockage de l'information.

3.2.1 Conductivité de surface

Le gaz 2D d'électrons à l'interface du système $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ possède une très forte mobilité.

Lors de l'élaboration du système, une légère contrainte s'applique sur l'échantillon de SrTiO_3 (évaluée à $-2,9\%$ [168]). Cette contrainte provient de la différence de paramètre de maille entre les deux réseaux. Les propriétés conductrices ne sont présentes que si LaAlO_3 croît sur SrTiO_3 et que la dernière couche est une couche de TiO_2 . En revanche, si LaAlO_3 croît sur SrTiO_3 et que la dernière couche est une couche de SrO , l'échantillon reste un parfait isolant. Cette différence est expliquée dans la partie (3.2.2) et trouve une origine raisonnable dans le cadre d'une reconstruction électronique lors de la croissance.

La conductivité de surface est également influencée par la pression partielle en oxygène lors de la croissance des films. La Figure (3.7) représente des mesures de mobilité et de coefficient de Hall en fonction de la pression partielle en oxygène. Plus la pression partielle en oxygène est faible, plus la conductivité du gaz est importante. SrTiO_3 possédant une surface très réactive à hautes températures, il est donc sensible à son environnement en oxygène.

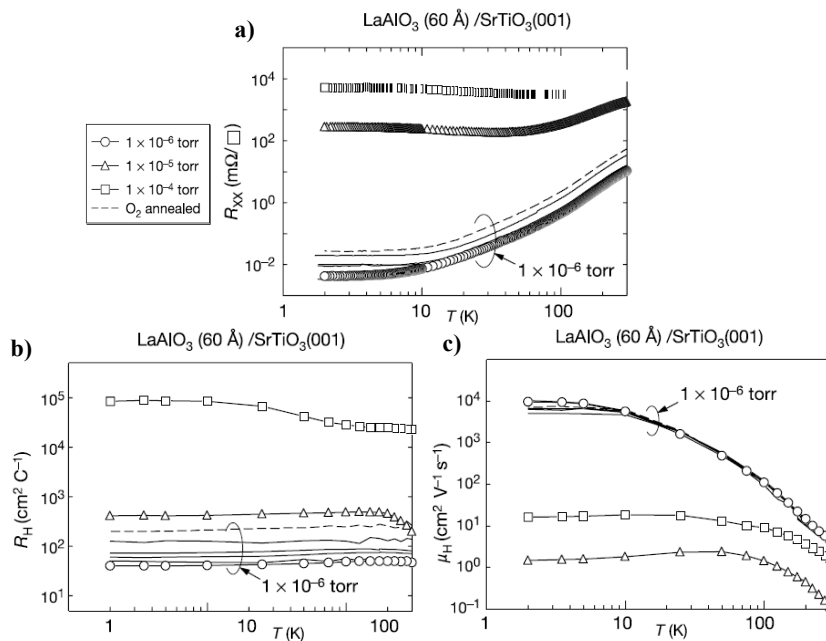


FIGURE 3.7 – Propriétés de transports pour le système $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ en fonction de la pression partielle en oxygène présente dans l'enceinte lors de la fabrication de l'échantillon - **a.** Mesure du coefficient de résistance longitudinale en fonction de la température pour trois pressions partielles en oxygène données. Plus la pression est faible, plus la résistance l'est aussi. **b.** Mesure du coefficient de Hall en fonction de la température pour trois pressions partielles en oxygène. Plus la pression est haute, plus le coefficient de Hall l'est aussi. **c.** Mesure de la mobilité en fonction de la température pour trois pressions partielles en oxygène. Plus la pression est basse, plus la mobilité l'est aussi. Cette figure a été adaptée de l'article de Ohtomo *et al.* [170].

Un dernier paramètre influençant la conductivité du gaz 2D est l'épaisseur de l'échantillon. En 2006, Thiel *et al.* ont montré qu'il existe une épaisseur limite pour LaAlO_3 en dessous de laquelle le système $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ est complètement isolant [171]. Les mesures de Thiel *et al.* sont données en Figure (3.8). Cette épaisseur limite est de 1,56 nm, correspondant à 4 maille élémentaire de LaAlO_3 .

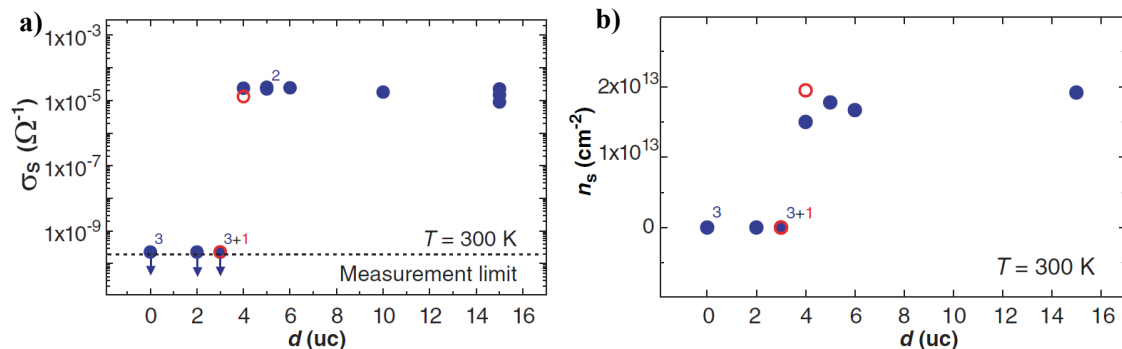


FIGURE 3.8 – Épaisseur critique pour la conduction à l'interface de $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ - **a.** Mesure de la conductivité de surface et **b.** de la densité de charge en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. La conductivité et la densité de charge deviennent mesurables à partir de quatre mailles élémentaires [171].

3.2.2 Mécanismes à l'origine de la formation des gaz 2D

Après la découverte du gaz 2D à l'interface du système $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$, différents mécanismes ont été envisagés pour expliquer ce phénomène. Je vais ici en présenter deux, la "catastrophe polaire" et les défauts d'oxygène.

Catastrophe polaire

Ce mécanisme est celui privilégié actuellement. Il a été proposé en 2006 par Nakagawa *et al.* [172]. Lorsqu'un matériau polaire est déposé sur un matériau non polaire, une grande différence de potentiel apparaît entre les deux surfaces. Cette différence de potentiel engendre l'apparition d'un champ électrique.

Dans le cas de STO/LAO , et dans la direction (001), LaAlO_3 est une succession de plans $\text{La}^{3+}\text{O}_2^-$ et $\text{Al}^{3+}\text{O}_2^-$ tandis que SrTiO_3 est une succession de plans de $\text{Sr}^{2+}\text{O}_2^-$ et $\text{Ti}^{4+}\text{O}_2^-$. Chaque plan de STO est électriquement neutre tandis que les plans de LAO sont une succession de charge $+1, -1, +1, -1, \dots$ comme le montre la Figure (3.9.a).

Lors de la croissance de LAO sur STO , il existerait donc un plan chargé à l'interface induisant un champ électrique. Pour éviter cette "catastrophe polaire", tout le système se réorganise électroniquement et chaque maille élémentaire de LAO transmet $0,5e^-$ vers la surface de STO , permettant au système d'acquies ses propriétés de conduction [172]. L'état électronique de $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ avant et après reconstruction électronique est donné en Figure (3.9.b).

Cette reconstruction électronique fonctionne très bien lorsque LAO croît sur une couche de TiO_2 (interface de type n) mais devrait également fonctionner pour un

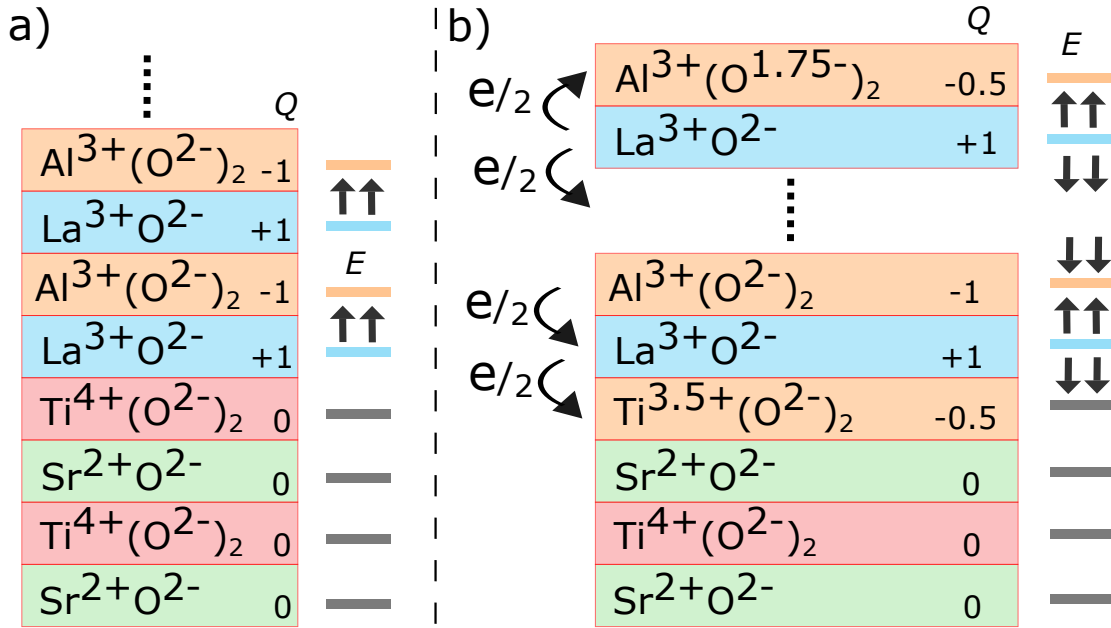


FIGURE 3.9 – Représentation de la superposition de couches STO/LAO pour la création du gaz 2D - **a**. Schéma expliquant le phénomène de "catastrophe polaire". Un champ électrique est créé à l'interface STO/LAO, ne permettant pas l'apparition du gaz 2D **b**. Schéma expliquant la résolution du problème de "catastrophe polaire". Les charges de la dernière couche de $\text{La}^{3+}\text{O}^{2-}$ sont transférées au plan voisin, permettant un transfert de charge pour éviter la génération d'un champ électrique dans le système.

interface de type p, c'est à dire lorsque LAO croît sur une couche SrO de STO. Cependant, cet effet n'a jamais été observé expérimentalement dans ce cas et ceci est principalement dû à la difficulté pour Ti^{4+} de céder un électron pour devenir Ti^{5+} .

Défauts en oxygène

Un autre scénario possible pour expliquer la création du gaz 2D est l'inclusion de défauts en oxygène. Comme chaque site d'oxygène dans SrTiO_3 et LaAlO_3 a une bande de valence de -2, on peut voir l'inclusion de défauts en oxygène comme un dopage de type n. On a vu précédemment que l'inclusion de défauts nécessite un contrôle de la pression partielle en oxygène lors de la phase de croissance. Pour SrTiO_3 sur LaAlO_3 , une pression partielle inférieure à 10^{-4} mbar permet de faire apparaître les propriétés de conduction dans le gaz 2D [173]. En revanche, lorsque la pression partielle est trop haute (supérieur à 10^{-2} mbar), le gaz à l'interface n'est plus 2D mais 3D.

Cependant, des mesures de spectroscopie ont montré que la densité de défauts en oxygène dans STO n'était pas suffisante pour expliquer la densité de charge dans le gaz 2D. Les autres charges du gaz 2D proviendraient alors des couches de LAO [174].

3.3 Généralités sur le système Al/SrTiO_3

Il est également possible de créer un gaz 2D à l'interface du système Al/STO . C'est ce type d'échantillon que j'ai étudié durant ma thèse. Le principal avantage de ce système est sa facilité de fabrication, qui ne nécessite que de déposer de l'aluminium suffisamment purifié sur un substrat de SrTiO_3 .

3.3.1 Formation du gaz 2D

Pour créer le gaz 2D, on dépose une fine couche d'aluminium à la surface du substrat (SrTiO_3). Une réaction d'oxydo-réduction a lieu à l'interface entre les deux matériaux, causant l'apparition du gaz 2D. La fine couche d'aluminium pompe des oxygènes à la surface de SrTiO_3 , s'oxyde en AlO_x et forme un gaz 2D très fin à la surface de STO , comme le démontre l'article de Rödel *et al.* [175].

Dans cet article, des mesures de spectroscopie photoélectronique résolue en angle (ARPES pour *Angle Resolved PhotoElectronics Spectroscopy*) ont permis de réaliser une cartographie de l'énergie en fonction du vecteur d'onde pour une couche de 2\AA d'aluminium déposée sur du SrTiO_3 (Figure (3.10)).

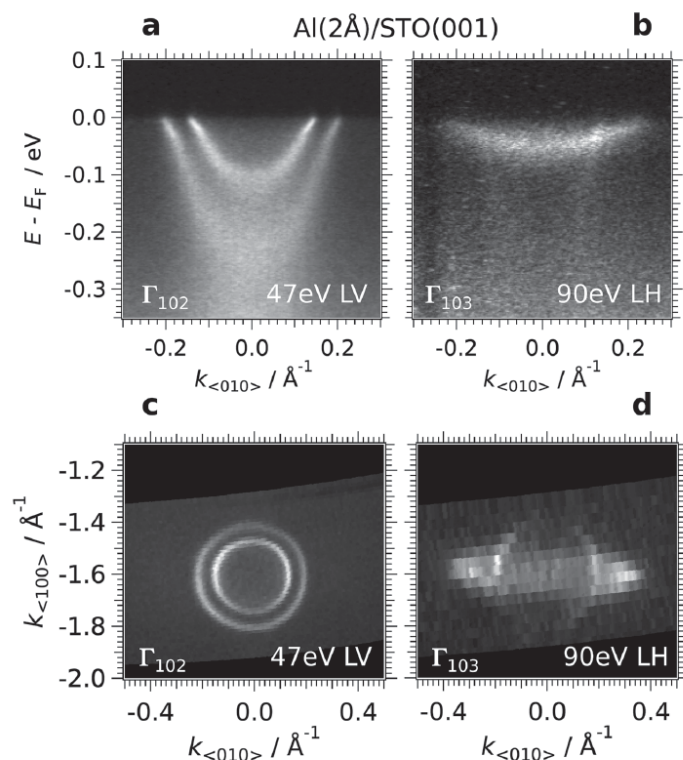


FIGURE 3.10 – Mesures de spectroscopie photoélectronique résolue en angle dans un échantillon de Al/STO - **a et b** Cartographie de l'énergie en fonction du moment mesuré dans $\text{Al}(2\text{\AA})\text{SrTiO}_3(001)$ pour des photons d'énergie 47 eV mesurés verticalement (LV) et des photons de 90 eV mesurés horizontalement (LH). **c et d** Surfaces de Fermi associées aux mesures a et b [175].

Sur cette figure, on observe la cartographie énergie-moment et la surface de

Fermi du gaz 2D. Ces deux mesures ont pour origine les orbitales t_{2g} de la couche d'aluminium. En comparant avec la littérature [176][177][178], les cartographies sont similaires aux différents gaz 2D dans d'autres systèmes. C'est donc bien un gaz 2D d'électrons qui se forme à l'interface entre SrTiO₃ et l'aluminium.

3.3.2 Caractéristiques du gaz 2D Al/SrTiO₃

Afin de poursuivre leur étude, Rödel *et al.* ont souhaité sonder l'état d'oxydation de la couche d'aluminium en mesurant les niveaux d'énergie des orbitales 2p d'aluminium. En effet, lorsque l'atome d'aluminium est oxydé, son orbitale 2p est grandement modifiée. Le résultat de ces mesures se trouve en Figure (3.11).

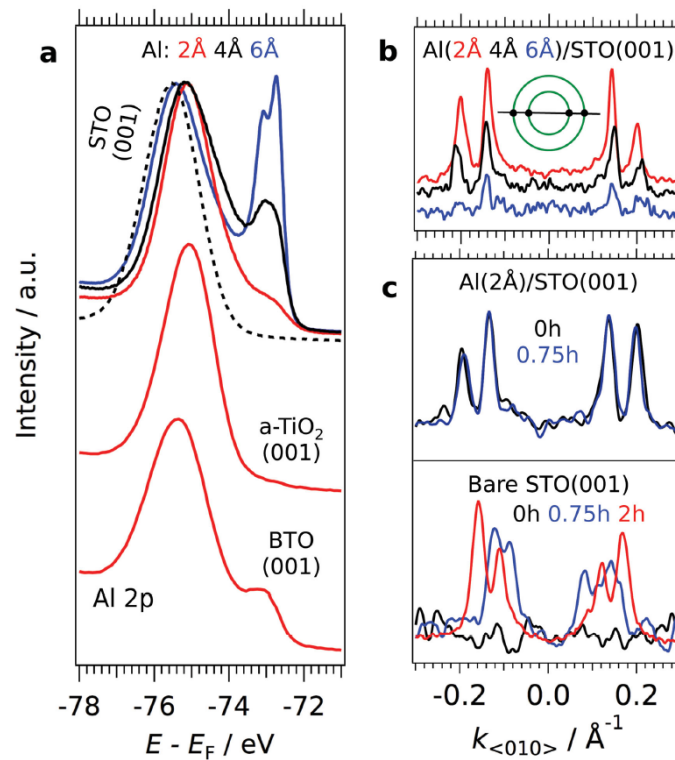


FIGURE 3.11 – Mesures d'ARPES sur différents composés de Al/SrTiO₃ - **a.** Spectre en angle intégré de la couche 2p d'aluminium pour différentes épaisseurs d'aluminium (2 Å pour la courbe rouge, 4 Å pour la courbe noire et 6 Å pour la courbe bleue). Les pointillés correspondent à un état d'oxydation total de l'aluminium. On donne également les spectres de l'interface des composés Al/TiO₂ et Al/BaTiO₃ mesurés à une énergie de photon de 100 eV. **b.** Courbe de distribution des moments à l'énergie de Fermi pour différentes épaisseurs d'aluminium dans le composé Al/SrTiO₃. Les pics correspondent au moment où la courbe de distribution des moments coupe le niveau de Fermi. **c.** Courbe de distribution des moments intégrée sur $E_F \pm 5$ meV pour le composé Al/SrTiO₃ avec une couche de 2 Å d'aluminium et pour SrTiO₃ pur après application d'une lumière UV durant une durée de deux heures. On voit ici que contrairement à SrTiO₃ pur, dont la distribution des moments augmente dans le temps sous l'effet d'une irradiation aux UV, celle du composé Al/SrTiO₃ reste très stable dans le temps. Il n'est donc pas nécessaire de soumettre l'échantillon de Al/STO aux UV afin de créer le gaz 2D [175].

Sur ces différentes figures, différents paramètres du gaz 2D sont mis en évidence. La Figure (3.11.a) est une étude sur l'épaisseur de la couche d'aluminium à déposer sur SrTiO_3 afin de créer le gaz 2D et représente l'oxydation de la couche 2p d'aluminium en fonction de l'épaisseur d'Al déposée. La courbe rouge correspond à une épaisseur de 2 Å, la courbe noire à une épaisseur de 4 Å et la courbe bleue à une épaisseur de 6 Å. À titre de comparaison, on montre également l'oxydation dans le composé Al/ TiO_2 et Al/ BaTiO_3 . La courbe en pointillée correspond à un état d'oxydation complet. Pour une couche de 6 Å, deux contributions apparaissent à 72,5 eV correspondant à l'état métallique de Al et à 75 eV pour l'état oxydé. Lorsqu'une couche plus fine d'aluminium (4 Å) est déposée, l'état métallique disparaît petit à petit jusqu'à être quasiment absent pour une couche de 2 Å, ce qui signifie que tout l'aluminium est oxydé et que ses électrons participent au gaz 2D. En d'autres termes, une simple couche de 2 Å d'aluminium est suffisante pour pomper les électrons à la surface de SrTiO_3 et ainsi créer le gaz 2D qui nous intéresse.

Une seconde mesure est présentée en Figure (3.11.b). Elle a pour but de connaître la densité d'électrons dans le gaz 2D en fonction de l'épaisseur d'aluminium au niveau de Fermi. On voit ici que quelle que soit l'épaisseur choisie, les énergies des niveaux de Fermi sont les mêmes. En revanche, plus l'épaisseur est fine, plus la densité électronique dans le gaz 2D est importante, mettant en avant l'existence d'une épaisseur critique d'aluminium pour générer un gaz 2D à forte densité dans STO.

La dernière mesure présentée ici est une mesure de distribution des moments intégrés dans le temps. Les études précédentes [177] [178] sur les gaz 2D ont montré qu'il était indispensable de soumettre SrTiO_3 à un rayonnement UV important afin de créer les trous nécessaires à la formation du gaz 2D. C'est exactement ce que l'on retrouve dans la partie basse de la Figure (3.11.c), où un échantillon de SrTiO_3 pur a été soumis à un rayonnement UV durant 2 heures. À partir de 45 minutes, les traces des premières lacunes apparaissent et ces lacunes augmentent lorsque l'échantillon est laissé deux heures sous UV.

Ce n'est en revanche pas le cas pour le composé Al/STO avec une couche de 2 Å d'aluminium. On voit que dès l'instant où la mesure des moments débute, l'état de gaz 2D est déjà présent et reste stable dans le temps, même avec application des UV.

En conclusion, nous avons vu qu'une simple couche de 2 Å d'aluminium sur un oxyde tel que SrTiO_3 permet d'induire un gaz 2D stable, avec une forte densité électronique et sans besoin d'une sollicitation externe comme un rayonnement UV. Cette méthode, très peu coûteuse, apparaît comme un procédé fiable dans la fabrication des gaz 2D.

3.4 Modes de phonons dans SrTiO_3

Après avoir parlé des différents procédés possibles pour créer un gaz 2D à l'interface de SrTiO_3 , nous allons maintenant nous intéresser aux modes de phonons.

3.4.1 Spectroscopie Raman dans SrTiO_3

Dans la phase de plus haute symétrie au-dessus de 105 K, SrTiO_3 est cubique. Les règles de sélection Raman montre qu'aucun mode de vibrations de premier ordre (processus à 1 phonon) n'est actif en Raman dans une structure cubique. Perry *et al.* [179] ont observé en 1967 quatre modes optique de phonon associés à un tenseur Raman de second ordre (processus Raman à 2 phonons). L'ensemble de ces mesures est donné en Figure (3.12). On observe donc dans la phase cubique :

- Un pic fin à 80 cm^{-1}
- Une bande très large entre $250 - 450 \text{ cm}^{-1}$, correspondant à plusieurs excitations.
- Une bande asymétrique entre $600 - 750 \text{ cm}^{-1}$, contenant plusieurs pics.
- Une bande large autour de 1040 cm^{-1}

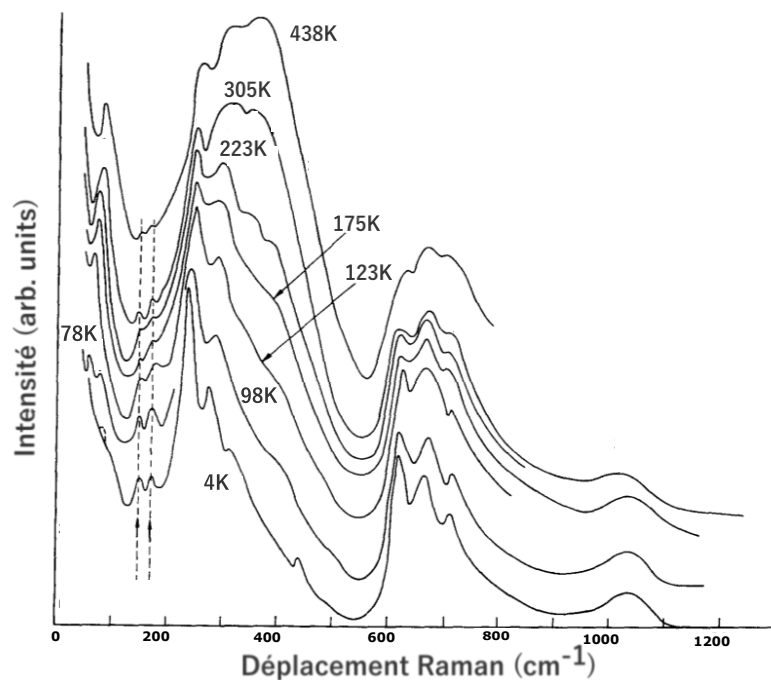


FIGURE 3.12 – Dépendance en température de SrTiO_3 étudié par spectroscopie Raman. Cette figure est adaptée de l'article de Perry *et al.* [179].

À 105 K, SrTiO_3 transite vers une structure tétragonale. Les modes de phonons dans un processus Raman du premier ordre sont alors autorisés. Trois modes de phonons apparaissent :

- Un mode à 145 cm^{-1} , de symétrie E_g
- Un mode à 230 cm^{-1} , de symétrie B_{2g}
- Un mode à 450 cm^{-1} , de symétrie B_{1g}

Il existe enfin 2 modes de plus basse énergie dans la phase tétragonale marqueurs du déplacement anti-ferrodistorif. On donne les spectres associés aux basses énergies en Figure (3.13). Ces spectres sont issus de l'article de Ouillon *et al.* [180] :

- Un mode à 15 cm^{-1} avec une symétrie E_g , signe de la distorsion tétragonale.
- Un mode à 50 cm^{-1} avec une symétrie A_{1g} , signe de la rotation des octaèdres d'oxygène.

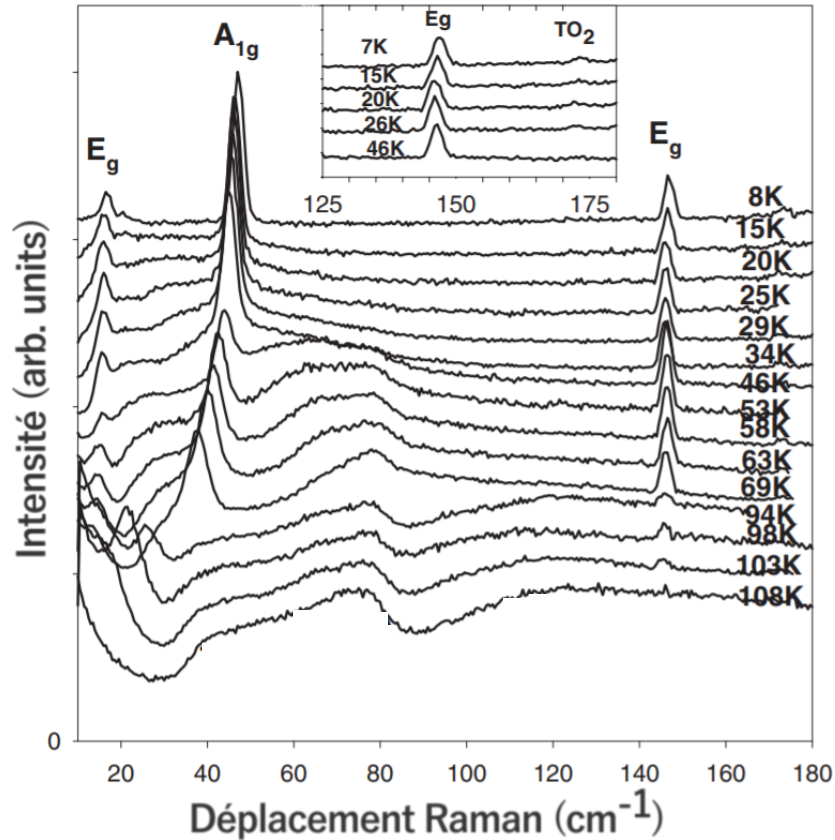


FIGURE 3.13 – Dépendance en température dans la phase tétragonale de SrTiO_3 pour les modes E_g et A_{1g} étudié par spectroscopie Raman. Cette figure est adaptée de l'article de Ouillon *et al.* [180].

Ces deux derniers modes sont des modes mous, qui se déplacent donc jusqu'à 0 cm^{-1} à l'approche de la transition tétragonale vers cubique au voisinage de 105 K.

Nous allons maintenant nous intéresser aux effets du dopage en oxygène sur les modes présents dans SrTiO_3 et plus particulièrement sur l'apparition de la ferroélectricité dans le composé à basse température.

3.4.2 Spectroscopie Raman de SrTiO_3 dopé en oxygène

Rappelons que le matériau transite d'une symétrie tétragonale à une symétrie orthorhombique, lorsqu'il est soumis à des perturbations (dopage en oxygène, en calcium, champ électrique).

Dopé en oxygène ^{18}O , SrTiO_3 entre dans la phase orthorhombique en dessous de 35 K. Il devient ferroélectrique et le mode E_g se sépare en deux composantes à 14 cm^{-1} et 17 cm^{-1} . La Figure (3.14) montre la dépendance en fréquence du mode E_g

en fonction de la température, issu de l'article de Taniguchi *et al.* [181]. Les spectres Raman ont été réalisés en polarisation croisée.

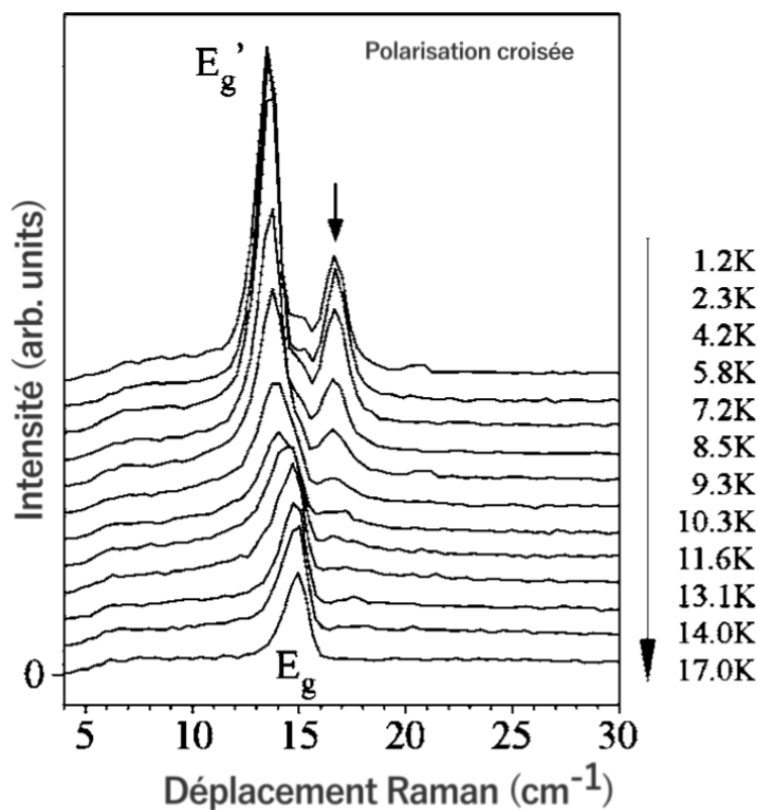


FIGURE 3.14 – Dépendance en température dans la phase orthorhombique de SrTiO_3 dopé en oxygène pour le mode mou ferroélectrique E_g étudié par spectroscopie Raman en polarisation croisée. Cette figure est adaptée de l'article de Taniguchi *et al.* [181].

La transition ferroélectrique se caractérise par une levée de dégénérescence du mode 2D E_g à 15 cm^{-1} , se traduisant par son dédoublement sur les spectres Raman.

La densité de dopants modifie l'amplitude du dédoublement et la température d'apparition de la ferroélectricité.

3.4.3 Modes ferroélectriques dans $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$

Nous venons de voir que l'inclusion de perturbations dans SrTiO_3 bascule le système dans un état ferroélectrique. L'une des perturbations les plus courantes est la substitution d'atomes de strontium par des atomes de calcium pour atteindre cet état ferroélectrique. La teneur en calcium permet d'augmenter la température de Curie d'apparition de l'état ferroélectrique, même si un dopage limite existe.

En 1994, Bianchi *et al.* ont réalisé une étude Raman sur le système $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ en faisant varier la température [182]. La Figure (3.15) présente les spectres Raman obtenus lors de cette étude.

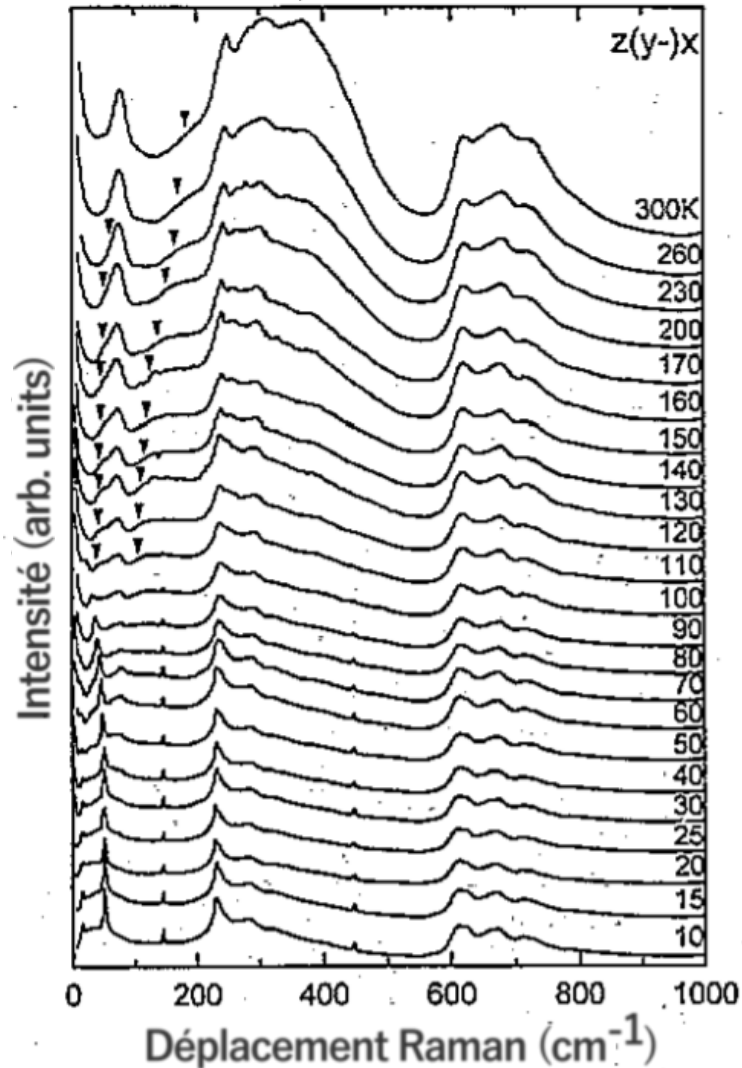


FIGURE 3.15 – Dépendance en température de 10 K à 300 K de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ avec $\text{Ca} = 0.7\%$ sur la plage de 0 à 1000 cm^{-1} par spectroscopie Raman. Cette figure est adaptée de l'article de Bianchi *et al.* [182].

Sur ces spectres plusieurs phénomènes ont lieu. De 300 K à 105 K, le système est dans sa phase de plus haute symétrie (phase cubique), chaque excitation est du second ordre. Ce sont les mêmes excitations que celles observées en Figure (3.12).

On rappelle que dans la symétrie cubique, il n'y a pas de processus à un phonon possible en spectroscopie Raman, à la différence de la spectroscopie infrarouge où un mode transverse optique (TO) est présent. A la transition tétragonale autour de 105 K deux modes dégénérés E_g apparaissent à 145 et 15 cm^{-1} . Un mode B_{1g} apparaît également à 450 cm^{-1} . Enfin, un mode A_{1g} apparaît à 52 cm^{-1} . Les modes A_{1g} et E_g sont des modes mous.

En se concentrant sur les basses températures, Bianchi *et al.* ont également pu suivre le mode ferroélectrique de basse énergie, visible en Figure (3.16).

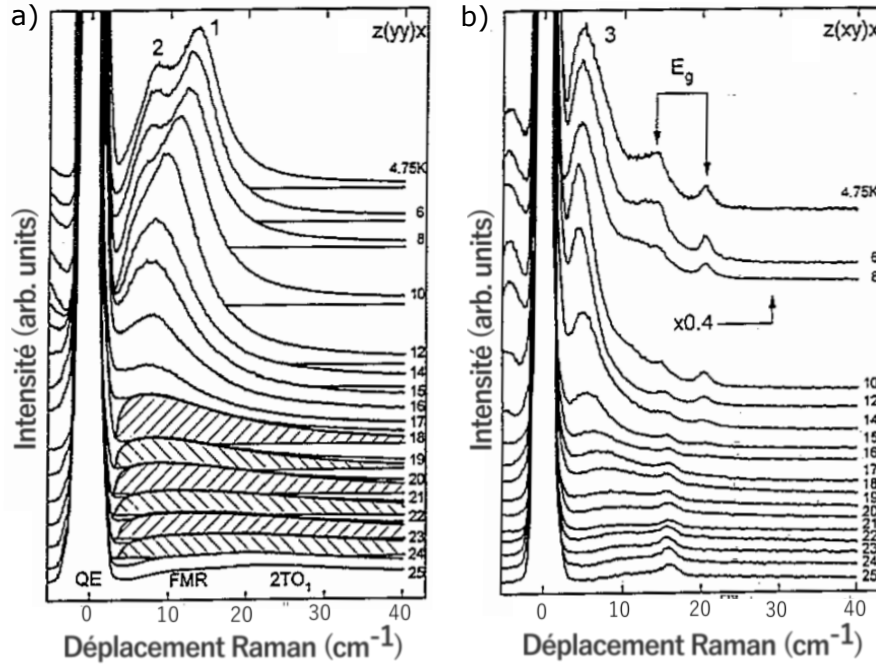


FIGURE 3.16 – Dépendance en température dans la phase orthorhombique de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ avec $\text{Ca} = 0.7\%$ pour le mode mou ferroélectrique E_g étudié par spectroscopie Raman - **a.** Spectres Raman de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ pour une polarisation parallèle. **b.** Spectres Raman de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ pour une polarisation croisée. Cette figure est adaptée de l'article de Bianchi *et al.* [182].

Comme dans le cas du dopage en oxygène (Figure (3.14)), la Figure (3.16) montre le dédoublement du mode E_g à la transition ferroélectrique autour de 15 K dans l'échantillon étudié ici.

Trois pics supplémentaires apparaissent également à très basse température à 14 cm^{-1} (mode 1) et $8,5\text{ cm}^{-1}$ (mode 2). Ces deux modes sont visibles en polarisation parallèle. Le troisième pic, noté 3, est visible à 4 cm^{-1} en polarisation croisée. Ces trois modes sont des modes de phonons actifs en infrarouge et qui le deviennent en Raman sous l'effet du dopage en calcium.

En effet, en infrarouge, un mode ferroélectrique cubique noté TO_1 est observable à toutes températures. À la transition orthorhombique ($T = 20\text{ K}$), ce mode se sépare en trois modes distincts notés 1, 2 et 3 sur la Figure (3.16). Les modes 1 et 2 possèdent une symétrie B_{1u} et B_{2u} respectivement (modes à $8,5$ et 14 cm^{-1}), tandis que le mode 3 possède une symétrie A_{1u} (mode à 4 cm^{-1}) [182]. Ces trois modes sont également les signes de l'apparition de la ferroélectricité.

Avec un dopage au calcium dans SrTiO_3 , on vient de voir que l'on peut facilement faire transiter SrTiO_3 dans son état ferroélectrique à basse température ($T_c = 15\text{ K}$). La transition se caractérise par le dédoublement du mode E_g et l'apparition de trois modes infrarouges aux basses énergies. Nous verrons plus tard (chapitre (5.1)) que la température de Curie de l'état ferroélectrique dépend du dopage en calcium de l'échantillon.

3.4.4 SrTiO_3 sous champ électrique

Une autre manière de faire transiter SrTiO_3 vers un état ferroélectrique est l'application d'un champ électrique pour modifier la maille et ainsi transiter vers la symétrie orthorhombique, symétrie permettant l'apparition de la ferroélectricité.

3.4.4.1 Observation du mode ferroélectrique dans SrTiO_3 sous champ électrique par spectroscopie Raman

En 1968, Fleury *et al.* ont observé que les modes Raman de premier ordre ne sont pas visibles dans SrTiO_3 (dû à la symétrie cubique). Ils ont alors soumis SrTiO_3 à un champ électrique, ce qui a eu pour conséquence d'activer en Raman les modes de phonons issus du phonon infrarouge TO_1 [145].

Après avoir observé l'apparition de ces modes en température à champ fixe, ils se sont fixés à basse température ($T = 8 \text{ K}$) et ont intensifié le champ électrique ($E = 120 \text{ kV.cm}^{-1}$). Le mode mou ferroélectrique s'est alors déplacé en fréquence de 10 cm^{-1} à 45 cm^{-1} (Figure (3.17)).

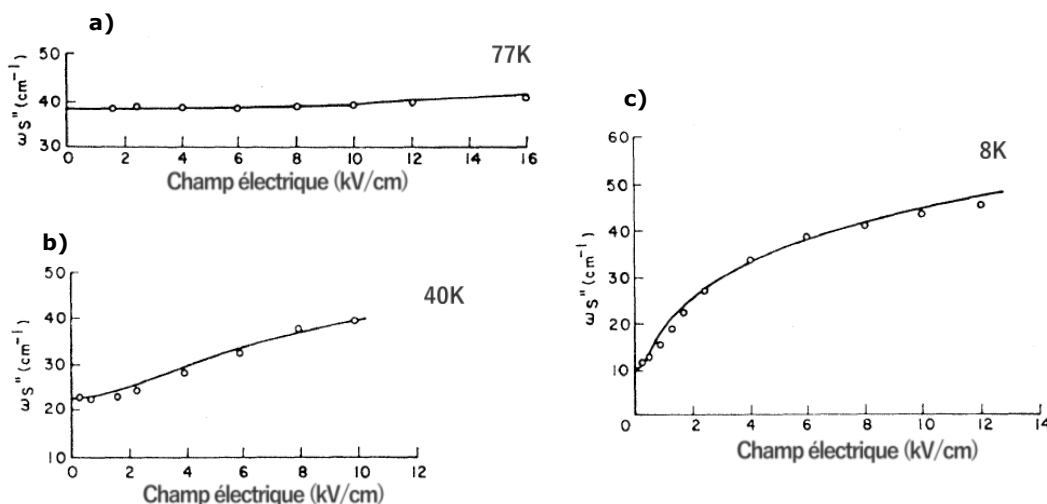


FIGURE 3.17 – Dépendance en champ électrique de SrTiO_3 pour le mode mou ferroélectrique A_{1u} étudié par spectroscopie Raman à trois températures différentes en polarisation parallèle - **a.** Déplacement Raman du mode A_{1u} de SrTiO_3 en fonction du champ électrique imposé à une température de 77 K. **b.** Déplacement Raman du mode A_{1u} de SrTiO_3 en fonction du champ électrique imposé à une température de 40 K. **c.** Déplacement Raman du mode A_{1u} de SrTiO_3 en fonction du champ électrique imposé à une température de 8 K. Cette figure est adaptée de l'article de Fleury *et al.* [145].

Sur cette figure, le mode A_{1u} apparaît lorsqu'on applique un champ électrique à 77 K (au-dessus de la phase ferroélectrique). Sa fréquence n'est quasiment pas affectée par l'augmentation du champ électrique (Figure (3.17.a)). A 40 K, une transition semble s'opérer dans SrTiO_3 , provoquant le durcissement du mode A_{1u} . Il se déplace de 22 cm^{-1} à champ quasi nul jusqu'à 40 cm^{-1} pour un champ électrique de 10 kV.cm^{-1} (Figure (3.17.b)). Enfin pour une température de 8 K, la fréquence du mode passe de 10 cm^{-1} sans champ électrique à 50 cm^{-1} pour un champ de 12 kV.cm^{-1} . Avec ce résultat, Fleury *et al.* concluent que la transition vers la phase ferroélectrique se

produit autour de 32 K, presque le double de la température de transition observée en dopant au calcium.

L'article de Fleury *et al.* précise également qu'en polarisation croisée, un autre mode est observé. Ce mode se situe à une énergie de 26 cm^{-1} lors de l'application de 10 kV.cm^{-1} . Ce mode est probablement un mode E_u .

La ferroélectricité dans SrTiO_3 sous champ électrique se caractérise en spectroscopie Raman par l'apparition de deux modes E_u et A_{1u} résultants du même phonon infrarouge TO_1 .

3.4.4.2 Mesure de permittivité de SrTiO_3 sous champ électrique

Pour comprendre au mieux l'apparition de cette phase ferroélectrique, des mesures de permittivité diélectrique ont également été réalisées. Une première étude datant de 1972 et réalisée par Neville *et al.* portait sur la mesure de permittivité en température et en fonction du champ électrique [183]. On donne en Figure (3.18) les mesures de constante diélectrique en fonction de la température obtenues dans cet article.

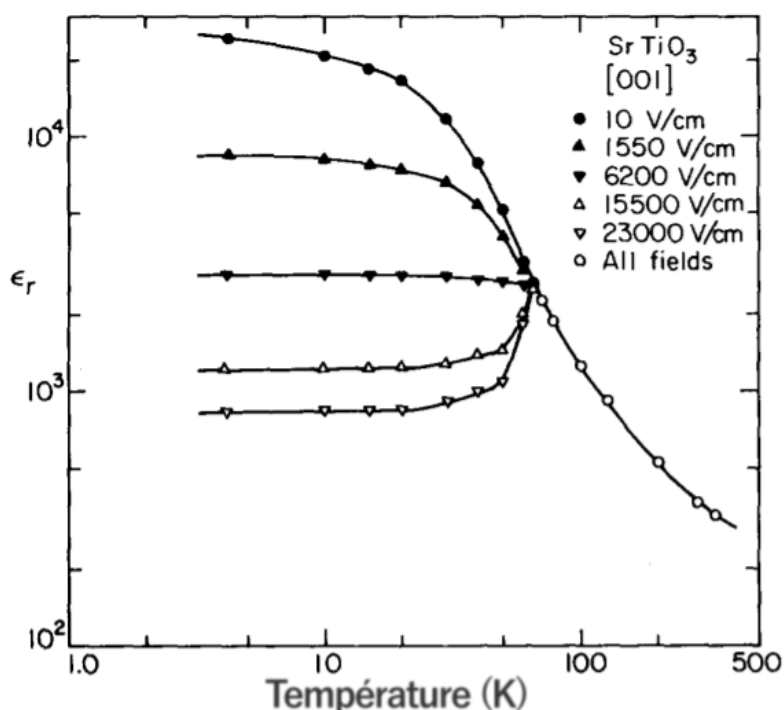


FIGURE 3.18 – Représentation de la valeur de la permittivité relative en fonction de la température pour plusieurs champs électriques appliqués dans SrTiO_3 . On observe un changement de pente dans la courbe, symptomatique d'un changement de phase. Ce changement semble avoir lieu autour de 65 K. Cette figure est adaptée de l'article de Neville *et al.* [183].

Comme nous l'avons vu en début de ce chapitre, SrTiO_3 possède une permittivité ϵ_r remarquable. L'application d'un champ électrique, montre un brusque changement dans la pente de la courbe. Ce point est alors considéré comme l'apparition de la phase ferroélectrique à $T = 65 \text{ K}$ par Neville *et al.*.

Quelques années plus tard, en 1995, Hemberger *et al.* ont également réalisé des mesures de la constante diélectrique dans SrTiO_3 . Ils ont également mesuré la polarisation en fonction du champ électrique induit dans le matériau [144] (Figure (3.19)).

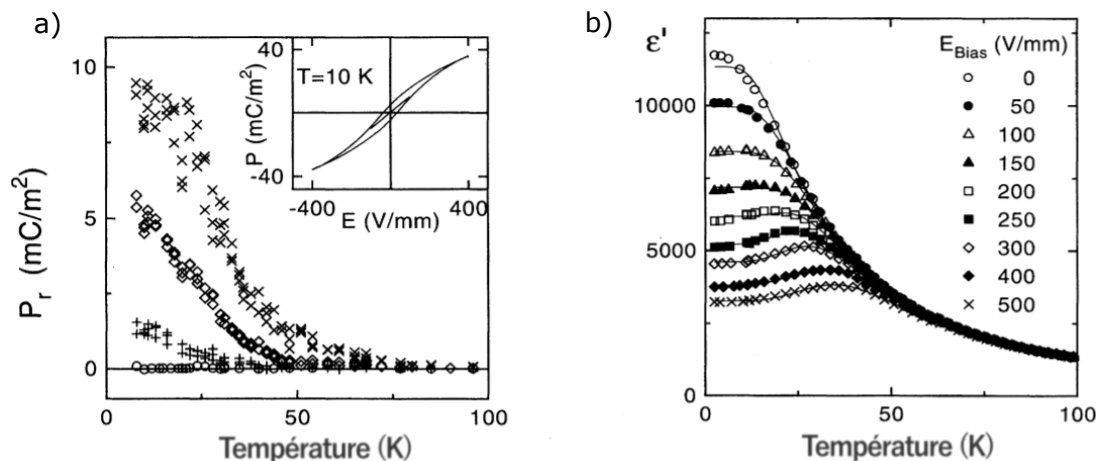


FIGURE 3.19 – Représentation de la valeur de la polarisation et de la permittivité relative en fonction de la température pour plusieurs champs électriques appliqués dans SrTiO_3 -**a.** Mesure de la polarisation en fonction de la température à différents voltages imposés. Les croix correspondent à $E = 700 \text{ V}\cdot\text{mm}^{-1}$, les losanges à $E = 400 \text{ V}\cdot\text{mm}^{-1}$, les "+" à $E = 200 \text{ V}\cdot\text{mm}^{-1}$ et les cercles à $E = 100 \text{ V}\cdot\text{mm}^{-1}$. On voit ici que la transition s'effectue autour de 40 K et que plus le champ imposé est intense, plus la polarisation est forte. On voit également en encart deux cycles d'hystérésis en champ appliqué, l'un pour un voltage de $100 \text{ V}\cdot\text{mm}^{-1}$, l'autre pour un voltage de $400 \text{ V}\cdot\text{mm}^{-1}$. -**b.** Mesure de la constante diélectrique en fonction de la température à différents voltages. Cette figure est adaptée de l'article de Hemberger *et al.* [144].

Sur la Figure (3.19.a), on note que la polarisation de SrTiO_3 augmente en fonction du champ à partir de 40 K. Ce brusque changement de courbure provient du changement de phase, qui physiquement représente un déplacement des atomes de titane hors de leur centre de symétrie. On peut également observer un cycle d'hystérésis s'ouvrant de plus en plus à mesure que l'intensité du champ électrique grandit. Sur la Figure (3.19.b), le changement de permittivité relative est visible à partir de 40 K. On remarque également que pour des champs imposés $E \geq 200 \text{ V}\cdot\text{mm}^{-1}$, le maximum de la permittivité est mesurable et la température d'apparition de ce maximum augmente à mesure que le champ augmente. Cette apparition de maximum est un marqueur de la transition ferroélectrique [144].

Pour compléter cette étude, Hemberger *et al.* ont également tenté de reconstruire un diagramme de phase en fonction du champ électrique imposé (Figure (3.20)). Cette figure représente le champ électrique imposé à SrTiO_3 en fonction de la température. On y voit également les deux états de SrTiO_3 à basse température, un état de paraélectrique "cohérent" ("coherent" PE) et un état de ferroélectrique induit (induced FE).

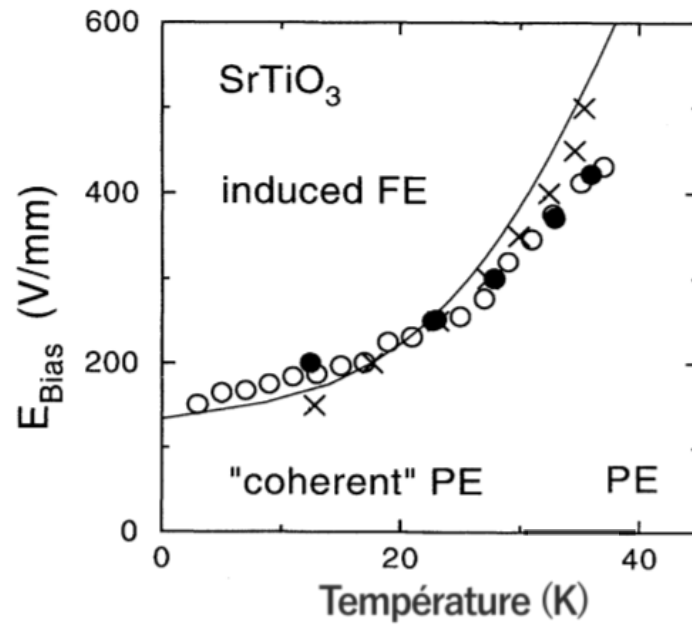


FIGURE 3.20 – Représentation de la phase dans laquelle se trouve SrTiO_3 en fonction de la température et du champ électrique imposé. Les croix correspondent au maximum de la partie réelle de la permittivité électrique $\epsilon'(T)$. Les cercles noirs et blancs représentent respectivement les maxima de la partie imaginaire de la permittivité électrique $\epsilon''(T)$ et $\epsilon''(E)$. La ligne est issue de simulation en champ moyen. Cette figure est adaptée de l'article de Hemberger *et al.* [144].

Sur ce diagramme, la phase ferroélectrique de SrTiO_3 peut être atteignable à plus haute température par application d'un champ électrique intense.

Chapitre 4

Résultats sur les matériaux multiferroïques

Sommaire

4.1	Détermination des constantes élastiques pour le composé TbMnO_3	116
4.1.1	Constantes élastiques de TbMnO_3	116
4.1.2	Présentation des échantillons	118
4.1.3	Mesures expérimentales	119
4.1.4	Modélisations numériques et ajustement des constantes élastiques	124
4.2	Détermination des constantes élastiques pour le composé BiFeO_3	130
4.2.1	Constantes élastiques de BiFeO_3	130
4.2.2	Présentation des échantillons	131
4.2.3	Mesures expérimentales	132
4.2.4	Modélisation numérique et ajustement des constantes élastiques	137
4.3	Mesures de déformation uniaxiale sur le composé BiFeO_3 par spectroscopie Raman	140
4.3.1	Mesures de BiFeO_3 sous pression hydrostatique et sous forme de films mince	141
4.3.2	Présentation de l'expérience et de l'échantillon	143
4.3.3	Expérience de spectroscopie Raman sous déformation uniaxiale dans le composé BiFeO_3	145
4.3.4	Expérience de Raman confocal sous déformation uniaxiale dans le composé BiFeO_3	149
4.3.5	Commentaires	152
4.4	Etude des électromagnons de CuO par spectroscopie IR/THz et Raman	153
4.4.1	Électromagnons dans CuO et mesures précédentes	154
4.4.2	Présentation des échantillons	155
4.4.3	Observations des différentes excitations dans CuO	157

4.4.4	Étude de la dépendance d'un électromagnon de CuO sous pression hydrostatique par spectroscopie THz	167
4.5	Conclusion	170

Dans ce chapitre, je vais présenter mes résultats sur les matériaux multiferroïques. Je commencerai par la détermination des constantes élastiques dans la manganite de terbium TbMnO_3 puis dans la ferrite de bismuth BiFeO_3 . Ces constantes sont indispensables pour mieux appréhender le comportement de ce composé lors des mesures de spectroscopie Raman sous déformation uniaxiale. Enfin je présenterai les mesures Raman et IR/THz obtenues sur l'oxyde de cuivre CuO avec et sans pression hydrostatique.

4.1 Détermination des constantes élastiques pour le composé TbMnO_3

Les résultats présentés dans cette partie ont été publiés dans l'article de Hemme et al. [184].

Je vais introduire les connaissances actuelles sur les constantes élastiques de TbMnO_3 puis je présenterai les trois échantillons étudiés durant ces expériences. J'expliquerai ensuite la démarche qui nous a motivé pour réaliser ces expériences puis je présenterai les résultats obtenus par acoustique picoseconde, les simulations numériques et leurs comparaisons aux résultats expérimentaux.

4.1.1 Constantes élastiques de TbMnO_3

Les matériaux multiferroïques présentent simultanément des propriétés électroniques et magnétiques. Le couplage magnéto-électrique suscite un intérêt tout particulier car il est très prometteur dans la fabrication de nouveaux dispositifs impliquant le contrôle de spins [185][186]. Comme nous avons pu le voir dans le chapitre 2, la ferroélectricité dans TbMnO_3 est qualifiée d'impropre, car générée par l'ordre magnétique. Le couplage entre les spins et les charges dans TbMnO_3 fait de ce matériau l'un des plus étudiés dans la famille des manganites magnéto-électriques. L'intensité de ce couplage donne naissance à des effets dynamiques peu communs, dont nous avons parlé précédemment, les électromagnons. La présence d'un des deux électromagnons observés dans TbMnO_3 est expliquée par l'activation d'un magnon de bord de zone par un effet de magnétostriction [187]. Cependant, ces excitations ont pour le moment lieu à basse température, empêchant d'envisager des applications concrètes. Néanmoins, de récents articles ont montré qu'il était possible de modifier la structure magnétique à l'aide d'impulsions optiques THz [188] ou encore de modifier les propriétés multiferroïques des matériaux par l'application de contraintes épitaxiales [189]. Ainsi, la détermination des coefficients élastiques est une étape essentielle à la compréhension et la quantification des couplages qui ont lieu dans ces matériaux.

En 2010, une étude théorique réalisée par Choithrani *et al.* a permis de déterminer les valeurs des constantes élastiques de TbMnO_3 [190]. Dans cet article, les auteurs s'intéressent aux manganites ayant une structure pérovskite (TbMnO_3 , DyMnO_3 et

HoMnO₃) et se concentrent plus particulièrement sur les propriétés élastiques. Afin de déterminer les propriétés élastiques, Choithrani *et al.* ont d'abord simulé les paramètres de maille avant de déterminer les constantes élastiques en utilisant le programme DISPR [191] (une méthode se basant sur le modèle des ions-moléculaires rigides). La Table (4.1) montre les résultats obtenus pour TbMnO₃.

Constantes élastiques	C ₁₁	C ₂₂	C ₃₃	C ₄₄	C ₅₅	C ₆₆	C _L	C _S
Valeurs (GPa)	170	150	197	48	73	77	208	10

TABLE 4.1 – Valeurs en GPa des constantes élastiques de TbMnO₃. Les constantes C_L et C_S correspondent respectivement aux coefficients de déformation élastique et au module de cisaillement. Données extraites de l'article de Choithani *et al.* [190].

Ils ont également calculé à l'aide des paramètres de maille les modes de phonons actifs en Raman, obtenant des résultats plutôt probants (fréquences calculées des modes de phonons correspondant à $\sim 90 - 95\%$ de la fréquence des modes expérimentaux).

Aucune autre étude sur les propriétés élastiques de TbMnO₃ n'est parue depuis cet article. De plus, aucune étude expérimentale sur le sujet n'a été réalisée. Nous avons donc décidé de développer une méthode expérimentale, associée à des simulations numériques, pour déterminer les constantes élastiques de TbMnO₃.

Voici les grandes étapes de cette méthode :

1. Mesures expérimentales des vitesses de propagation des ondes acoustiques par une méthode de réflectométrie résolue en temps (TDBS) et par acoustique picoseconde selon plusieurs directions.
2. En parallèle, nous réalisons des calculs DFT afin de déterminer deux jeux de constantes élastiques théoriques. Nous établissons également les équations de Christoffel qui régissent la dynamique de propagations des modes acoustiques volumiques et lient vitesse de propagation et constantes élastiques.
3. Nous injectons les deux jeux de constantes calculés dans les équations de Christoffel afin de déterminer des vitesses de propagations théoriques.
4. On cherche ensuite à minimiser la différence entre vitesses expérimentales et théoriques. Pour cela, on modifie les valeurs des différentes constantes élastiques de $\pm 10\%$.
5. On détermine ensuite la nature des modes en étudiant la polarisation de ces modes. Cette étape nous permet également d'affiner le jeu de constante trouvé précédemment.

On obtient au final un jeu de constante élastique basé à la fois sur des mesures expérimentales et sur un appui théorique. En supplément, nous avons déterminé la nature des modes se propageant à la surface de notre matériau.

La Figure (4.1) schématise la procédure.

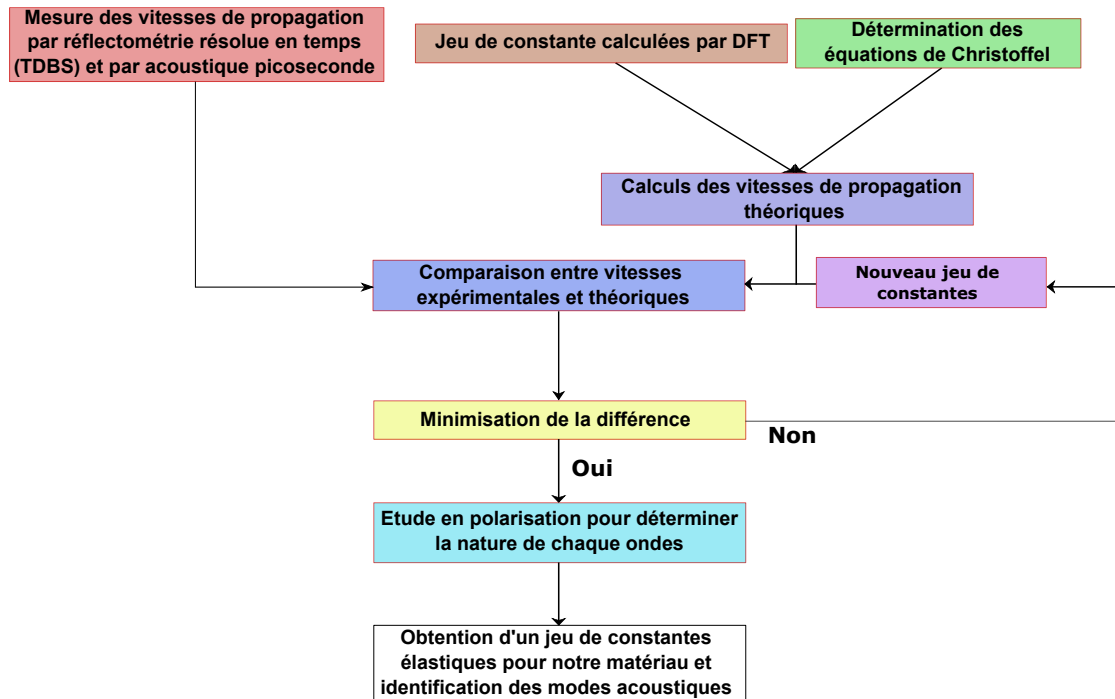


FIGURE 4.1 – Diagramme de la procédure que nous avons suivi pour déterminer les constantes élastiques de TbMnO_3 et BiFeO_3 .

4.1.2 Présentation des échantillons

Nos mesures sont basées sur un même échantillon de TbMnO_3 taillé selon trois plans : (001), (010) et (001) (Figure (4.2)).

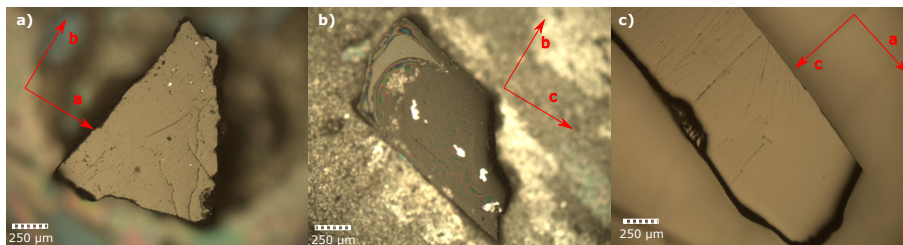


FIGURE 4.2 – Échantillons de TbMnO_3 utilisés pour réaliser nos expériences - a. Échantillon dans le plan (100). b. Échantillon dans le plan (010). c. Échantillon dans le plan (001).

Afin de déterminer l'orientation des échantillons (axes cristallographiques et paramètres de maille), nous avons fait appel à Benoit Baptiste de l'Institut de Minéralogie et des Physique des Milieux Condensés (IMPMC) de Sorbonne Université ainsi qu'à Sophie Nowak de l'UFR de Chimie de l'Université de Paris pour réaliser des mesures de diffractométrie par rayons X.

La pérovskite TbMnO_3 cristallise dans une phase orthorhombique avec pour paramètres $a = 5.833 \pm 0.080 \text{ \AA}$, $b = 7.429 \pm 0.050 \text{ \AA}$ et $c = 5.301 \pm 0.050 \text{ \AA}$. Sa densité ρ vaut quant à elle $7.51 \pm 0.2 \text{ g/cm}^3$. Ces mesures sont en bon accord avec les mesures précédemment réalisées [192].

Nous avons évaporé une fine couche d'aluminium (75 nm) sur nos échantillons. Cette fine couche joue le rôle d'amplificateur de signal car elle augmente la réflectivité du signal. De plus, l'aluminium nous permet de mieux détecter les déplacements de surface via la méthode d'interférométrie. L'épaisseur choisie pour la couche d'aluminium est suffisamment petite pour ne pas perturber les phénomènes acoustiques mis en jeu durant les différentes expériences. Cette épaisseur peut, au maximum, induire une très légère erreur sur la détermination des coefficients élastiques. Cette évaporation a été réalisée dans la salle blanche de l'université de Paris avec l'aide de Jacko Rastikian et Stéphan Suffit du laboratoire MPQ.

4.1.3 Mesures expérimentales

Déroulé de l'expérience

Je vais ici présenter les deux types d'expériences que nous avons réalisés sur $TbMnO_3$. La première est une mesure de réflectométrie résolue en temps, afin d'observer les oscillations Brillouin et déterminer les pics d'énergie des phonons acoustiques. La seconde expérience est une expérience d'acoustique picoseconde pour imager les ondes de surface et d'étudier les vitesses selon plusieurs directions.

Mesures de réflectométrie résolue en temps

Ces mesures de réflectométrie résolue en temps ont été réalisées à température et pression ambiante et pour les 3 plans de $TbMnO_3$ avec l'aide de Bernard Perrin de l'Institut des Nanosciences de Paris (INSP) de Sorbonne Université. Comme nous l'avons vu dans le chapitre (1.3.2), les mesures de réflectométrie résolue en temps permettent de mesurer des changements de réflectivité à la surface d'un matériau en sondant une direction particulière. Le laser utilisé pour cette expérience émettait à une longueur d'onde $\lambda = 813$ nm. Les spectres bruts, acquis en rétrodiffusion, sont donnés en Figure (4.3).

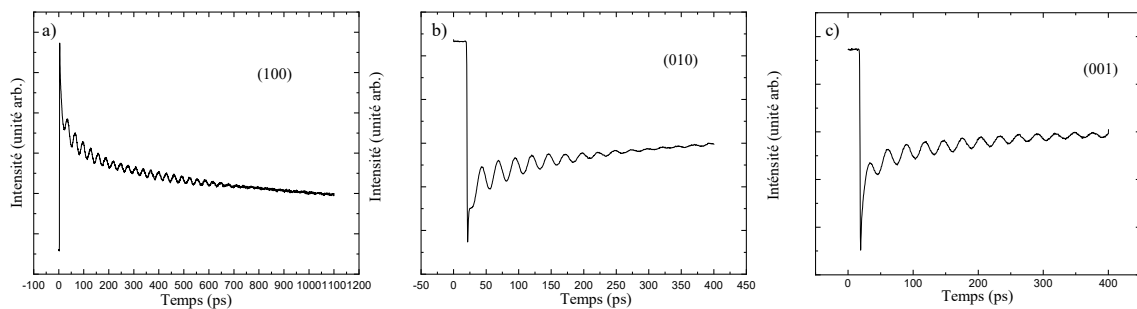


FIGURE 4.3 – Spectres collectés en rétrodiffusion par une expérience de réflectométrie résolue en temps dans le composé $TbMnO_3$ pour les plans **a.** (100) **b.** (010) **c.** (001).

Une fois ces spectres bruts acquis, la méthode pour traiter ces données est de soustraire un polynôme d'ordre 6 au spectre brut. Cela permet d'obtenir les oscillations Brillouin, comme montrées sur la Figure (4.4).

Les spectres sont ensuite analysés par transformée de Fourier pour obtenir la fréquence des différents modes. La transformée de Fourier pour chaque plan de $TbMnO_3$

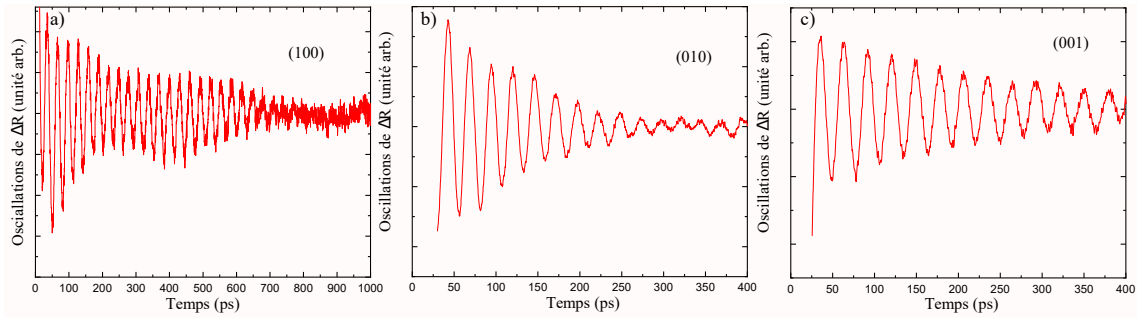


FIGURE 4.4 – Oscillations Brillouin obtenues après soustraction d’un polynôme d’ordre 6 dans le composé TbMnO_3 pour les plans **a.** (100) **b.** (010) **c.** (001).

est donnée en Figure (4.5).

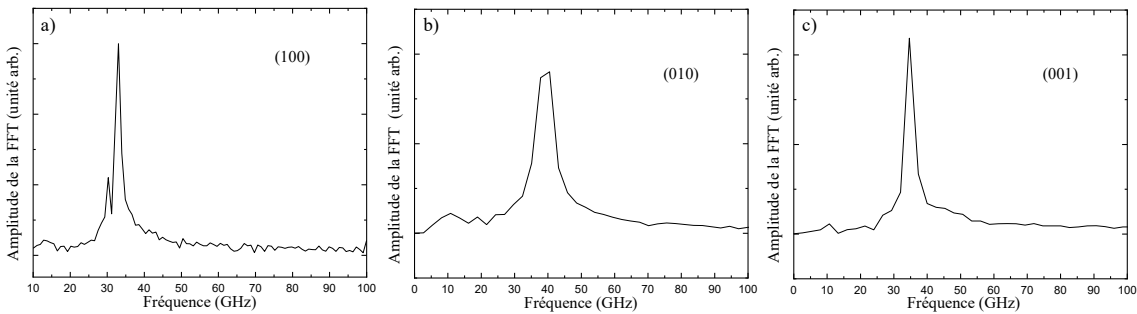


FIGURE 4.5 – Transformée de Fourier des oscillations Brillouin dans le composé TbMnO_3 pour les plans **a.** (100) **b.** (010) **c.** (001). On retiendra qu’un doublet aux fréquences 30,25 GHz et 32,97 GHz est présent pour le plan (100) tandis qu’un singlet est présent à 39 GHz pour le plan (010) et 35 GHz pour le plan (001).

Ces résultats montrent qu’un doublet est présent pour le plan (100) (Figure (4.5.a)). Ce doublet est dû à une biréfringence dans le plan (100) qui est anisotrope. Par des calculs DFT, on détermine les indices associés à ce doublet : $n_b = 2,16$ et $n_c = 2,26$. La conservation du moment en rétrodiffusion nous donne $q = 2k$ avec q le moment du phonon acoustique et $k = 2\pi n/\lambda$ avec λ la longueur d’onde de la lumière. Ainsi, en supposant que la loi de dispersion des phonons acoustiques est vérifiée, on obtient la relation : $2\pi f = Vq$ où f est la fréquence du pic observé et V la vitesse du mode. La vitesse de l’onde est comprise entre $V = 5693$ et 5930 m.s^{-1} . Cette onde est la plus rapide à la surface de notre matériau. On peut donc penser raisonnablement que cette onde est une onde longitudinale et on note sa vitesse V_L . Par le même raisonnement et pour les deux autres plans en Figure (4.5.b et .c), on obtient une vitesse de l’onde longitudinale $V_L = 7340 \text{ m.s}^{-1}$ et $V_L = 6587 \text{ m.s}^{-1}$ pour les plans (010) et (001) respectivement. La prise en compte de la biréfringence empêche la résolution complète du problème (trop de paramètres). Pour simplifier, nous avons calculé ces vitesses en utilisant l’indice de Trepakov *et al.* [193]. On résume donc en Table (4.2) la valeur des vitesses de propagation des ondes dans chaque direction avec l’indice $n = 2,35$:

Dans la partie (4.1.4) ces mesures vont nous permettre d’obtenir une partie des coefficients élastiques.

V_L (m/s)	Direction
5468 ± 110	[100]
6780 ± 134	[010]
6002 ± 120	[001]

TABLE 4.2 – Valeurs de l'onde longitudinale dans $TbMnO_3$ suivant le plan de propagation. Ces valeurs sont trouvées à partir de nos expériences de réflectométrie résolue en temps.

Mesures d'acoustique picoseconde

Pour cette expérience, j'ai travaillé avec Laurent Belliard de l'INSP de Sorbonne Université. Deux modes d'acquisition sont possibles : le "scan mode" (une cartographie de la surface de l'échantillon) et le "scan ligne" (on parcourt une direction en faisant varier le délai différent entre la pompe et la sonde).

Pour le scan mode, la longueur d'onde de la pompe est de 800 nm tandis que celle de la sonde est de 400 nm. Le délai entre la pompe et la sonde pour la figure présentée ci-après est de 3 ns. On réalise des scans de 100×100 pixels, correspondant à une surface de $28 \times 28 \mu\text{m}$ sur l'échantillon. La Figure (4.6) est une image de la propagation des ondes sur les surfaces dans laquelle les directions choisies pour le mode "scan ligne" sont également indiquées.

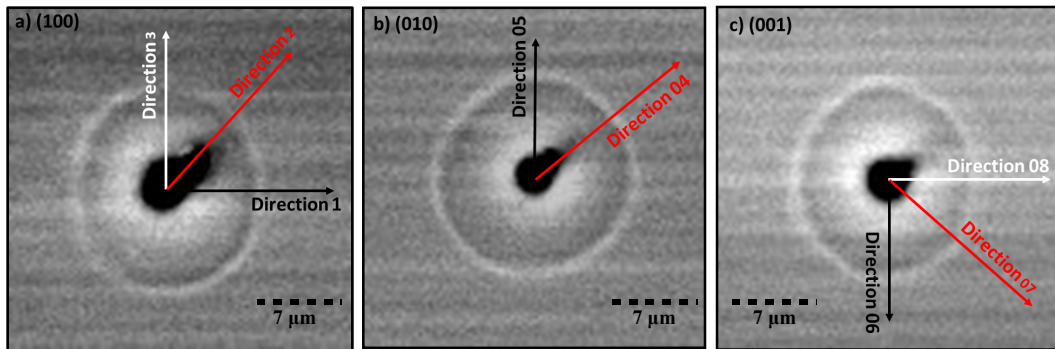


FIGURE 4.6 – Scan mode réalisé sur le composé $TbMnO_3$ pour les plans **a.** (100) **b.** (010) **c.** (001). Les directions indiquées sont celles utilisées pour le mode "scan ligne".

Sur chacune de ces figures un cercle noir est visible. Il correspond au point d'impact de la pompe tandis que le cercle blanc correspond à l'onde acoustique qui se propage.

Chaque direction indiquée sur la Figure (4.6) a été sondée avec un délai entre la pompe et la sonde allant de 2 ns à 4 ns, par pas de 200 ps. On mesure ainsi des spectres d'intensité en fonction de la position du front d'onde sur la surface de notre matériau. Les résultats pour le plan (100) sont présentés en Figure (4.7).

En suivant l'évolution des différents pics au cours du temps, on détermine un coefficient directeur nous donnant la vitesse de propagation de l'onde. Ces résultats sont résumés en Table (4.3). Les vitesses les plus rapides sont associées aux ondes longitudinales (V_L) tandis que les vitesses les plus lentes sont nommées V_S .

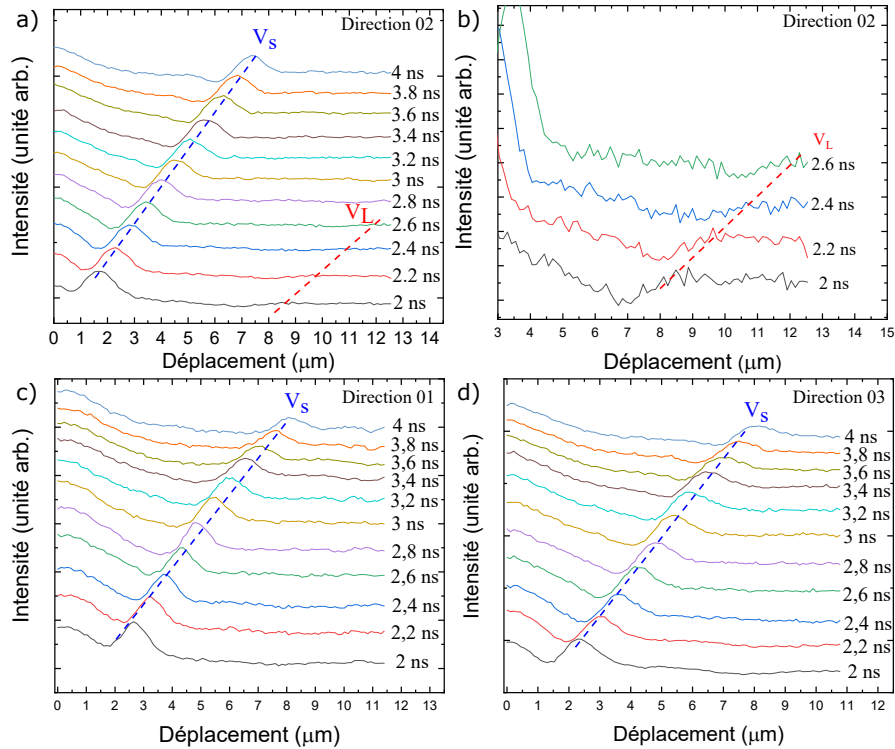


FIGURE 4.7 – Scan ligne réalisé sur le composé TbMnO_3 pour le plan (100). Les directions indiquées sont celles utilisées dans la Figure (4.6.a) - **a**. Scan ligne dans la direction 2 du plan (100) **b**. Zoom sur l’onde longitudinale visible dans la direction 2 du plan (100) **c**. Scan ligne dans la direction 1 du plan (100). **d**. Scan ligne dans la direction 3 du plan (100).

Plan (100)	Direction 1	Direction 2	Direction 3
V_S	$2733 \pm 22 \text{ m.s}^{-1}$	$2820 \pm 16 \text{ m.s}^{-1}$	$2861 \pm 38 \text{ m.s}^{-1}$
V_L	$5150 \pm 300 \text{ m.s}^{-1}$	$5359 \pm 82 \text{ m.s}^{-1}$	$4911 \pm 38 \text{ m.s}^{-1}$

TABLE 4.3 – Valeurs des vitesses de propagation des ondes à la surface du plan (100) de TbMnO_3 .

Après avoir obtenu les vitesses de propagation dans le plan (100), nous nous sommes intéressés aux deux autres plans : (010) (Figure (4.8)) avec les vitesses obtenues reportées dans la Table (4.4) et (001) (Figure (4.9)) avec les vitesses obtenues résumées dans la Table (4.5).

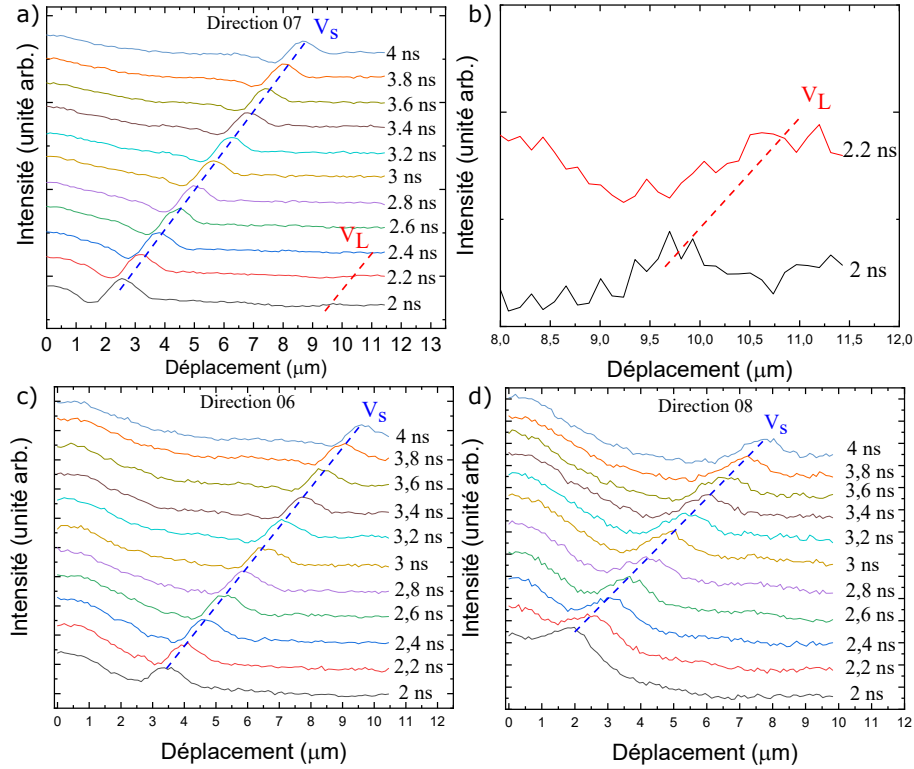


FIGURE 4.8 – Scan ligne réalisé sur le composé $TbMnO_3$ pour le plan (010). Les directions indiquées sont celles utilisées dans la Figure (4.6.b) - **a.** Scan ligne dans la direction 7 du plan (100) **b.** Zoom sur l'onde longitudinale visible dans la direction 7 du plan (100) **c.** Scan ligne dans la direction 6 du plan (010). **d.** Scan ligne dans la direction 8 du plan (010).

Pour le plan (010), on obtient :

Plan (010)	Direction 6	Direction 7	Direction 8
V_S	$3114 \pm 13 \text{ m.s}^{-1}$	$3044 \pm 17 \text{ m.s}^{-1}$	$2947 \pm 23 \text{ m.s}^{-1}$
V_L	-	$4841 \pm 150 \text{ m.s}^{-1}$	-

TABLE 4.4 – Valeurs des vitesses de propagation des ondes à la surface du plan (010) de $TbMnO_3$.

On constate que pour le plan (010), l'onde longitudinale (onde la plus rapide) n'a pas pu être mesurée dans les 3 directions. Ceci est essentiellement dû au délai minimum entre la pompe et la sonde choisi au début de l'expérience. En réduisant ce délai ($< 2 \text{ ns}$) nous aurions probablement eu la possibilité d'observer cette onde très rapide. Cependant, cette mesure n'a pu être effectuée à posteriori.

Pour le plan (001), la Figure (4.9) montre le bilan de nos mesures :

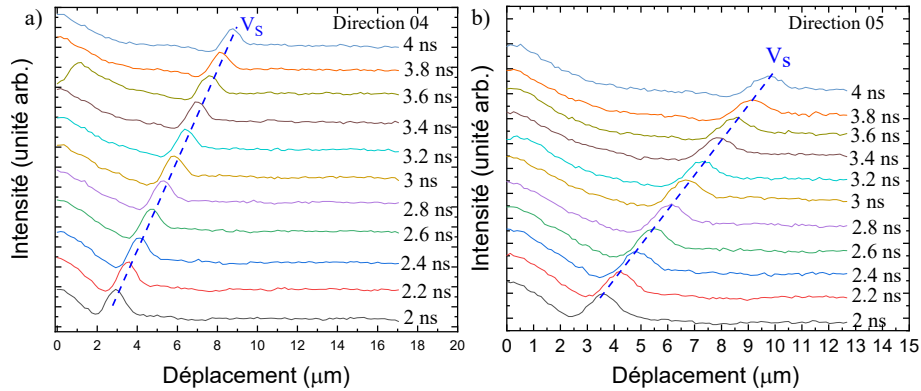


FIGURE 4.9 – Scan ligne réalisé sur le composé TbMnO_3 pour le plan (001). Les directions indiquées sont celles utilisées dans la Figure (4.6.c) - **a.** Scan ligne dans la direction 4 du plan (001) **b.** Scan ligne dans la direction 5 du plan (001).

Les vitesses de propagation associées au plan (001) sont :

Plan (001)	Direction 4	Direction 5
V_S	$2933 \pm 20 \text{ m.s}^{-1}$	$3070 \pm 15 \text{ m.s}^{-1}$
V_L	-	-

TABLE 4.5 – Valeurs des vitesses de propagation des ondes à la surface du plan (001) de TbMnO_3 .

Dans ce plan, le choix d’observer seulement deux directions a été fait au départ de l’expérience car l’onde semblait parfaitement sphérique et sans direction privilégiée. Nous voyons également que, comme pour deux directions du plan (010), l’onde longitudinale n’était pas mesurable (trop rapide).

Par ces mesures, nous avons terminé la première étape de notre méthode. Les étapes suivantes consistent à calculer un jeu initial de constantes élastiques par DFT, les injecter dans les équations de Christoffel pour déterminer les vitesses théoriques, minimiser la différence entre les vitesses expérimentales et théoriques puis déterminer la nature des ondes observées.

4.1.4 Modélisations numériques et ajustement des constantes élastiques

Équations de Christoffel

Le travail numérique a été réalisé en collaboration avec Philippe Djemia du Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM) de l’université Sorbonne Paris Nord. Pour commencer nos modélisations numériques, nous avons tout d’abord calculé les équations de la dynamique des modes acoustiques à la surface de TbMnO_3 . Ces équations sont fonction des différents coefficients élastiques de notre composé. Pour TbMnO_3 , il existe 9 constantes élastiques indépendantes [194]. Ces constantes sont C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} et C_{66} . Le tenseur élastique dans la représentation $Pnma$ de TbMnO_3 est :

$$\mathcal{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (4.1.1)$$

On sait également que la propagation des ondes acoustiques est décrite par l'équation de Christoffel donnée par :

$$\rho \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} = \vec{\nabla} \sigma \quad (4.1.2)$$

où ρ est la masse volumique de notre matériau, $\vec{u} = \vec{u}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$ est le vecteur de déplacement de l'onde. Il existe trois plans de haute symétrie que l'on notera pour la suite $[x_2, x_3]$, $[x_1, x_3]$, $[x_1, x_2]$. On verra qu'il nous a été possible de relier toutes les directions de hautes symétries à une direction sondée dans nos expériences.

Nous avons résolu l'équation (4.1.2) pour chaque plan de haute symétrie. Cette résolution est donnée dans l'Annexe A. Nous donnons ici l'exemple de la vitesse longitudinale dans le plan $[x_1, x_2]$:

$V_L = V_+$ avec V_+ qui vaut :

$$\rho V_+ = \frac{b + \sqrt{b^2 - 4c}}{2} \quad (4.1.3)$$

où :

$$b = (C_{66} + C_{22}) \cos^2(\phi) + (C_{66} + C_{11}) \sin^2(\phi) \quad (4.1.4)$$

$$c = -[(C_{66} + C_{12}) \cos(\phi) \sin(\phi)]^2 + (C_{66} \cos^2(\phi) + C_{11} \sin^2(\phi))(C_{22} \cos^2(\phi) + C_{66} \sin^2(\phi)) \quad (4.1.5)$$

Calculs DFT

Comme nous venons de le voir, les vitesses des ondes acoustiques sont facteurs des constantes élastiques. Nous avons donc besoin d'un jeu initial de constantes pour calculer, via les équations de Christoffel, des vitesses qui pourront être comparées à nos mesures.

Philippe Djemia a réalisé des calculs DFT afin d'obtenir ces constantes élastiques. Les méthodes DFT sont des méthodes permettant l'étude de structures électroniques à l'aide de la densité électronique. L'idée centrale de cette méthode est que seule la densité électronique détermine l'état fondamental du système. On donne en Table (4.6) le résultat des différentes méthodes de calculs DFT utilisées, associé aux constantes déjà déterminées dans la littérature [195]. La méthode GGA (pour *Generalized Gradient Approximation*) est une méthode numérique exprimant les

énergies d'échange et de corrélation en fonction de la densité d'état électronique et de son gradient. Cette méthode est utilisée afin de tenir compte de la variation spatiale de la densité électronique. Les fonctionnelles PBE (pour Perdew-Burke-Ernzerhof) et PBE_{sol} (pour Perdew-Burke-Ernzerhof solids) sont des fonctionnelles construites sur les principes de la mécanique quantique.

(GPa)	DFT 1 (GGA-PBE+U)	DFT 2 (GGA-PBE _{sol} +U)	Théorie (LDA+U) [195]
C_{11}	185 - 209	174 - 249	170
C_{12}	131 - 147	141 - 173	-
C_{13}	93 - 117	109 - 118	-
C_{22}	255 - 277	268 - 301	150
C_{23}	110 - 128	121 - 144	-
C_{33}	239 - 257	265 - 275	197
C_{44}	87 - 91	43 - 76	48
C_{55}	50 - 77	75 - 83	73
C_{66}	62 - 75	100 - 101	77

TABLE 4.6 – Valeurs des constantes élastiques de $TbMnO_3$ en GPa. Les calculs de DFT 1 ont été réalisés à l'aide d'une fonction de corrélation d'échange GGA-PBE + U tandis que ceux pour DFT 2 ont été réalisés par une fonction de corrélation d'échange GGA-PBE_{sol} + U tandis que les calculs de Malashevich *et al.* ont été réalisés avec une méthode d'approximation de la densité locale (LDA). L'acronyme GGA signifie *Generalized Gradient Approximation* tandis que PBE signifie Perdew-Burke-Ernzerhof. Le suffixe *sol* est quant à lui la procédure PBE révisée pour les solides.

Ces calculs donnent un premier jeu de constantes élastiques. Nous les avons ensuite incluses dans les équations de Christoffel afin d'obtenir les premières vitesses théoriques, que nous avons comparées aux vitesses expérimentales. Je vais à présent aborder l'étape de minimisation de l'erreur entre les vitesses théoriques et expérimentales.

Ajustement des constantes par comparaisons expérimentales

L'avant dernière étape de notre travail est l'ajustement des constantes en comparaison des données expérimentales.

Dans un premier temps, nous avons identifié quelle constante contrôle majoritairement la valeur de la vitesse d'un mode.

En analysant les données expérimentales, nous avons observé que les vitesses longitudinales dans la direction 3 du plan (100) et celles de la direction 7 du plan (010) sont très similaires (4911 ± 38 m.s⁻¹ et 4841 ± 150 m.s⁻¹ respectivement). Cette direction correspond à l'axe x_2 de haute symétrie. En comparant les équations de Christoffel dans les plans $[x_2, x_3]$ et $[x_1, x_2]$, on constate que seule la constante élastique C_{22} est commune aux deux. Les vitesses longitudinales sont donc fonction de cette constante.

Par un raisonnement analogue pour la direction 5 dans le plan (001) (axe de haute symétrie x_3) et pour la direction 7 dans le plan (010) (axe de haute symétrie x_2), on

déduit que c'est la constante C_{44} qui influence les ondes de cisaillement. Le rôle des constantes C_{33} , C_{55} et C_{66} a également été déterminé par cette méthode.

En ce qui concerne C_{11} , nous avons utilisé les mesures de réflectivité résolue en temps. Ces expériences mesurent le produit entre l'indice de réfraction et la vitesse des ondes longitudinales (nV_L). Contrairement aux mesures d'acoustiques résolues en temps, on a ici accès principalement aux ondes hors du plan. Les mesures nous permettent de déduire assez facilement la valeur des constantes élastiques via la relation $C_{ii} = \rho V$. On donne en Table (4.7) les valeurs de ces constantes.

V_L (m/s)	Direction	Constantes élastiques (GPa)
5468 ± 110	[100]	$C_{11} = 227 \pm 10$
6780 ± 134	[010]	$C_{22} = 349 \pm 17$
6002 ± 120	[001]	$C_{33} = 274 \pm 10$

TABLE 4.7 – Valeurs de la constante élastique en fonction de l'onde longitudinale dans $TbMnO_3$ suivant le plan de propagation déterminées grâce aux mesures de réflectivité résolue en temps.

Les vitesses des ondes sont fonction des constantes élastiques, de l'angle ϕ qui parcourt la surface, de l'indice optique et de la longueur d'onde. L'indice optique et la longueur d'onde sont des constantes, ils ne changeront pas de valeurs d'un angle au suivant. En faisant varier ϕ , on peut comparer les vitesses calculées avec les vitesses mesurées selon les différentes directions pour chaque jeu de constantes.

De par les déductions faites précédemment sur l'influence de chaque constante sur les vitesses observées (au premier ordre, chaque constante est associée à une vitesse), nous avons fait varier de $\pm 10\%$ la valeur de chaque constante afin de minimiser l'erreur entre les données expérimentales et théoriques. Ce choix de $\pm 10\%$ est purement arbitraire mais nous semblait nécessaire afin de rester dans des valeurs raisonnables de constantes élastiques.

À chaque variation d'une constante, nous avons recommencé le processus de calcul des vitesses.

Pour déterminer la nature des modes, nous avons utilisé une méthode de résolution numérique mise au point par Philippe Djemia [196]. Cette méthode calcule la vitesse du son des ondes de surface dans un matériau massif anisotrope en fonction de la direction de propagation dans la plan.

Pour chaque plan étudié, nous avons superposé nos mesures expérimentales des vitesses selon les différentes directions et les vitesses calculées à l'aide du jeu de constantes élastiques optimisées.

Le résultat est donné en Figure (4.10) avec les constantes : $C_{11} = 227$ GPa, $C_{22} = 349$ GPa, $C_{33} = 274$ GPa, $C_{44} = 71$ GPa, $C_{55} = 57$ GPa, $C_{66} = 66$ GPa, $C_{12} = 141$ GPa, $C_{13} = 109$ GPa et $C_{23} = 103$ GPa.

On retrouve la même forme des ondes que dans la Figure (4.6) lors de l'expérience en mode scan.

Pour finir ce travail, nous avons cherché à déterminer la nature des modes

observés. Pour cela, nous disposons de données sur la polarisation des ondes simulées en fonction du plan de propagation des ondes. Nous nous attendons à avoir une onde longitudinale qui est l'onde volumique la plus rapide, une onde de cisaillement qui est également une onde volumique mais avec une vitesse plus faible que l'onde longitudinale, des pseudo modes de surface qui sont des modes surfaciques ne se propageant pas complètement selon le plan de propagation étudié et enfin des modes de Rayleigh (ou onde de Rayleigh) qui sont de purs modes de surface. Cette étape nous permet également d'affiner le jeu de constante trouvé lors de l'étape de minimisation.

On remarque sur la Figure (4.10) que sur les 3 simulations, les modes de Rayleigh sont presque confondus aux modes de cisaillements S2 tandis que les pseudo modes de surface hautes fréquences sont très proches des modes longitudinaux. Seuls les points expérimentaux longitudinaux ne coïncident pas avec les simulations. L'une des pistes pour expliquer cela est qu'il n'est pas possible de déterminer si ces ondes sont des ondes de surface ou non avec ce type d'expérience.

Pour conclure, nous avons réussi à déterminer les 9 constantes élastiques de TbMnO_3 (Table (4.8)). Nous avons également déterminé la nature des modes se propageant à la surface de TbMnO_3 .

	DFT 1	DFT 2	Théorie [195]	Constantes finales (GPa)
C_{11}	185 - 209	174 - 249	170	227 ± 10
C_{12}	131 - 147	141 - 173	-	141 ± 16
C_{13}	93 - 117	109 - 118	-	109 ± 14
C_{22}	255 - 277	268 - 301	150	202 ± 20
C_{23}	110 - 128	121 - 144	-	103 ± 6
C_{33}	239 - 257	265 - 275	197	181 ± 2
C_{44}	87 - 91	43 - 76	48	71 ± 5
C_{55}	50 - 77	75 - 83	73	60 ± 2
C_{66}	62 - 75	100 - 101	77	61 ± 4

TABLE 4.8 – Valeurs des constantes élastiques de TbMnO_3 .

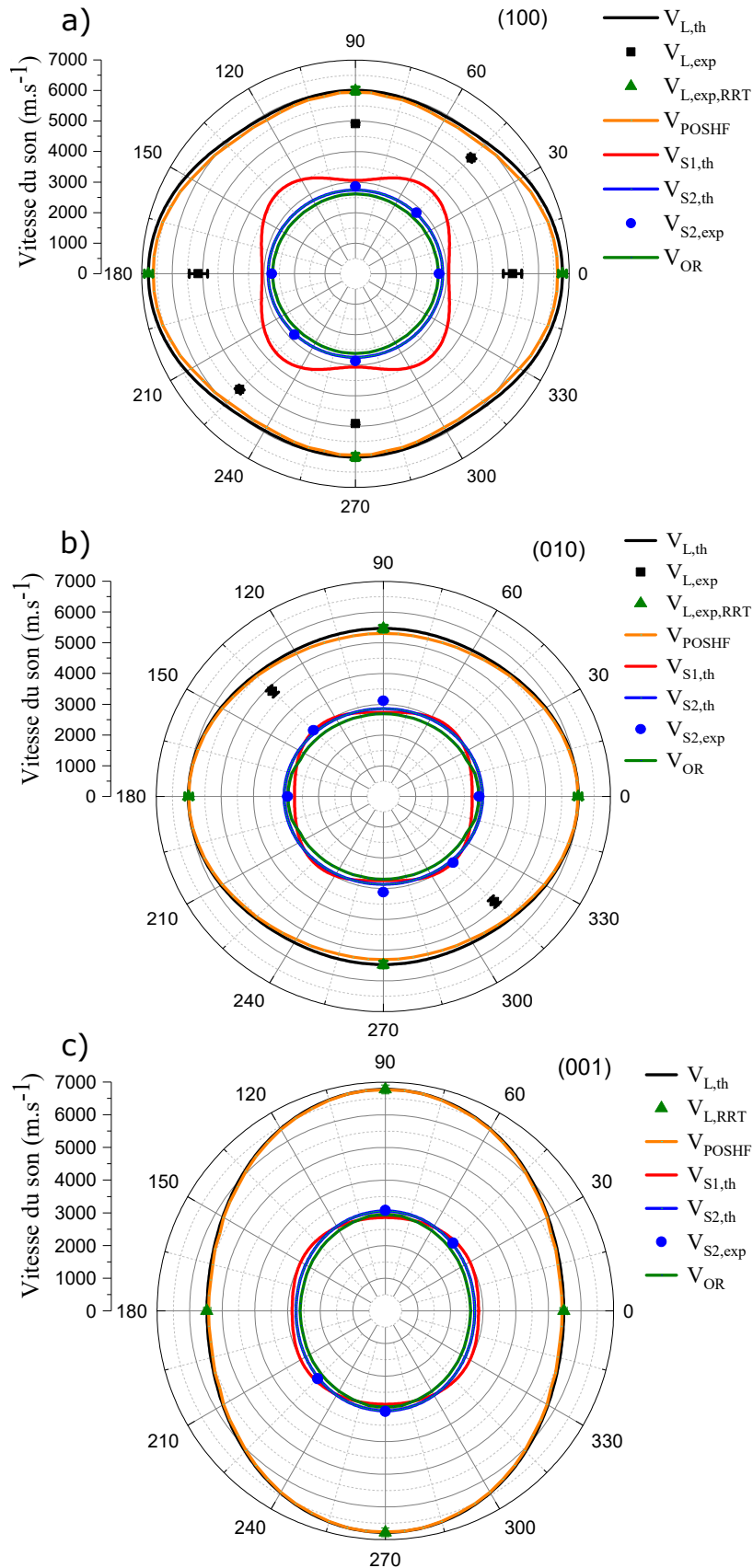


FIGURE 4.10 – Simulation numérique de la vitesse de propagations des ondes à la surface de $TbMnO_3$ pour le plan **a.**(100) **b.**(010) et **c.**(001). Les points sont les données expérimentales tandis que les lignes sont les données issues de nos simulations. L'acronyme RRT est pour Réflectivité Résolue en Temps, POSHF est pour Pseudo Onde de Surface Haute Fréquence tandis que OR signifie Onde de Rayleigh.

Six d'entre elles ont été déterminées par notre méthode d'ajustement en comparant expériences et calculs (C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , C_{66}), C_{11} a été déterminée avec les mesures de réflectivité résolue en temps tandis que les deux dernières constantes C_{12} et C_{13} sont purement théoriques.

Les trois constantes C_{11} , C_{12} et C_{13} n'ont donc pas été déterminées par notre méthode. Lors de la phase de minimisation des constantes (minimisation de la différence entre les valeurs expérimentales et théoriques), ces constantes n'ont pu être déterminée à $\pm 10\%$ par rapport aux calculs DFT et aux valeurs trouvées par Malashevich *et al.*. Nous avons donc choisi pour C_{11} la valeur expérimentale obtenue par TDBS (Table (4.7)). Pour les constantes C_{12} et C_{13} , leur rôle sur les valeurs des vitesses étant minime, la barre d'erreur associée était trop importante.

4.2 Détermination des constantes élastiques pour le composé BiFeO_3

Les résultats présentés dans cette partie ont été publiés dans l'article de Hemme et al. [197].

Je vais à présent présenter les expériences réalisées sur la bismuth de ferrite BiFeO_3 . De la même manière que pour TbMnO_3 , nous avons cherché à déterminer les constantes élastiques de ce matériau en combinant des mesures d'acoustique picoseconde et de réflectivité résolue en temps couplées à des calculs numériques.

4.2.1 Constantes élastiques de BiFeO_3

Les matériaux multiferroïques présentent un couplage entre propriétés électroniques et magnétiques prometteur pour des dispositifs transformant l'information d'un état à un autre. Un intérêt tout particulier est apporté au contrôle des excitations de spins dans les technologies de traitement de l'information magnétique [70]. Parmi les multiferroïques, et comme nous avons pu le voir dans le chapitre (2.2), BiFeO_3 est l'un des multiferroïques les plus étudiés car ses propriétés multiferroïques sont présentes à température ambiante. Il est ferroélectrique en dessous de sa température de Curie $T_C = 1100$ K et présente une forte polarisation spontanée ($\approx 100 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$). BiFeO_3 est également antiferromagnétique en dessous de sa température de Néel ($T_N = 640$ K). C'est un antiferromagnétique de type G modulé par une cycloïde de longueur caractéristique de 62 nm.

Toutes ces caractéristiques ont poussé à l'exploration de ce matériau et à la découverte de propriétés telles que la possibilité de modifier la cycloïde antiferromagnétique par contrainte épitaxiale [70] ou sous l'action d'un champ électrique [198]. BiFeO_3 a également été envisagé pour des applications technologiques dans la spintronique [199][200] ou dans le photovoltaïque [201][202].

Afin d'intégrer technologiquement ce matériau, il est nécessaire de connaître les constantes élastiques de BiFeO_3 . Une seule étude de diffusion inélastique des rayons X a déterminé expérimentalement un jeu complet de constantes élastiques de BiFeO_3 [203]. Elles ont été obtenues par des mesures de diffusion inélastique des

rayons X couplées à des calculs de dynamiques du réseau. Les constantes élastiques dans cet article sont calculées à partir des équations de Christoffel liant la vitesse des ondes avec les coefficients élastiques. Cependant, la déduction des vitesses des ondes se fait grâce au coefficient directeur des courbes de dispersion des phonons acoustiques, courbes qui ne sont définies expérimentalement que par deux points. Quatre constantes élastiques sont déterminées expérimentalement : C_{11} , C_{33} , C_{44} et C_{66} . Les autres constantes sont déterminées théoriquement.

Une seconde étude, de Ruello *et al.*, a permis de déterminer la constante C_{11} par une mesure de réflectivité résolue en temps [204]. C'est cette étude qui nous a servi de base afin de réaliser nos mesures, leurs résultats étant assez proche des prédictions théoriques [205]. On donne en Table (4.9) les constantes déterminées dans les différents articles utilisés en référence.

Constantes élastiques (GPa)	Borissenko <i>et al.</i> [203]	Ruello <i>et al.</i> [204]
$C_{11} = C_{22}$	249	205 - 255
$C_{12} = C_{11} - 2 C_{66}$	151	-
C_{13}	75	-
C_{14}	9	-
C_{33}	160	-
$C_{44} = C_{55}$	44	-
C_{66}	49	-

TABLE 4.9 – Valeurs des constantes élastiques de BiFeO_3 tirées de la littérature.

4.2.2 Présentation des échantillons

Nous disposons d'un échantillon de BFO d'environ 1 millimètre de longueur et orienté dans le plan (010) en représentation pseudo-cubique et (110) en représentation rhomboédrique. On donne en Figure (4.11) une photographie de l'échantillon utilisé.

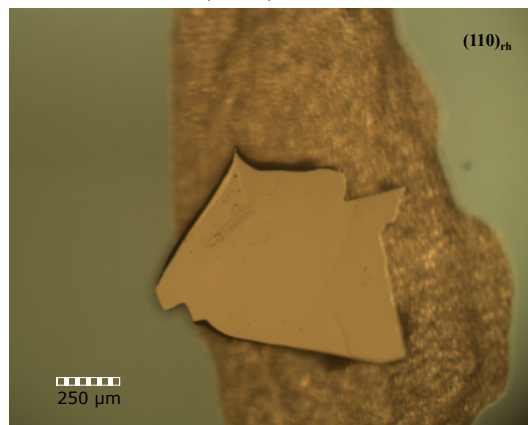


FIGURE 4.11 – Échantillon de BiFeO_3 utilisé durant nos expériences. La surface visible correspond au plan $(110)_{rh}$.

Tout comme pour TbMnO_3 , on dépose à la surface de BiFeO_3 une fine couche d'aluminium (75 nm) afin d'améliorer la détection des ondes de surface à la surface

de notre matériau sans pour autant perturber les propriétés du matériau.

Le déroulement de nos expériences est le même que celui mis en œuvre pour TbMnO_3 .

Nous avons tout d'abord réalisé des mesures de réflectivité résolue en temps afin de retrouver les données publiées dans l'article de Ruello *et al.* puis nous avons effectué des mesures d'acoustique picoseconde sur notre échantillon. Nous avons ensuite sélectionné trois directions préférentielles pour nos scans lignes.

Puis, nous avons calculé un premier jeu de constantes par des calculs DFT que nous avons utilisé dans les équations de Christoffel afin d'obtenir des vitesses "théoriques". Nous avons comparé les vitesses théoriques et expérimentales et modifiés le jeu de constantes élastiques afin de minimiser l'erreur entre théorie et expérience.

Enfin, nous avons attribué la nature de chacune des ondes en fonction de la polarisation à la surface de notre échantillon.

4.2.3 Mesures expérimentales

Ces mesures ont également été réalisées à l'INSP avec l'aide de Bernard Perrin concernant la technique de réflectivité résolue en temps et avec Laurent Belliard pour l'acoustique picoseconde.

Mesures de réflectivité résolue en temps

Pour ces mesures à température ambiante, nous avons utilisé un laser de longueur d'onde $\lambda = 797,5$ nm pour la sonde et $\lambda = 400$ nm pour la pompe. La Figure (4.12) présente les spectres bruts obtenus. Nous avons réalisé deux fois la même mesure afin de vérifier la reproductibilité.

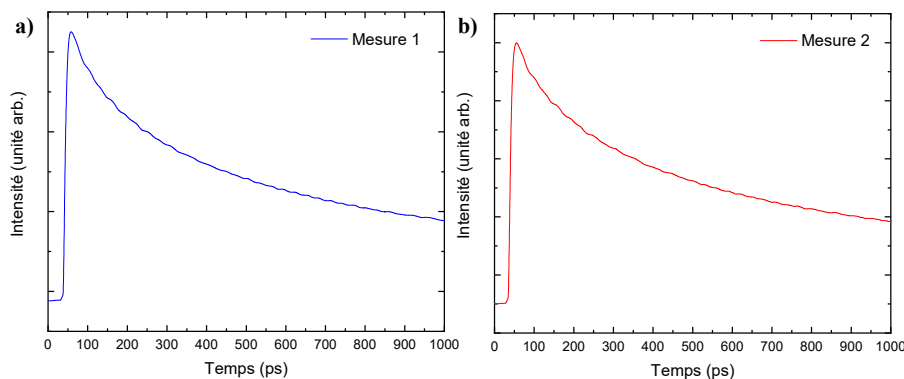


FIGURE 4.12 – Spectres bruts obtenus pour deux mesures (**a.** et **b.**) par des mesures de réflectivité résolue en temps de BiFeO_3 pour le plan $(110)_{rh}$.

Après obtention de ces spectres, on soustrait un polynôme d'ordre 6 pour obtenir les oscillations Brillouin dans lesquelles l'information énergétique est contenue. Ces oscillations sont présentées en Figure (4.13).

Enfin, nous réalisons une transformée de Fourier pour faire apparaître les pics énergétiques des ondes acoustiques. Ce résultat en Figure (4.14). On notera la bonne reproductibilité de la mesure.

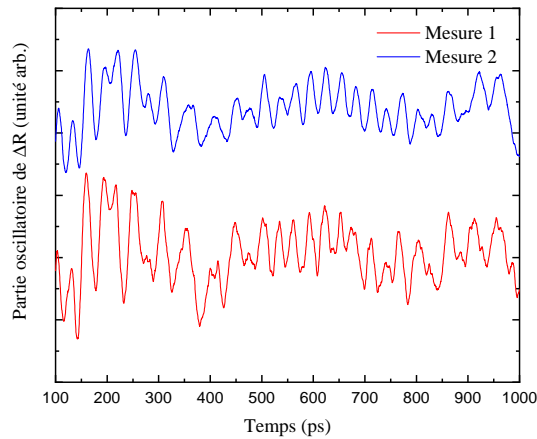


FIGURE 4.13 – Spectres des oscillations Brillouin obtenues après soustraction d'un polynôme d'ordre 6 sur les spectres bruts de BiFeO_3 pour le plan $(110)_{rh}$.

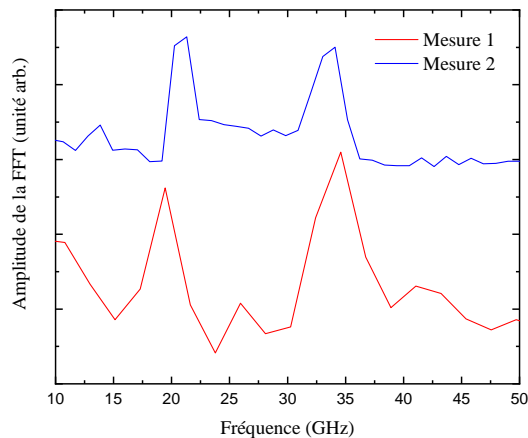


FIGURE 4.14 – Transformée de Fourier des oscillations Brillouin de BiFeO_3 pour le plan $(110)_{rh}$ obtenue avec une expérience de réflectivité résolue en temps. On discerne deux pics de fréquences ≈ 20 et 33 GHz.

On déduit de ces mesures un doublet de fréquences à 20 et 33 GHz, en accord avec les mesures de Ruello *et al.* (un mode à 20 et un mode à 36 GHz). Ces modes correspondent respectivement au mode transverse le plus rapide (qu'on appellera T2) et au mode longitudinal (L). Ruello *et al.* ont également observé un troisième mode à 12,5 GHz que nous n'avons pas observé sur nos échantillons.

Tout comme pour TbMnO_3 , on utilise la loi de dispersion des phonons $2\pi f = Vq$ où V est la vitesse du mode acoustique de BFO associée à la fréquence f . On peut alors déduire la vitesse de chacun des modes, en considérant l'indice optique $n = 2,6 - 2,9$ [199]. Ces vitesses sont alors de : $V_{T2} = 2953 - 2648 \text{ m.s}^{-1}$ et $V_L = 5061 - 4538 \text{ m.s}^{-1}$.

Mesures d'acoustiques picosecondes

Mode scan

En utilisant ce mode, nous avons effectué une cartographie de 100×100 px ($28\mu\text{m} \times 28\mu\text{m}$). Cette cartographie se base sur un délai entre la pompe et la sonde allant de 2 ns à 5 ns, ce qui donne 4 images de la propagation des ondes à la surface de l'échantillon (Figure (4.15)).

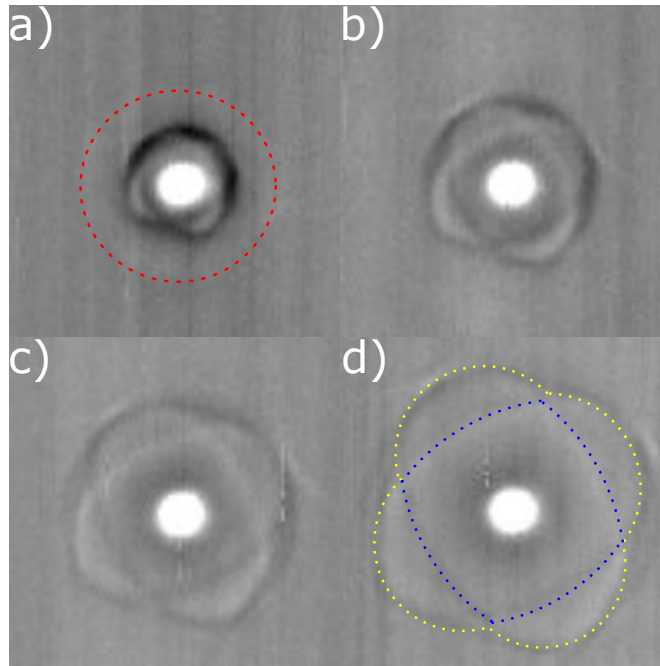


FIGURE 4.15 – Cartographie de BiFeO_3 pour le plan $(110)_{rh}$ obtenue avec un délai entre la pompe et la sonde de **a.** 2 ns **b.** 3 ns **c.** 4 ns **d.** 5 ns. Le cercle en pointillé rouge et le carré déformé en bleu indiquent la forme et la position de deux ondes.

Sur cette figure, on observe plusieurs fronts d'ondes se développer. On discerne un halo autour de la zone noire sur la Figure (4.15.a) que l'on pense être une trace de l'onde longitudinale. Sur les autres figures, on ne voit que les ondes transverses qui se propagent et forment quatre lobes différents.

Un nouveau scan supplémentaire a été fait pour cette fois définir les directions le long desquelles un profil de vitesse de propagation des ondes dans BiFeO_3 sera réalisé (scan en Figure (4.16)).

Nous avons choisi trois directions pour réaliser nos scans de ligne en nous appuyant sur le fait que deux types de lobes sont visibles dans les directions 2 et 3 tandis que les intersections entre lobes semblent similaires (nous verrons plus tard que ce n'était pas le cas).

Scan de ligne

Les scans de ligne ont été effectués le long des directions précédemment décrites avec un délai entre la pompe et la sonde allant de 2 à 4 ns et un pas de 200 fs. Je vais ici présenter les profils de vitesses obtenus dans les trois directions ainsi que les vitesses

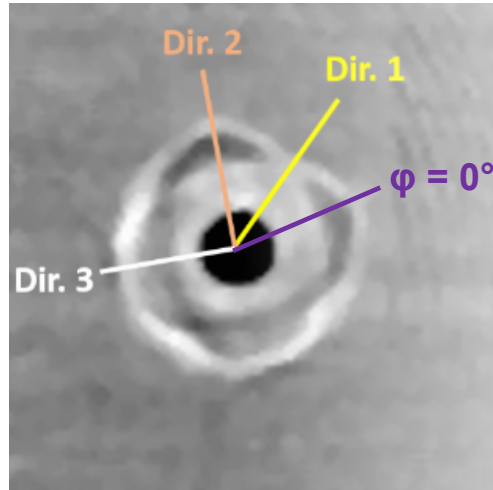


FIGURE 4.16 – Cartographie de BiFeO_3 pour le plan $(110)_{rh}$ obtenue avec un délai entre la pompe et la sonde de 3,8 ns. On définit sur cette figure les 3 directions que nous allons suivre pour le mode scan de ligne.

associées.

Pour la direction 01, la Figure (4.17) montre l'intensité lumineuse (qui correspond ici au contraste) en fonction du déplacement de l'onde à la surface du matériau.

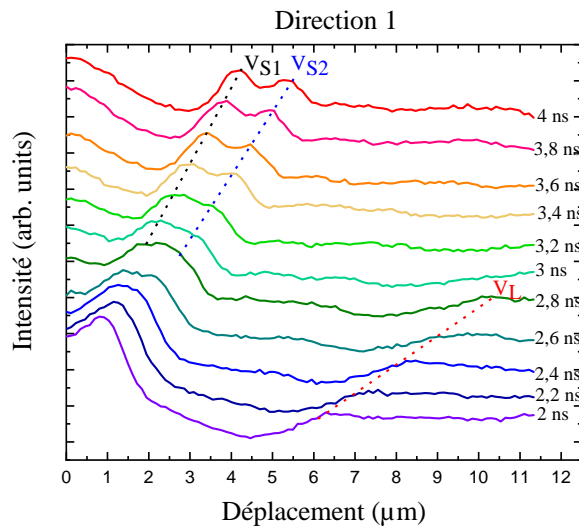


FIGURE 4.17 – Scan ligne de la direction 01 de BiFeO_3 pour le plan $(110)_{rh}$ obtenu avec un délai entre la pompe et la sonde allant de 2 à 4 ns.

Dans cette figure, trois signatures d'onde apparaissent ce qui permet de déterminer trois vitesses :

V_{S2} (m.s^{-1})	V_{S1} (m.s^{-1})	V_L (m.s^{-1})
1866 ± 72	2339 ± 63	5133 ± 150

TABLE 4.10 – Valeurs des vitesses des ondes de BiFeO_3 mesurées dans la direction 01.

Les vitesses V_{S1} et V_{S2} sont associées à deux modes transverses, plus lents que les

modes longitudinaux.

Nous avons procédé de manière analogue pour la direction 02 et 03. Les profils sont donnés en Figure (4.18) et (4.19) et les vitesses en Table (4.11) et (4.12).

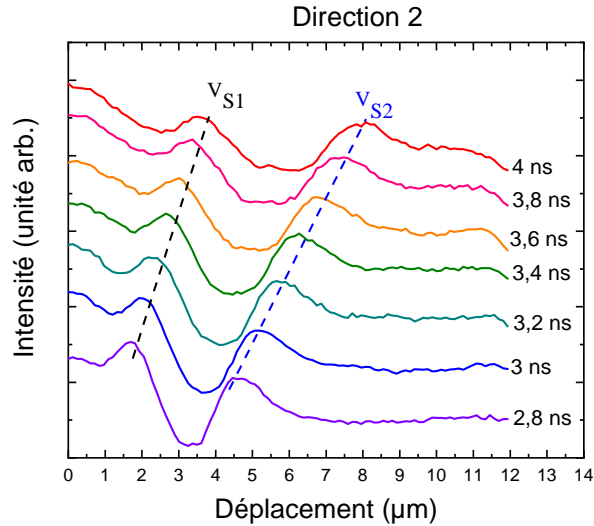


FIGURE 4.18 – Scan ligne de la direction 02 de BiFeO_3 pour le plan $(110)_{rh}$ obtenu avec un délai entre la pompe et la sonde allant de 2 à 4 ns.

V_{S2} (m.s^{-1})	V_{S1} (m.s^{-1})	V_L (m.s^{-1})
1612 ± 60	2746 ± 15	4655 ± 396

TABLE 4.11 – Valeurs des vitesses des ondes de BiFeO_3 mesurées dans la direction 02.

Dans la direction 02, l'onde longitudinale n'était présente que sur un ou deux points, ce qui explique la grande barre d'erreur.

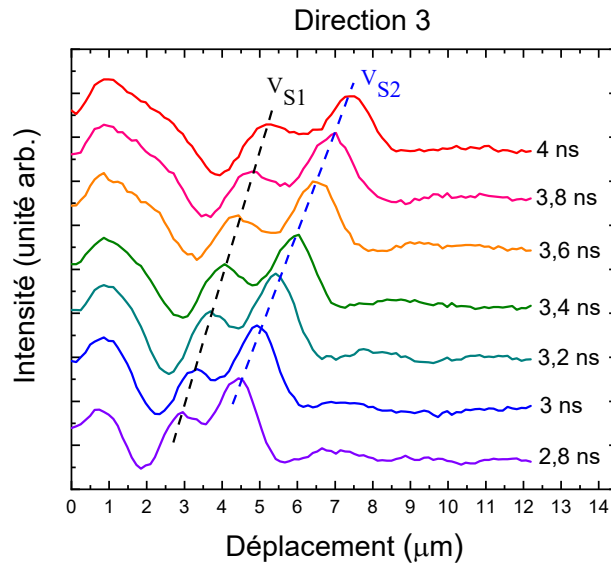


FIGURE 4.19 – Scan ligne de la direction 03 de BiFeO_3 pour le plan $(110)_{rh}$ obtenu avec un délai entre la pompe et la sonde allant de 2 à 4 ns.

V_{S2} (m.s ⁻¹)	V_{S1} (m.s ⁻¹)	V_L (m.s ⁻¹)
2548 ± 18	-	5068 ± 388

TABLE 4.12 – Valeurs des vitesses des ondes de BiFeO_3 mesurées dans la direction 03.

Dans la direction 03 nous n'avons détecté qu'une seule onde transverse. L'onde longitudinale présente une importante barre d'erreur.

De manière analogue à TbMnO_3 , nous avons cherché à déterminer un jeu de constante cohérent avec ces résultats en nous aidant de simulations numériques.

4.2.4 Modélisation numérique et ajustement des constantes élastiques

Équations de Christoffel

Nous cherchons tout d'abord le tenseur des constantes élastiques de BiFeO_3 . Il est composé de 6 constantes élastiques indépendantes (C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{66} , C_{13} , C_{14}) :

$$\mathcal{C}_{\mathbf{a},\mathbf{b},\mathbf{c}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} = C_{11} - 2C_{66} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{14} & C_{66} \end{pmatrix} \quad (4.2.1)$$

Ce tenseur est calculé dans une représentation rhomboédrique de BFO avec des angles $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$ et où (\mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c}) sont les axes définissant le repère. Dans cette représentation, les coefficients $C_{25} = C_{46} = -C_{15}$ sont négligeables. Dans le cadre de cette étude, nous avons sondé le plan (110). La base orthogonale correspondante est ($\mathbf{a}-\mathbf{b}$, \mathbf{c} , $-\mathbf{a}+\mathbf{b}$) où (\mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c}) sont les axes de références dans le repère rhomboédrique. La matrice (4.2.1) devient alors :

$$\mathcal{C}_{\mathbf{a}-\mathbf{b},\mathbf{c},-\mathbf{a}+\mathbf{b}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{13} & C_{12} = C_{11} - 2C_{66} & 0 & 0 & C_{14} \\ C_{13} & C_{33} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{13} & C_{11} & 0 & 0 & -C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & -C_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -C_{14} & C_{66} & 0 \\ C_{14} & 0 & -C_{14} & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (4.2.2)$$

Afin de comprendre au mieux la propagation des ondes à la surface de BiFeO_3 , nous avons résolu l'équation de Christoffel que l'on a donné précédemment (4.1.2) dans deux cas : l'un pour le plan sondé en acoustique picoseconde (plan (110)_{rh}) et l'autre pour la direction [110] sondé par réflectivité résolue en temps.

La direction de propagation de l'onde est donnée en fonction de ϕ , en $^\circ$ avec $\phi = 0^\circ$ qui équivaut à l'axe $\mathbf{a}-\mathbf{b}$.

On donne en Annexe B le détail des calculs de l'équation de Christoffel pour chacun des cas.

Calculs DFT

Pour initier notre méthode de détermination des constantes élastiques (comme présenté en Figure (4.1)), Philippe Djemia a calculé un premier jeu de constantes par DFT en utilisant les mêmes méthodes de calculs (GGA-PBE et GGA-PBE_{sol}) que nous avons décrites précédemment. Nous donnons en Table (4.13) le résultat de ces calculs, accompagnés des constantes de la littérature :

Constantes élastiques (GPa)	DFT 1	DFT 2	Borissenko [203]	Ruello [204]
$C_{11} = C_{22}$	177 - 220	203 - 222	249	205 - 255
$C_{12} = C_{11} - 2 C_{66}$	118 - 92	110 - 117	151	-
C_{13}	40 - 68	50 - 50	75	-
C_{14}	6 - 12	16 - 23	9	-
C_{33}	116 - 140	129 - 150	160	-
$C_{44} = C_{55}$	48 - 63	31 - 49	44	-
C_{66}	43 - 51	43 - 56	49	-
$C_{25} = C_{46} = -C_{15}$	≈ 0			

TABLE 4.13 – Valeurs des constantes élastiques de BiFeO₃. Les constantes de la méthode DFT 1 sont trouvées par la méthode (GGA-PBE) tandis que la méthode DFT 2 correspond à la même méthode appliquée au solide (GGA-PBE_{sol}). Les autres constantes sont celles déterminées par Borissenko *et al.* [203] et Ruello *et al.* [204].

Après avoir déterminé ce premier jeu de constantes, nous avons calculé à l'aide de simulations numériques les ondes de volume et de surface, dont les vitesses sont comparées aux vitesses expérimentales. Afin de minimiser l'erreur entre les deux, nous avons modifié les constantes élastiques avec pour limite $\pm 10\%$ de la valeur de la constante.

A chaque modification de constante, nous avons recalculé les vitesses des ondes de volume et de surface en tout point du plan étudié. On converge ainsi sur le jeu de constantes finales présenté en Table (4.14).

Détermination de la nature des ondes acoustiques

La Figure (4.20) représente la vitesse des ondes acoustiques de volume et de surface en fonction de l'angle ϕ , calculées à partir des expressions analytiques de propagation des ondes acoustiques (avec les constantes élastiques données en Table (4.14)) et en symboles les vitesses mesurées selon les trois directions définies en Figure (4.16). La ligne et les symboles en noirs correspondent aux ondes les plus rapides, les lignes et symboles bleus et rouges correspondent aux modes avec une vitesse entre 3000 et 1500 m.s⁻¹ tandis que la ligne et les symboles de couleurs verts correspondent au mode pur de surface, appelé mode de Rayleigh.

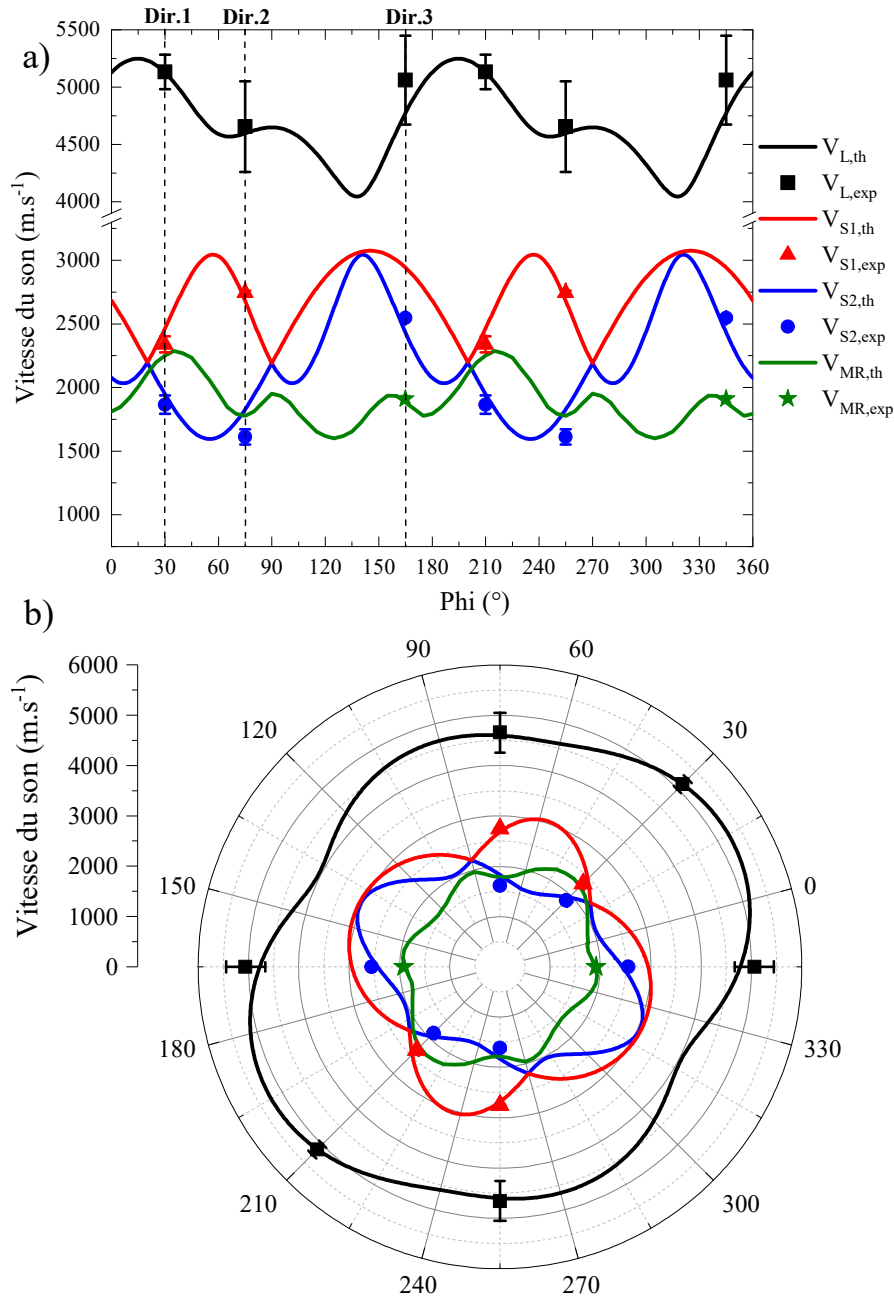


FIGURE 4.20 – Représentation des vitesses des ondes acoustiques en fonction de l’angle ϕ pour BiFeO_3 dans le plan $(110)_{rh}$ - **a.** Représentation des vitesses des ondes acoustiques en fonction de l’angle ϕ . Les lignes sont les données calculées tandis que les symboles sont les données expérimentales. On définit V_L comme la vitesse de l’onde longitudinale, V_{S1} et V_{S2} comme la vitesse des ondes transverses rapides et lentes et V_{MR} comme la vitesse du mode de Rayleigh, qui est un mode purement surfacique. **b.** Représentation polaire de la propagation des ondes à la surface du plan $(110)_{rh}$ de BiFeO_3 .

On déduit de cette figure que les modes les plus rapides (entre 4000 et $5500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) sont associés à un phonon acoustique longitudinal, que l’on ne peut pas détecter pour un délai entre la pompe et la sonde supérieur à $2,8 \text{ ns}$.

Les modes compris entre 1250 et $3000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ sont trois modes différents. Deux d’entre

eux sont des modes quasi transverses tandis que le dernier est un mode de surface. Ce mode de surface n'est visible que pour la direction 3, se trouvant à 165° de l'axe ($\mathbf{a} - \mathbf{b}$) dans le plan $(110)_{rh}$. La forme de la Figure (4.20.b) est proche de celle mesurée en Figure (4.15) avec quatre lobes distincts.

Pour conclure, nous avons déterminé un nouveau jeu de constante pour BiFeO_3 en faisant coïncider nos simulations avec les résultats obtenus expérimentalement. Ce nouveau jeu de constante se trouve en Table (4.14).

Constantes élastiques (GPa)	DFT 1	DFT 2	[203]	[204]	Constantes finales
$C_{11} = C_{22}$	177 - 220	203 - 222	249	205 - 255	215
$C_{12} = C_{11} - 2 C_{66}$	118 - 92	110 - 117	151	-	95
C_{13}	40 - 68	50 - 50	75	-	50
C_{14}	6 - 12	16 - 23	9	-	27
C_{33}	116 - 140	129 - 150	160	-	180
$C_{44} = C_{55}$	48 - 63	31 - 49	44	-	40
C_{66}	43 - 51	43 - 56	49	-	60
$C_{25} = C_{46} = -C_{15}$	≈ 0				≈ 0

TABLE 4.14 – Valeurs des constantes élastiques de BiFeO_3 . Les constantes de la méthode DFT 1 sont trouvées par la méthode (GGA-PBE) tandis que la méthode DFT 2 correspond à la même méthode appliquée au solide (GGA-PBE_{sol}). Les constantes finales sont celles utilisées pour réaliser les simulations de la Figure (4.20).

La détermination des constantes élastiques de BiFeO_3 constitue un travail préliminaire pour la suite de mes expériences. En effet, je vais à présent utiliser ces résultats afin de calculer le module d'Young de BFO dans le but de réaliser des expériences de spectroscopie Raman sous déformation uniaxiale sur la composé BiFeO_3 . De plus, l'obtention d'un tenseur de constantes élastiques fiables pour BiFeO_3 est fondamentale dans la compréhension de ce matériau. En effet, il paraît nécessaire de connaître les constantes élastiques si l'on souhaite se servir du couplage magnétostrictif et électrostrictif de BFO dans des futures technologies [201].

4.3 Mesures de déformation uniaxiale sur le composé BiFeO_3 par spectroscopie Raman

La pression hydrostatique [18][206][207] ou la déformation induite dans BiFeO_3 déposé sur un substrat au paramètre de maille différent [70] a permis d'explorer le diagramme de phase de BiFeO_3 en pression. Sous ces deux formes de contraintes, BiFeO_3 transite vers différents états structuraux, ferroélectriques et magnétiques. L'idée initiale de ce travail est d'appliquer une tension uniaxiale dans des directions spécifiques afin d'améliorer les propriétés de BiFeO_3 .

4.3.1 Mesures de BiFeO_3 sous pression hydrostatique et sous forme de films mince

Il n'existe actuellement que des études de pression hydrostatique sur des cristaux de BiFeO_3 et des mesures de l'effet de la déformation du paramètre de maille sur les films minces.

Haumont *et al.* [207] ont étudié par spectroscopie Raman le comportement des phonons en pression. Ils ont poursuivi leur travail par des calculs théoriques qui ont permis de déterminer les différentes phases et les groupes d'espace de BiFeO_3 [206]. Dans un article de 2015, Buhot *et al.* [18] se sont intéressés à l'effet de la pression hydrostatique sur les ondes de spins. La Figure (4.21) montre un spectre de BiFeO_3 lorsqu'une pression de 0,99 GPa est appliquée.

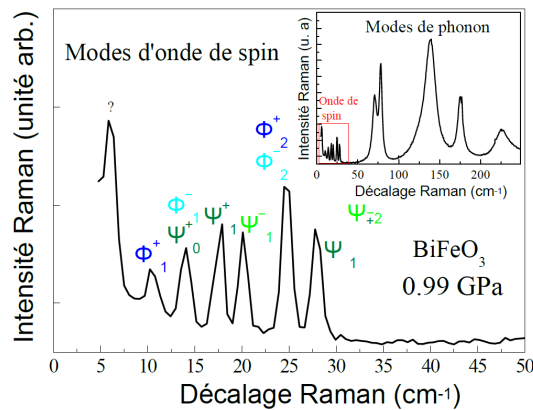


FIGURE 4.21 – Spectre Raman de BiFeO_3 à 300 K avec une pression hydrostatique imposée de 0,99 GPa. On observe les ondes de spins de BiFeO_3 . Les modes ϕ sont appelés modes cyclon et les modes ψ sont appelés mode extra-cyclon. Le spectre en haut à droite de l'image montre les modes de phonons également visibles en Raman. Cette figure est adaptée de l'article de Buhot *et al.* [18].

Sur cette figure, on observe les excitations de basses énergies dans BiFeO_3 . Ces excitations sont des ondes de spins qui se divisent en deux types de modes. Les modes ϕ sont les modes cyclons, modes pour lesquels les oscillations sont dans le plan de la cycloïde, et les modes ψ sont les modes extra-cyclons, modes pour lesquels les excitations sont hors du plan de la cycloïde. Ces deux types de modes ont été suivis en fonction de la pression (Figure (4.22)).

Cette figure présente la signature Raman des ondes de spins de BiFeO_3 en fonction de la pression hydrostatique et l'énergie des différents modes en fonction de la pression imposée.

Ces mesures montrent que les ondes de spins se déplacent en énergie en fonction de la pression imposée. Les modes ψ_0 et ϕ_1^\pm se rejoignent à $12,5 \text{ cm}^{-1}$ pour une pression imposée de 3,5 GPa. A la même pression, les modes ψ_1^\pm se couplent à une énergie de 18 cm^{-1} . A 3,5 GPa, BFO subit une transition structurale et entre dans une première phase orthorhombique. L'ordre cycloïdal est brisé, il ne reste plus que deux excitations de spins. Le système est alors similaire à deux sous-réseaux antiferromagnétiques.

Les deux excitations de spins restantes durcissent à mesure que la pression augmente. Une seconde phase orthorhombique s'établit à une pression de 5,3 GPa. Les modes de spins continuent à augmenter en énergie jusqu'à la troisième phase orthorhombique

qui s'établit à 7,9 GPa.

A 10,8 GPa, BiFeO_3 se trouve alors dans une symétrie cubique de groupe d'espace $Pnma$.

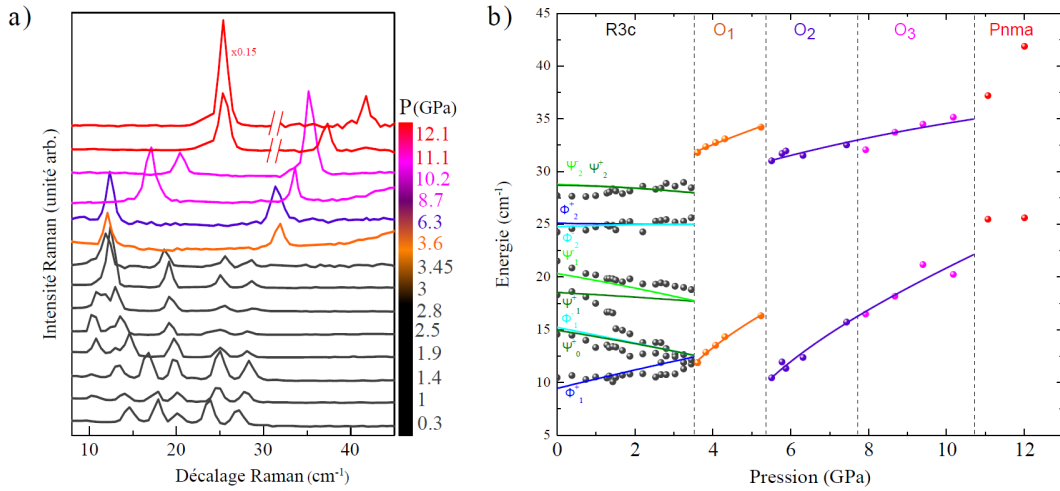


FIGURE 4.22 – Étude Raman à basse énergie de BiFeO_3 en fonction de la pression hydrostatique - **a.** Spectres Raman aux basses énergies de BiFeO_3 en fonction de la pression hydrostatique imposée. **b.** Décalage Raman en fonction de la pression hydrostatique pour les différents modes cyclon et extra-cyclon de BiFeO_3 . Cette figure est adaptée de l'article de Buhot *et al.* [18].

Ces mesures illustrent la grande sensibilité des excitations de spins à l'application d'une pression hydrostatique. Cette pression engendre une suppression de l'ordre cycloïdale à partir de 3,5 GPa.

Un second travail intéressant pour comparer nos résultats est l'étude de Sando *et al.* [70]. Dans cet article, des films de BFO ont été déposés sur différents substrats. Ces substrats génèrent alors une contrainte épitaxiale à deux dimensions sur l'échantillon de BiFeO_3 . Des mesures des ondes de spins par spectroscopie Raman couplés à des mesures Mössbauer et à des simulations numériques ont permis d'établir un diagramme de phase magnétique de BiFeO_3 sous l'effet de cette contrainte dans le plan (Figure (4.23)).

Cette figure montre le diagramme magnétique de BiFeO_3 en fonction de la contrainte épitaxiale imposée. Le plan de la cycloïde de BiFeO_3 se trouve affecté lors de l'application de cette contrainte. Pour des contraintes négatives, la cycloïde bascule dans le plan $[1\bar{1}0]$ pour une contrainte comprise entre 0 et -1,7%. Au-delà, le matériau devient antiferromagnétique. Pour les contraintes positives, la cycloïde de BiFeO_3 bascule dans le plan $[110]$ pour une contrainte comprise entre 0 et 0,5 %. Au-delà, BiFeO_3 devient antiferromagnétique.

Ces deux travaux vont nous servir de base de comparaison pour nos mesures de déformation uniaxiale.

Si la pression hydrostatique permet d'atteindre des pressions plus élevées que celles accessibles en déformation uniaxiale, cette dernière permet d'être appliquée sur des axes spécifiques. Les contraintes sur films minces sont bidimensionnelles et ne sont pas continues (nombre de substrats limité).

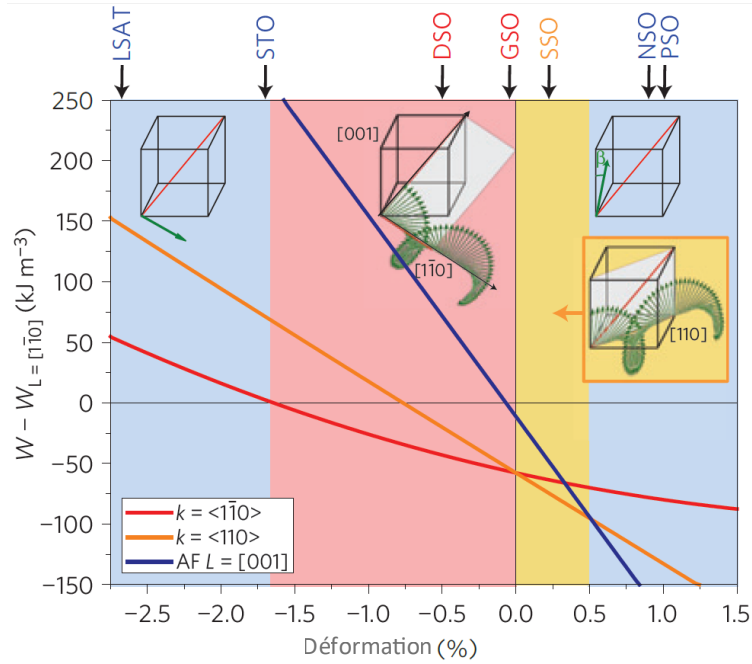


FIGURE 4.23 – Diagramme de phase de BiFeO_3 soumis à différentes contraintes épitaxiales. Les zones de stabilité des différents états sont représentées en couleur. La zone bleue est antiferromagnétique tandis que la zone rouge et la zone jaune sont respectivement des zones avec une cycloïde de type I et de type II. Les substrats utilisés sont indiqués en haut de la figure. Cette figure est adaptée de l'article de Sando *et al.* [70].

Je vais maintenant présenter l'échantillon utilisé et les caractéristiques de l'expérience.

4.3.2 Présentation de l'expérience et de l'échantillon

Expérience de déformation uniaxiale

Afin d'appréhender au mieux les mesures qui vont suivre, je vais rappeler succinctement les principaux concepts développés au chapitre (1.2).

Nous utilisons un dispositif commercialisé par la société Razorbill sur lequel nous collons un échantillon de BiFeO_3 . Cette échantillon est ensuite étiré ou comprimé sous l'action de trois piézoélectriques que l'on déforme par le biais d'un courant électrique. L'échantillon doit avoir des caractéristiques précises afin de pouvoir être déformé efficacement. Il doit notamment posséder un facteur d'aspect (donc l'expression est rappelée ci-après) inférieur à 4 pour obtenir une contrainte maximale.

$$k = Y * \frac{e * l}{L} \quad (4.3.1)$$

où Y est le module d'Young, e est l'épaisseur de l'échantillon, l sa largeur et L sa longueur. On voit ici que ce facteur d'aspect est fonction du module d'Young de l'échantillon.

Grâce aux expériences réalisées dans la partie précédente, nous sommes capables de calculer le module d'Young de notre échantillon avec notre propre jeu de constante élastique.

Le module d'Young est fonction du module de cisaillement G et du module d'élasticité K . Dans le cas d'un matériau isotrope, son expression est donnée par :

$$Y = \frac{9 \times G \times K}{3 \times K + G} \quad (4.3.2)$$

Les expressions des modules de cisaillement et d'élasticité sont quant à elles dépendantes des constantes élastiques [208]. Leurs expressions sont :

$$\begin{aligned} G &= \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})) \\ K &= \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - C_{12} - C_{13} - C_{23}) \end{aligned} \quad (4.3.3)$$

En utilisant le jeu de constante défini en Table 4.14, on obtient une valeur du module d'Young $Y = 129,7$ GPa, ce qui est cohérent avec les valeurs de la littérature allant de 131 GPa pour Jian *et al.* [209] à 141 GPa pour Dong *et al.* [210].

Sélection de l'échantillon

Pour sélectionner les échantillons, nous nous sommes tout d'abord intéressés à un critère : leur longueur. Si l'échantillon est trop court, il ne pourra pas être maintenu entre les deux plaques. On se fixe comme limite inférieure une longueur de 1,5 mm. Il est ensuite nécessaire de prendre en compte le facteur de forme déterminé avec l'équation (4.3.1). Un échantillon permettant d'obtenir un rapport d'aspect d'environ 4 a été sélectionné. L'observation au microscope de cet échantillon en forme "d'éprouvette" est donnée en Figure (4.24).

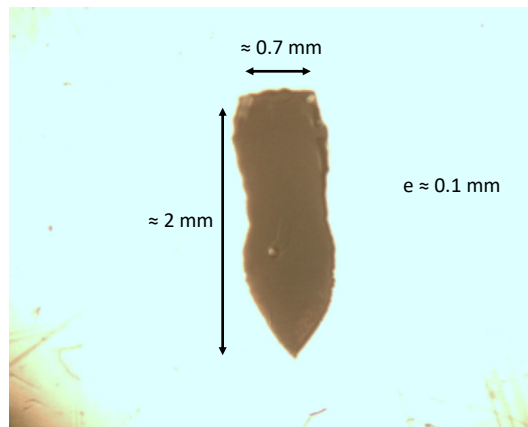


FIGURE 4.24 – Photographie au microscope de l'échantillon de BiFeO_3 choisi pour l'expérience de déformation uniaxiale

Une fois sélectionné, l'échantillon est collé en suivant la procédure décrite au chapitre (1.2). Nous verrons par la suite que quatre expériences ont été réalisées et qu'une nouvelle technique de collage a été mise au point.

Détermination de l'axe d'application de la contrainte

Les échantillons fournis par Dorothée Colson du CEA-SPEC sont tous issus du plan (010) dans la représentation cubique. Une arête centrale est présente dans chacun de ces échantillons et est dirigée selon la direction $[10-1]$.

Plusieurs dendrites de BiFeO_3 partent de cette arête centrale et ont, par chance, une forme adaptée à la réalisation de ces expériences. Elles sont orientées selon la direction $[100]$, comme le montre la Figure (4.25).

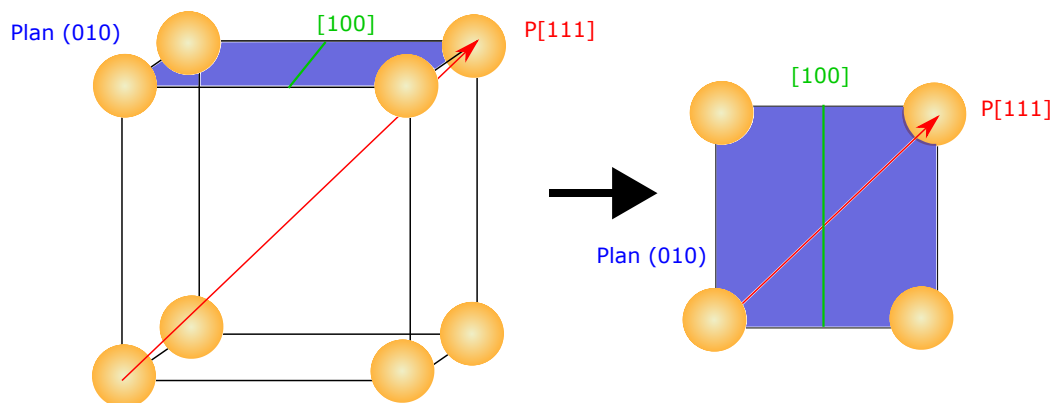


FIGURE 4.25 – Représentation schématique de l'orientation de l'échantillon de BiFeO_3 sélectionné. La ligne verte correspond à l'échantillon tandis que la flèche rouge est un rappel de la direction de la polarisation.

4.3.3 Expérience de spectroscopie Raman sous déformation uniaxiale dans le composé BiFeO_3

Les mesures de spectroscopie Raman ont été réalisées avec une longueur d'onde de $\lambda = 642 \text{ nm}$. Seule l'expérience dont les résultats sont présentés ci-dessous nous a permis d'obtenir des résultats exploitables.

La difficulté principale de cette expérience, une fois l'échantillon collé, est la descente en température. En effet, l'échantillon est fixé sur du titane. Lors de la descente en température, chaque matériau se contracte d'une manière différente. BiFeO_3 se contractant beaucoup plus que le titane, l'échantillon se retrouve donc sous tension et peut même se casser.

Pour remédier à cela, nous descendons par palier de 30 K en imposant une rampe très lente de 0,5 K/min. À chaque palier, on applique un courant dans le dispositif afin "d'imposer" une contrainte. Cette contrainte sert à compenser l'effet de la dilatation thermique lors de la descente à froid. Jusqu'à présent, cette technique m'a permis de descendre à 100 K uniquement.

Nous mesurons ensuite une capacitance qui, via une calibration de l'instrument, nous permet de la relier à la déformation imposée à l'échantillon.

Je vais maintenant présenter les résultats obtenus à 100 K sur la plage en énergie de 300 à 600 cm^{-1} (Figure (4.26)).

Ces spectres représentent l'intensité Raman en fonction du décalage Raman pour plusieurs contraintes imposées. Les valeurs de contrainte vont de -0,75 % (contrainte

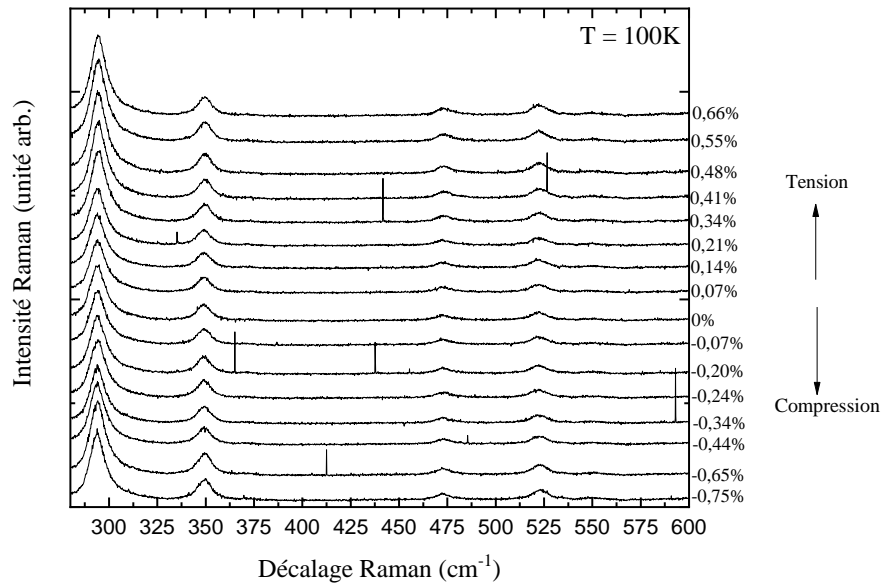


FIGURE 4.26 – Spectres Raman à 100 K de BiFeO_3 sous déformation uniaxiale de 300 à 600 cm^{-1} .

sur l'échantillon) à +0,66 % (tension sur l'échantillon). Tout d'abord, on notera qu'il n'y a pas de disparition ou d'apparition de phonons. Il n'y a donc pas de changements structuraux.

Nous observons les modes E_g à 300 et 470 cm^{-1} et les modes A_{1g} à 350 et 525 cm^{-1} . Ces différents modes ne sont quasiment pas influencés par l'application d'une contrainte et se déplacent seulement de $\pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$.

La Figure (4.27) montre les spectres réalisés sur la gamme en énergie 150 - 320 cm^{-1} .

Les spectres sont de nouveau ordonnés en fonction de la déformation imposée. Les modes A_{1g} à 175 et 255 cm^{-1} sont visibles, tout comme les modes E_g à 280 et 295 cm^{-1} .

Comme pour les modes de plus hautes énergies, le déplacement en énergie de ces modes en fonction de la contrainte est faible ($\pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$).

Intéressons-nous à la gamme 10 - 200 cm^{-1} (Figure (4.28)).

Le mode A_{1g} situé à 145 cm^{-1} présente un déplacement légèrement supérieur aux phonons de hautes énergies comme l'illustre la Figure (4.30.b). Lors de l'application d'une forte compression, le mode augmente en énergie, puis diminue lorsque cette compression se relâche. Une fois sous tension, l'énergie du mode continue de baisser. Ce décalage en énergie linéaire lorsque l'on passe de la compression à la tension est caractéristique de l'effet d'une pression hydrostatique.

La Figure (4.29) est un zoom sur la zone 60 - 90 cm^{-1} . La variation en fréquence des deux modes est tracée en Figure (4.30.a). On remarque immédiatement le comportement opposé des deux modes. Pour les deux modes E_g , on observe un effet symétrique

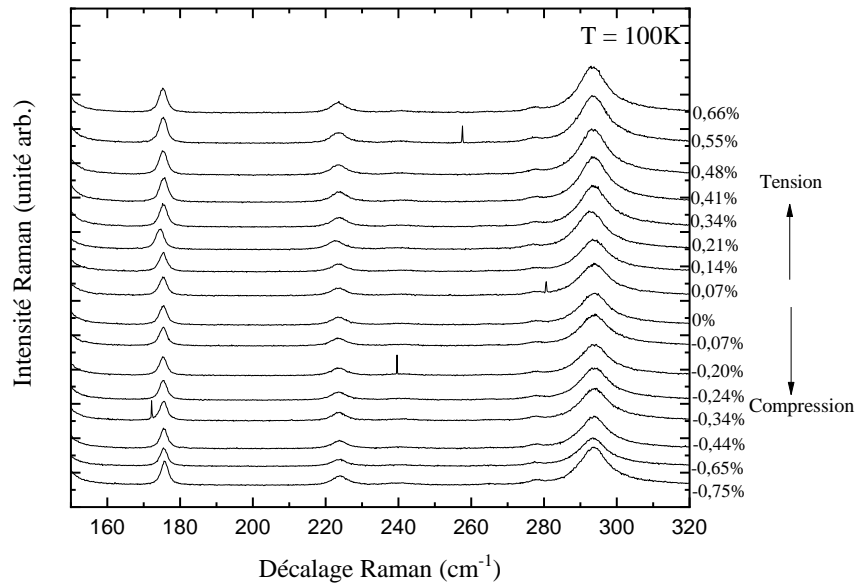


FIGURE 4.27 – Spectres Raman à 100 K de BiFeO_3 sous déformation uniaxiale de 150 à 320 cm^{-1} .

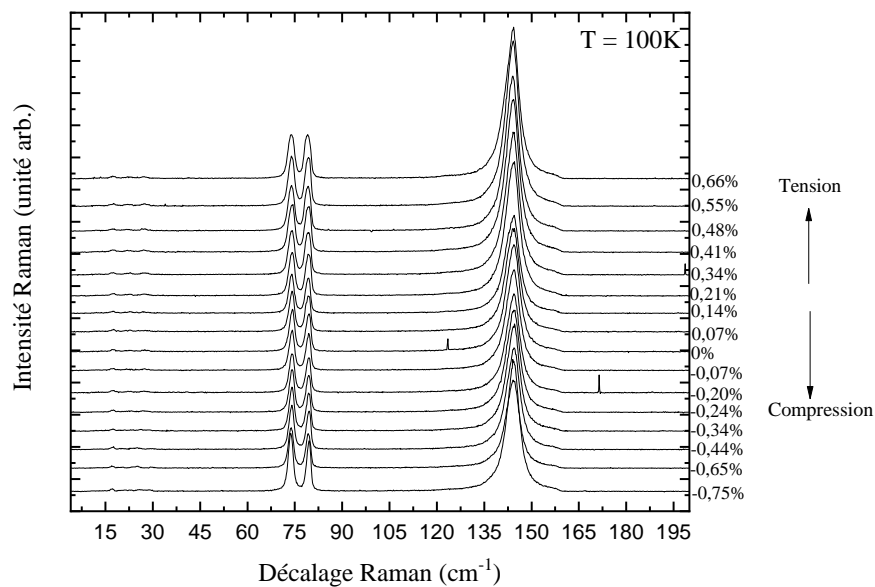


FIGURE 4.28 – Spectres Raman à 100 K de BiFeO_3 sous déformation uniaxiale de 10 à 200 cm^{-1} .

entre la tension et la compression. Ces deux modes se déplacent dans le sens contraire, le mode à 75 cm^{-1} diminue en énergie lors de l'application d'une déformation tandis que le mode à 80 cm^{-1} augmente en énergie. Les décalages en énergies des modes

sont symétriques qu'on impose une tension ou une compression. La définition d'un point neutre est alors aisée. Ce comportement est caractéristique d'un effet de pure déformation uniaxiale.

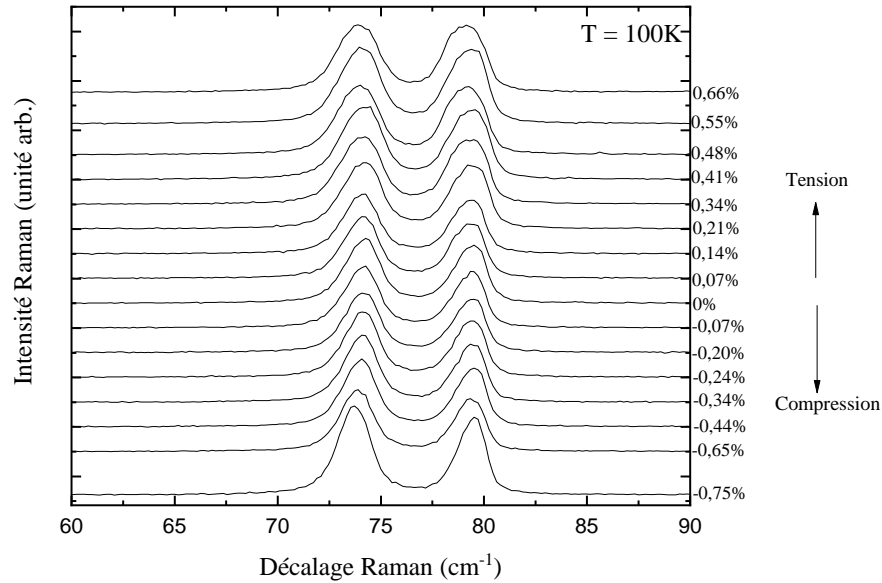


FIGURE 4.29 – Spectres Raman de BiFeO_3 sous déformation uniaxiale à 100 K zoomés sur les deux phonons E_{1g} à 75 cm^{-1} et 80 cm^{-1} .

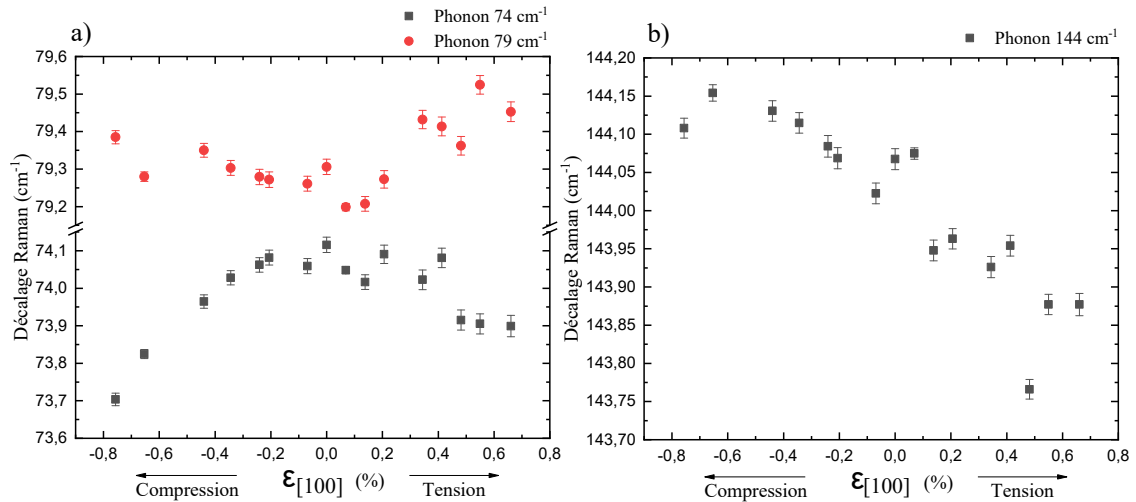


FIGURE 4.30 – Décalage Raman en fonction de la déformation imposée pour **a.** les modes E_g à 75 et 80 cm^{-1} et **b.** pour le mode A_{1g} .

Cette première expérience sur les phonons n'a pas permis d'observer de façon satisfaisante les ondes de spins.

Nous avons donc réalisé des mesures de Raman confocal à température ambiante que je vais maintenant vous présenter.

4.3.4 Expérience de Raman confocal sous déformation uniaxiale dans le composé BiFeO_3

Pour ces mesures nous avons utilisé un système micro-confocal Wilec avec un laser rouge de longueur d'onde $\lambda = 642$ nm associé à un réseau 2200 traits/mm. Ce dispositif permet d'établir une cartographie Raman de la surface de l'échantillon. Sous le microscope, nous avons adapté le dispositif de déformation uniaxiale. Ces mesures ont été réalisées à l'ambiante. On notera que le dispositif Razorbill permet d'atteindre à l'ambiante des déformations plus importantes qu'à basse température. Cependant, la colle étant moins rigide à l'ambiante, la transition de la déformation du dispositif à l'échantillon est partielle.

Les mesures aux basses températures sur les phonons à 70 et 75 cm^{-1} nous ont permis de calibrer cette valeur de contrainte.

Dans un premier temps, nous avons suivi les deux modes E_g à 70 et 75 cm^{-1} (modes à 75 et 79 cm^{-1} à 100 K). Les fréquences des deux modes ont été superposées aux mesures à basse température (Figure (4.31)) en prenant en compte le décalage en fréquence des modes sous l'effet de la température.

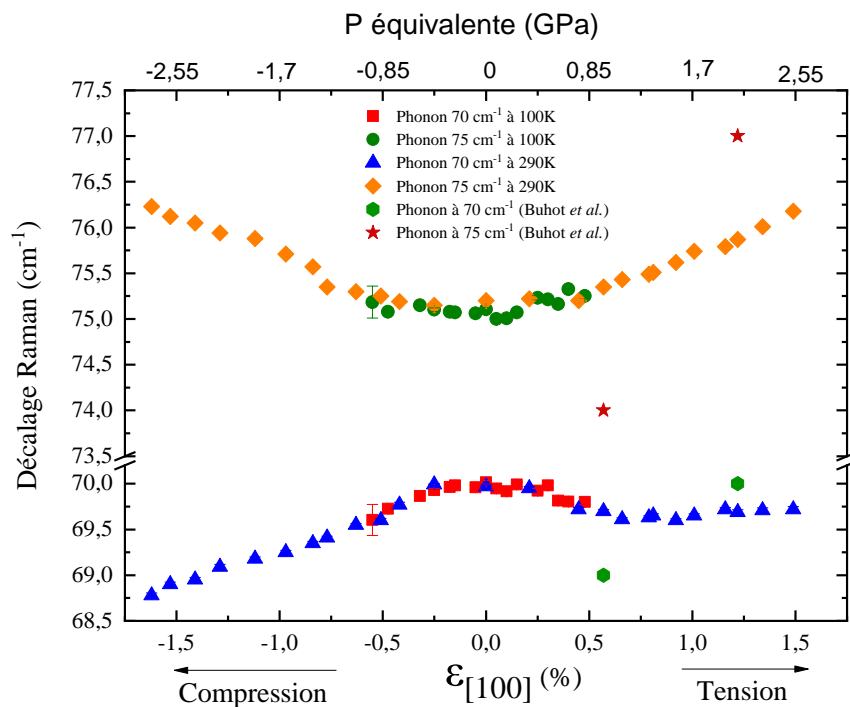


FIGURE 4.31 – Pointage des décalages Raman en fonction de la contrainte imposée pour les deux modes E_g présents à 70 et 75 cm^{-1} . On superpose ici les résultats obtenus lors de l'expérience de spectroscopie Raman à 100 K et lors de l'expérience de Raman confocal à 290 K.

Le décalage en énergie des phonons demeure symétrique et confirme l'effet de pure déformation uniaxiale sur ces deux modes. De plus, nous avons pu explorer des compressions et des tensions plus importantes qu'avec l'expérience à 100 K : le mode

E_g à 70 cm^{-1} varie de $-1,5 \text{ cm}^{-1}$ pour $-1,5\%$ de compression. En comparant avec les valeurs obtenues par Buhot *et al.*, le décalage en énergie est d'une grandeur similaire mais n'est en revanche pas dans le même sens. En effet, pour Buhot *et al.*, le phonon E_g à 70 cm^{-1} se décale vers les plus hautes énergies à mesure que la pression imposée augmente.

En ce qui concerne l'autre mode E_g à 75 cm^{-1} , son énergie varie dans notre expérience de $+1,3 \text{ cm}^{-1}$ ce qui est inférieur au décalage en énergie observé par Buhot *et al.*.

Dans un second temps, nous nous sommes focalisés sur les modes ψ et ϕ des ondes de spins aux basses énergies. La Figure (4.32) présente les spectres Raman des ondes de spins en fonction de la déformation. Les valeurs des modes sont reportées sur la Figure (4.33). On indique également la pression équivalente, en GPa, calculée à l'aide de l'article de Dong *et al.* [211]. Il s'agit d'une étude théorique sur la dépendance de la polarisation dans BiFeO_3 en fonction de la déformation uniaxiale. Seules les données expérimentales en compression ont pu être analysées pour l'instant.

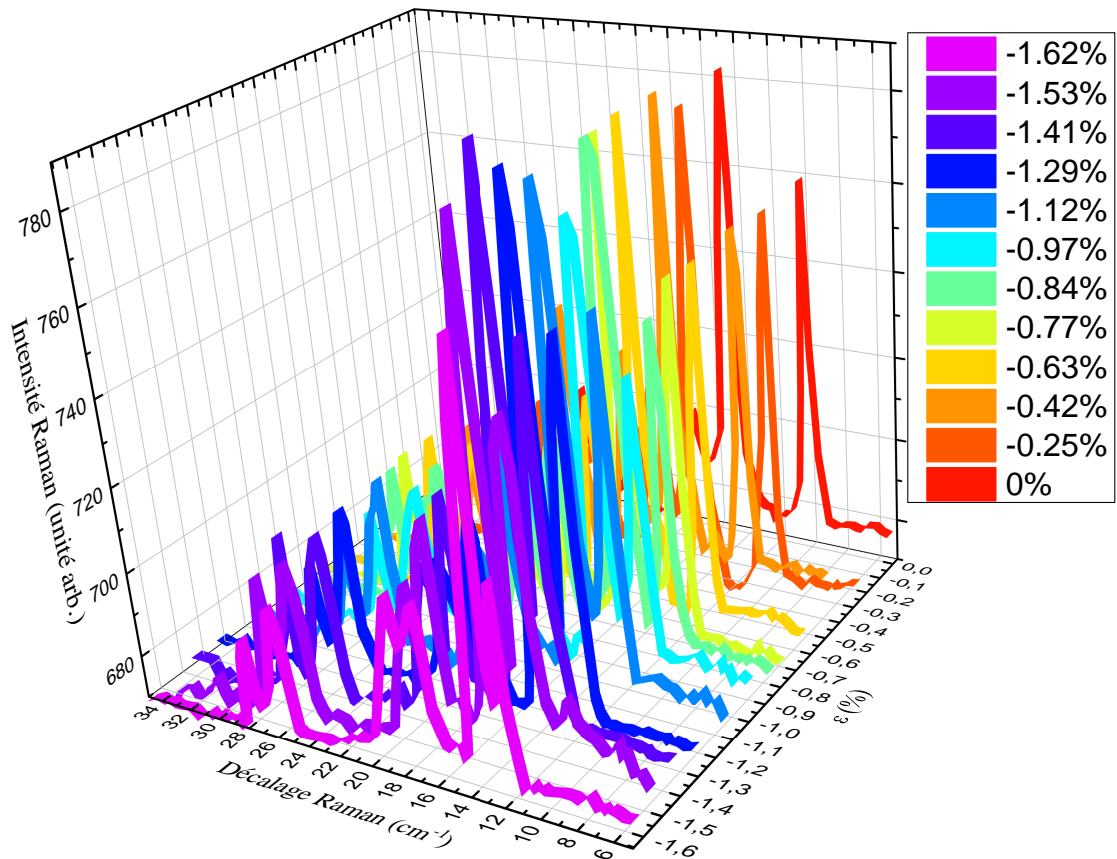


FIGURE 4.32 – Spectres Raman confocal de BiFeO_3 aux basses énergies en fonction de la contrainte imposée.

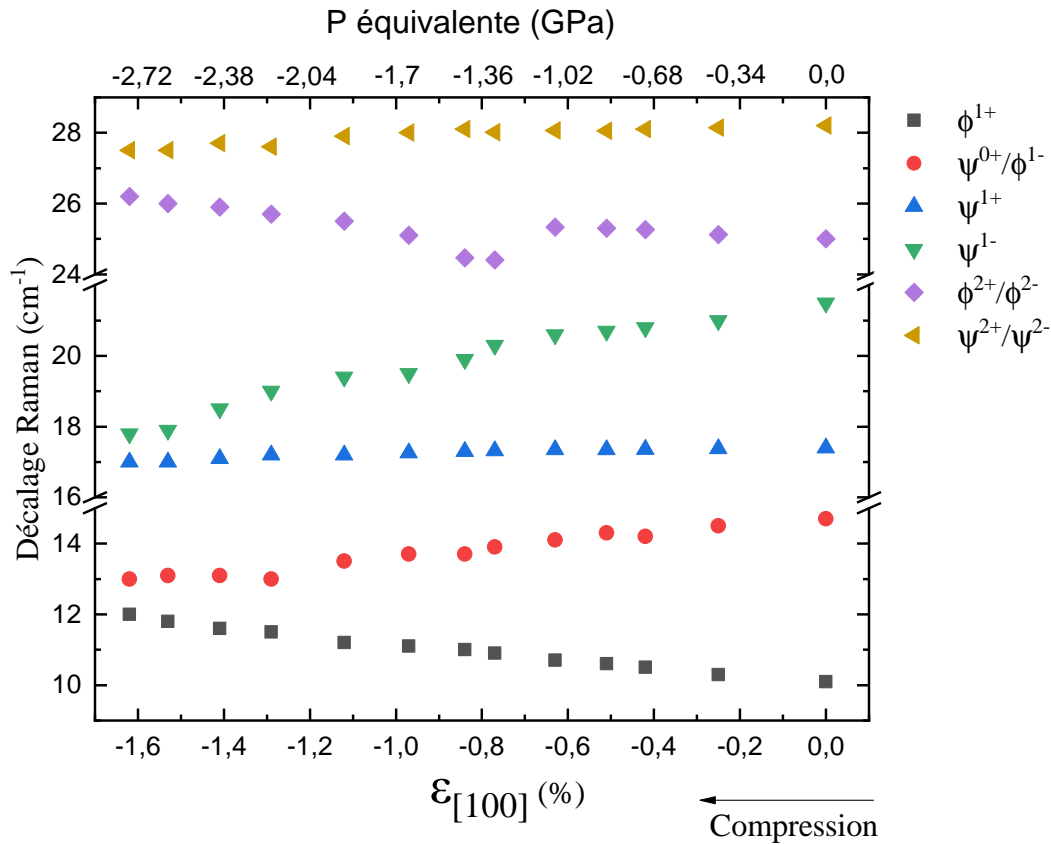


FIGURE 4.33 – Décalage Raman en fonction de la contrainte imposée pour les excitations de basses énergies.

Les modes ψ^{+0} et $\phi^{\pm 1}$ se rejoignent à une énergie de 13 cm^{-1} et une pression hydrostatique équivalente de 2,7 GPa. Si l'on compare cette variation aux données expérimentales sous pression hydrostatique de Buhot *et al.*, le rapprochement de ces deux modes se produisait à 3,5 GPa.

Les modes ψ^{+1} et ψ^{-1} se rejoignent en énergie à $17,5 \text{ cm}^{-1}$. C'est également similaire aux résultats de pression hydrostatique de Buhot *et al.* où les deux modes se rejoignaient à 18 cm^{-1} pour une pression hydrostatique de 3,5 GPa.

Pour les modes $\phi^{\pm 2}$ et $\psi^{\pm 2}$, la différence d'énergie entre ces deux modes se réduit à mesure que la compression augmente jusqu'à une valeur de 26 cm^{-1} pour le mode $\phi^{\pm 2}$ et de $27,5 \text{ cm}^{-1}$ pour le mode $\psi^{\pm 2}$. En comparant aux mesures de Buhot *et al.*, le comportement est analogue et les deux modes seraient présent jusqu'à la transition structurale à 3,5 GPa.

Cette simple comparaison avec les mesures de pression hydrostatique semble indiquer au niveau des ondes de spins qu'avec une compression uniaxiale de l'ordre de - 1,6 %, on s'approche d'une transition magnétique avec la possibilité d'atteindre un ordre antiferromagnétique classique pour BiFeO_3 et la disparition de la cycloïde.

Nous avons ensuite suivi l'activité du mode ψ^1 en fonction de la déformation. La Figure (4.34) compare l'aire intégrée de ψ^1 et du mode E_g à 70 cm^{-1} , mode mou de la transition ferroélectrique.

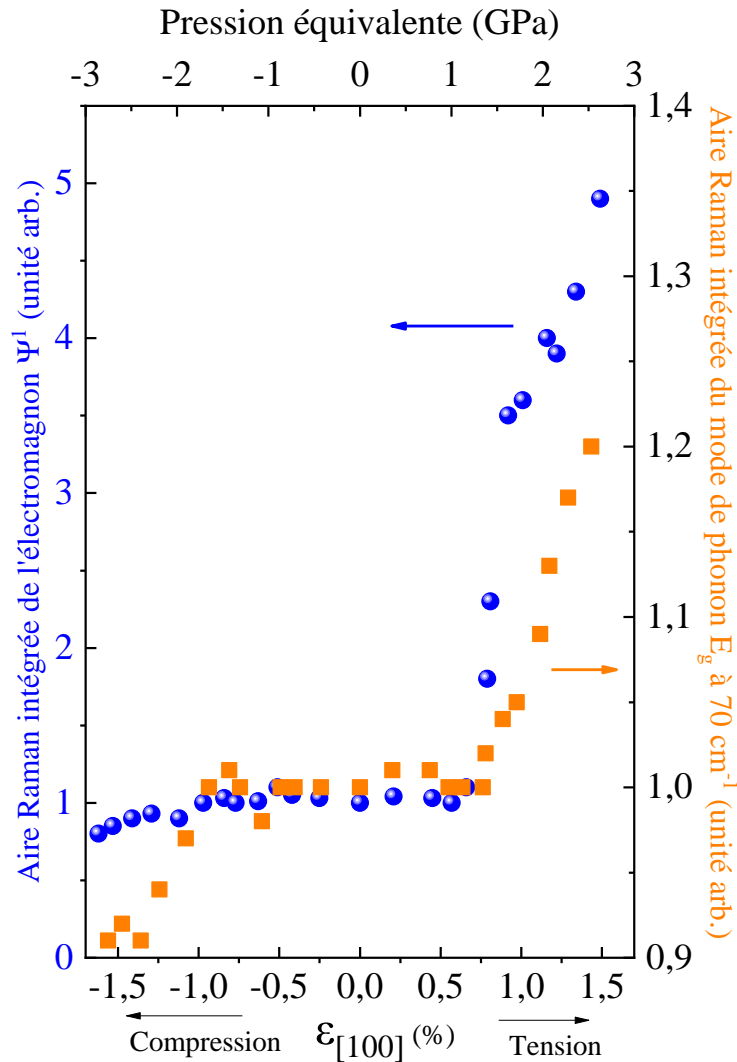


FIGURE 4.34 – Comparaison des aires intégrées de l'électromagnon ψ^1 et du mode mou E_g en fonction de la contrainte imposée.

L'aire des deux modes augmente de façon significative en tension. La polarisation calculée par Dong *et al.* [211] suit le même comportement. Il semble donc possible de relier l'augmentation de la polarisation macroscopique au phonon mou de la transition ferroélectrique et à l'activité de l'électromagnon ψ^1 . Cette mesure confirme les calculs théoriques faisant de ψ^1 un électromagnon. L'augmentation de son activité polaire sous tension uniaxiale ouvre de belles perspectives applicatives.

4.3.5 Commentaires

Avec cette expérience de déformation uniaxiale, nous avons pu montrer que l'application d'une déformation selon la direction [100] provoque un décalage des modes dans BiFeO_3 . Si pour la plupart des modes de phonons ce décalage est minime et similaire aux expériences de pression hydrostatique, les deux modes E_g aux basses énergies sont les seuls dans lesquels nous observons clairement un effet de pure déformation uniaxiale. Le comportement des ondes de spins en compression semble

suggérer que l'on est proche d'une transition magnétique. Des calculs de Laurent Bellaïche sont en cours afin de déterminer le diagramme de phase de BiFeO_3 sous déformation uniaxiale.

L'aire intégrée du mode ψ^1 augmente de façon significative en tension et suit le comportement théorique de la polarisation. Ce mode d'onde de spin est un électromagnon dont l'activité polaire semble couplée à la polarisation.

Par manque de temps, nous n'avons pas eu l'opportunité d'exploiter totalement la fréquence des ondes de spins en tension.

Le processus de déformation engendre également des domaines magnétiques et ferroélectrique cependant, à l'échelle de nos mesures, nous n'avons pu observer de signature Raman mettant en évidence de tels changements.

Afin d'éviter de casser l'échantillon (Figure (4.35)) lors de la descente à très basse température, j'ai développé une nouvelle méthode de collage, en appliquant directement une tension lors du collage. En faisant cela, l'échantillon se retrouve collé avec une légère tension, que l'on relâche une fois la colle séchée. Il est alors sous une légère compression, que l'on compense lors de la descente en température. Cette méthode pourra être mise en œuvre dans de prochaines mesures à très basse température.

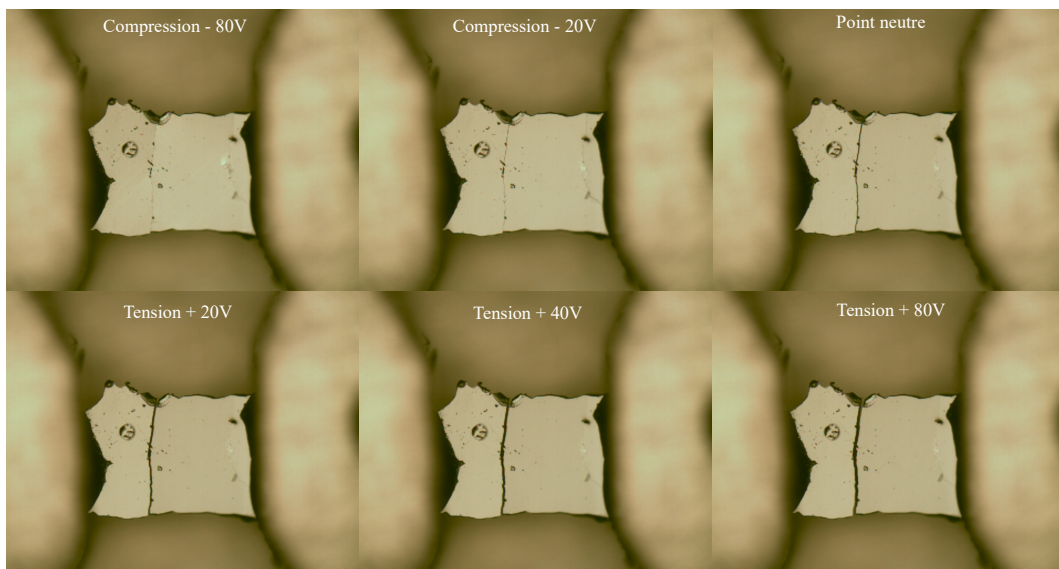


FIGURE 4.35 – Photos au microscope de l'échantillon cassé sous l'application de différents courants afin d'illustrer le phénomène de rupture.

Je vais à présent développer les mesures réalisées sur l'oxyde de cuivre CuO .

4.4 Etude des électromagnons de CuO par spectroscopie IR/THz et Raman

Cette partie, débute par la présentation des mesures et théories concernant les électromagnons dans CuO . J'introduirai ensuite les échantillons utilisés pour ces expériences pour enfin présenter les deux expériences que nous avons réalisé : une étude des électromagnons dans CuO par spectroscopie Raman et IR/THz à pression ambiante,

puis une dépendance en pression de l'un des électromagnons observé.

4.4.1 Électromagnons dans CuO et mesures précédentes

On rappelle que CuO possède une structure monoclinique quasi 1D. Il est paraélectrique à température ambiante et passe par deux phases antiferromagnétique, l'une en deçà de $T_{N2} = 230$ K (phase appelée AF2) et l'autre sous $T_{N1} = 212.5$ K (phase appelée AF1). La phase AF2 est la plus intéressante car c'est elle qui présente les caractéristiques de multiferroïcité de CuO.

Dans la phase AF2, il est attendu deux électromagnons : l'un est révélé à 24 cm^{-1} avec la composante électrique de la lumière orientée selon la direction $[101]$ tandis que le second est attendu à 105 cm^{-1} avec le champ électrique de la lumière orienté selon la direction $[010]$. L'électromagnon à 24 cm^{-1} est induit par une interaction Dzyaloshinskii-Moriya tandis que celui à 105 cm^{-1} provient d'un mécanisme de striction d'échange.

Le premier électromagnon a déjà été observé par Jones *et al.* [16] avec des mesures de spectroscopie IR/THz. L'électromagnon est mesuré à une énergie de $2,9 \text{ meV}$ (24 cm^{-1}) et à une largeur très importante de 2 à 6 meV (16 à 48 cm^{-1}) comme le montre la Figure (4.36).

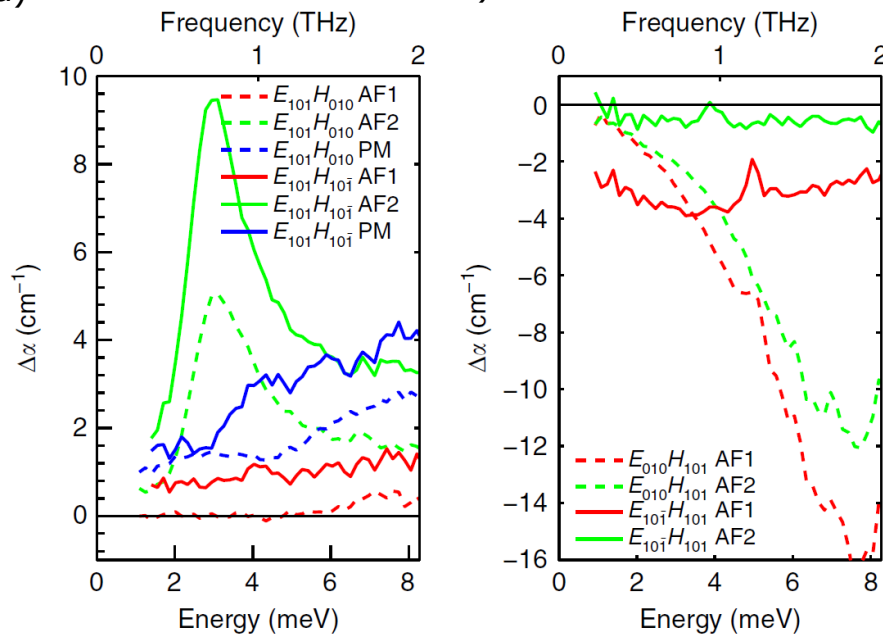


FIGURE 4.36 – Électromagnon dû à l'interaction DM inverse dans CuO - **a.** Spectre THz de l'absorption en fonction de l'énergie pour une température de 216 K et un champ électrique selon $[101]$. On voit une très forte absorption autour de $2,9 \text{ meV}$ avec un champ magnétique selon la direction $[10\bar{1}]$. **b.** Spectre d'absorption en fonction de l'énergie dans CuO pour un champ magnétique selon la direction $[101]$. Résultats extraits de l'article de Jones *et al.* [16].

Afin de vérifier si l'excitation était bien un électromagnon associé à la phase multiferroïque, Jones *et al.* ont également fait varier la température (phase AF1 en rouge et phase paramagnétique en bleue). Dans les autres phases, l'électromagnon

n'est pas présent. L'électromagnon est présent lorsque la composante électrique de la lumière est selon la direction $[101]$ et la composante magnétique selon la direction $[010]$ et $[10\bar{1}]$. Ces mesures sont en accords avec les règles de sélections de l'électromagnon de basse énergie induit par DM.

Le second électromagnon, attendu à une énergie de 105 cm^{-1} est activé avec une polarisation du champ électrique de la lumière orientée selon l'axe b $[010]$ du cristal mais n'a jamais été observé expérimentalement. Il a seulement été prédit théoriquement par Cao *et al.* [126]

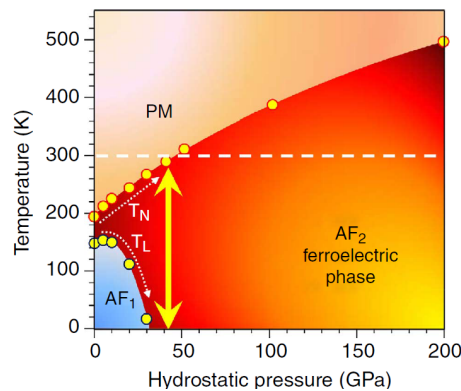


FIGURE 4.37 – Diagramme de la température en fonction de la pression hydrostatique dans CuO. On voit qu'à partir de 40 GPa, on atteint les propriétés multiferroïques de CuO à température ambiante. Ce diagramme est tiré de l'article de Rocquefelte *et al.* [131].

Comme nous l'avons vu dans le chapitre (2.5), deux études récentes ont montré que la plage multiferroïque AF2 peut être amenée à température ambiante. La première étude est un article théorique de Rocquefelte *et al.* [131] où un diagramme de phase de cette phase AF2 en fonction de la pression hydrostatique imposée est calculé par des méthodes Monte-Carlo ainsi que de la théorie fonctionnelle de la densité. Ce diagramme, rappelé en Figure (4.37), montre que la température ambiante pourrait être atteinte sous une pression de 40 GPa.

La seconde étude, très récente de Lafargue-Dit-Hauret *et al.* [132], a montré une extension de la plage multiferroïque sous l'application de 6 GPa. Cette mesure de la constante diélectrique est rappelée en Figure (4.38).

Avec 6 GPa, la température d'apparition de la phase AF2 passe de $T_{N1} = 207\text{ K}$ à 190 K tandis que sa température de disparition passe de $T_{N2} = 212,5\text{ K}$ à 250 K . Le diagramme de phase de la température en fonction de la pression a été réévalué et la phase AF2 pourrait être atteinte sous 20 GPa, comme le montre la Figure (4.39).

Cette mesure de la constante diélectrique ne permet pas d'observer le comportement de l'électromagnon sous pression sachant que ce dernier est la signature irréfutable de la phase multiferroïque.

4.4.2 Présentation des échantillons

Les échantillons étudiés ont été synthétisés par Dalila Bounoua du laboratoire Léon Brillouin. Ces trois échantillons, d'une taille centimétrique, sont les trois plans d'un

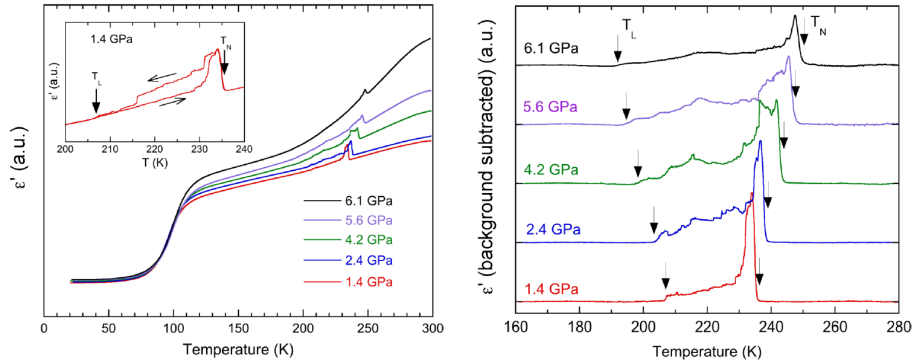


FIGURE 4.38 – Mesure de la constante diélectrique en fonction de la température sous l’effet d’une pression hydrostatique pour le composé CuO - **a**. Spectres bruts de la mesure de constante diélectrique pour CuO sous l’effet d’une pression hydrostatique. **b**. Mesure de la constante diélectrique en fonction de la température sous l’application d’une pression hydrostatique avec soustraction du bruit. Sous 1,4 GPa, $T_{N1} = 207$ K et $T_{N2} = 233$ K tandis que sous 6,1 GPa, $T_{N1} = 190$ K et $T_{N2} = 250$ K. Figure tirée de l’article de Lafargue-Dit-Hauret *et al.* [132].

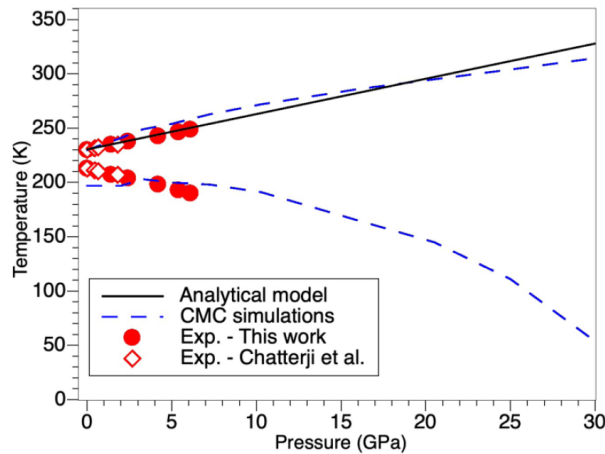


FIGURE 4.39 – Diagramme de température en fonction de la pression hydrostatique pour la phase multiferroïque de CuO. Les résultats des mesures de constante diélectrique de [132], des mesures de neutrons de [133] ainsi que des simulations sont reportées. Cette figure est tirée de l’article de Lafargue-Dit-Hauret *et al.* [132].

même échantillon (Figure (4.40)).

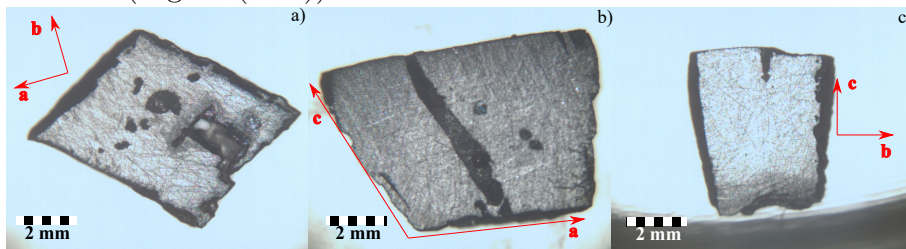


FIGURE 4.40 – Photographie au microscope des trois échantillons de CuO - **a**. plan ab. **b**. plan ac. **c**. plan bc.

Comme l’orientation des échantillons et la direction de la composante électrique

de la lumière incidente est fondamentale pour nos expériences, nous avons de nouveau réalisé des mesures de diffractométrie par rayons X avec l'aide de Benoît Baptiste. Ces mesures nous ont permis de nous assurer de l'orientation des plans.

Il était également nécessaire d'amincir à $100\ \mu\text{m}$ les échantillons afin de réaliser dans un second temps les mesures de pression hydrostatique. La difficulté de cette procédure est d'obtenir un échantillon suffisamment fin pour pouvoir le déposer dans la cellule pression sans qu'il ne se casse mais également qu'il soit suffisamment épais pour nous permettre de voir les excitations qui nous intéressent. La photographie de l'échantillon, observé au microscope et monté dans la cellule est donnée en Figure (4.41).

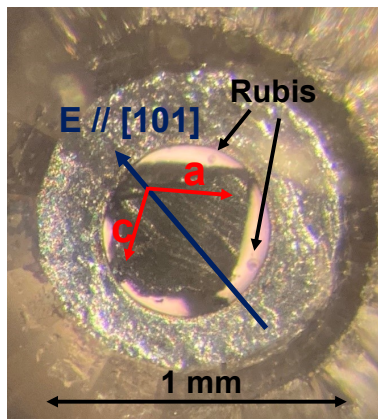


FIGURE 4.41 – Photographie au microscope du plan ac de CuO déposé dans la cellule pression. On voit également les rubis nous permettant de contrôler la valeur de la pression imposée dans la cellule.

4.4.3 Observations des différentes excitations dans CuO

Un premier objectif de cette mesure était tout d'abord de réussir à observer le premier électromagnon, déjà observé, avec le champ électrique de la lumière dans la direction $[101]$ du plan ac . Le deuxième objectif était de tenter d'observer le second électromagnon, encore jamais observé, avec le champ électrique de la lumière orienté selon la direction $[010]$ (axe b) de l'échantillon.

Électromagnon dans le plan ac par spectroscopie IR

Toutes les mesures de spectroscopie IR/THz ont été réalisées sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL avec l'aide de Marine Verseils, Jean-Blaise Brubach et Pascale Roy.

Les mesures ont été faites en transmission dans le cryostat ARS de la ligne. Pour chaque température, 50 scans étaient réalisés. L'ensemble des résultats présentés sont en absorbance relative avec comme spectre de référence le spectre de CuO à 290 K.

Le premier plan étudié est le plan ac dans la gamme en énergie $15 - 45\ \text{cm}^{-1}$. La Figure (4.42) présente le résultat obtenu pour le composante électrique de la lumière orientée selon la direction $[101]$ (Figure (4.42.a)) et selon la direction $[10-1]$ (Figure (4.42.b)).

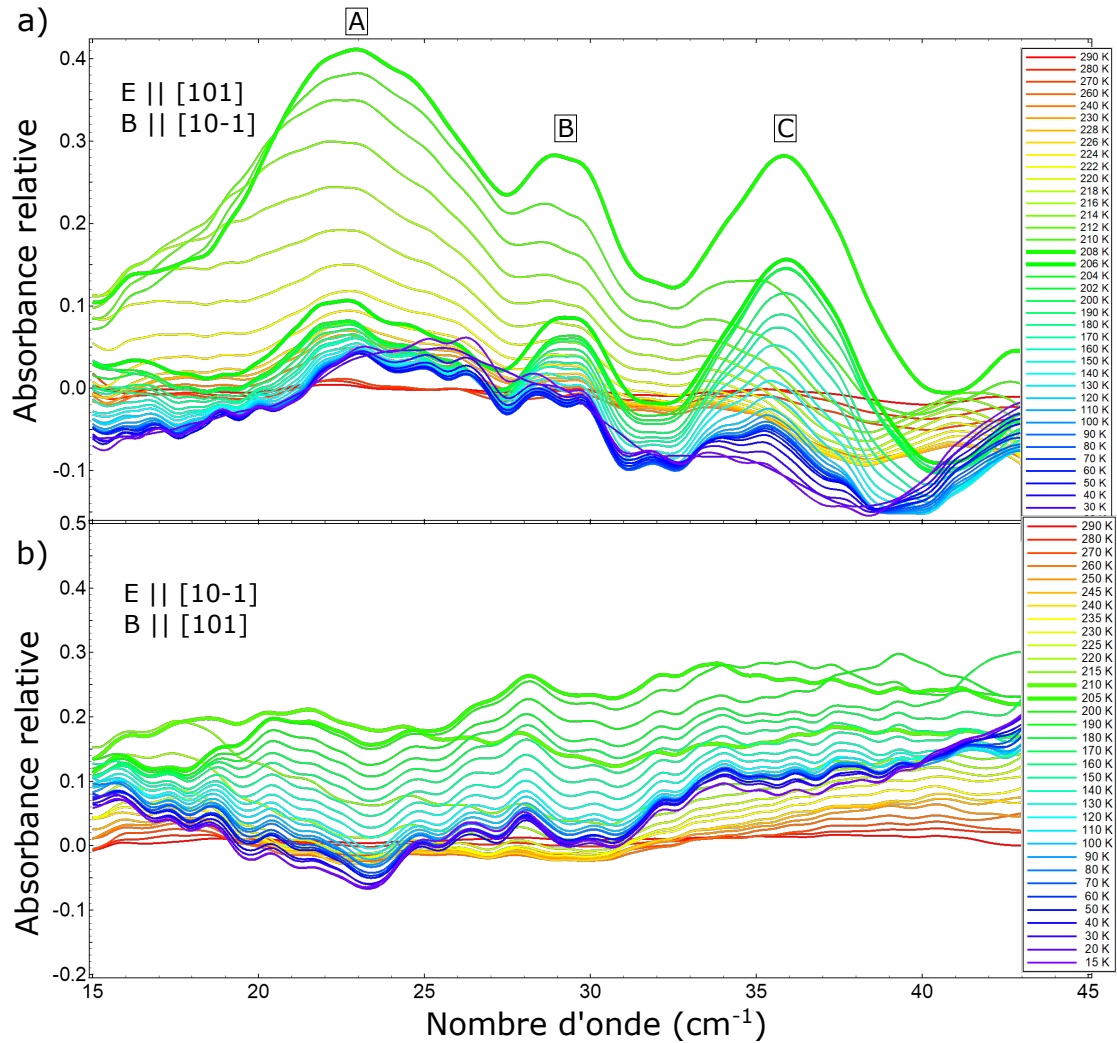


FIGURE 4.42 – Spectres du plan ac de CuO étudié en spectroscopie THz. Les spectres de référence nous permettant de soustraire le fond ont été pris à 300 K. On montre ici une montée en température de 10 K à 300 K - **a.** Spectres pour la composante électrique de la lumière selon la direction [101] et la composante magnétique selon la direction [10-1]. **b.** Spectres pour la composante électrique de la lumière selon la direction [10-1] et la composante magnétique selon la direction [101].

Sur la Figure (4.42.a) les courbes violettes et bleues, correspondant aux plus basses températures (15 - 140 K), ne présentent pas d'excitations particulières. Cette gamme en température correspond à la phase AF1 présentée précédemment. Les courbes vertes (170 - 216 K) montrent en revanche une apparition soudaine d'excitations. Cette apparition se fait à une température de 206 K, température d'apparition de la phase AF2, multiferroïque. On note ces trois excitations A, B et C. Au-delà de 216 K (courbes jaunes puis rouges), on ne discerne plus aucune excitation. La Figure (4.42.b) ne montre aucune excitation sur l'ensemble de la gamme en température.

En comparant les deux figures, on constate clairement que l'activation des modes A, B et C a lieu uniquement dans la phase AF2 lorsque la composante électrique de la lumière est selon la direction [101] et la composante magnétique selon la direction [10-1] (Figure (4.42.a)). Notre mesure est conforme aux règles de sélections

de l'électromagnon observé par Jones *et al.* [16].

L'excitation A se situe autour de 24 cm^{-1} , ce qui correspond à l'énergie d'observation de l'électromagnon par Jones *et al.*, l'excitation B se situe à 30 cm^{-1} et l'excitation C se situe à 37 cm^{-1} . On peut immédiatement noter que la largeur de ces excitations (10 cm^{-1} pour A) est inférieure à la largeur de l'électromagnon mesuré par Jones *et al.* [16] de 48 cm^{-1} .

Afin de s'assurer des règles de sélections des différentes excitations observées, nous avons mesuré la dépendance angulaire du plan ac de CuO, en fixant notre échantillon sur un rotateur pour faire varier in situ la polarisation incidente de la composante électrique de la lumière. Cette dépendance angulaire est donnée en Figure (4.43).

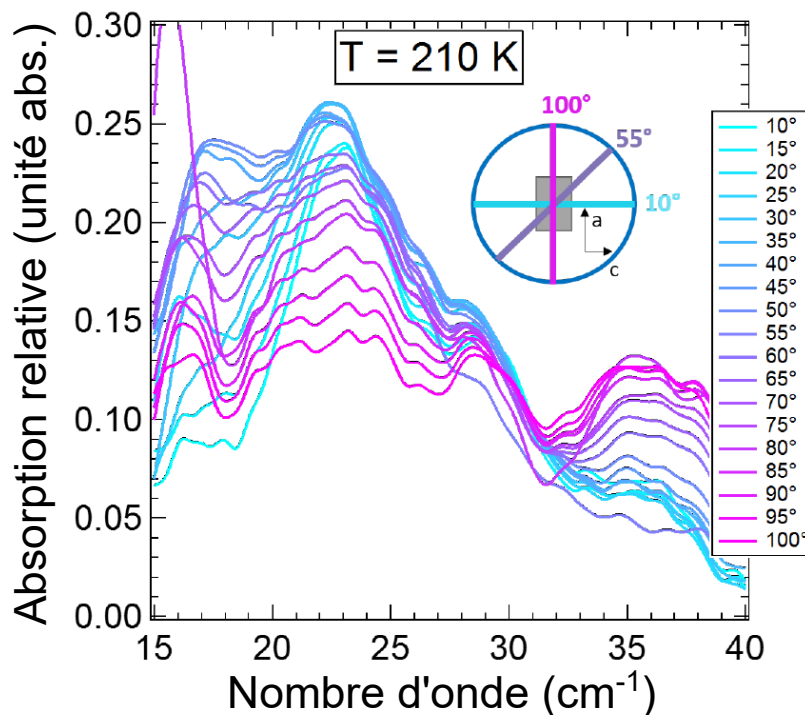


FIGURE 4.43 – Dépendance angulaire des excitations observées dans le plan ac de CuO par spectroscopie THz à une température de 210 K. La polarisation électrique de la lumière incidente varie de 100° (orientée selon l'axe a [100]) à 10° (orientée selon l'axe c [001]).

Sur cette figure, nous pouvons voir la dépendance angulaire des trois excitations observées dans le plan ac de CuO par spectroscopie THz. Lorsque la composante électrique de la lumière est selon l'axe a [100] (angle de 100°), l'excitation A n'est pas très intense. En revanche, les excitations B et C sont maximales.

En tournant l'échantillon de manière à avoir la composante électrique selon l'axe c [001], l'excitation A grandit et atteint son maximum pour un angle de 35° (ce qui correspond à la direction [101]) puis diminue de nouveau jusqu'à 10° . L'excitation B ne semble pas influencée par la composante électrique de la lumière tandis que l'excitation C à son minimum pour E selon c .

Nous avons ensuite tracé l'aire de chacune des excitations en fonction de la température (Figure (4.44)).

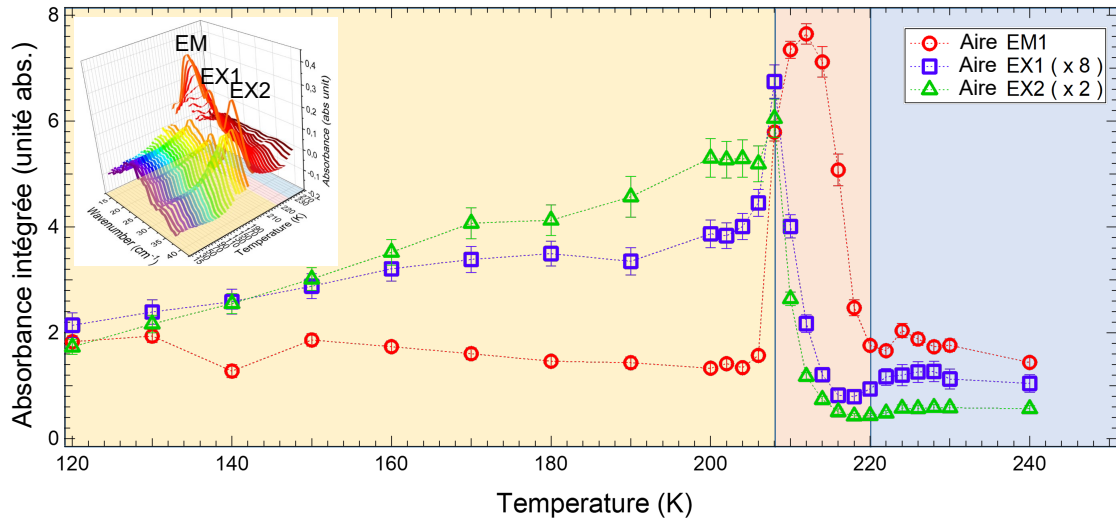


FIGURE 4.44 – Aire des excitations A, B et C en fonction de la température. La phase AF1 est représentée en jaune, la phase AF2 en rouge et la phase paramagnétique en bleu. L'insert en haut à gauche est une vue 3D des spectres en fonction de la température et du nombre d'onde.

Les trois phases du matériau : AF1 (jaune), AF2 (rouge), paramagnétique (bleue) sont également indiquées. L'aire de l'excitation A est représentée avec des carrés rouges tandis que les excitations B et C sont respectivement représentées en bleu et vert.

L'aire des excitations B et C augmente à l'approche de la transition entre la phase AF1 et AF2, puis augmente brusquement à la transition de la phase AF2. Elles décroissent ensuite très fortement pour disparaître dans la phase paramagnétique.

L'excitation A n'existe que dans la phase AF2. Son aire est maximale au début de la phase AF2 puis diminue avant de devenir nulle dans la phase paramagnétique.

L'excitation A est donc un électromagnon caractéristique de la phase AF2 observable avec la polarisation électrique de la lumière orientée selon la direction [101].

Nous pouvons en conclure que le large "électromagnon" observé par Jones *et al.* contient en réalité un électromagnon à 24 cm^{-1} ainsi que deux autres excitations. Nous n'avons pas pu encore déterminer la nature des excitations B et C. Nous pouvons dire qu'il s'agit d'excitations magnétiques. Il pourrait s'agir de spinons qui existent dans la phase 1D AF1 mais qui disparaissent dans AF2 pour donner naissance à des excitations de spins 3D, les magnons. La partie magnétique de l'électromagnon se construirait sur les spinons de la phase AF1.

Électromagnon avec la composante électrique de la lumière selon l'axe b [010] par spectroscopie IR

Nous avons ensuite cherché à observer le deuxième électromagnon prédit dans l'article de Cao.

Un deuxième électromagnon induit par un mécanisme de striction d'échange a été prédit pour une composante électrique de la lumière selon l'axe b [010] de l'échantillon,

et devrait se trouver autour de 105 cm^{-1} .

Pour chaque mesure, nous nous sommes placés entre 80 et 400 cm^{-1} et nous avons fait varier la température de 10 K à 300 K .

Je présente en Figure (4.45) nos mesures d'absorption pour le plan ab .

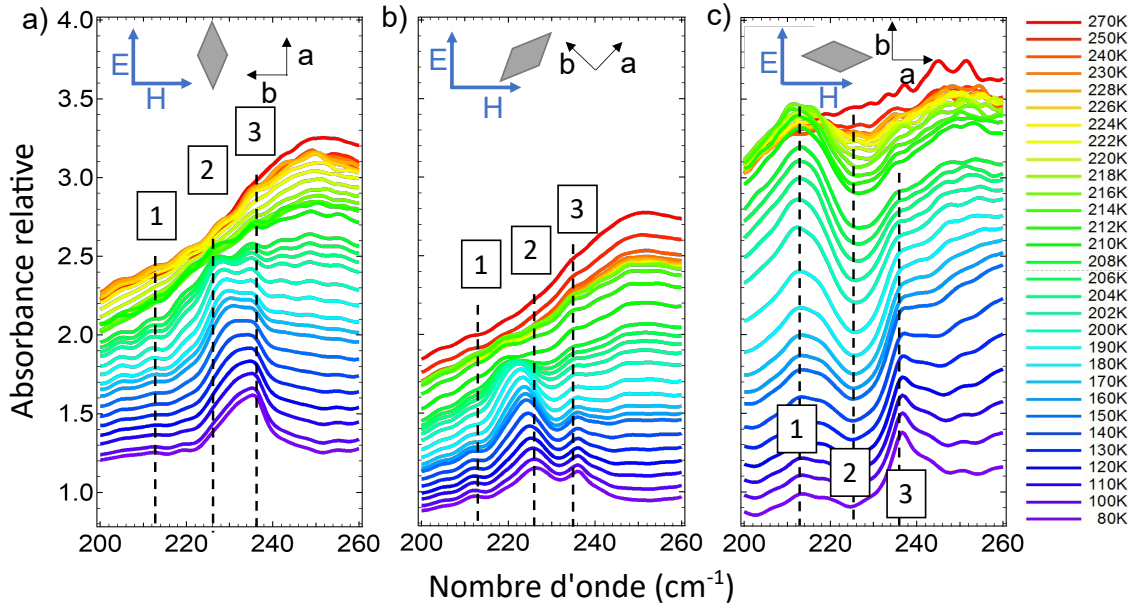


FIGURE 4.45 – Mesures de spectroscopie infrarouge pour le plan ab de CuO avec la composante électrique (et magnétique) de la lumière incidente orientée selon la direction a . [100] ([010]) **b.** [110] ([1-10]) **c.** [010] ([100]).

Seuls les résultats sur la plage $200 - 260 \text{ cm}^{-1}$ sont présentés. En effet, sur le reste de la plage, il ne semblait pas y avoir d'excitations variants avec la polarisation de la lumière.

Sur la Figure (4.45.a) nous représentons les spectres du plan ab avec la composante électrique de la lumière selon la direction a [100] et la composante magnétique selon la direction b [010]. Nous discernons deux excitations, numérotées 2 et 3. L'excitation 2 semble être présente de 170 à 206 K et est centrée à 228 cm^{-1} . Cette excitation semble être uniquement présente dans la phase AF1. L'excitation 3 est présente dès la basse température et disparaît autour 206 K . Elle est centrée autour de 236 cm^{-1} et semble être également associée à la phase AF1. On représente également la position d'une troisième excitation, notée 1, qui n'est pas présente dans cette configuration.

La mesure de la Figure (4.45.b) a été réalisée avec une composante électrique de la lumière selon la direction [110] et la composante magnétique selon la direction [1-10]. Avec cette géométrie, nous voyons beaucoup mieux l'excitation 2 présente à basse température jusqu'à 206 K . En revanche, l'excitation 3 est moins discernable que précédemment. L'excitation 1 demeure absente.

Enfin, sur la Figure (4.45.c), la composante électrique de la lumière incidente est selon la direction b [010] tandis que la composante magnétique est selon la direction a [100]. Avec ces règles de sélections, nous voyons que l'excitation 2 n'est pas présente tandis que l'excitation 3 subsiste sur la même gamme de température. En revanche,

une nouvelle excitation, numérotée 1, semble croître à la transition AF2 à 208 K. Elle conserve son intensité durant quelques kelvins avant de chuter (autour de 224 K). Cette excitation est centrée autour de 210 cm^{-1} .

Cette dernière excitation nous semble être la plus intéressante car elle obéit aux règles de sélections de l'électromagnon prédit théoriquement par Cao *et al.* et elle apparaît dans la phase AF2. Cependant, son énergie est le double de l'énergie prédite théoriquement (210 cm^{-1} au lieu de 105 cm^{-1}).

Afin d'affiner notre étude, nous avons étudié les deux autres plans de CuO, le plan *ac* dont les résultats sont donnés en Figure (4.46) et le plan *bc* avec les résultats en Figure (4.47).

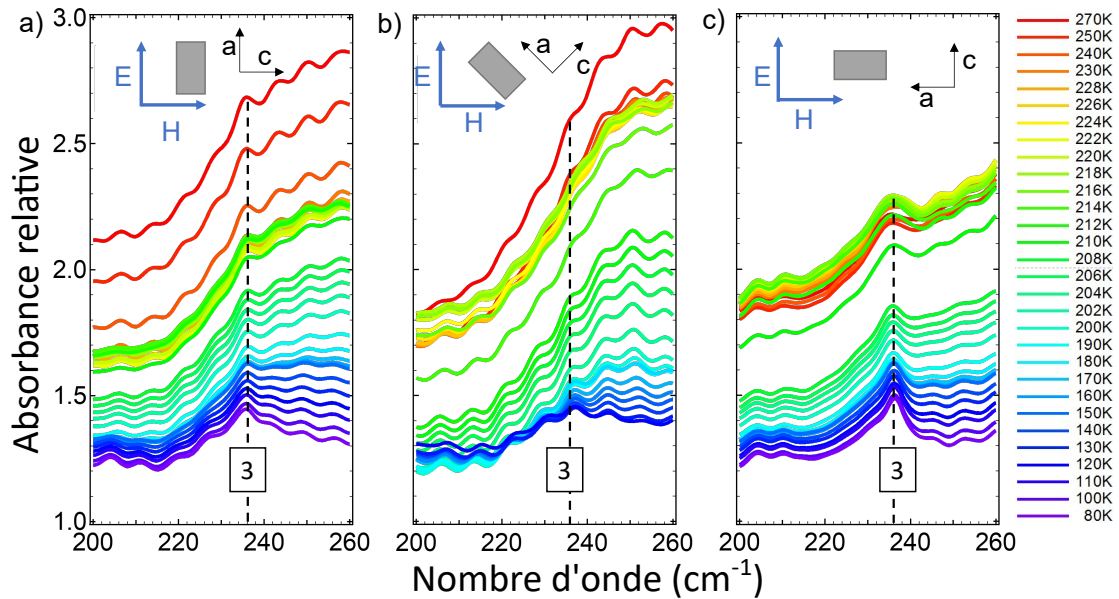


FIGURE 4.46 – Mesures de spectroscopie infrarouge pour le plan *ac* de CuO avec la composante électrique (et magnétique) de la lumière incidente orientée selon la direction **a**. [100] ([001]) **b**. [101] ([-101]) **c**. [001] ([100]).

Sur la Figure (4.46) qui représente les spectres pour le plan *ab* de CuO, seule l'excitation 3 est présente. Elle est toujours située à 236 cm^{-1} et il est difficile de définir un domaine d'existence clair en température. Cette excitation existe à basse température (phase AF1) et ne semble pas disparaître à la transition entre les phases AF1/AF2 et AF2/PM, contrairement au plan *ab*. De plus, elle ne semble pas influencée par la polarisation incidente de la lumière.

Enfin, on présente les résultats sur le plan *bc* en Figure (4.47).

Les résultats de ce plan sont assez complexes. Nous pouvons tout d'abord dire qu'aucune excitation n'est visible lorsque la composante électrique de la lumière incidente est selon la direction *c* [001] du cristal.

En revanche, plusieurs excitations sont présentes lorsque la composante électrique est selon *b* et la composante magnétique selon *c*. Pour y voir un peu plus clair, la Figure (4.48) présente le spectre en Figure (4.47.a) en traçant différentes températures.

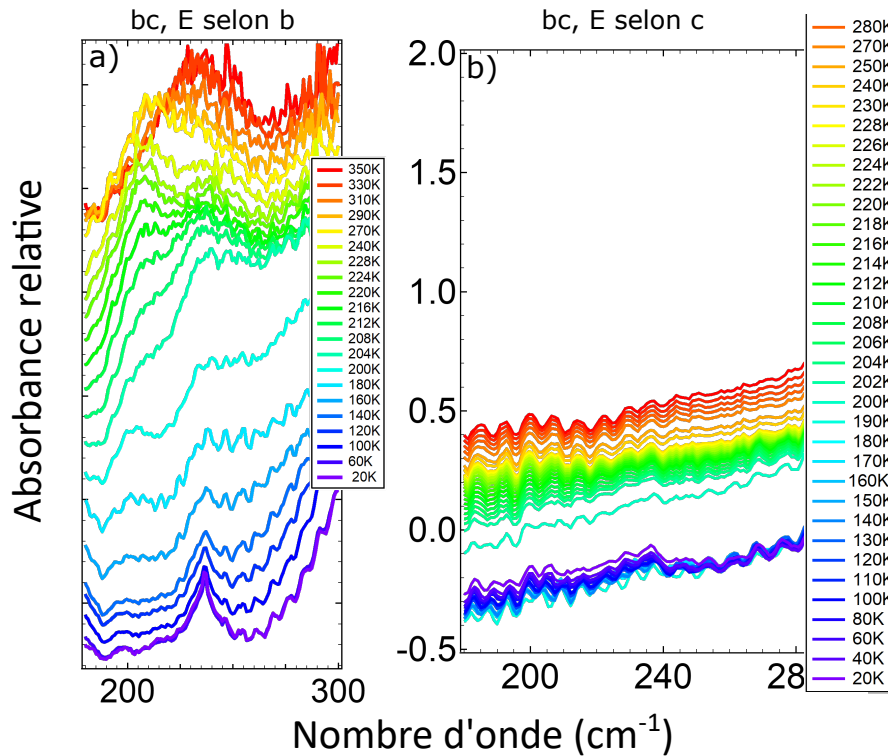


FIGURE 4.47 – Mesures de spectroscopie infrarouge pour le plan bc de CuO avec la composante électrique (et magnétique) de la lumière incidente orientée selon la direction **a.** [010] (**b.** [001] ([010])).

Sur la Figure (4.48.a), toutes les températures du plan bc avec la composante électrique de la lumière incidente orientée selon la direction b [010] et la composante magnétique selon la direction c [001] sont affichées. Un saut dans les valeurs d'absorbance est visible à partir de 180 K.

La Figure (4.48.b) présente la même mesure avec des températures sélectionnées tous les 10 K. Sur ces données, nous pouvons voir l'excitation 1 apparaître à partir de 200 K puis devenir maximale à 210 K à une énergie de 210 cm^{-1} . Elle semble ensuite disparaître très rapidement. Cette disparition coïncide avec le saut en absorbance précédemment évoqué. On observe toujours l'excitation 3, déjà présente dans les autres plans.

Enfin, la Figure (4.48.c) représente toujours la même mesure mais avec des températures proches de la transition AF1/AF2.

Sur cette figure, deux choses sont à noter. La première est que l'excitation 3 à 236 cm^{-1} est encore une fois présente à basse température et disparaît à l'approche de la transition AF1/AF2. La seconde, beaucoup plus curieuse, est l'apparition d'un mode noté 4 à partir de 180 K. Ce mode augmente beaucoup en intensité et se déplace également en énergie. Il passe de 200 cm^{-1} à 160 K jusqu'à 240 cm^{-1} à 350 K. À ce jour, nous ne comprenons pas ce mode qui n'est visible que dans cette géométrie.

Pour résumer l'ensemble de ces mesures à haute fréquence, nous avons observé quatre modes :

- Un premier mode à 210 cm^{-1} que nous pensons être l'électromagnon prédit par

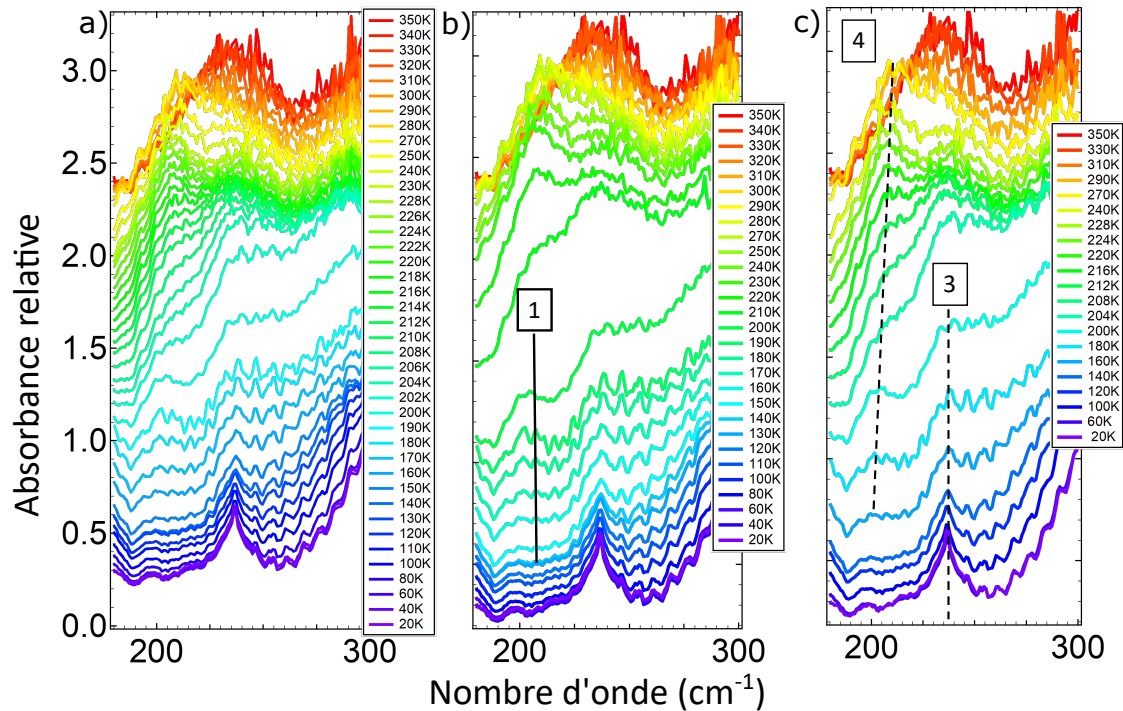


FIGURE 4.48 – Mesures de spectroscopie infrarouge pour le plan bc de CuO avec la composante électrique (et magnétique) de la lumière incidente orientée selon la direction $[010]$ ($[001]$). Ici on représente trois fois les mêmes données - **a.** Représentation de l'ensemble des spectres réalisés avec cette géométrie. **b.** Représentation des températures pour mettre en avant l'excitation 1. **c.** Représentation des températures pour mettre en avant l'excitation 4 et l'excitation 3.

Cao *et al.*. En effet, ce mode respecte toutes les règles de sélections de l'électromagnon (composante électrique de la lumière incidente orientée selon la direction b $[010]$) et apparaît dans la phase AF2. Par contre, il se situe au double de l'énergie attendue (210 cm^{-1} au lieu de 105 cm^{-1}).

- Un second mode à une énergie de 228 cm^{-1} , présent à basse température jusqu'à la transition AF1/AF2, visible uniquement dans le plan ab et inactif lorsque la composante électrique de la lumière est selon l'axe b $[010]$ et la composante magnétique selon l'axe a $[100]$.

- Un troisième mode, visible pour toutes les polarisations de la lumière incidente et quel que soit le plan étudié. Cette excitation est centrée autour de 236 cm^{-1} et est présente dès les basses températures jusqu'à la transition AF1/AF2.

- Un quatrième mode, visible seulement pour le plan bc avec la polarisation électrique selon la direction b $[010]$. Ce mode à un comportement assez complexe. Il apparaît à partir de 180 K à une énergie de 200 cm^{-1} et reste présent au travers des transitions de phase. À 350 K , son énergie est de 240 cm^{-1} . Il est très difficile de comprendre ce mode.

Ces trois derniers modes n'étant pas des phonons, nous n'avons pour le moment pas d'explication sur l'origine de ces modes.

Afin de compléter notre étude, nous avons mesuré les mêmes échantillons que précédemment en spectroscopie Raman.

Observations par spectroscopie Raman

Pour nos expériences de spectroscopie Raman, nous avons tout d'abord essayé d'observer le premier électromagnon mesuré en spectroscopie THz à 24 cm^{-1} . Nous nous sommes malheureusement heurtés à un problème que nous ne pouvons pas contourner. En effet, comme la zone d'apparition de l'électromagnon est dans la phase AF2 (à une température de 208 K), et que l'énergie de l'excitation est assez proche du pic de la diffusion élastique (24 cm^{-1}), une remontée du signal de 0 à 40 cm^{-1} empêche l'observation de cette zone. Cette contribution aux basses énergies est probablement due à des fluctuations magnétiques.

Nous avons ensuite mené la même étude que celle réalisée dans la partie précédente en spectroscopie IR, sur chacun des échantillons et centré autour de 200 cm^{-1} . Pour ces expériences, nous avons utilisé une longueur d'onde $\lambda = 642 \text{ nm}$. Nous avons commencé par étudier le plan *ab* dans lequel nous pensons observer le deuxième électromagnon en spectroscopie IR. Ces résultats sont présentés en Figure (4.49).

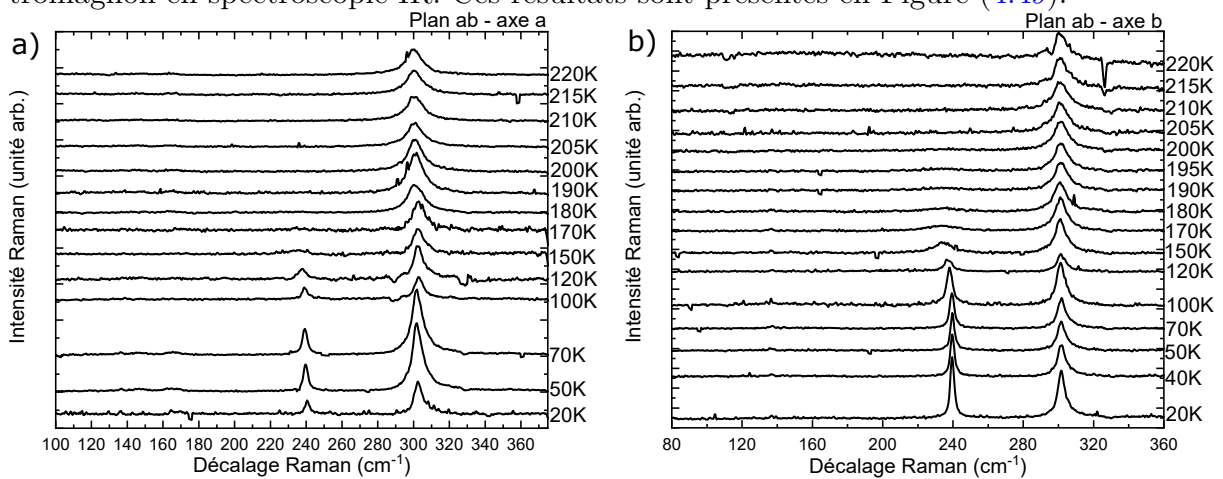


FIGURE 4.49 – Mesures en spectroscopie Raman pour le plan *ab* de CuO avec une polarisation de la lumière incidente **a.** verticale (selon la direction [010]) **b.** horizontale (selon la direction [100]).

Sur cette figure, chaque spectre correspond à une durée de 1 heure d'acquisition. Les mesures sont sur une plage en température de 20 à 220 K. Sur les deux polarisations, un mode de phonon est visible autour de 304 cm^{-1} à 20 K. Ce mode correspond au mode A_{1g} observé par Goldstein *et al.* [128] à 290 cm^{-1} lors de leurs mesures à température ambiante.

Nous observons également le mode de phason visible dans l'article de Maity *et al.* [130]. Ce mode, centré à 240 cm^{-1} à basse température, se ramoli jusqu'à 230 cm^{-1} avant de disparaître autour de 150 K. Le mode de phason, situé en centre de la zone magnétique, va induire un déphasage de l'ensemble de la cycloïde présente dans AF1 vis à vis du réseau cristallin. Ce type d'excitation a déjà été observé par Katsura *et al.* [212] dans TbMnO_3 , qui possède une structure magnétique similaire à CuO.

En revanche, il n'y a pas de traces en spectroscopie Raman de l'électromagnon observé à 210 cm^{-1} par spectroscopie IR.

Nous avons mesuré l'échantillon *ac* dont les résultats sont donnés en Figure (4.50).

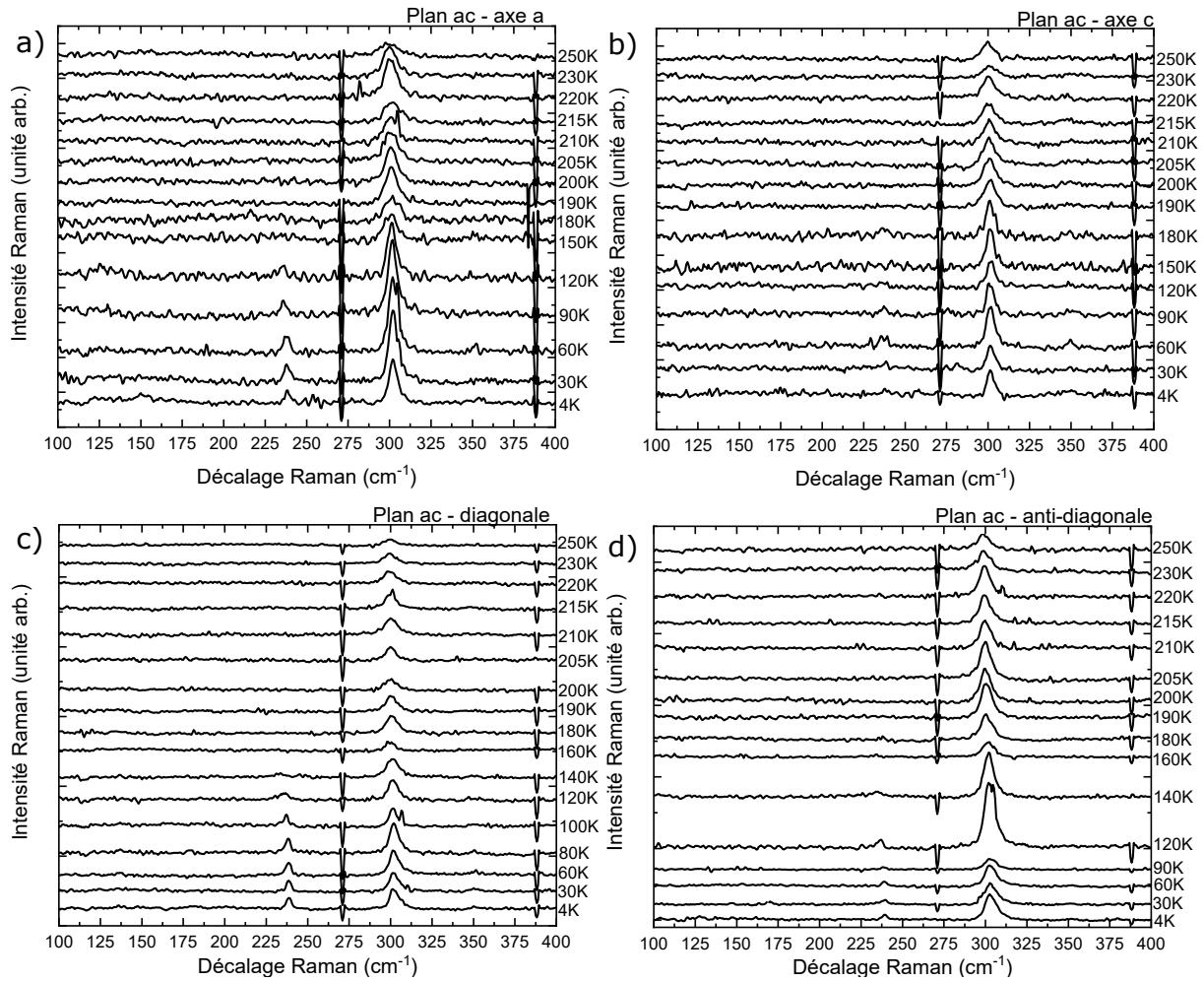


FIGURE 4.50 – Mesures en spectroscopie Raman pour le plan ab de CuO avec une polarisation de la lumière incidente **a.** selon la direction $[100]$ **b.** selon la direction $[001]$. **c.** selon la direction $[101]$. **d.** selon la direction $[-101]$

Pour ce plan, nous avons sélectionné quatre polarisations de la lumière différentes : direction $[100]$ en Figure (4.50.a), direction $[001]$ en Figure (4.50.b), direction $[101]$ en Figure (4.50.c) et la direction $[-101]$ en Figure (4.50.d)

Sur tous les spectres, nous voyons toujours le mode A_{1g} à 304 cm^{-1} à 20 K .

En revanche, le mode à 240 cm^{-1} est très fortement atténué par la polarisation et n'est visible que dans la phase AF1. Il n'est pas visible lorsque la polarisation est selon la direction $[001]$ (axe c) et semble donc être associé aux axes a $[100]$ et b $[010]$. Cette tendance se confirme en regardant les résultats avec les polarisations selon les directions $[101]$ et $[-101]$. En effet, dans ces deux polarisations, nous discernons avec beaucoup de difficulté ce mode qui disparaît autour de 140 K (même si il est difficile de voir au-delà vu le peu de signal Raman récolté).

Afin de vérifier les règles de sélections du mode à 240 cm^{-1} , nous avons analysé le dernier plan, le plan bc (Figure (4.51)).

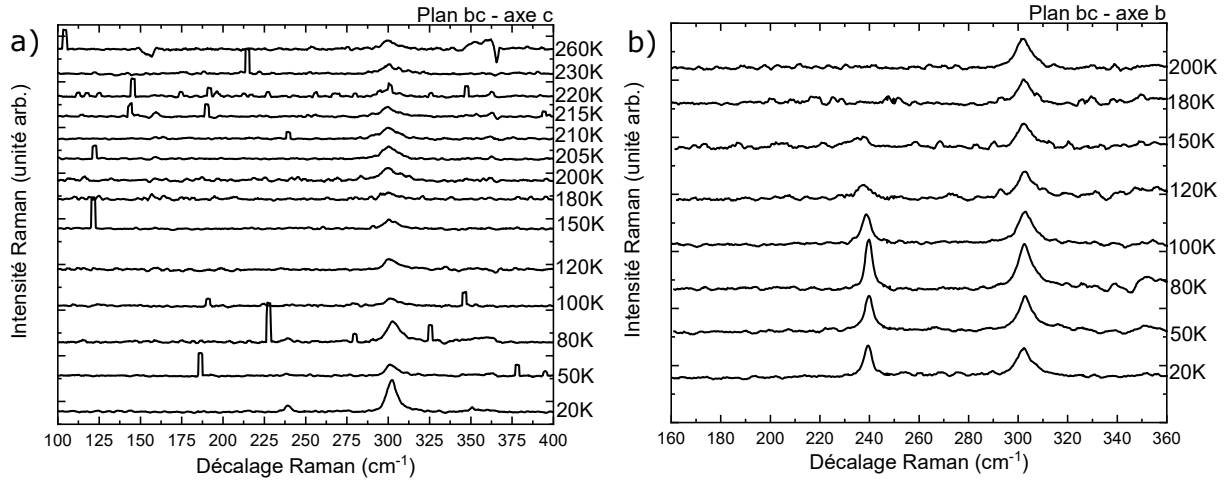


FIGURE 4.51 – Mesure de spectroscopie Raman pour le plan bc de CuO avec une polarisation de la lumière incidente **a.** verticale (selon la direction $[001]$) **b.** horizontale (selon la direction $[010]$).

Le mode A_{1g} à 304 cm^{-1} est toujours visible. L'excitation à 240 cm^{-1} n'est visible que lorsque la polarisation est selon la direction $[010]$ (axe b). Cette excitation semble donc être associée au plan ab .

Pour conclure, ces mesures Raman ne nous ont pas permis d'observer d'électromagnons. Nous avons observé le mode A_{1g} à 304 cm^{-1} à une température de 20 K . Nous avons également mesuré une excitation à 240 cm^{-1} associée au plan ab sans pour autant parvenir à en déterminer sa nature. Maity *et al.* ont assigné ce mode, visible en diffusion inélastique des neutrons, à un phason. Cette excitation magnétique a déjà été observée dans TbMnO_3 , qui possède une structure magnétique similaire à CuO. Pour aller plus loin il serait intéressant d'effectuer des mesures avec différentes longueurs d'ondes afin d'exalter certaines excitations et d'éventuellement détecter par un effet de résonance l'électromagnon de haute énergie.

Je vais maintenant présenter les mesures de pression hydrostatique réalisées sur CuO par spectroscopie THz.

4.4.4 Étude de la dépendance d'un électromagnon de CuO sous pression hydrostatique par spectroscopie THz

Comme nous avons pu le voir dans les résultats de la partie précédente (Figure (4.42)), un électromagnon est visible dans CuO lorsque la composante électrique de la lumière incidente est selon la direction $[101]$. Cet électromagnon est centré autour de 24 cm^{-1} et est accompagné de deux excitations d'origines inconnues.

Cet électromagnon noté EM1 est la signature en spectroscopie de la phase AF2 multiferroïque dans CuO.

Rocquefelte *et al.* ont montré théoriquement qu'il était possible d'étendre la plage d'apparition de la phase AF2 dans CuO sous l'action de la pression hydrostatique, permettant même d'atteindre les propriétés multiferroïques de CuO à température ambiante sous 40 GPa . En complément de cela, une très récente étude expérimentale a montré que cet effet d'extension était possible expérimentalement en mesurant la

constante diélectrique et en observant la phase multiferroïque jusqu'à 250 K sous une pression de 6 GPa [132].

Une révision du diagramme de phase, en lien avec ces résultats expérimentaux, indique que la phase AF2 serait étendue à la température ambiante sous seulement 20 GPa.

Parallèlement à ces travaux, nous avons débuté depuis avril 2019 des mesures THz sous pression. L'une des difficultés était la préparation des échantillons, comme illustré en Figure (4.41).

Pour réaliser chaque série de mesures à différentes pressions, nous avons adopté un protocole expérimental similaire pour chaque série.

Nous descendons tout d'abord à basse température (≈ 100 K) puis nous imposons la pression à l'intérieur de la cellule à enclume de diamant. Nous laissons thermaliser le système durant 2h avant de commencer une montée en température.

Comme l'apparition de l'électromagnon est très soudaine, nous avons choisi une rampe en température pour avoir une dérive de température constante.

Nous imposons tout d'abord une rampe de 0,5 K/min jusqu'à 170 K durant laquelle nous réalisons des mesures tous les 5 K. Puis nous modifions cette rampe à 0,2 K/min de 170 K à 250 K en réalisant des points tous les 2 K.

Les résultats de ces expériences sont donnés en Figure (4.52).

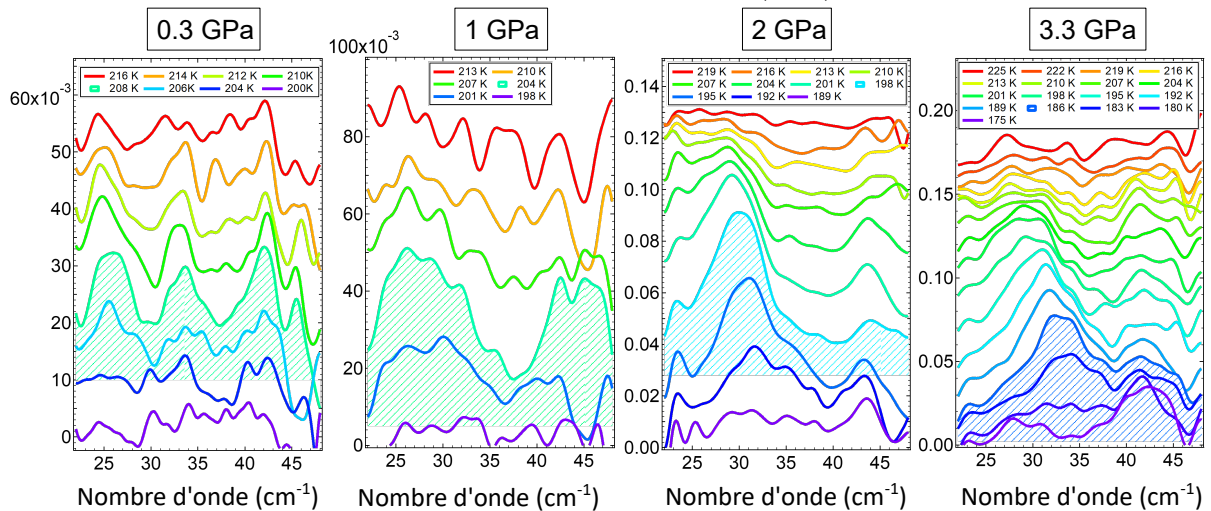


FIGURE 4.52 – Spectre THz du plan ac de CuO pour plusieurs pressions imposées. Les valeurs de pressions sont **a.** 0,3 GPa **b.** 1 GPa **c.** 2 GPa et **d.** 3,3 GPa.

Sur cette figure, nous représentons les spectres THz des températures juste en dessous et dans la zone AF2, zone multiferroïque où EM1 est présent.

Pour une pression imposée de 0,3 GPa, les énergies des excitations sont presque les mêmes que celles observées dans la première expérience sans pression (Figure (4.42)). Nous avons donc trois excitations, une première à 24 cm^{-1} qui est l'électromagnon, une seconde à 34 cm^{-1} au lieu de 30 cm^{-1} dans la première expérience et la dernière excitation à 41 cm^{-1} au lieu de 37 cm^{-1} . L'apparition de la phase a lieu à 208 K, soit la même température que les expériences sans pression hydrostatique. L'excitation disparaît autour de 212 K.

En augmentant la pression (1 GPa), l'électromagnon semble s'élargir, et nous ne discernons plus que deux excitations. EM1 est centré autour de 27 cm^{-1} mais s'étend jusqu'à 37 cm^{-1} tandis que la seconde excitation se trouve centré autour de 43 cm^{-1} . En revanche, la température d'apparition de la phase AF2 se trouve à 204 K, soit 4 K de moins que précédemment. L'excitation disparaît autour de 210 K.

A 2 GPa, l'électromagnon est beaucoup plus intense et centré à 33 cm^{-1} . Une seconde excitation est visible, mais beaucoup moins intense que précédemment (en comparaison à l'intensité de l'électromagnon). Elle est centrée autour de 45 cm^{-1} . La température de la phase AF2 est comprise entre 196 et 213 K.

Enfin, nous avons réalisé une dernière mesure à la pression maximale atteignable avec cet échantillon soit 3,3 GPa. Avec cette pression, l'électromagnon est centré autour de 33 cm^{-1} et apparaît à 186 K. Il est difficile de savoir si l'épaule autour de 43 cm^{-1} est toujours une partie de l'élargissement de EM1 ou bien l'une des deux autres excitations toujours présente. L'excitation disparaît autour de 222 K.

La Figure (4.53) reprend les spectres THz à la température d'apparition de EM1 pour les différentes pressions hydrostatiques imposées.

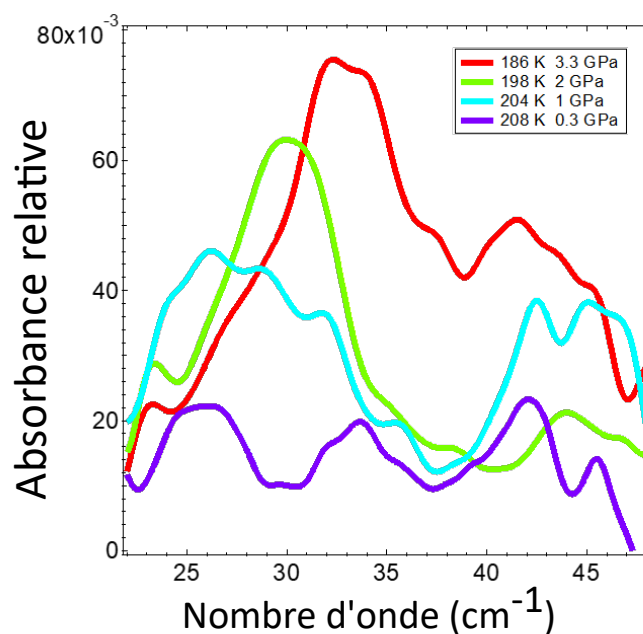


FIGURE 4.53 – Apparition de l'électromagnon dans le plan ac en spectroscopie THz pour différentes pression hydrostatique imposées. Nous voyons le déplacement vers les plus hautes énergies lorsque la pression augmente.

La Figure (4.53) illustre le comportement de l'électromagnon EM1 en pression. Ce dernier se décale en énergie de 24 à 34 cm^{-1} soit 10 cm^{-1} . Son intensité se renforce également sous pression d'un facteur 4.

Pour terminer, nous pouvons tracer le diagramme de CuO en pression. La Figure (4.39) superpose nos données aux mesures de Lafargue-Dit-Hauret *et al* [132].

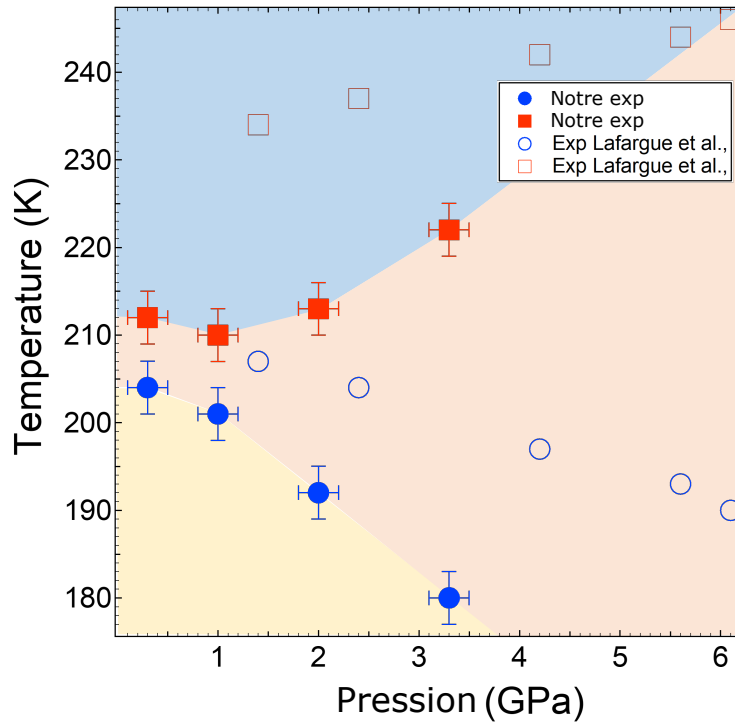


FIGURE 4.54 – Diagramme de phase de CuO représentant les températures de la phase AF2 en fonction de la pression hydrostatique imposée. Nous pouvons voir l’extension de la phase AF2 à mesure que la pression augmente.

On note un décalage entre les mesures de Lafargue-Dit-Hauret et nos mesures. On pourrait imaginer un décalage en température de nos mesures et des leurs cependant les températures des deux mesures sont cohérentes à pression ambiante. La différence de température de disparition de la phase AF2 pourrait s’expliquer par notre difficulté expérimentale à déterminer la température exacte de disparition de la signature de EM1 bien qu’une différence de 20 K avec Lafargue-Dit-Hauret soit peu probable à basse pression. Les mesures de Lafargue-Dit-Hauret basées sur la mesure de la constante diélectrique posent questions. Pour aller plus loin nous avons tenté d’imposer une pression plus importante nécessitant un échantillon de plus faible épaisseur. Cependant, le signal de l’électromagnon est devenu indétectable.

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, en combinant des mesures d’acoustique résolues en temps et des simulations numériques, les valeurs des constantes élastiques de la manganite de terbium TbMnO_3 et de la bismuth de ferrite BiFeO_3 ont pu être déterminées. La connaissance de ces valeurs est fondamentale pour utiliser les propriétés de striction de ces matériaux multiferroïques.

Nous avons également réalisé des mesures de spectroscopie Raman sous déformation uniaxiale sur le composé BiFeO_3 . Nous avons pu montrer que les modes E_g aux basses énergies sont les seuls modes dans lesquels nous observons un effet de pure déformation uniaxiale. Le comportement des ondes de spins sous contrainte semble également in-

diqué que l'on est proche d'une transition magnétique. Nous avons finalement montré que l'électromagnon ψ^1 augmente en tension et suit le même comportement que la polarisation, indiquant que l'activité polaire est couplée à la polarisation.

Dans le composé CuO, nous avons montré que l'électromagnon dû à l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya précédemment détecté est composé en réalité d'un électromagnon et de deux autres excitations d'origine magnétique. Les mesures à plus haute énergie semblent indiquer la présence d'un électromagnon induit par un mécanisme de striction d'échange. Sous pression, nous montrons l'élargissement de la plage d'existence de l'électromagnon accompagné du renforcement de son activité "électro-magnonique".

Chapitre 5

Résultats des expériences sur SrTiO_3

Sommaire

5.1 Effet du dopage en calcium dans le gaz 2D de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$	173
5.1.1 Études préliminaires	174
5.1.2 Présentation des échantillons	174
5.1.3 Mesures par spectroscopie Raman	175
5.1.4 Discussion	177
5.2 Dopage en calcium et en porteurs dans SrTiO_3	179
5.2.1 Études préliminaires	179
5.2.2 Présentation des échantillons	182
5.2.3 Mesures expérimentales	183
5.2.4 Discussion	187
5.3 Gaz 2D de $\text{AlO}_x\text{SrTiO}_3$ et $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ sous champ électrique	187
5.3.1 Études préliminaires	187
5.3.2 Présentation des échantillons et du dispositif	189
5.3.3 Mesures expérimentales	189
5.3.4 Discussion	198
5.4 Conclusion	200

Ce chapitre contient les résultats obtenus sur SrTiO_3 dopé et sous champ électrique.

5.1 Effet du dopage en calcium dans le gaz 2D de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$

Comme abordé dans le chapitre 3, SrTiO_3 est un matériau très étudié car il possède des propriétés remarquables, telles que l'augmentation d'un facteur 100 de sa constante diélectrique lors de sa descente à basse température [144]. Cet effet, appelé paraélectricité quantique, est signe d'un état ferroélectrique proche mais non réalisé. L'introduction d'un dopage de 1% de Calcium à la place des atomes de Strontium [182], la substitution d'atomes d'oxygène ^{16}O par des atomes d'oxygène ^{18}O [213]

ou l'application d'un champ électrique [214] permet à SrTiO_3 de transiter vers un état ferroélectrique avec une température de Curie située entre 25 et 50 K.

5.1.1 Études préliminaires

SrTiO_3 est actuellement très utilisé comme système pour générer un gaz 2D en utilisant différentes méthodes telles que la croissance d'une pérovskite LaAlO_3 sur SrTiO_3 [170] ou encore la pose d'un film de métal (comme l'aluminium) [175][215]. On connaît SrTiO_3 pour sa capacité à transiter facilement vers un état métallique ou un état ferroélectrique mais aucune étude n'a pour le moment été menée sur la possibilité pour ce gaz 2D de transiter vers cet état ferroélectrique.

L'état ferroélectrique permettrait un contrôle électrique non volatile des propriétés électroniques et magnétiques de ce gaz. De récentes études portant sur les gaz 2D sous tension épitaxiale font état d'un comportement métallique et de l'apparition de la supraconductivité dans ce système [216][139][217]. La supraconductivité a également été observée dans le système $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, où la température critique de l'état supraconducteur se trouve réhaussé par comparaison à la température critique de SrTiO_3 [218] (la température critique passe de 50 mK à 350 mK).

L'étude que nous avons réalisée porte sur un gaz 2D de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ dopé avec 1% de calcium sur lequel on dépose une fine couche d'aluminium.

5.1.2 Présentation des échantillons

L'échantillon a été élaboré par Manuel Bibes et Julien Bréhin de l'unité Mixte de Physique de Thalès. Le substrat de $\text{Sr}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{TiO}_3$ est orienté selon le plan (001). L'état d'oxydation des atomes de titane est contrôlé par des mesures de diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante, comme le montre la Figure (5.1). Cette technique permet de sonder les premières couches de l'échantillon afin d'en évaluer la pureté. Sur la Figure (5.1.a), seuls des cations de Ti^{4+} sont présents, signe que le substrat de $\text{Sr}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{TiO}_3$ est de bonne qualité.

On dépose ensuite une fine couche d'aluminium (1,8 nm) à la surface de $\text{Sr}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{TiO}_3$ puis on analyse de nouveau le composé. Le résultat est donné en Figure (5.1.b). Par comparaison avec le résultat précédent, on observe la présence de cations Ti^{3+} et Ti^{2+} . La présence de ces deux cations est la signature de la présence d'un gaz 2D à l'interface entre $\text{Sr}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{TiO}_3$ et l'aluminium.

Une fois l'échantillon préparé, il est transparent, comme on peut le voir sur la Figure (5.2). Nous avons donc dû le fixer par l'un de ses côtés sur un porte échantillon en forme de potence afin de pouvoir réaliser nos mesures de spectroscopie Raman. Cela nous a permis de nous affranchir de la diffusion du cuivre, qui aurait induit un signal supplémentaire dans les spectres Raman. Cependant, le contact thermique entre l'échantillon et le cuivre du doigt froid n'est pas optimal et un gradient de température s'établit probablement à l'intérieur de ce dernier.

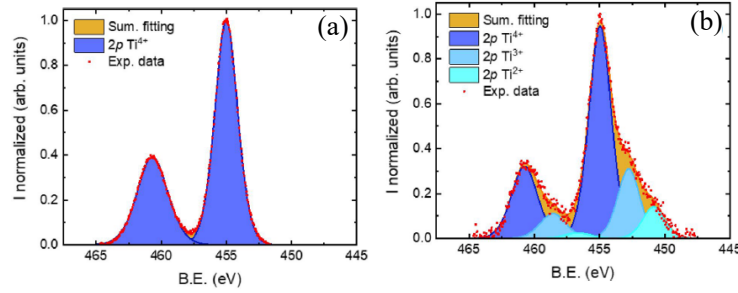


FIGURE 5.1 – Mesures de diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante - **a.** Mesure du substrat de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$. On voit ici que seul des atomes de Ti^{4+} sont détectés, correspondant à un échantillon de très haute qualité. **b.** Mesures réalisées sur l'échantillon de $\text{Al}/\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$. On voit sur cette mesure que l'échantillon, initialement composé de cations de Ti^{4+} possède également des cations Ti^{3+} et Ti^{2+} . C'est le signe d'apparition d'un gaz 2D à l'interface. Figure extraite de l'article de Bréhin *et al.*[219].

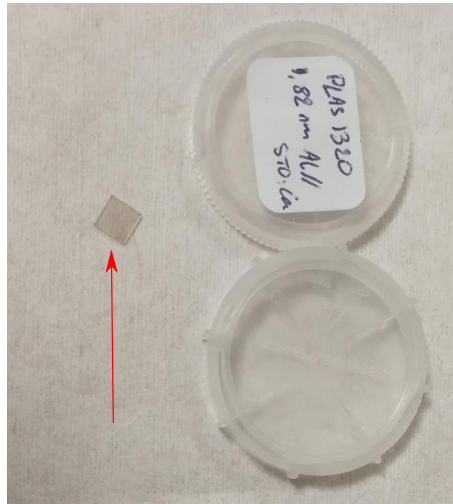


FIGURE 5.2 – Échantillon de $\text{Al}/\text{Sr}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{TiO}_3$ utilisé pour cette étude.

5.1.3 Mesures par spectroscopie Raman

Pour réaliser ces mesures, nous avons utilisé un laser de longueur d'onde incidente $\lambda = 532$ nm. La taille du spot laser était d'environ $100 \mu\text{m}$ avec une puissance inférieure à 1 mW afin de ne pas provoquer d'échauffement laser et avoir ainsi une température lue sur notre capteur de température placé sur le doigt froid la plus proche possible de la température de l'échantillon.

Ces mesures ont été faites dans la zone d'apparition de la ferroélectricité, entre 10 K et 40 K. Dû à la réponse Raman de SrTiO_3 , le temps d'acquisition de chacune des mesures est très rapide (60 secondes par spectre). La Figure (5.3) présente le résultat des mesures obtenues.

Nous nous sommes concentrés sur la zone de basse énergie, entre 5 et 80 cm^{-1} . À 10 K, on discerne deux modes à 20 et 55 cm^{-1} .

En comparant aux études précédentes sur $\text{Sr}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{TiO}_3$ [218], le mode autour de 20 cm^{-1} correspond au mode mou TO_1 de la ferroélectricité. Il est dû à la perte de

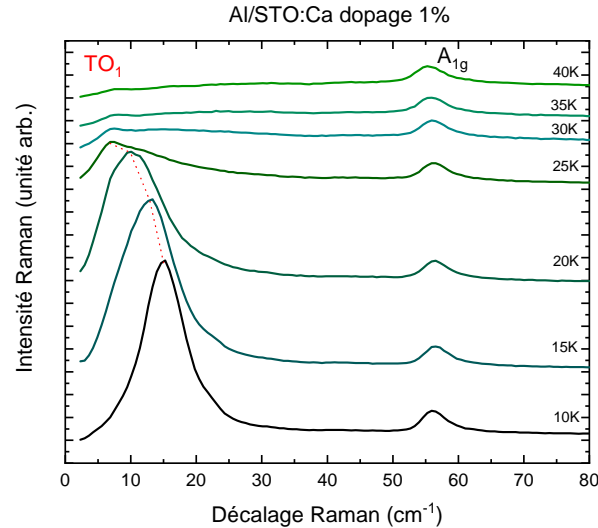


FIGURE 5.3 – Spectres Raman du composé Al/STO:Ca. Ce spectre mesure l'intensité Raman en fonction du déplacement Raman. On observe l'apparition d'un pic autour de 20 cm^{-1} , qui correspond au mode mou TO_1 associé à la ferroélectricité. Ce mode semble être présent jusqu'à 25 K.

la symétrie d'inversion, permettant l'activation du mode de phonon optique IR. Ce mode se déplace en fonction de la température et se trouve autour de 15 cm^{-1} à 15 K, 11 cm^{-1} à 20 K, 8 cm^{-1} autour de 25 K et semble disparaître au-delà. Le mode A_{1g} à 55 cm^{-1} ne change pas d'énergie ni d'intensité. Il est associé à la transition structurale à 105 K de SrTiO_3 .

Nous avons réalisé les mêmes mesures sur un échantillon de $\text{Sr}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{TiO}_3$ sans couche d'aluminium. On présente ce résultat en Figure (5.4). Ces mesures ont été effectuées avec la même puissance laser et la même longueur d'onde que précédemment.

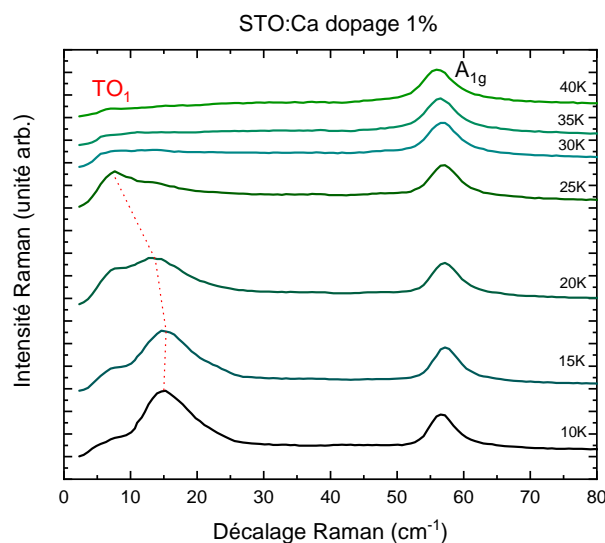


FIGURE 5.4 – Spectres Raman du composé STO:Ca. On observe l'apparition d'un pic autour de 20 cm^{-1} , qui correspond au mode mou TO_1 signe de la ferroélectricité.

On retrouve les deux modes de phonons à 20 et 55 cm^{-1} . Comme pour Al/STO:Ca, le mode à 55 cm^{-1} ne change ni d'énergie ni d'intensité en température dans la gamme 10 K - 40 K.

Afin de mesurer la température de disparition du mode mou, nous avons représenté en Figure (5.5) le rapport d'intensité du pic associé au mode mou TO_1 en fonction de l'intensité du mode A_{1g} , qui ne change pas à basse température.

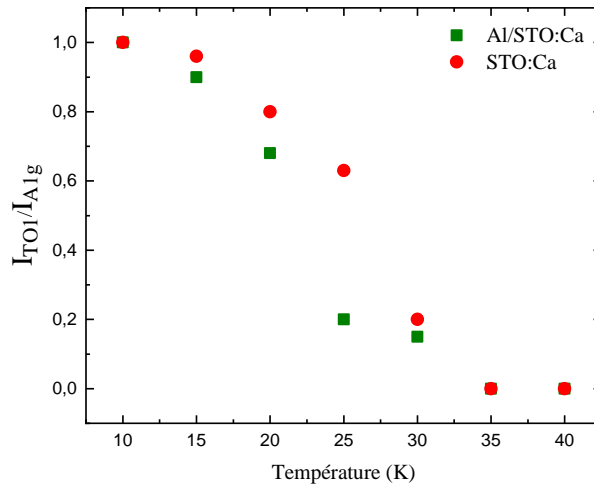


FIGURE 5.5 – Rapport entre les intensités Raman du mode mou en fonction de la température pour les deux échantillons de Al/STO:Ca et STO:Ca.

Sur la Figure (5.5), les données de Al/STO:Ca sont représentées en vert tandis que celles de STO:Ca sont représentées en rouge. Le comportement des deux échantillons est similaire, avec une intensité maximale à 10 K qui décroît petit à petit jusqu'à 30 K.

Par ces mesures, nous pouvons dire que la ferroélectricité dans le système $Sr_{0.99}Ca_{0.01}TiO_3$ est présente en dessous de 30 K et que la température de Curie est située entre 30 et 35 K.

5.1.4 Discussion

Pour compléter cette étude, des mesures de courant en fonction d'un champ électrique ont été réalisées. Pour cela, une électrode a été déposée sur la zone arrière de l'échantillon, permettant l'application d'un champ électrique. Des mesures de polarisation en fonction du champ électrique ont également été menées. Ces mesures sont présentées en Figure (5.6).

La Figure (5.6.a), montre à 2 K le courant mesuré en fonction du champ électrique imposé. La seconde mesure est une mesure de polarisation en fonction du courant appliqué, toujours à 2 K. Sur ces deux figures, un cycle d'hystérésis s'ouvre, signe de la ferroélectricité.

Afin de déterminer la température de transition de cet état ferroélectrique, des mesures de polarisation rémanente en fonction de la température à un champ fixe de 1,4 $kV.cm^{-1}$ sont montrées en Figure (5.6.b). La polarisation est la plus forte à basse température (2 K) puis décroît lentement jusqu'à un saut vers 22 K. Cette

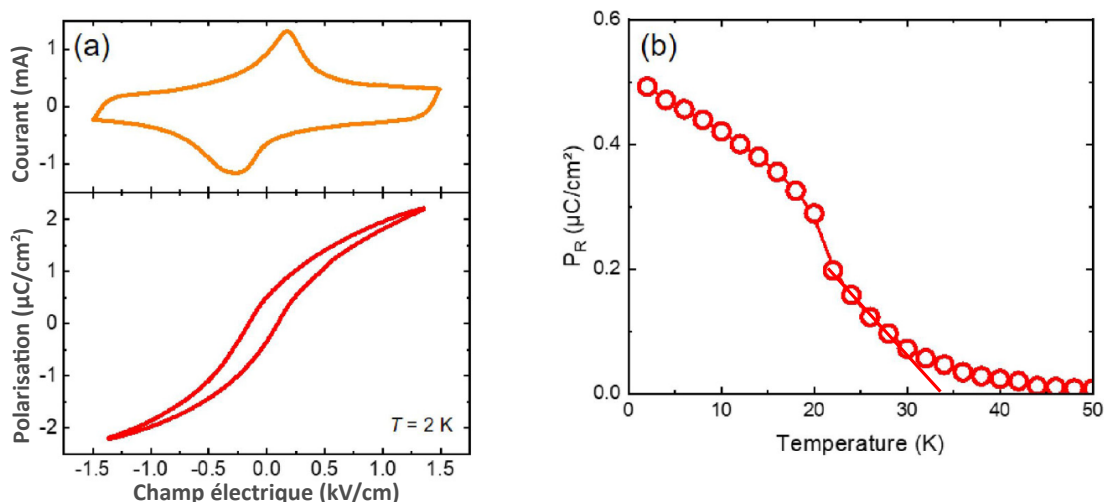


FIGURE 5.6 – Mesures de courant et de polarisation en fonction du champ électrique appliqué sur Al/STO:Ca - **a.** Mesure de courant et de polarisation en fonction du champ électrique appliquée. Mesure réalisée à 2 K. Un cycle d’hystérésis s’ouvre, signe d’un état ferroélectrique. **b.** Mesure de polarisation rémanente en fonction de la température pour un champ appliqué de $\pm 1,4 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$. La polarisation rémanente chute pour une température d’environ 25 K, ce qui est cohérent avec les résultats de Raman. Figure issue de l’article de Bréhin *et al.* [219].

polarisation rémanente devient inférieure à $0,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ autour de 25 K. En traçant une droite tangente aux derniers points, on peut extrapoler une température de Curie entre 30 et 35 K.

Ces mesures montrent que le gaz 2D possède une polarisation ferroélectrique jusqu’à 30 - 35 K. Nos mesures Raman ont montré que la ferroélectricité dans le substrat Al/STO:Ca et STO:Ca était présente dans la même gamme de température. Cette comparaison permet de montrer que le dopage en calcium de SrTiO_3 induit un état ferroélectrique dans le gaz 2D avec les mêmes caractéristiques que l’état ferroélectrique du substrat.

Pour aller plus loin, des expériences à plus fort champ électrique ont été menées. Les résultats sont présentés en Figure (5.7).

Sur cette figure, on représente la polarisation et la résistance de l’échantillon en fonction du champ imposé, en faisant varier la tension imposée. Plus le champ électrique imposé est intense, plus le cycle d’hystérésis de la polarisation et de la résistance est large. Cet aspect montre ainsi la facilité avec laquelle on peut moduler les propriétés électroniques du gaz 2D. On constate également que l’état ferroélectrique permet d’atteindre des polarisations élevées.

En conclusion de cette partie, nous avons réussi à faire transiter un gaz 2D de Al/STO:Ca dans un état ferroélectrique avec une température de Curie entre 30 - 35 K. Il est également important de noter qu’il s’agit ici du premier exemple d’un matériau présentant des propriétés ferroélectriques (gaz 2D) sans être composé d’éléments présentant des propriétés ferroélectriques (STO et calcium).

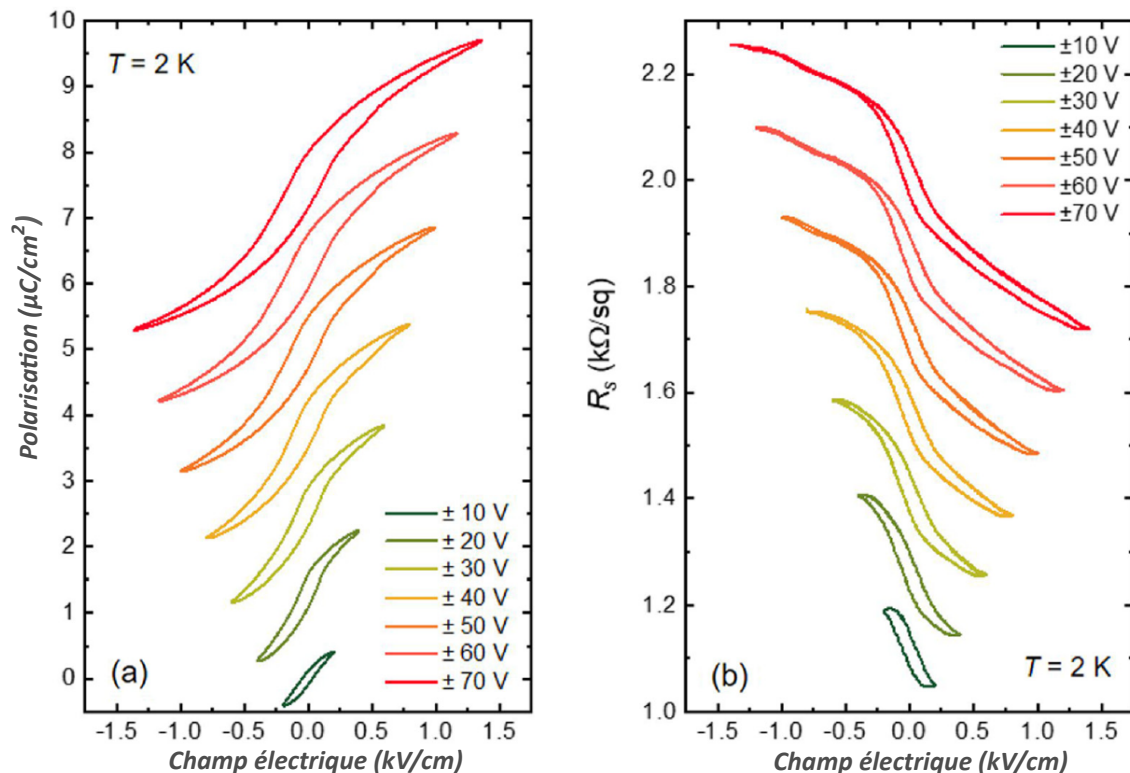


FIGURE 5.7 – Polarisation et résistance en fonction du champ électrique appliqué pour le composé Al/STO:Ca - **a.** Polarisation en fonction du champ électrique pour plusieurs tensions appliquées. Les courbes ont été décalées de $1,25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour plus de clarté. L'ouverture du cycle d'hystérésis se fait avec une petite tension appliquée mais grandit en augmentant cette tension. **b.** Résistance en fonction du champ électrique appliqué. Le cycle d'hystérésis s'amplifie avec la tension imposée. Figure issue de l'article de Bréhin *et al.* [219].

5.2 Dopage en calcium et en porteurs dans SrTiO₃

Dans cette partie, je vais présenter les résultats obtenus sur des échantillons massifs de SrTiO₃ avec un dopage en calcium associé à un dopage en porteurs d'oxygène. Cette étude a été réalisée dans le but de confirmer ou non les résultats obtenus dans l'étude de Wang *et al.* [220].

5.2.1 Études préliminaires

Pour rappel, l'inclusion de défauts en oxygène combinée à un dopage au calcium engendre des propriétés supraconductrices à basse température [218].

Nous savons que SrTiO₃ est un métal paraélectrique qui, par la substitution des atomes de Sr par des atomes de calcium transite dans une phase ferroélectrique. Nous n'avons pour le moment pas abordé l'apport des défauts en oxygène. Une première étude de Spinelli *et al.* [221] s'intéresse aux capacités de transport électronique pour différents dopage en porteurs dans SrTiO₃. Ils ont montré la présence d'un dopage en porteur critique ($n = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^3$) à partir duquel les courbes de conductivité et de résistivité des porteurs changent de comportement. Les résultats sont montrés en Figure (5.8).

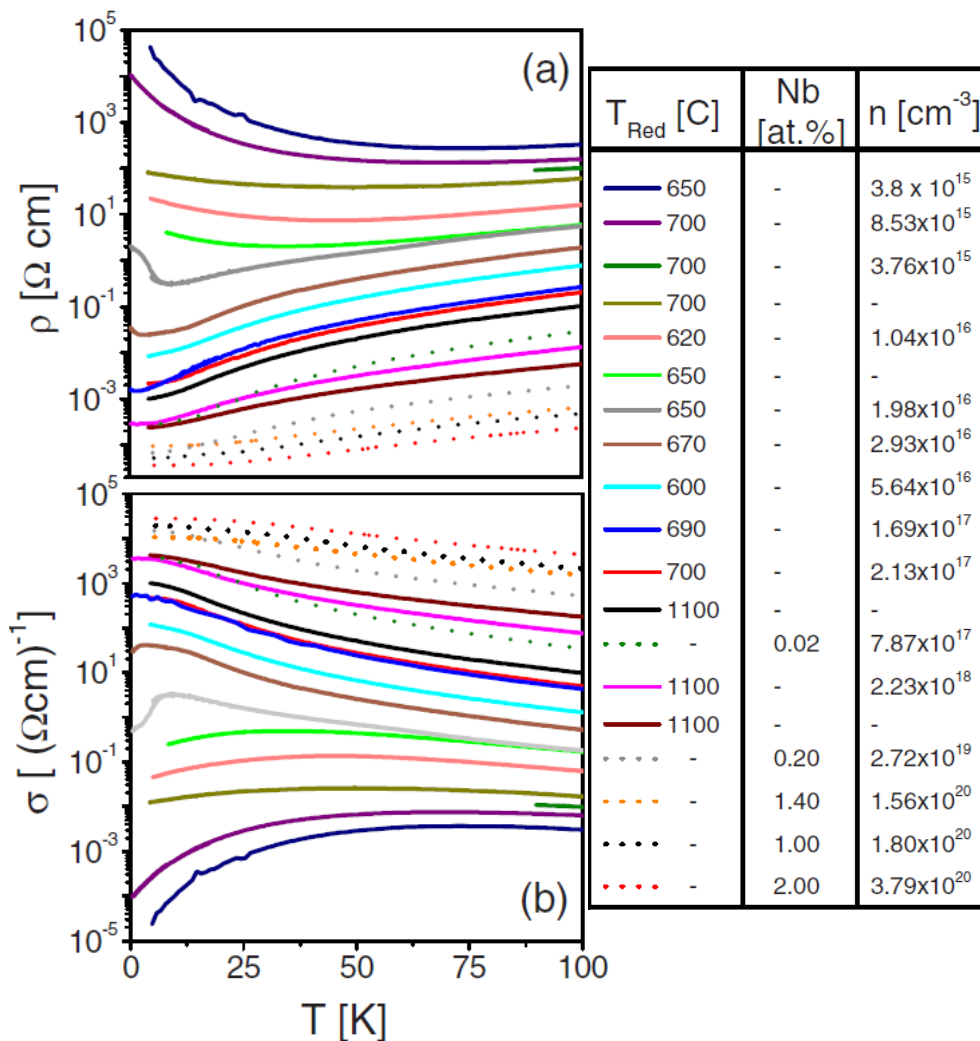


FIGURE 5.8 – Dépendance en température **a.** de la résistivité et **b.** de la conductivité pour des échantillons de $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ dopés en porteurs. La densité de porteurs varie entre $3,8 \times 10^{15}$ et $3,79 \times 10^{20}$. Cette figure est extraite de l'article de Spinelli *et al.* [221].

Pour un dopage $n = 1,98 \times 10^{16}$ (courbe grise), une très claire inflexion de la courbe de résistivité et de conductivité a lieu. Ce changement serait dû, selon cet article, à un croisement entre la bande de conduction et la bande de donneur, chargée en impureté. Cet échange permettrait à SrTiO_3 d'acquies des propriétés de conduction à basse température.

Une deuxième étude qui nous a intéressé est celle de Wang *et al.* dans laquelle défaut en oxygène et dopage en calcium sont combinés. Wang *et al.* disposaient de plusieurs échantillons avec un dopage en calcium différent (0 %, 0,22 %, 0,45 % et 0,9 %). Pour chacun de ces dopages en calcium, le dopage en porteurs varie de $1,1 \times 10^{18} \text{ cm}^3$ à $1,9 \times 10^{19} \text{ cm}^3$. Leur but était de comprendre comment $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ passe d'un isolant à un conducteur à basse température. Pour cela, ils ont réalisé des mesures de résistivité en fonction du dopage en porteurs comme le montre la Figure (5.9).

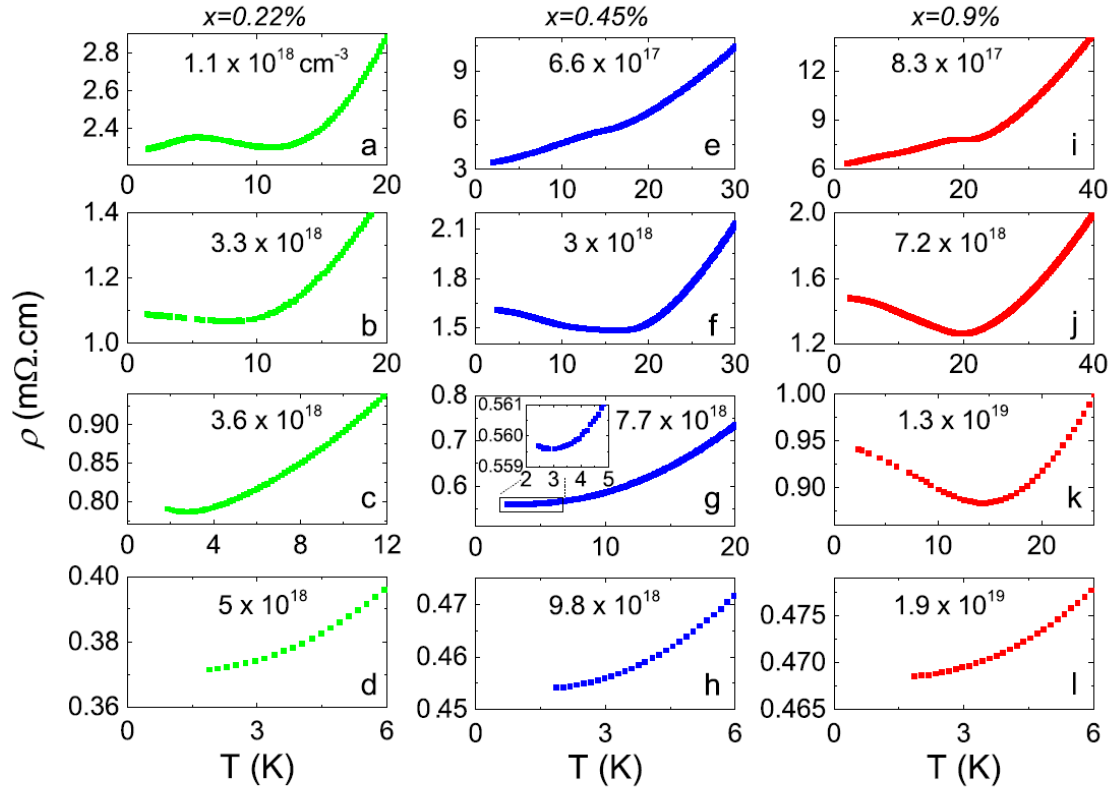


FIGURE 5.9 – Mesures de résistivité en fonction de la température avec un dopage en calcium et en porteurs dans le composé $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ - **a-d** Dopage au calcium de 0,22 %. **e-h** Dopage au calcium de 0,45 % **i-l** Dopage au calcium de 0,9 %. Cette figure est issue de l'article de Wang *et al.* [220].

Sur cette figure, on observe une anomalie de la résistivité lorsque le nombre de porteurs est le plus faible (Figure (5.9.a,e,i)). Ce changement a lieu à plus basse température lorsque le nombre de porteurs augmente (Figure (5.9.b,f,j)). Lorsqu'on continue à augmenter le nombre de porteurs ($3,6 \times 10^{18}$ pour $x = 0,22$ %, $7,7 \times 10^{18}$ pour $x = 0,45$ % et $1,3 \times 10^{19}$ pour $x = 0,9$ %), cette anomalie de résistivité reste présente mais devient difficile à observer (Figure (5.9.c,g,h)). En revanche, pour un nombre de porteurs encore plus élevé (5×10^{18} pour $x = 0,22$ %, $9,8 \times 10^{18}$ pour $x = 0,45$ % et $1,9 \times 10^{19}$ pour $x = 0,9$ %), cette anomalie disparaît (Figure (5.9.d,h,l)). En comparant les températures d'apparition de ces anomalies avec les températures d'apparition de la phase ferroélectrique dans l'article de Rischau *et al.* [218], on constate que pour le dopage $x = 0,45$ % avec un nombre de porteurs $n = 3 \times 10^{18}$ (Figure (5.9.f)) et pour le dopage $x = 0,9$ % avec un nombre de porteurs $n = 1,3 \times 10^{19}$ (Figure (5.9.k)), les températures de disparition de l'ordre ferroélectrique et d'apparition de l'anomalie sont les mêmes.

Afin de confirmer ces résultats et de comprendre au mieux les limites du dopage critique, nous avons mené des expériences de spectroscopie Raman sur plusieurs échantillons que je vais décrire.

5.2.2 Présentation des échantillons

Les échantillons sont cinq cristaux de SrTiO_3 avec deux dopages au calcium différents : trois d'entre eux ont un dopage de 0,45 % tandis que les deux autres ont un dopage de 0,9 %. Pour les échantillons dopés à 0,45 %, nous disposons de trois dopage en porteurs différents : $n = 2,45 \times 10^{18}$, $n = 4,6 \times 10^{18}$ et $n = 2,1 \times 10^{19}$. En ce qui concerne les dopages à 0,9 %, nous disposons de deux dopages en porteurs l'un à $n = 5,5 \times 10^{18}$ et l'autre à $n = 3,4 \times 10^{19}$. On donne en Table (5.1) un résumé de ces différents échantillons. Les dopages en calcium et en porteurs ont été déterminés par des mesures d'effet Hall.

Dopage en calcium	0,45%	0,9%
Densité de porteurs	$2,45 \times 10^{18}$	$5,5 \times 10^{18}$
	$4,6 \times 10^{18}$	$3,4 \times 10^{19}$
	$2,1 \times 10^{19}$	-

TABLE 5.1 – Valeurs de dopage en calcium et en porteur pour nos échantillons de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_{3-\delta}$.

On donne en Figure (5.10) une photographie des cinq échantillons utilisés pour cette expérience.



FIGURE 5.10 – Photographie des échantillons de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ sur le porte échantillon en cuivre.

Une première expérience de spectroscopie Raman a montré que, malgré le signal intense des échantillons de STO en spectroscopie Raman, la qualité de la surface ne permettait pas de faire des mesures aux basses énergies. On rappelle ici que nous cherchons à détecter des signes de la ferroélectricité avec la présence du mode mou autour de 20 cm^{-1} comme nous l'avons vu pour STO dopé au calcium. Il est donc nécessaire pour cela de limiter la diffusion Rayleigh, i.e. limiter les fluctuations spatiales à la surface de l'échantillon. Nous avons donc poli la surface de nos échantillons.

Dans un premier temps, nous avons mesuré une dépendance en température allant de 30 K à 110 K pour vérifier que le comportement des échantillons est bien le même

que celui de SrTiO_3 . On donne ce résultat en Figure (5.11).

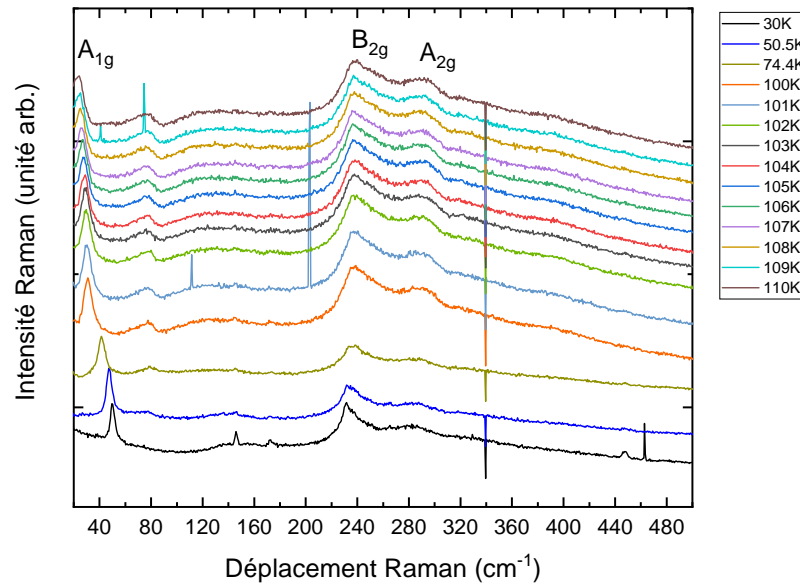


FIGURE 5.11 – Intensité Raman en fonction du décalage Raman pour le composé $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ avec un dopage au calcium de 0,45% et un dopage en porteur $n = 2,45 \times 10^{18}$.

La comparaison avec les spectres de la Figure (3.15) montre que l'on observe comme attendu la transition vers la phase tétragonale à 105 K avec l'apparition d'un mode mou A_{1g} à 55 cm^{-1} .

5.2.3 Mesures expérimentales

Pour réaliser ces mesures, nous avons utilisé un laser monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 532 \text{ nm}$ avec une puissance laser de 5 mW. Chaque mesure est une somme de deux spectres de 60 secondes. Nous commençons par montrer en Figure (5.12) les résultats obtenus pour quatre température (4 K, 30 K, 100 K et 110 K) pour les échantillons dopés à 0,45%.

Dans la Figure (5.12.a), un pic à 15 cm^{-1} est visible à 4 K. Ce pic correspond au mode mou TO_1 de la transition ferroélectrique. Ce mode se ramollit et disparaît au-delà de 30 K.

Pour la Figure (5.12.b) avec une densité de porteur intermédiaire, il est difficile de conclure quant à la présence ou non de la ferroélectricité. En effet, on distingue un léger épaulement à 15 cm^{-1} sur la mesure à 4 K.

Pour la plus haute densité en porteurs (Figure (5.12.c)) il n'y a pas de trace de la ferroélectricité.

Concernant les autres excitations, on constate que le mode A_{1g} à 55 cm^{-1} (4 K) de la transition tétragonale se déplace avec la température et est moins discernable lorsque la densité de porteurs augmente. Le pic A_{1g} est moins discernable car avec l'augmentation du dopage en porteurs, une composante additionnelle apparaît à très

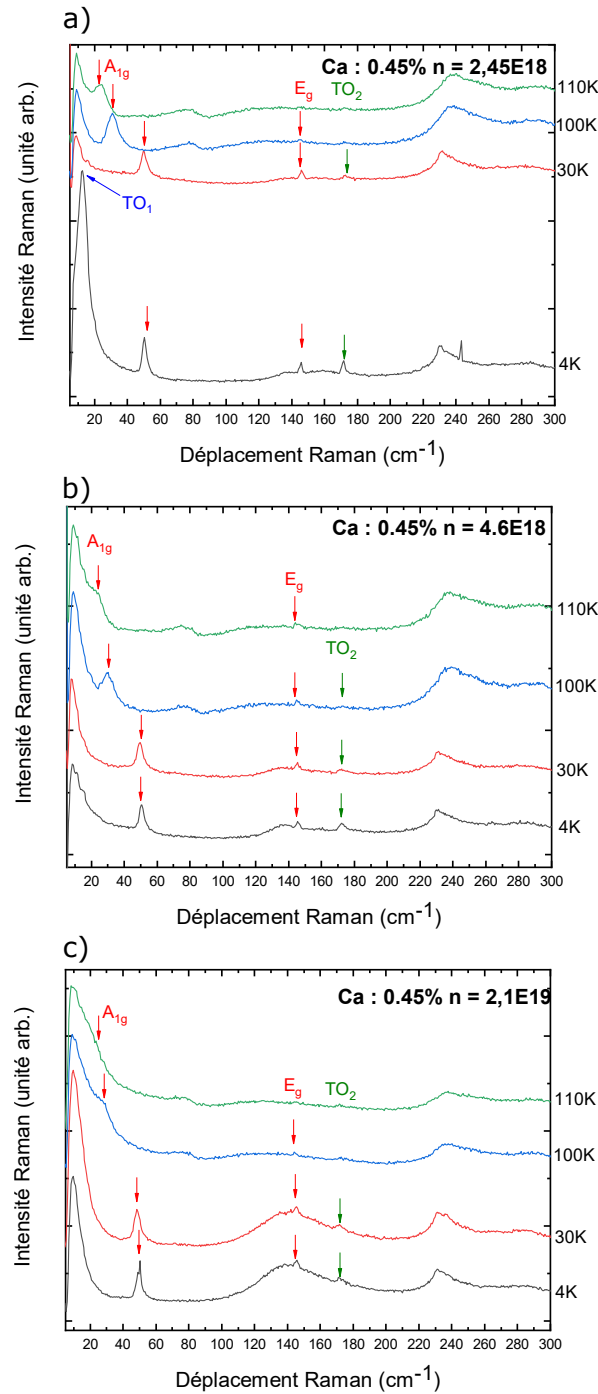


FIGURE 5.12 – Intensité Raman en fonction du décalage Raman pour le composé $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ avec un dopage au calcium de 0,45% et un dopage en porteur de **a.** $n = 2,45 \times 10^{18}$, **b.** $n = 4,6 \times 10^{18}$ et **c.** $n = 2,1 \times 10^{19}$.

basse énergie au niveau du pied de la raie Rayleigh. Cette contribution dont la largeur augmente avec le dopage en porteurs pourrait être associé à un pic de Drude.

Nous avons donc tenté d'extrapoler ce signal par une fonction de type Drude. Cette extrapolation n'a pas donné de résultats satisfaisants. Une autre explication pourrait provenir de fluctuations ferroélectriques (l'état ferroélectrique ne peut s'établir

mais les fluctuations apparaissent). Pour explorer ces possibilités, nous envisageons d'étudier SrTiO_3 dopé au niobium (Nb) qui permet de doper SrTiO_3 de façon plus importante non pas en porteurs mais en électrons et ainsi tester l'effet des porteurs. On note également qu'un mode très large centré autour de 150 cm^{-1} apparaît aux basses températures lorsque la densité de porteurs augmente. On associe ce mode à un continuum électronique qui augmente en fonction de la densité de porteurs. Enfin, un dernier mode à 175 cm^{-1} est présent. Nous verrons, avec les mesures en champ électrique dans la partie (5.3), que ce mode est le mode TO_2 .

Des mesures similaires ont été réalisées sur les échantillons dopés à 0,9% et sont présentées en Figure (5.13).

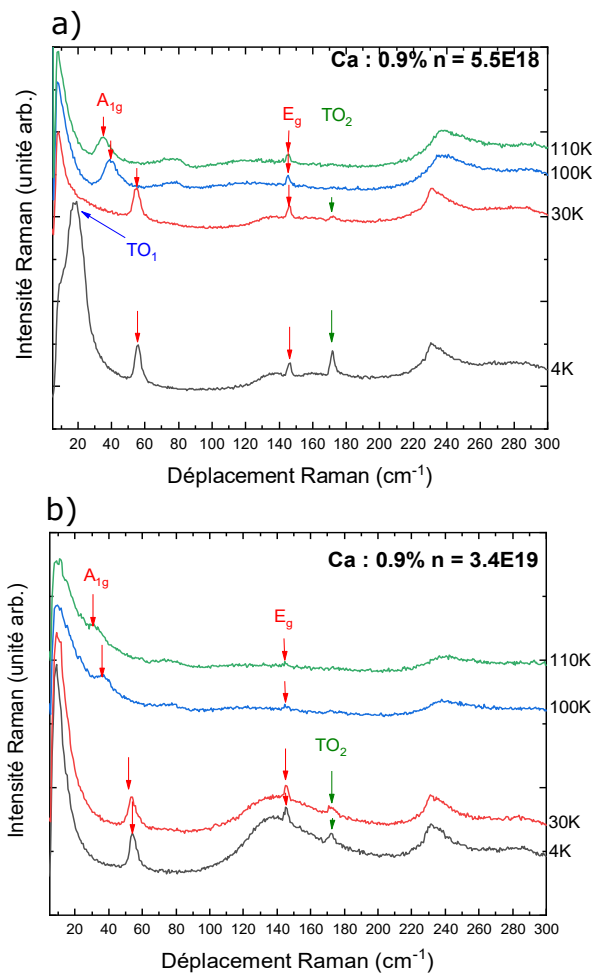


FIGURE 5.13 – Intensité Raman en fonction du décalage Raman pour le composé $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ avec un dopage au calcium de 0,9% et des dopages en porteur de **a.** $n = 5,5 \times 10^{18}$ et **b.** $n = 3,4 \times 10^{19}$.

Sur la Figure (5.13.a), le mode à 20 cm^{-1} lié à la ferroélectricité est visible à une température de 4 K. La concentration en calcium est doublée par comparaison à la Figure (5.12) ce qui explique un décalage à 4 K de 15 cm^{-1} à 20 cm^{-1} du mode ferroélectrique. Le pic de la transition structurale est intense et peut être suivi jusqu'à la transition.

Sur la Figure (5.13.b), le mode mou TO_1 signe de la ferroélectricité n'est pas présent. Le pic de la transition structurale A_{1g} est de nouveau occulté par une composante à basse température. Tout comme pour la Figure (5.12.b-c), un continuum électronique apparaît à basse température autour de 150 K.

Enfin, un mode à 170 cm^{-1} apparaît à basse température quel que soit le dopage en porteur. Ce mode est le mode TO_2 que nous retrouverons sur nos mesures de champ électrique dans la partie (5.3). La Figure (5.14) représente les variations de l'aire du mode TO_2 en fonction de la température pour plusieurs dopages en calcium et en porteurs. Le comportement est le même quel que soit la valeur de dopage.

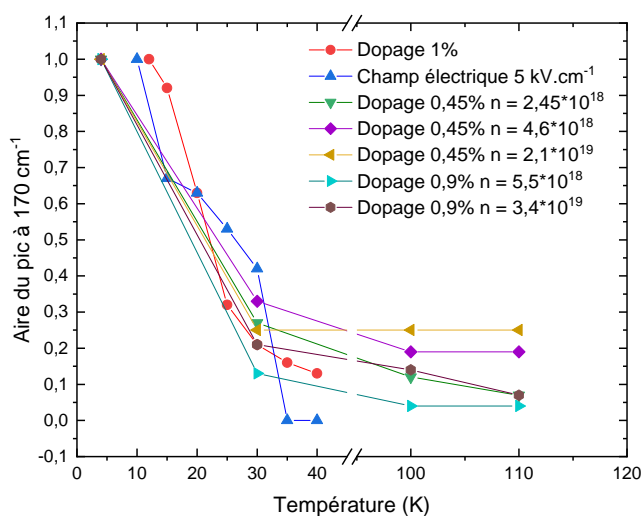


FIGURE 5.14 – Aire du mode TO_2 à 170 cm^{-1} en fonction de la température pour différents dopage.

Ce mode TO_2 est donc activé lors de la transition structurale à 105 K mais son aire croit de façon significative en deçà de la température de transition ferroélectrique même lorsque l'état ferroélectrique ne s'établit pas à cause du dopage en porteur. Ce mode est peut être couplé aux fluctuations ferroélectriques.

Pour terminer, la Figure (5.15) présente un diagramme de phase en fonction du nombre de porteur et du dopage en calcium.

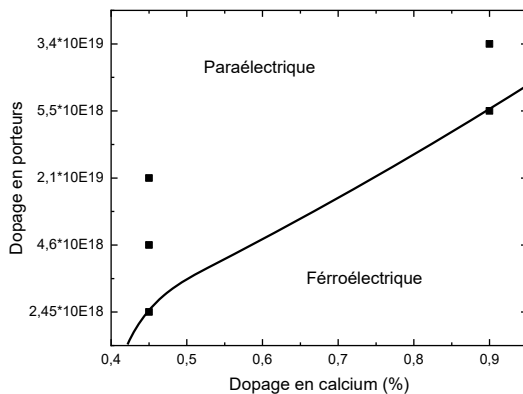


FIGURE 5.15 – Diagramme de phase de SrTiO_3 dopés au calcium et en porteurs.

5.2.4 Discussion

Avec cette expérience, nous avons pu confirmer partiellement les résultats de l'étude de Wang *et al.* [220].

En comparant tous nos résultats, nous pouvons confirmer que le mode ferroélectrique situé à $15\text{-}20\text{ cm}^{-1}$ est bien présent pour $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ pour un dopage $x = 0,45\%$ avec un nombre de porteurs $n = 2,45 \times 10^{18}$ et pour un dopage $x = 0,9\%$ avec un nombre de porteurs $n = 5,5 \times 10^{18}$. Ce n'est pas le cas pour les échantillons avec le plus grand nombre de porteurs. En revanche, une incertitude persiste pour l'échantillon avec un dopage $x = 0,45\%$ et un nombre de porteurs $n = 4,6 \times 10^{18}$. On note également un continuum électronique qui grandit à mesure que la densité de porteurs augmente.

En ce qui concerne les forts dopages en porteurs, nous avons également des résultats concordant avec une absence du pic signe de la ferroélectricité.

En revanche, contrairement à leur mesure de résistivité sur un échantillon avec un dopage au calcium de $0,45\%$ et un dopage en porteurs de $7,7 \times 10^{18}$, il nous est difficile de conclure sur la présence de la ferroélectricité dans notre échantillon.

Pour aller plus loin dans cette étude, j'aurais aimé avoir plus d'échantillons autour de cette densité de porteurs critique pour les échantillons dopés à $0,45\%$ en calcium. Cela nous aurait permis d'affiner nos résultats et ainsi pouvoir voir l'apparition du pic ferroélectrique en fonction du nombre de porteur pour un même dopage. Il aurait été également intéressant de poursuivre l'étude avec une densité de porteurs intermédiaire pour les échantillons dopés à $0,9\%$. De plus, une étude avec des échantillons de SrTiO_3 dopés Nb (qui dope en électrons au lieu d'un dopage en porteurs) nous aurait permis de tester l'effet des porteurs.

5.3 Gaz 2D de $\text{AlO}_x\text{SrTiO}_3$ et $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ sous champ électrique

Dans cette partie, je vais présenter l'une des mesures les plus complexe de ma thèse : une expérience de spectroscopie Raman sur un échantillon composé d'une gaz 2D à l'interface de Al/SrTiO_3 soumis à un champ électrique.

5.3.1 Études préliminaires

Il existe très peu de mesures Raman sous champ électrique.

La première date de 1967 et fût réalisée par Fleury *et al.* [145]. Dans cet article, les auteurs montrent qu'avec l'application d'un champ électrique dans le ferroélectrique KTaO_3 , des modes IR deviennent actifs en Raman. A la suite de cela, un second article sur SrTiO_3 et KTaO_3 fût publié l'année suivante [146]. On rappelle les spectres de cet article en Figure (5.16).

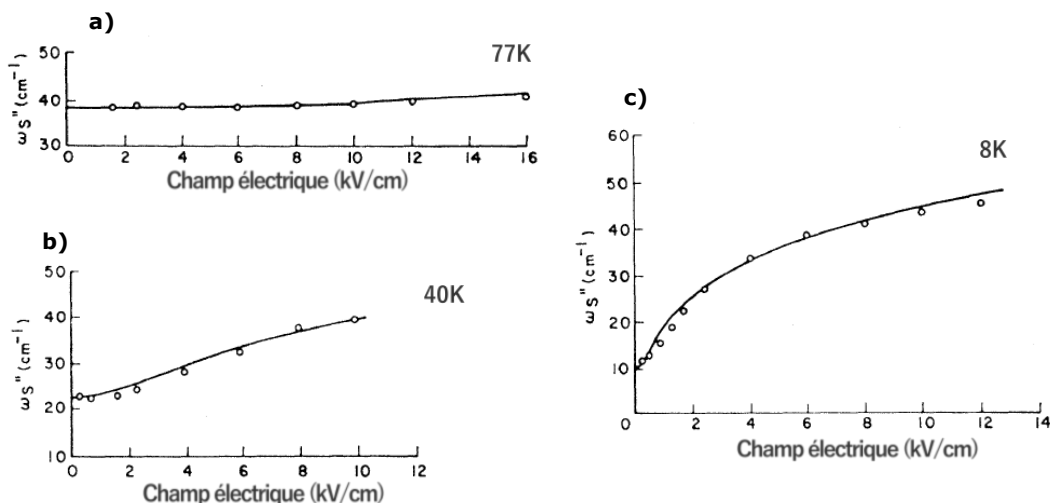


FIGURE 5.16 – Dépendance en champ électrique de SrTiO₃ pour le mode mou ferroélectrique A_{1u} étudié par spectroscopie Raman à trois températures différentes en polarisation parallèle - **a.** Déplacement Raman du mode A_{1u} de SrTiO₃ en fonction du champ électrique imposé à une température de 77 K. **b.** Déplacement Raman du mode A_{1u} de SrTiO₃ en fonction du champ électrique imposé à une température de 40 K. **c.** Déplacement Raman du mode A_{1u} de SrTiO₃ en fonction du champ électrique imposé à une température de 8 K. Cette figure est adaptée de l'article de Fleury *et al.* [145].

Sous l'application d'un champ électrique, la fréquence du mode mou A_{1u} croît à mesure que le champ électrique appliqué augmente. À 77 K, le mode A_{1u} apparaît sous l'application de $2 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$. Sa fréquence est d'environ 39 cm^{-1} et ne bouge que de 3 cm^{-1} pour un champ électrique de $16 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Figure (3.17.c)). À 40 K, une transition semble s'opérer et le mode A_{1u} devient plus sensible à l'application du champ électrique. Sa fréquence passe de 22 cm^{-1} sous un champ électrique imposé quasi nul à 40 cm^{-1} sous $10 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Figure (3.17.b)). À 8 K, ce mode se déplace de 10 à 45 cm^{-1} pour un champ appliqué de $12 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Figure (3.17)). En polarisation croisée, Fleury *et al.* ont également relevé un mode à 26 cm^{-1} sous application de $10 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, que l'on assimile au mode E_u . Ces deux modes, issus du mode infrarouge TO_1 , sont les signes de la ferroélectricité.

Une étude plus récente fait état des mêmes modes Raman issus du phonon TO_1 apparaissant sous champ électrique dans des films de SrTiO₃ [214]. Sous l'application d'un champ électrique, la fréquence des modes mous dans les films est plus élevée que dans un matériau massif. Les auteurs expliquent ce phénomène par la présence de zones polaires dans le film, dues aux défauts en oxygène.

Enfin, une dernière étude très récente est celle de P. Noël *et al.* [222]. Dans cet article, P. Noël *et al.* montrent qu'un état ferroélectrique rémanent d'une durée de vie de plusieurs heures a été généré avec succès au sein du gaz 2D à l'interface de SrTiO₃. Cet état a été induit en soumettant le système Al/SrTiO₃ à de très courtes impulsions de courant ($\pm 200 \text{ V}$) durant 500 ns . La température de Curie associée à cet état se situe autour de 50 K . Les auteurs ont proposé d'expliquer ce phénomène par l'apparition d'un effet Edelstein inverse (un courant de spin est transformé en courant de charge

dans le gaz 2D) qui serait provoqué par un retournement du sens de la tension imposée dans le gaz 2D.

Afin d'essayer d'appréhender le mécanisme à l'origine de cette ferroélectricité rémanente, nous avons étudié ces mêmes échantillons par spectroscopie Raman sous l'effet d'un champ électrique intense.

5.3.2 Présentation des échantillons et du dispositif

Nous disposons d'un échantillon de $\text{AlO}_x\text{SrTiO}_3$ fourni par Manuel Bibès et Julien Bréhin. Le x fait référence aux oxygène cédés par le substrat à l'aluminium afin de créer le gaz 2D. L'échantillon est composé d'un substrat de STO d'une épaisseur de $200\ \mu\text{m}$ et d'une couche d'aluminium déposée sur l'une de ses faces d'une épaisseur de $1,2\ \text{nm}$. Ce substrat de SrTiO_3 a été aminci dans le but d'atteindre des valeurs de champ électrique intense.

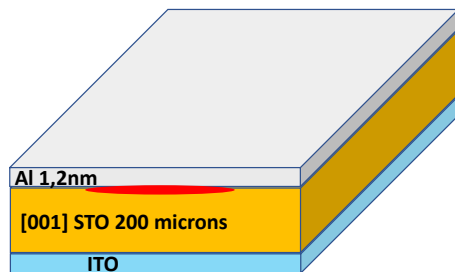


FIGURE 5.17 – Représentation schématique de l'échantillon de $\text{AlO}_x\text{SrTiO}_3$ que nous avons étudié sous spectroscopie Raman soumis à un champ électrique.

Afin de pouvoir réaliser ces expériences, nous avons dû contourner plusieurs problèmes. Tout d'abord l'échantillon de STO est transparent, il ne peut donc pas être collé directement sur une surface qui induirait une diffusion supplémentaire de la lumière. Nous avons dû le suspendre dans le vide et ne coller qu'une partie de l'échantillon sur le doigt froid en cuivre, comme lors de nos mesures précédentes. Cela pose en revanche un problème de refroidissement de l'échantillon qui n'était pas parfaitement uniforme. Nous avons néanmoins négligé cet aspect pour notre étude.

Pour imposer un champ électrique sur l'échantillon, nous avons collé à la laque d'argent des fils d'or d'un diamètre de $60\ \mu\text{m}$ en face avant et face arrière de notre échantillon.

Enfin, une dernière précaution à prendre est d'isoler électriquement l'échantillon du reste du cryostat. Nous avons pour cela collé un papier optique imbibé de General Electrics (GE), une colle parfaitement isolante électriquement, sur notre porte échantillon en cuivre puis fixé notre échantillon sur ce papier. L'ensemble du montage est visible en Figure (5.19).

5.3.3 Mesures expérimentales

Nous avons utilisé un laser vert monochromatique avec une longueur d'onde de $532\ \text{nm}$ et nous avons travaillé principalement sans polarisation (la polarisation sera précisée dans les mesures lorsque ce ne sera pas le cas).

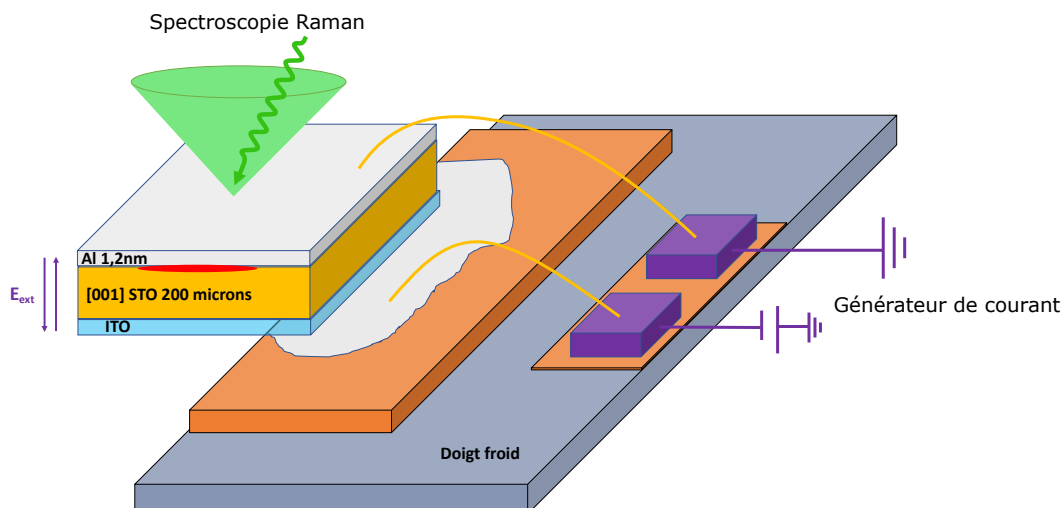


FIGURE 5.18 – Représentation schématique de l'expérience mise en place pour analyser $\text{AlO}_x\text{SrTiO}_3$ sous spectroscopie Raman soumis à un champ électrique.

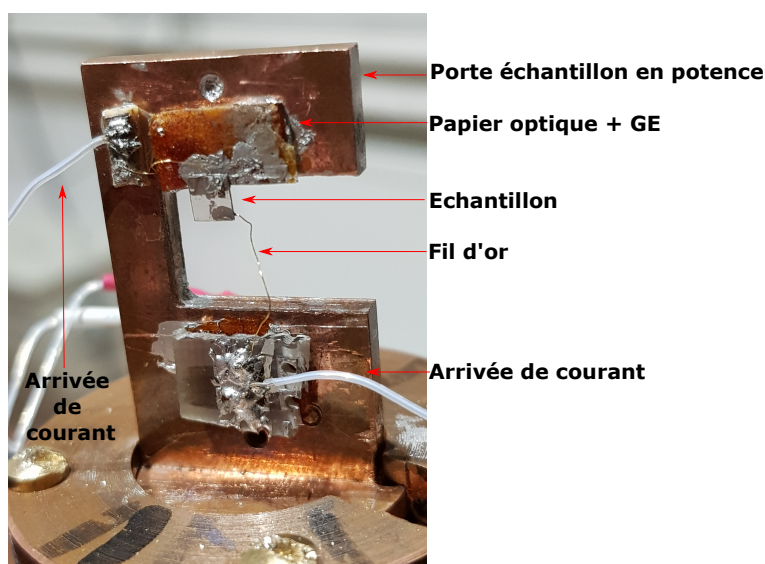


FIGURE 5.19 – Photographie de l'expérience mise en place pour étudier $\text{AlO}_x\text{SrTiO}_3$ par spectroscopie Raman sous un champ électrique.

La première mesure que nous avons réalisée est une mesure en température. Cette mesure était nécessaire pour deux raisons : la première était de nous assurer de la qualité du substrat de STO, la seconde étant de vérifier le comportement en température de STO pour la suite de nos mesures. En effet, lors de l'application du champ, si une fuite électrique se produit, le champ va augmenter la température de l'échantillon. On peut par exemple mesurer une transition structurale à 20 K (température sur la sonde du doigt froid) alors qu'elle est observée à 105 K sans champ.

Pour chaque température, nous aurons donc un spectre de référence sans champ. La Figure (5.20) montre cette dépendance en température. Pour cette mesure, nous n'avons pas sélectionné de polarisation pour la lumière incidente et diffusée.

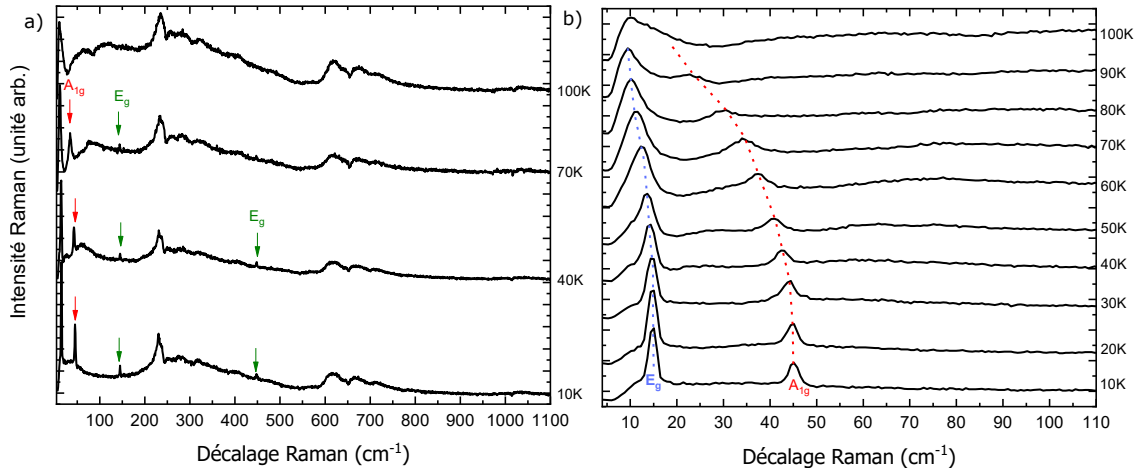


FIGURE 5.20 – Spectres Raman de STO à basse température - **a.** Intensité Raman en fonction du décalage Raman pour $\text{AlO}_x\text{SrTiO}_3$ sans champ électrique imposé pour des températures allant de 10 à 100 K. **b.** Intensité Raman en fonction du décalage Raman pour $\text{AlO}_x\text{SrTiO}_3$ sans champ électrique imposé pour des températures allant de 10 à 100 K et centré sur la plage 0 - 100 cm^{-1} .

On observe trois modes E_g à 15 cm^{-1} , A_{1g} à 45 cm^{-1} et E_g à 450 cm^{-1} qui sont la signature de la transition tétragonale à 105 K. Les modes E_g et A_{1g} de basses énergies sont les modes mous de cette transition.

Dans un premier temps, nous avons imposé un champ croissant à une température de 10 K (Figure (5.21)).

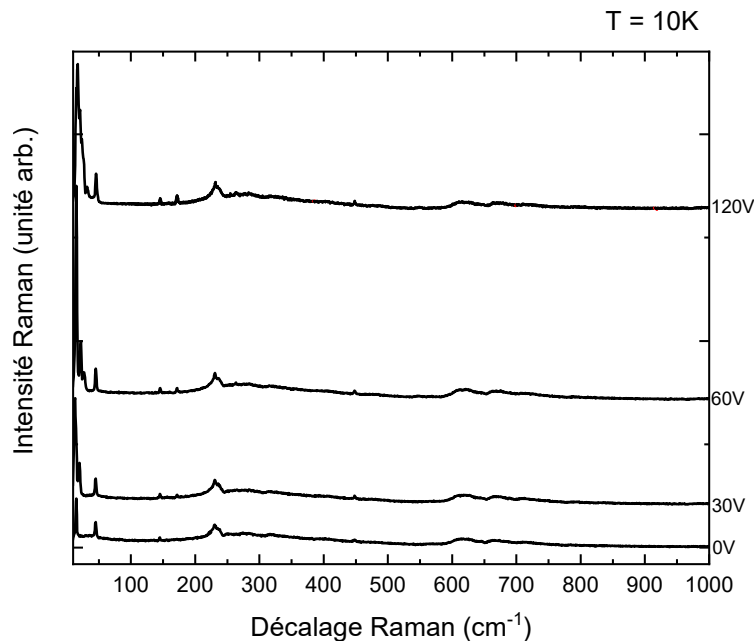


FIGURE 5.21 – Intensité Raman en fonction du décalage Raman pour $\text{AlO}_x\text{SrTiO}_3$ sous champ électrique à une température de 10 K sur une grande plage en énergie.

Cette mesure a pour but de vérifier que l'échantillon ne chauffait pas avec

l'application du champ électrique. Conformément aux mesures sans champ, le mode E_g à 150 cm^{-1} ne change ni d'intensité ni de position avec l'application du champ électrique. Il n'y a donc pas de fuites électriques susceptibles de chauffer l'échantillon.

Nous avons ensuite réalisé une mesure à champ fixe ($2,5 \text{ kV.cm}^{-1}$) en température (entre 10 et 40 K). Ces résultats sont présentés en Figure (5.22).

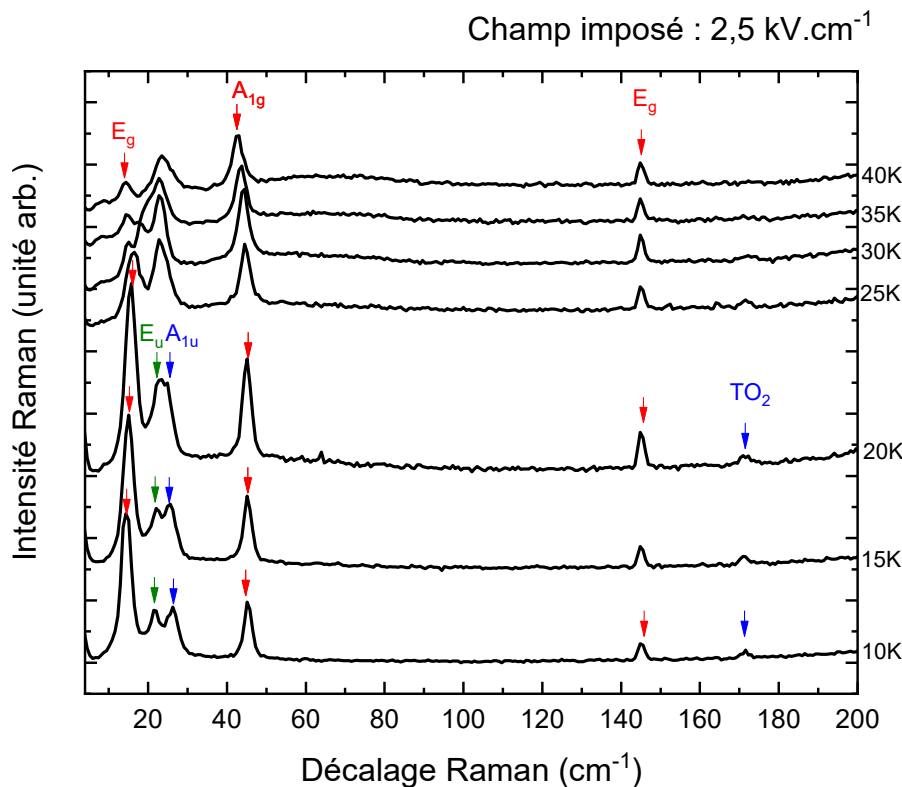


FIGURE 5.22 – Intensité Raman en fonction du décalage Raman pour $\text{AlO}_x\text{SrTiO}_3$ avec un champ électrique imposé de $2,5 \text{ kV.cm}^{-1}$ à une température de 10 K centré sur la plage 0 - 200 cm^{-1} .

Sur cette figure, il est intéressant de noter plusieurs choses. Tout d'abord, le mode A_{1g} de la transition structurale situé à 45 cm^{-1} est toujours présent et ne semble pas être influencé par le champ électrique appliqué. Le mode E_g , situé à 15 cm^{-1} semble en revanche affecté par le champ. En comparant avec la Figure (5.20.b), on constate que ce mode se déplace tout d'abord vers les hautes énergies lors de l'application du champ puis retrouve son comportement de mode mou.

Enfin, deux modes apparaissent sous l'application du champ. Ces deux modes, normalement visibles en infrarouge et inactifs en Raman, deviennent actifs sous l'action du champ électrique. Ce sont des modes A_{1u} et E_u situés respectivement à 22 et 27 cm^{-1} sous un champ électrique imposé de $2,5 \text{ kV.cm}^{-1}$.

Nous avons ensuite réalisé la même expérience mais avec un champ électrique deux fois plus intense (5 kV.cm^{-1}). On présente les résultats en Figure (5.23).

Sur cette figure, nous obtenons les mêmes résultats qu'avec un champ moins élevé pour le mode A_{1g} . Le mode E_g conserve le comportement entrevu auparavant. Il se décale en énergie passant de 15 cm^{-1} à 10 K à 20 cm^{-1} à 25 K. Puis, au-delà de 25 K,

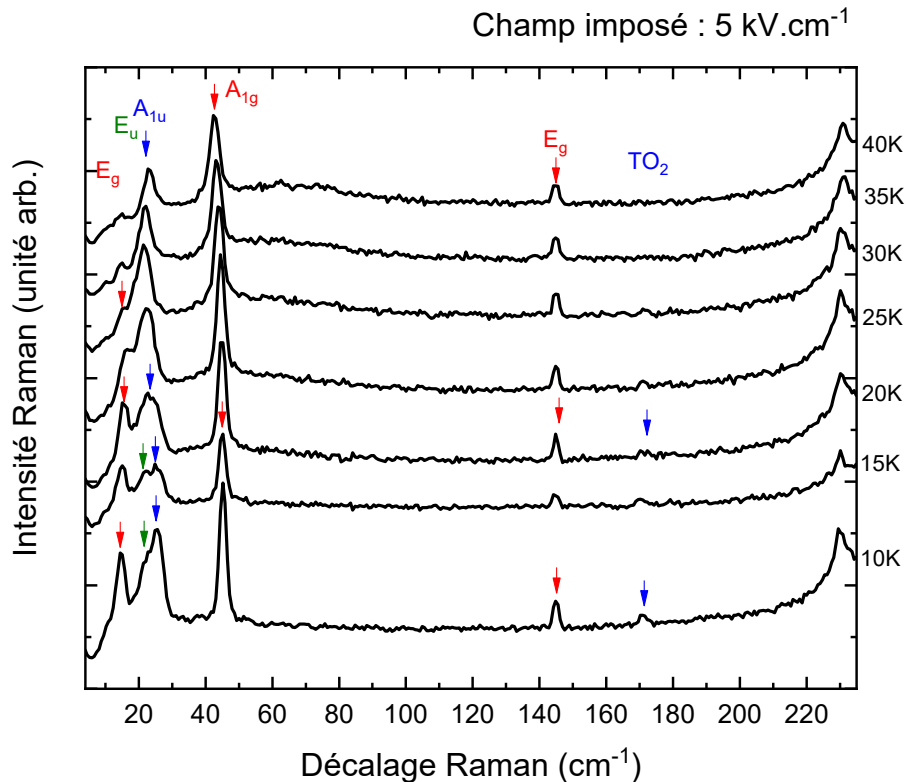


FIGURE 5.23 – Intensité Raman en fonction du décalage Raman pour $\text{AlO}_x\text{SrTiO}_3$ avec un champ électrique imposé de 5 kV.cm^{-1} à une température de 10 K centré sur la plage 0 - 200 cm^{-1} .

le mode reprend un comportement de mode mou et disparaît au-dessus de 40 K. En ce qui concerne le mode E_u , il semble être confondu avec le mode A_{1u} sauf à 10 K où un léger épaulement est présent autour de 25 cm^{-1} .

On voit également un mode à 175 cm^{-1} qui correspond au mode TO_2 observé en Figure (5.12) et en Figure (5.13). Ce mode a été discuté dans la section (5.2)

Je vais maintenant présenter une des mesures principale réalisée, avec une montée en champ électrique de 0 V à 210 V par pas de 10 V à 10 K avec une polarisation verticale/verticale. On donne le résultat en Figure (5.24).

Pour cette mesure, nous nous sommes concentrés sur les basses énergies (0 - 250 cm^{-1}). Nous détectons de nombreux modes lors de l'application du champ électrique.

- Les modes E_g à 15 cm^{-1} , A_{1g} à 45 cm^{-1} et E_g à 145 cm^{-1} , associés à la transition structurale à 105 K, ne sont pas modifiés à 10 K sous champ électrique.

Quatre nouveaux modes sont visibles en Raman.

- Deux d'entre eux sont les modes A_{1u} et E_u évoqués précédemment. Ces deux modes sont normalement inactifs en Raman et sont perpendiculaires et parallèles au champ électrique. On remarque également que le déplacement du mode A_{1u} est spectaculaire.

- Le mode TO_2 autour de 175 cm^{-1} est également un mode actif en infrarouge qui devient actif en Raman sous l'application d'un champ électrique [214].

- Enfin, un autre mode qu'on appelle A apparaît avec le champ. Il est assez fin et se trouve très proche du mode E_u . Nous n'avons, pour le moment, pas réussi à l'attribuer à une symétrie particulière.

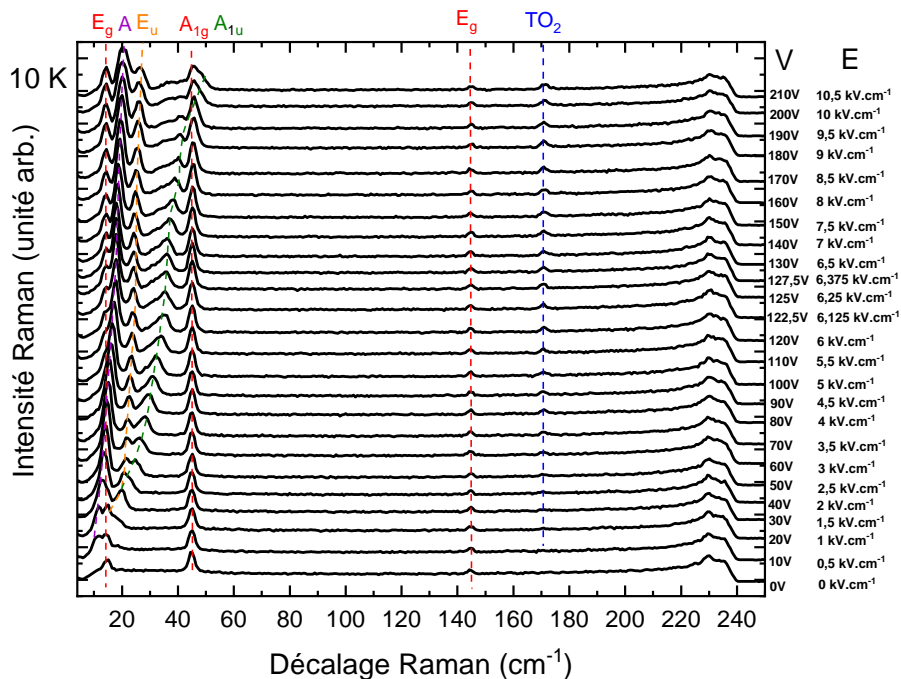


FIGURE 5.24 – Intensité Raman en fonction du décalage Raman pour $\text{AlO}_x\text{SrTiO}_3$ avec différents champs électriques imposés à une température de 10 K centré sur la plage 0 - 200 cm^{-1} avec une polarisation VV.

La Figure (5.25) présente un zoom entre 0 - 80 cm^{-1} de ces mesures

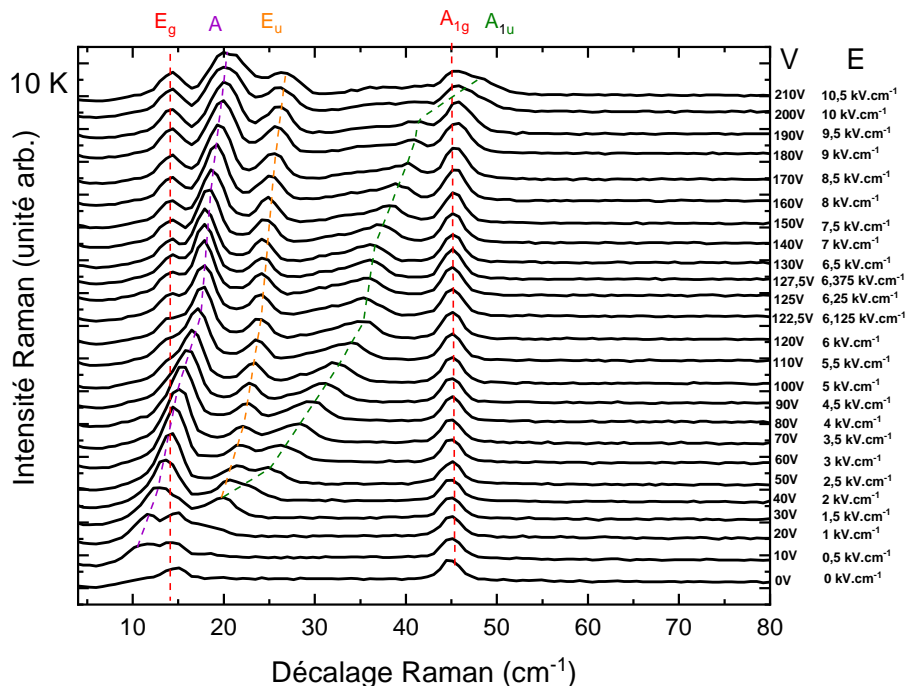


FIGURE 5.25 – Intensité Raman en fonction du décalage Raman pour $\text{AlO}_x\text{SrTiO}_3$ avec différents champs électriques imposés à une température de 10 K centré sur la plage 0 - 80 cm^{-1} avec une polarisation VV.

Sur cette figure, le mode A traverse le mode E_g à 15 cm^{-1} tandis que le mode A_{1u} traverse le mode A_{1g} à 45 cm^{-1} .

Pour comprendre au mieux ces excitations et leur changement en fonction du champ, nous avons relevé en Figure (5.26) les maxima d'énergie des trois excitations A, E_u et A_{1u} en fonction du champ.

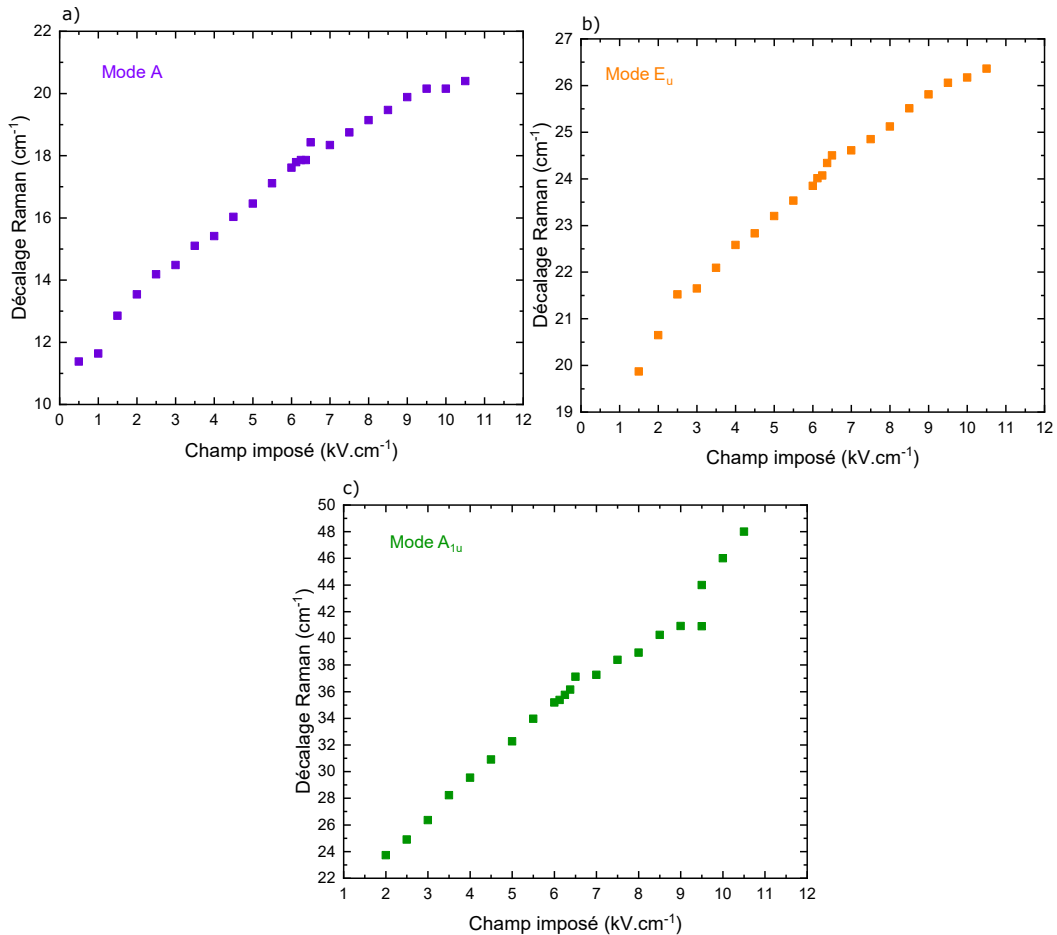


FIGURE 5.26 – Relevé de la fréquence Raman en fonction du champ imposé pour différents modes Raman de $\text{AlO}_x\text{SrTiO}_3$ à une température de 10 K en polarisation VV - **a.** Suivi d'énergie du mode A **b.** Suivi d'énergie du mode E_u . **c.** Suivi d'énergie du mode A_{1u} .

Les trois modes semblent avoir le même comportement en fonction de l'intensité du courant électrique induit. Ils durcissent en énergie à mesure que le champ augmente. Pour le mode A, un déplacement de 8 cm^{-1} est noté. Il se déplace de 11 cm^{-1} pour $0,5 \text{ kV.cm}^{-1}$ imposé jusqu'à 21 cm^{-1} pour $10,5 \text{ kV.cm}^{-1}$. En ce qui concerne le mode E_u , il se déplace de 20 cm^{-1} à $0,5 \text{ kV.cm}^{-1}$ jusqu'à $26,5 \text{ cm}^{-1}$ à $10,5 \text{ kV.cm}^{-1}$, soit un déplacement de 9 cm^{-1} .

Pour le mode A_{1u} , un déplacement de 25 cm^{-1} est relevé, passant de 23 cm^{-1} pour 2 kV.cm^{-1} à 48 cm^{-1} pour $10,5 \text{ kV.cm}^{-1}$. On note un changement de pente très marqué avec un saut de fréquence du mode A_{1u} à $9,5 \text{ kV.cm}^{-1}$.

Nous avons mené la même expérience avec une polarisation croisée (HV). Les ré-

sultats pour les modes avec une énergie supérieure à 100 cm^{-1} sont les mêmes que pour la polarisation verticale/verticale. On ne montre ici que les résultats sur la plage en énergie $0 - 80 \text{ cm}^{-1}$ en Figure (5.27).

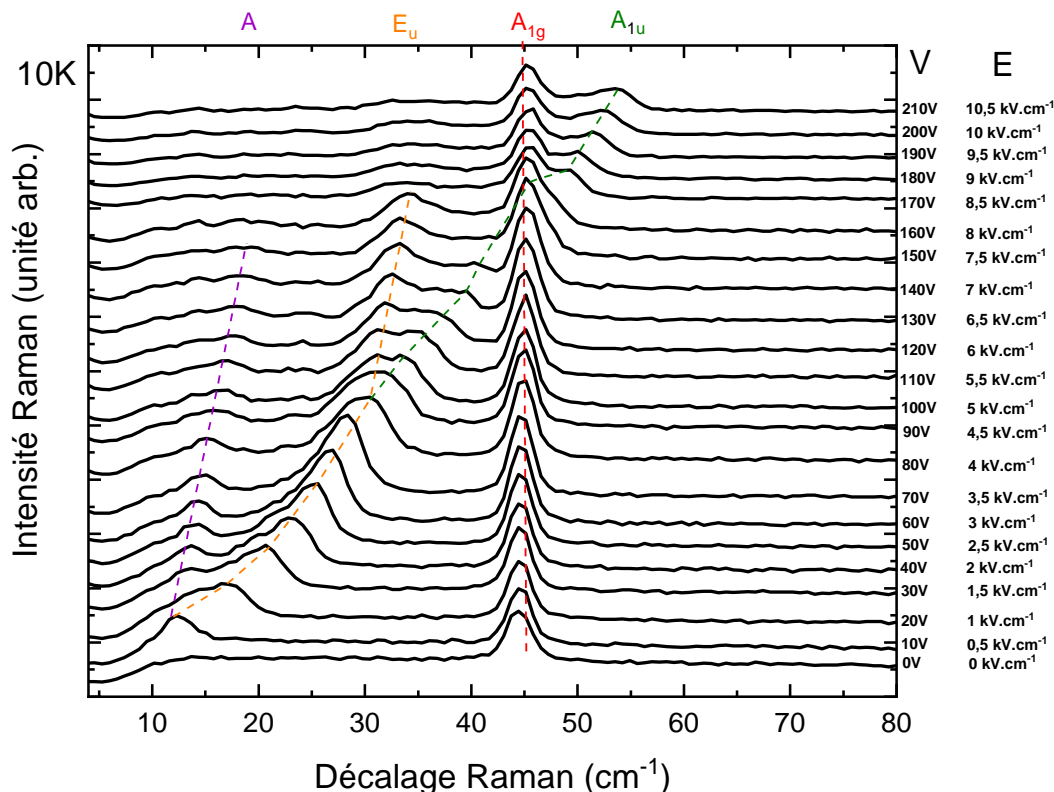


FIGURE 5.27 – Spectres Raman de $\text{AlO}_x\text{SrTiO}_3$ soumis à un champ électrique croissant à 10 K avec une polarisation HV.

Sur la Figure (5.27), le mode E_g présent à 15 cm^{-1} n'est plus visible, ce qui est en accord avec la littérature [145] (mode seulement visible pour une polarisation parallèle).

- Nous discernons toujours le pic A, dont nous ne connaissons pas l'origine, mais son intensité diminue à partir de 7 kV.cm^{-1} imposé.

- Les modes A_{1u} et E_u se scindent en deux à partir de 5 kV.cm^{-1} . Le mode A_{1u} continue son déplacement jusqu'à traverser le mode A_{1g} à 45 cm^{-1} .

Nous avons à nouveau fait le suivi de l'énergie des modes A et des modes A_{1u}/E_u en fonction du champ imposé (Figure (5.28)).

Le comportement du pic A reste sensiblement le même en comparaison de la polarisation VV. Pour les modes A_{1u} et E_u , il est difficile de les différencier jusqu'à 5 kV.cm^{-1} . Au-delà, deux comportements peuvent être distingués. Le mode E_u se stabilise autour de 35 cm^{-1} tandis que le mode A_{1u} continue de croître. De plus, le mode présente un saut en fréquence pour un champ de 8 kV.cm^{-1} .

Nous avons tracé en Figure (5.29) les aires sous la courbe de chacun des pics.

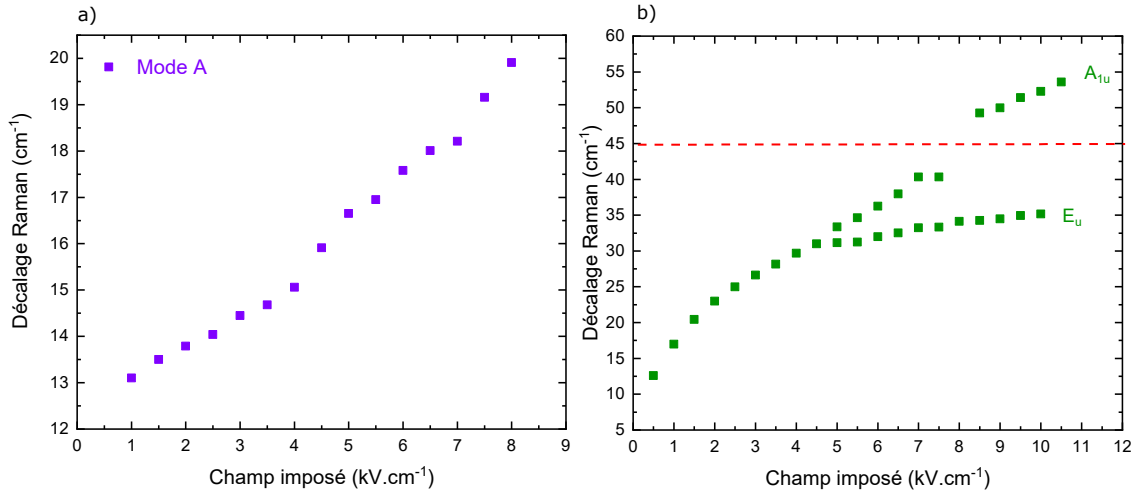


FIGURE 5.28 – Relevé de l'intensité Raman en fonction du champ imposé pour différents modes Raman de $\text{AlO}_x\text{SrTiO}_3$ à une température de 10 K en polarisation HV - **a.** Suivi d'énergie du mode A. **b.** Suivi d'énergie des modes A_{1u} et E_u .

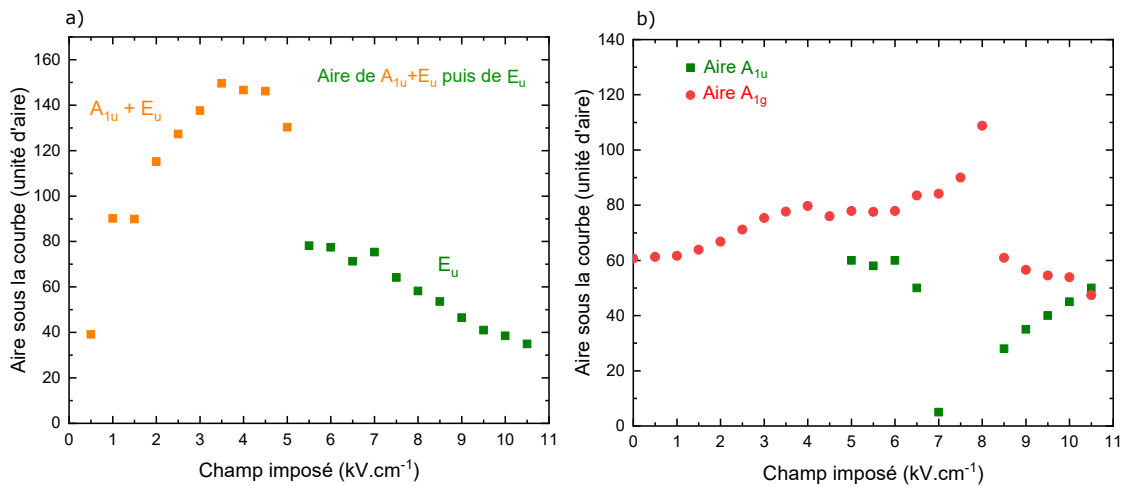


FIGURE 5.29 – Aire des modes Raman A_{1u} et A_{1g} en fonction du champ imposé à une température de 10 K - **a.** Aire sous la courbe pour les modes $A_{1u}+E_u$ puis pour le mode E_u sous champ électrique. **b.** Aire sous la courbe pour les modes A_{1u} et A_{1g} sous champ électrique.

L'aire sous la courbe des modes A_{1u} et E_u est maximale pour un champ de 4 kV.cm^{-1} puis décroît à partir de 5 kV.cm^{-1} lorsque les deux modes se séparent (Figure (5.29.a)). On suit ensuite le mode E_u , séparé de la composante A_{1u} .

Sur la Figure (5.29.b), on compare les aires des modes A_{1g} et A_{1u} . L'aire du mode A_{1g} augmente considérablement lorsque le mode A_{1u} approche puis chute brutalement. En parallèle, l'aire du mode A_{1u} diminue puis réaugmente. Ce transfert de poids spectral entre les deux modes se produit sur une large plage entre 5 kV.cm^{-1} et $8,5 \text{ kV.cm}^{-1}$. Il n'est pas simplement dû à la superposition des deux modes.

Il semble donc que l'application du champ électrique induit un couplage entre le mode de la transition ferroélectrique (A_{1u}) et celui de la transition structurale (A_{1g}).

Pour terminer cette étude, nous avons voulu vérifier si le comportement sous champ électrique était le même suivant le signe du courant imposé. Ces mesures sont présentées en Figure (5.30).

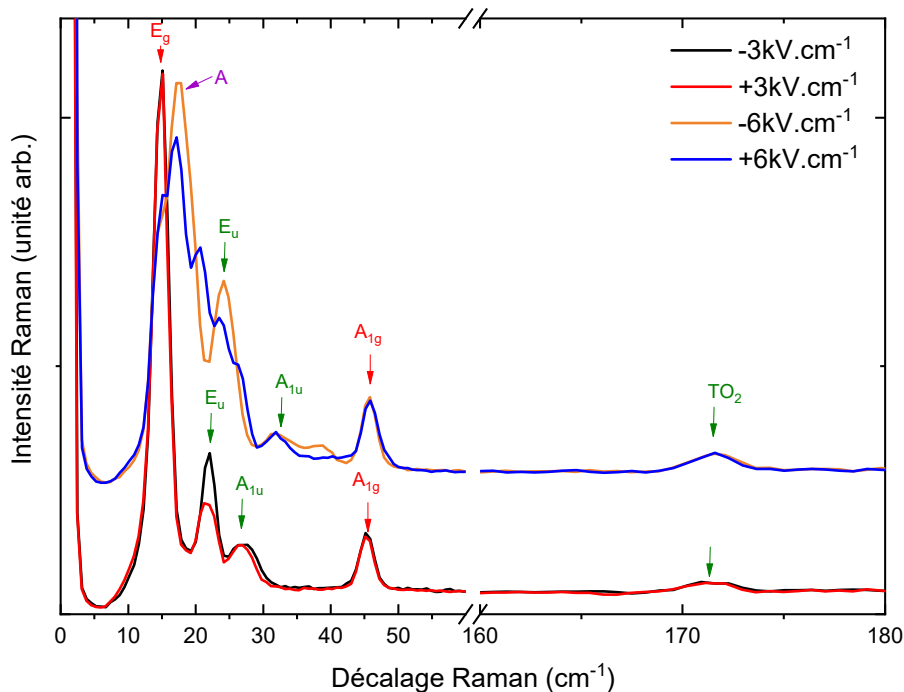


FIGURE 5.30 – Comparaison de la réponse Raman en fonction du décalage Raman pour $\text{AlO}_x\text{SrTiO}_3$ sous un champ électrique de $\pm 3 \text{ kV.cm}^{-1}$ et $\pm 6 \text{ kV.cm}^{-1}$ à 10 K centré sur la plage 0 - 200 cm^{-1} .

Les mesures ont été réalisées à 10 K avec une application successive de $+ 3 \text{ kV.cm}^{-1}$ puis $- 3 \text{ kV.cm}^{-1}$ et ensuite de $+ 6 \text{ kV.cm}^{-1}$ et $- 6 \text{ kV.cm}^{-1}$.

En comparant l'intensité des différents modes, nous remarquons que les modes E_g et A_{1g} ne sont pas impactés par le changement de signe du courant. En revanche, les modes A et $A_{1u}+E_u$ semble pour leurs parts moins intenses lors de l'application d'un courant positif par rapport à un courant négatif. L'origine de cette différence est explicitée dans la section suivante.

5.3.4 Discussion

Dans le cas de cette étude, nous avons collaboré avec l'équipe de Christian Bernard et de son doctorant Frederic Lyzwa de l'université de Fribourg en Suisse. Ils ont réalisé des mesures de Raman confocal, leur permettant de contrôler la profondeur de pénétration de leur laser. Ces mesures sont complémentaires de celles que j'ai réalisé puisque nos mesures sont des mesures en volume compte tenu de notre profondeur de sonde de 60 μm . On donne en Figure (5.31.a) un schéma succinct de l'expérience.

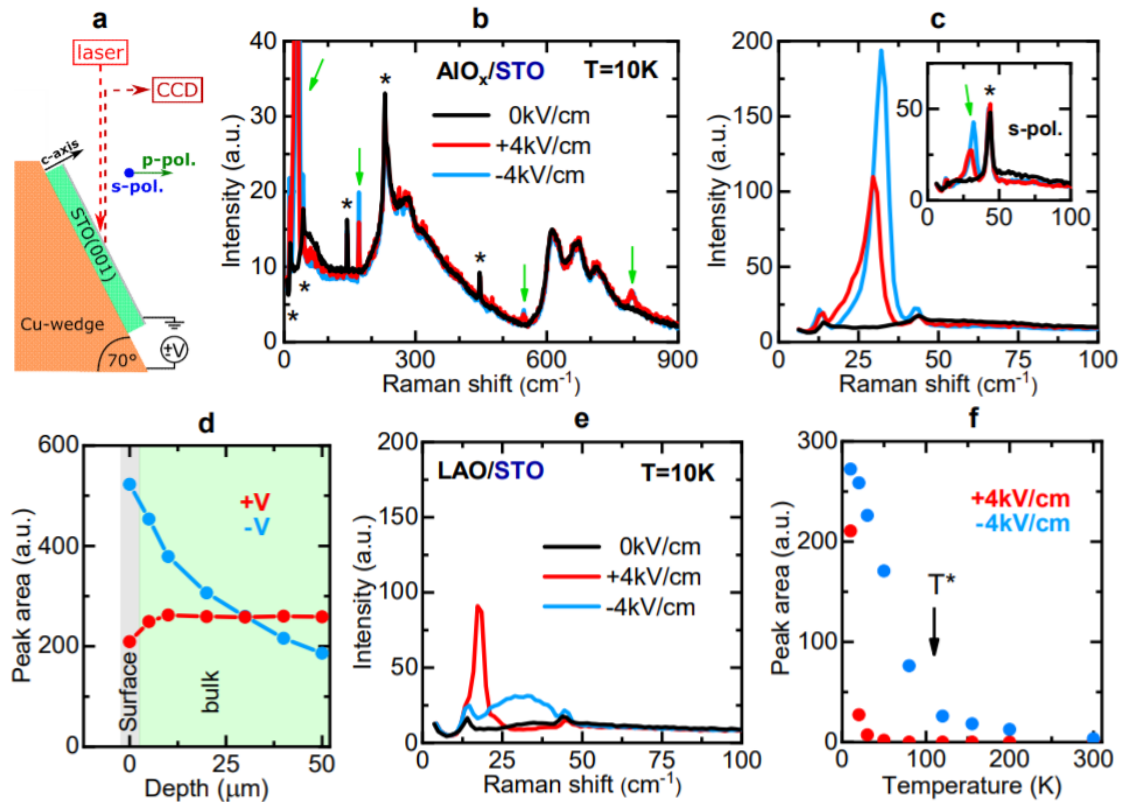


FIGURE 5.31 – Étude des composés $\text{AlO}_x\text{SrTiO}_3$ et $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ sous champ électrique par une méthode de Raman confocal - **a.** Schéma de la géométrie de l'expérience. **b.** Spectre Raman de $\text{AlO}_x\text{SrTiO}_3$ à 10 K en fonction d'un courant imposé de $\pm 4 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$. **c.** Zoom sur le mode à 25 cm^{-1} en fonction du champ imposé. **d.** Aire normalisée du mode mou en fonction de la profondeur de pénétration dans l'échantillon pour un courant de $\pm 4 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$. **e.** Spectre Raman du mode mou en fonction du champ électrique pour le composé $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$. **f.** Dépendance en température de l'aire du mode mou en fonction du champ imposé. Cette figure est inspirée de notre article Lyzwa *et al.*[223].

Sur la Figure (5.31.b), un spectre Raman du composé $\text{AlO}_x\text{SrTiO}_3$ à une température de 10 K est tracé. Sur ce spectre, les mesures effectuées sans champ sont en noires. On retrouve les modes que nous avons également observé à des énergies de 15 cm^{-1} (mode E_g), 45 cm^{-1} (mode A_{1g}), 144 cm^{-1} (mode E_g), 229 cm^{-1} (mode B_{2g}) et 447 cm^{-1} (mode E_g). Le spectre rouge a été mesuré avec un voltage appliqué de $+4 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$. On voit alors quatre modes apparaître à 25 , 175 , 540 et 795 cm^{-1} . Ces modes correspondent aux modes infrarouges activés en Raman et sont notés mode TO_1 , TO_2 , TO_4 et LO_4 . Les modes TO_1 et TO_2 sont les modes que nous avons déjà observé lors de nos expériences avec un dopage en calcium et en porteur. Enfin en bleu se trouve les mesures réalisées à $-4 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, avec un résultat similaire au courant positif.

La Figure (5.31.c) est un zoom sur le mode à 25 cm^{-1} . On peut noter une différence d'intensité et de fréquence lorsque l'échantillon est soumis à un voltage positif ou négatif.

Pour interpréter cette différence que nous avons également observé dans nos me-

tures, nous avons proposé que l'application d'un champ électrique positif induit une migration des défauts en oxygène à l'interface entre le gaz 2D et le substrat de STO, provoquant l'apparition d'une polarisation perpendiculaire à la surface. Lorsque le champ appliqué est négatif, les défauts en oxygène sont repoussés et s'accrochent aux domaines antiferrodistorsifs de SrTiO_3 . Cela crée alors une polarisation horizontale très forte, qui se renforce à l'approche de l'interface entre le gaz 2D et STO. C'est cette différence de migration de charges qui influence l'intensité du mode mou à 25 cm^{-1} .

Sur la Figure (5.31.d), l'aire du mode mou TO_1 en fonction de la profondeur de pénétration est représentée. Ce mode, lorsqu'il est excité par un courant positif, croît légèrement à l'interface, ce qui est en accord avec notre interprétation. Il reste ensuite quasiment constant lors de son passage dans SrTiO_3 . Pour un courant négatif, le mode est très intense à l'interface puis décroît rapidement à mesure que l'on pénètre de plus en plus profond dans SrTiO_3 . On retrouve ici de manière plus marquée la différence que nous avons observée dans la Figure (5.30) sur le mode A_{1u} .

La Figure (5.31.f) est une dépendance en température de l'aire du mode mou pour un courant positif et négatif appliqué. Pour le courant positif, le mode mou décroît très rapidement et devient non observable à partir de 40 K. En revanche, lorsque le courant est négatif, ce mode persiste jusqu'à la transition structurale à $T = 105 \text{ K}$, température à laquelle les zones antiferrodistorsives disparaissent. Ce phénomène peut se comprendre au travers de notre explication. Lors de l'application du champ électrique négatif, les charges s'accrochent aux domaines antiferrodistorsifs. Comme ces domaines disparaissent à la transition à 105 K, les charges accrochées restent jusqu'à cette température.

Enfin la Figure (5.31.e) est une comparaison de l'intensité du mode mou pour le composé $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ sous champ électrique. On note que l'intensité du mode mou est moindre pour ce composé, ce qui s'explique par la densité de porteurs en oxygène qui est beaucoup moins élevée dans ce composé.

Cette étude, nous a permis de proposer un scénario à l'apparition de la ferroélectricité dans le gaz 2D à l'interface de $\text{AlO}_x/\text{SrTiO}_3$ sous l'action d'un champ électrique.

5.4 Conclusion

Dans cette partie sur le composé SrTiO_3 , nous avons démontré l'apparition de la ferroélectricité à basse température pour le gaz 2D $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ avec un dopage au calcium de 1 %.

Nous avons également pu comparer ces résultats à des matériaux massifs avec un dopage en calcium et en porteur différents, ce qui nous a permis de mettre en évidence l'apparition d'un dopage critique concernant le dopage en porteur au-delà duquel la ferroélectricité est détruite.

Enfin, nous avons réalisé une étude complète sur le composé $\text{AlO}_x/\text{SrTiO}_3$ sous champ électrique. Nous avons mis en évidence un couplage entre le mode mou A_{1u} de l'état ferroélectrique et le mode A_{1g} de la transition tétragonale sous haut champ. Nous avons établi un modèle permettant d'expliquer l'apparition de la ferroélectricité sous champ, modèle basé sur la migration des charges lors de l'application d'un courant,

créant une polarisation induite par le déplacement des charges à l'interface du matériau. Nos mesures ont été réalisées sous un champ électrique continu. Nous avons réalisé quelques mesures en utilisant un champ impulsionnel. Il serait ainsi intéressant d'étudier par spectroscopie Raman si un état ferroélectrique s'établit sous l'effet d'un tel champ électrique.

De plus, l'étude par spectroscopie Raman résolue en temps, technique en cours de développement dans l'équipe, devrait également permettre d'apporter un nouvel éclairage sur ce composé.

Annexes

Annexe A

Équations de Christoffel dans TbMnO_3

Afin de suivre l'évolution des ondes acoustiques de TbMnO_3 , il nous est nécessaire de résoudre l'équation de Christoffel pour chaque plan de haute symétrie.

On rappelle l'équation de Christoffel :

$$\rho \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} = \vec{\nabla} \sigma \quad (\text{A.0.1})$$

On rappelle également que TbMnO_3 possède un tenseur des constantes élastiques avec 9 constantes indépendantes et 3 plans de hautes symétries $[\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3]$, $[\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3]$ et $[\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2]$ dans lesquels on résout l'équation de Christoffel afin d'obtenir la propagation des ondes dans chacun de ces plans. On donne le tenseur de contrainte de TbMnO_3 :

$$\mathcal{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{A.0.2})$$

Passons maintenant au cas de chacun des plans, en commençant par le plan $[\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2]$.

A.1 Plan $[\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2]$

Pour la plan $[\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2]$, le vecteur unitaire est défini comme $\vec{n}(\sin(\phi), \cos(\phi), 0)$ et on obtient les équations de propagation suivantes :

1. Un mode quasi-longitudinal polarisé selon les axes unitaires $(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)$ avec une vitesse $V_L = V_+$,
2. Un mode de quasi-cisaillement polarisé selon la direction $(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)$ perpendiculaire au mode quasi-longitudinal avec une vitesse $V_{S1} = V_-$

Pour trouver les V_{\pm} , on a :

$$\rho V_{\pm} = \frac{b \pm \sqrt{b^2 - 4c}}{2} \quad (\text{A.1.1})$$

où :

$$b = (C_{66} + C_{22}) \cos^2(\phi) + (C_{66} + C_{11}) \sin^2(\phi) \quad (\text{A.1.2})$$

$$c = -[(C_{66} + C_{12}) \cos(\phi) \sin(\phi)]^2 + (C_{66} \cos^2(\phi) + C_{11} \sin^2(\phi))(C_{22} \cos^2(\phi) + C_{66} \sin^2(\phi)) \quad (\text{A.1.3})$$

3. Un pur mode de cisaillement polarisé verticalement selon (u_3) avec une vitesse V_{S2} qui vaut :

$$\rho V_{S2}^2 = C_{55} \sin^2(\phi) + C_{44} \cos^2(\phi) \quad (\text{A.1.4})$$

A.2 Plan [$\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3$]

On s'intéresse maintenant au plan [x_1, x_3]. On définit le vecteur unitaire $\vec{n}(\sin(\phi), 0, \cos(\phi))$ et on obtient les équations de propagation suivantes :

1. Un mode quasi-longitudinal polarisé selon les axes unitaires (u_1, u_3) avec une vitesse $V_L = V_+$,
2. Un mode de quasi-cisaillement polarisé selon la direction (u_1, u_3) perpendiculaire au mode quasi-longitudinal avec une vitesse $V_{S1} = V_-$

Pour trouver les V_{\pm} , on a :

$$\rho V_{\pm} = \frac{b \pm \sqrt{b^2 - 4c}}{2} \quad (\text{A.2.1})$$

où :

$$b = (C_{55} + C_{33}) \cos^2(\phi) + (C_{55} + C_{11}) \sin^2(\phi) \quad (\text{A.2.2})$$

$$c = -[(C_{55} + C_{13}) \cos(\phi) \sin(\phi)]^2 + (C_{55} \cos^2(\phi) + C_{11} \sin^2(\phi))(C_{33} \cos^2(\phi) + C_{55} \sin^2(\phi)) \quad (\text{A.2.3})$$

3. Un pur mode de cisaillement polarisé verticalement selon (u_2) avec une vitesse V_{S2} qui vaut :

$$\rho V_{S2}^2 = C_{66} \sin^2(\phi) + C_{44} \cos^2(\phi) \quad (\text{A.2.4})$$

A.3 Plan [$\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3$]

Enfin, en suivant le même raisonnement que précédemment mais pour [x_2, x_3], on définit le vecteur unitaire $\vec{n}(0, \sin(\phi), \cos(\phi))$ et on obtient :

1. Un mode quasi-longitudinal polarisé selon les axes unitaires (u_2, u_3) avec une vitesse $V_L = V_+$,
2. Un mode de quasi-cisaillement polarisé selon (u_2, u_3) perpendiculaire au mode quasi-longitudinal avec une vitesse $V_{S1} = V_-$

Pour trouver les V_{\pm} , on a :

$$\rho V_{\pm} = \frac{b \pm \sqrt{b^2 - 4c}}{2} \quad (\text{A.3.1})$$

où :

$$b = (C_{44} + C_{33}) \cos^2(\phi) + (C_{44} + C_{22}) \sin^2(\phi) \quad (\text{A.3.2})$$

$$c = -[(C_{44} + C_{23}) \cos(\phi) \sin(\phi)]^2 + (C_{44} \cos^2(\phi) + C_{22} \sin^2(\phi))(C_{33} \cos^2(\phi) + C_{44} \sin^2(\phi)) \quad (\text{A.3.3})$$

3. Un pur mode de cisaillement polarisé verticalement selon (u_1) avec une vitesse V_{S2} qui vaut :

$$\rho V_{S2}^2 = C_{66} \sin^2(\phi) + C_{55} \cos^2(\phi) \quad (\text{A.3.4})$$

C'est la résolution de ces équations qui nous a permis d'assigner des directions particulières dans les différents plans sondés de TbMnO_3 dans le chapitre (4.1).

Annexe B

Équations de Christoffel dans BiFeO_3

Afin de suivre l'évolution des ondes acoustiques de BiFeO_3 , il nous est nécessaire de résoudre l'équation de Christoffel pour deux cas différents : le plan (110) pour nos expériences d'acoustiques picoseconde et la direction [110] pour nos mesures de réflectivité résolue en temps.

On rappelle l'équation de Christoffel :

$$\rho \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} = \vec{\nabla} \sigma \quad (\text{B.0.1})$$

On rappelle également que BiFeO_3 possède un tenseur des constantes élastiques avec 6 constantes indépendantes et que sa forme dans la représentation rhomboédrique et le plan choisi est :

$$C_{\mathbf{a}-\mathbf{b},\mathbf{c},-\mathbf{a}+\mathbf{b}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{13} & C_{12} = C_{11} - 2C_{66} & 0 & 0 & C_{14} \\ C_{13} & C_{33} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{13} & C_{11} & 0 & 0 & -C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & -C_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -C_{14} & C_{66} & 0 \\ C_{14} & 0 & -C_{14} & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{B.0.2})$$

Passons maintenant aux deux cas étudiés durant ma thèse, en commençant par le plan (110) :

B.1 Plan (110) de BiFeO_3

Pour la plan (110), le vecteur unitaire est défini comme $\vec{n}(\sin(\phi), \cos(\phi), 0)$ et on obtient les équations de propagation suivantes :

1. Un mode quasi-longitudinal polarisé selon les axes unitaires (U_1, U_2) avec une vitesse $V_L = V_+$,
2. Un mode quasi-transverse polarisé selon la direction (U_1, U_2) avec une vitesse V_{T1}

= V_-

Pour trouver les V_{\pm} , on a :

$$\rho V_{\pm}^2 = \frac{b \pm \sqrt{b^2 - 4c}}{2} \quad (\text{B.1.1})$$

où :

$$b = (C_{44} + C_{11}) \cos^2(\phi) + (C_{44} + C_{33}) \sin^2(\phi) + 2C_{14} \cos(\phi) \sin(\phi) \quad (\text{B.1.2})$$

$$c = - [C_{14} \cos^2(\phi) + (C_{44} + C_{13}) \cos(\phi) \sin(\phi)]^2 + (C_{11} \cos^2(\phi) + C_{44} \sin^2(\phi) + 2C_{14} \cos(\phi) \sin(\phi))(C_{44} \cos^2(\phi) + C_{33} \sin^2(\phi)) \quad (\text{B.1.3})$$

3. Un mode transverse polarisé verticalement selon (U_3) avec une vitesse V_{T2} qui vaut :

$$\rho V_{T2}^2 = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \cos^2(\phi) + C_{44} \sin^2(\phi) - 2C_{14} \cos(\phi) \sin(\phi) \quad (\text{B.1.4})$$

On va maintenant s'intéresser à la propagation selon la direction [110], correspondant à la direction sondée dans nos expériences de réflectivité résolue en temps

B.2 Direction [110]

On définit le vecteur unitaire $(0, 0, k)$. On obtient les équations de propagations suivantes, communes à celles de l'article de Ruello *et al.* [204] :

1. Un mode quasi-transverse "rapide" polarisé selon les axes unitaires (U_1, U_2) avec une vitesse $V_{T2} = V_+$,
2. Un mode de quasi-transverse "lent" polarisé selon la direction (U_1, U_2) avec une vitesse $V_{T1} = V_-$

Pour trouver les V_{\pm} , on a :

$$\rho V_{\pm}^2 = \frac{C_{44} + C_{66} \pm \sqrt{(C_{44} + C_{66})^2 - 4(C_{14}^2 - C_{44}C_{66})}}{2} \quad (\text{B.2.1})$$

3. Un mode longitudinal polarisé selon (U_3) avec une vitesse V_L qui vaut :

$$\rho V_L^2 = C_{11} \quad (\text{B.2.2})$$

La résolution de ces équations nous a permis de déterminer l'influence de chaque constante sur nos modes de propagation et ainsi pouvoir comprendre au mieux nos résultats.

Conclusion

Dans ce travail, nous avons abordé une large gamme d'oxydes aux propriétés remarquables et complexes que nous avons étudié en mettant en œuvre plusieurs techniques expérimentales avancées.

Nous avons développé une méthode originale pour déterminer les constantes élastiques d'un matériau. En combinant des mesures d'acoustique picoseconde et d'imagerie d'onde acoustique de surface, les vitesses de propagations des ondes acoustiques dans plusieurs directions d'une même surface sont déterminées. Grâce à la résolution des équations de Christoffel pour le matériau étudié, les vitesses s'expriment en fonction des constantes élastiques. À partir d'un jeu initial de constantes calculées par DFT, il est possible de converger vers un jeu final de constantes en minimisant la différence entre les vitesses expérimentales et les vitesses calculées.

Nous avons appliqué cette nouvelle approche aux multiferroïques TbMnO_3 et BiFeO_3 et nous avons pu déterminer de façon complète leurs constantes élastiques. Ces constantes sont très importantes si l'on veut utiliser ces composés dans des applications mettant en jeu leurs propriétés piézoélectriques et magnétoélastiques. Cette méthode est générale et peut être étendue à d'autres composés.

À titre d'exemple, il est envisagé de les mettre en œuvre dans les pnictures à base de fer et d'arsenic, connus pour être supraconducteur à des températures relativement élevées. Les pnictures ont la particularité de posséder également une phase nématique (fluide électronique qui brise spontanément une symétrie) qui s'accompagne d'une renormalisation des constantes élastiques. La compréhension de cette phase et de son éventuelle interaction avec la supraconductivité passe par la détermination de ces constantes élastiques que peu de techniques permettent aujourd'hui.

Nous avons ensuite étudié l'effet d'une contrainte uniaxiale sur BiFeO_3 . L'objectif était d'appliquer une déformation en tension et en compression dans la direction de la polarisation macroscopique afin d'en mesurer les effets sur les modes de phonons et les ondes de spins/électromagnons.

Sous l'effet de la pression appliquée selon l'axe $[100]$ du cristal et atteignant $\pm 1,5\%$, le mode A_{1g} à 145 cm^{-1} présente un décalage en pression similaire à l'effet d'une pression hydrostatique. À contrario, le mode E_g à 70 cm^{-1} , mode mou de la transition ferroélectrique, possède un décalage en fréquence caractéristique d'un pur effet de déformation uniaxiale. L'intensité de ce mode augmente fortement sous l'effet d'une déformation en tension. Ce comportement est cohérent avec le comportement calculé de la polarisation macroscopique de BFO en tension. L'étude préliminaire de la fréquence des ondes de spins montre que le décalage en compression est similaire à la variation mesurée sous pression hydrostatique. Il semble que sous une tension de

1,6 %, nous nous approchons d'une transition de la structure magnétique. L'aire du pic associé au mode ψ^1 augmente en tension de façon analogue au mode de phonon E_g . Nous confirmons ainsi que ce mode est un électromagnon et que son activité "électro-magnonique" augmente lorsque l'on renforce la polarisation macroscopique. Sur ce sujet, il nous reste à exploiter certaines données. Des calculs sont également en cours pour déterminer le comportement structural et magnétique de BiFeO_3 sous contrainte uniaxiale afin de pouvoir interpréter plus avant nos mesures. Cette technique de spectroscopie elasto-Raman peut être étendue à de nombreux autres oxydes (multiferroïques ou SrTiO_3) car elle permet de contrôler les propriétés d'un matériau en modifiant les paramètres du composé (paramètre de maille, constantes d'échanges, ...) selon un axe spécifique.

Dans la dernière partie du chapitre quatre, j'ai étudié la phase multiferroïque de CuO en utilisant un rayonnement THz synchrotron. Nos mesures montrent que l'électromagnon de basse énergie, induit par une interaction DM, observé précédemment est en réalité composé de trois excitations magnétiques dont une seule est un électromagnon. Ce dernier tire sa force d'oscillateur des deux autres excitations pour se développer dans la phase multiferroïque.

À plus haute énergie, nous avons réuni plusieurs indices nous laissant penser que nous détectons l'électromagnon créé par la magnétostriction. Sous pression hydrostatique, l'intensité de l'électromagnon de basse énergie est fortement renforcée et va de pair avec l'augmentation de la plage en température de la phase multiferroïque de l'ordre de 15 K sous 3,3 GPa. Nos mesures laissent espérer pouvoir amener la phase multiferroïque de CuO jusqu'à l'ambiante.

Mon dernier chapitre a été consacré à l'oxyde SrTiO_3 et aux gaz 2D. Dans un premier temps, j'ai montré par spectroscopie Raman et grâce à des mesures de polarisation en courant que les propriétés ferroélectriques de STO dopé au calcium sont transférées au gaz 2D à l'interface de Al/STO . J'ai également pu construire le diagramme de phase ferroélectrique de SrTiO_3 en fonction du dopage en calcium et en porteurs. Ces mesures mettent en évidence la probable contribution des fluctuations ferroélectriques à basse énergie. Pour mieux comprendre le rôle du dopage, il serait intéressant d'étudier SrTiO_3 dopé niobium ce qui permettrait d'atteindre des dopages plus importants et de doper avec des électrons et non des porteurs.

Enfin, l'étude du gaz 2D dans Al/SrTiO_3 sous champ électrique montre un fort effet du champ sur les fréquences des phonons. L'effet est tel qu'il conduit à un transfert de poids spectral entre le phonon de la transition tétragonale et le mode mou de la transition ferroélectrique. L'association de nos mesures avec des mesures Raman confocales met en évidence une dissymétrie de comportement pour des champs positifs et négatifs appliqués. Pour expliquer ce phénomène, nous proposons que le sens du courant influence le phénomène de migration des charges du gaz 2D. Les charges s'accumulent beaucoup plus lors de l'application d'un courant négatif, l'état ferroélectrique se trouve au-delà de la température de transition.

Bibliographie

- [1] C. V. RÂMAN et K. S. KRISHNAN. « A new type of secondary radiation ». In : *Nature* 121.2 (1928), p. 501 (cf. p. 2).
- [2] Von Gr LANDSBERG. *Ober die lichtzerstreuung in kristallen*. de, p. 12 (cf. p. 2).
- [3] Aupiais I. *Ordres et couplages dans les pérovskites multiferroïques étudiés par spectroscopie Raman*. 2019 (cf. p. 2-4, 8, 10-12, 15, 16, 45, 52-59, 61, 63, 66, 68-70, 76, 78-82).
- [4] Peter Y. YU et Manuel CARDONA. *Fundamentals of semiconductors : physics and materials properties*. en. 4. ed. Graduate Texts in Physics. OCLC : 390878032. Berlin : Springer, 2010 (cf. p. 3).
- [5] S. P. S. PORTO et B. TELL. « Raman effect in zinc oxide ». en. In : *Phys. Rev.* 142.2 (1966), p. 570-574 (cf. p. 5).
- [6] Neil W ASHCROFT et N. David MERMIN. *Physique des solides*. fr. 2002 (cf. p. 6).
- [7] Claude COHEN-TANNOUJJI, Jacques DUPONT-ROC et Gilbert GRYNBERG. *Processus d'interaction entre photons et atomes*. en. Les Ulis [France] ; Paris : EDP Sciences ; CNRS Éditions, 2001 (cf. p. 7).
- [8] P. A. FLEURY et al. « Light scattering by spin waves in FeF₂ ». en. In : *Phys. Rev. Lett.* 17.2 (1966), p. 84-87 (cf. p. 8).
- [9] P. A. FLEURY et R. LOUDON. « Scattering of light by one and two magnon excitations ». en. In : *Phys. Rev.* 166.2 (1968), p. 514-530 (cf. p. 9, 11, 13).
- [10] T. HOLSTEIN et H. PRIMAKOFF. « Field dependence of the intrinsic domain magnetization of a ferromagnet ». en. In : *Phys. Rev.* 58.12 (1940), p. 1098-1113 (cf. p. 9).
- [11] Y R SHEN et N BLOEMBERGEN. « Interaction between light waves and spin waves ». en. In : *Phys. Rev.* (1966), p. 13 (cf. p. 11).
- [12] Tôru MORIYA. « Theory of absorption and scattering of light by magnetic crystals ». en. In : *Journal of Applied Physics* 39.2 (1968), p. 1042-1049 (cf. p. 13).
- [13] VG BARYAKHTAR et IE CHUPIS. « Quantum theory of oscillations in a ferroelectric ferromagnet ». In : *Soviet physics solid state USSR* 11.11 (1970), p. 2628 (cf. p. 14).
- [14] A. PIMENOV et al. « Possible evidence for electromagnons in multiferroic manganites ». en. In : *Nature Phys* 2.2 (2006), p. 97-100 (cf. p. 14, 77, 83).

- [15] M. CAZAYOUS et al. « Possible observation of cycloidal electromagnons in BiFeO_3 ». en. In : *Phys. Rev. Lett.* 101.3 (2008), p. 037601 (cf. p. 14).
- [16] S. P. P. JONES et al. « High temperature electromagnons in the magnetically induced multiferroic cupric oxide driven by intersublattice exchange ». en. In : *Nat Commun* 5.1 (2014), p. 3787 (cf. p. 14, 88, 89, 154, 159).
- [17] Ian AUPIAIS et al. « Colossal electromagnon excitation in the non-cycloidal phase of TbMnO_3 under pressure ». en. In : *npj Quant Mater* 3.1 (2018), p. 60 (cf. p. 14).
- [18] J. BUHOT et al. « Driving spin excitations by hydrostatic pressure in BiFeO_3 ». en. In : *Phys. Rev. Lett.* 115.26 (2015), p. 267204 (cf. p. 14, 140-142).
- [19] L. CHAIX et al. « Magneto- to electroactive transmutation of spin waves in ErMnO_3 ». en. In : *Phys. Rev. Lett.* 112.13 (2014), p. 137201 (cf. p. 14).
- [20] Pauline ROVILLAIN. *Une approche optique de l'intrication entre le magnétisme et la ferroélectricité dans les multiferroïques*. fr, p. 154 (cf. p. 17, 73, 74).
- [21] Clifford W HICKS et al. « Strong increase of T_C of Sr_2RuO_4 under both tensile and compressive strain ». en. In : *Science* 344 (2014), p. 4 (cf. p. 19).
- [22] Mark Edward BARBER. *Uniaxial stress technique and investigations of correlated electron systems*. en. Springer Theses. Cham : Springer International Publishing, 2018 (cf. p. 21).
- [23] J. D. BUCCI, B. K. ROBERTSON et W. J. JAMES. « The precision determination of the lattice parameters and the coefficients of thermal expansion of BiFeO_3 ». en. In : *J Appl Crystallogr* 5.3 (1972), p. 187-191 (cf. p. 24).
- [24] RAZORBILL. *CS1X0 Datasheet* (cf. p. 25).
- [25] C. THOMSEN et al. « Coherent phonon generation and detection by picosecond light pulses ». en. In : *Phys. Rev. Lett.* 53.10 (1984), p. 989-992 (cf. p. 26).
- [26] C. THOMSEN et al. « Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses ». In : *Phys. Rev. B* 34 (6 1986), p. 4129-4138 (cf. p. 26).
- [27] Stephane LABORDE. *Acoustique picoseconde dans les multicouches métalliques*. fr, p. 167 (cf. p. 29, 35).
- [28] D. BREWSTER. « Experiments on the depolarization of light as exhibited by various mineral, animal, and vegetable bodies, with a reference of the phenomena to the general principles of polarization ». en. In : *The Royal Society* (1833) (cf. p. 30).
- [29] B PERRIN et al. « Interferometric detection in picosecond ultrasonics ». en. In : *Physica B : Condensed Matter* 263-264 (1999), p. 571-573 (cf. p. 34).
- [30] José BARUCHEL et al., éd. *Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies*. en. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1994 (cf. p. 36).
- [31] *Site synchrotron SOLEIL* (cf. p. 36).
- [32] Benjamin LANGEROME. *Spectroscopie infrarouge de matériaux supraconducteurs dans des conditions extrêmes de haute pression ou basse température*. fr, p. 219 (cf. p. 37, 43, 44, 46, 47).

- [33] Pascale ROY et al. « The AILES infrared beamline on the third generation synchrotron radiation facility SOLEIL ». en. In : *Infrared Physics & Technology* 49.1-2 (2006), p. 139-146 (cf. p. 37).
- [34] ESPCI. *Spectroscopie infrarouge* (cf. p. 38).
- [35] R. H. LYDDANE, R. G. SACHS et E. TELLER. « On the polar vibrations of alkali halides ». en. In : *Phys. Rev.* 59.8 (1941), p. 673-676 (cf. p. 40).
- [36] Rolando Valdès AGUILAR. *Electromagnons in multiferroic materials*, p. 148 (cf. p. 41).
- [37] P. B. FELLGETT. « On the ultimate sensitivity and practical performance of radiation detectors ». In : *J. Opt. Soc. Am.* 39.11 (1949), p. 970-976 (cf. p. 43).
- [38] C. E. WEIR et al. « Infrared studies in the 1- to 15-micron region to 30,000 atmospheres ». In : *J. Research national bureau of standards* 63A.1 (1959), p. 55 (cf. p. 44).
- [39] G.J. PIERMARINI. « High pressure X-Ray crystallography with the diamond cell at NIS/NBS ». en. In : *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 106.6 (2001), p. 889 (cf. p. 45).
- [40] A. VOUTE et al. « New high pressure low temperature set-up available at the AILES beamline ». en. In : *Vibrational Spectroscopy* 86 (2016), p. 17-23 (cf. p. 46).
- [41] D. N. ASTROV. « The magnetoelectric effect in antiferromagnetics ». en. In : *Soviet Physics* (1960), p. 2 (cf. p. 49).
- [42] D. N. ASTROV. « Magnetoelectric effect in chromium oxide ». en. In : *Soviet Physics* (1961), p. 5 (cf. p. 49, 65).
- [43] I. E DZYALOSHINSKII. « On the magneto electrical effect in antiferromagnets ». en. In : *Soviet Physics* (1958), p. 2 (cf. p. 49, 65).
- [44] Hans SCHMID. « Multi-ferroic magnetoelectrics ». en. In : *Ferroelectrics* 162.1 (1994), p. 317-338 (cf. p. 49).
- [45] Eva PAVARINI et INSTITUTE FOR ADVANCED SIMULATION, éd. *Correlated electrons : from models to materials*. en. Schriften Des Forschungszentrums Jülich Reihe Modeling and Simulation 2. Jülich : Forschungszentrum Jülich, 2012 (cf. p. 50, 51).
- [46] H. A. KRAMERS. « L'interaction entre les atomes magnétiques dans un cristal paramagnétique ». en. In : *Physica* 182.1 (1934) (cf. p. 52).
- [47] P. W. ANDERSON. « Antiferromagnetism theory of superexchange interaction ». en. In : *Phys. Rev.* 79.2 (1950), p. 350-356 (cf. p. 52).
- [48] Clarence ZENER. « Interaction between the d shells in the transition metals II ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure ». en. In : *Phys. Rev.* 82.3 (1951), p. 403-405 (cf. p. 52).
- [49] I. DZYALOSHINSKY. « A thermodynamic theory of "weak" ferromagnetism of antiferromagnetics ». en. In : *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 4.4 (1958), p. 241-255 (cf. p. 53).

- [50] Tôru MORIYA. « Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism ». en. In : *Phys. Rev.* 120.1 (1960), p. 91-98 (cf. p. 53).
- [51] Sadamichi MAEKAWA et al. *Physics of transition metal oxides*. en. Sous la dir. de Manuel CARDONA et al. 2004 (cf. p. 55).
- [52] E. O. WOLLAN et W. C. KOEHLER. « Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite type compounds $[\text{La}_{1-x}, \text{Ca}_x]\text{MnO}_3$ ». en. In : *Phys. Rev.* 100.2 (1955), p. 545-563 (cf. p. 57).
- [53] M. HÉRITIER. *Physique de la matière condensée : des atomes froids aux supraconducteurs à haute température critique*. Quintessences. EDP Sciences, 2013 (cf. p. 60).
- [54] Bas B Van AKEN et al. « The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO_3 ». en. In : *Nature Mater* 3 (2004), p. 7 (cf. p. 62).
- [55] A von HIPPEL et al. « High dielectric constant ceramics ». In : *Industrial and engineering chemistry* 38.11 (1946-11) (cf. p. 62).
- [56] S. Hoshino G. SHIRANE et K. SUZUKI. « X-Ray study of the phase transition in lead titanate ». In : *The Physical review* 80.6 (1950-12-15) (cf. p. 62).
- [57] C. A. RANDALL, R. E. NEWNHAM et L. E. CROSS. « History of the first ferroelectric oxide, BaTiO_3 ». In : *Oxides* (2004) (cf. p. 62).
- [58] H D MEGAW. « Origin of ferroelectricity in barium titanate and other perovskite-type crystals ». In : *Acta crystallographica*. 5.6 (1952-11-01) (cf. p. 63).
- [59] Nicola A SPALDIN. « A beginner's guide to the modern theory of polarization ». en. In : *Journal of Solid State Chemistry* (2012), p. 9 (cf. p. 63).
- [60] Ederer PICOZZI. « First principles studies of multiferroic materials ». In : *Journal of physics . Condensed matter* 21.30 (2009-07-29) (cf. p. 64).
- [61] N. A. Hill A. FILIPPETTI. « Coexistence of magnetism and ferroelectricity in perovskites ». In : *Physical review . B . Condensed matter* 65.19 (2002-5-7) (cf. p. 64).
- [62] P. CURIE. « Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique ». fr. In : *J. Phys. Theor. Appl.* 3.1 (1894), p. 393-415 (cf. p. 64).
- [63] Lifshitz. LANDAU. *Statistical physics*. 3^e éd. T. Volume 5, Part 1. Pergamon, 1969 (cf. p. 64).
- [64] Daniel KHOMSKII. « Classifying multiferroics : mechanisms and effects ». en. In : *Physics* 2 (2009), p. 20 (cf. p. 65).
- [65] Junling WANG. *Multiferroic materials, properties, techniques, and applications*. 0^e éd. (cf. p. 65, 67).
- [66] Maxim MOSTOVOY. « Ferroelectricity in spiral magnets ». en. In : *Phys. Rev. Lett.* 96.6 (2006), p. 067601 (cf. p. 66).
- [67] Hosho KATSURA, Naoto NAGAOSA et Alexander V. BALATSKY. « Spin current and magnetoelectric effect in noncollinear magnets ». en. In : *Phys. Rev. Lett.* 95.5 (2005), p. 057205 (cf. p. 67, 81).

- [68] I. A. SERGIENKO et E. DAGOTTO. « Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites ». en. In : *Phys. Rev. B* 73.9 (2006), p. 094434 (cf. p. 67, 81).
- [69] Gustau CATALAN et James F. SCOTT. « Physics and applications of bismuth ferrite ». en. In : *Adv. Mater.* 21.24 (2009), p. 2463-2485 (cf. p. 68).
- [70] D. SANDO et al. « Crafting the magnonic and spintronic response of BiFeO₃ films by epitaxial strain ». en. In : *Nature Mater* 12.7 (2013), p. 641-646 (cf. p. 68, 130, 140, 142, 143).
- [71] J F SCOTT. « Multiferroic memories ». en. In : *Nature Mater* (2007), p. 2 (cf. p. 68).
- [72] R. HAUMONT et al. « Phonon anomalies and the ferroelectric phase transition in multiferroic BiFeO₃ ». In : *Phys. Rev. B* 73.13 (2006), p. 132101 (cf. p. 68).
- [73] R. HAUMONT et al. « Phase stability and structural temperature dependence in powdered multiferroic BiFeO₃ ». en. In : *Phys. Rev. B* 78.13 (2008), p. 134108 (cf. p. 68).
- [74] R. PALAI et al. « β Phase and γ - β metal-insulator transition in multiferroic BiFeO₃ ». en. In : *Phys. Rev. B* 77.1 (2008), p. 014110 (cf. p. 68).
- [75] Sverre M. SELBACH et al. « The ferroic phase transitions of BiFeO₃ ». en. In : *Adv. Mater.* 20.19 (2008), p. 3692-3696 (cf. p. 68).
- [76] D. LEBEUGLE et al. « Room temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO₃ single crystals ». en. In : *Phys. Rev. B* 76.2 (2007), p. 024116 (cf. p. 68-70).
- [77] Delphine LEBEUGLE. *Etude de la coexistence du magnétisme et de la ferroélectricité dans les composés multiferroïques BiFeO₃ et Bi_{0.45}Dy_{0.55}FeO₃*, p. 185 (cf. p. 69, 94).
- [78] J.M. MOREAU et al. « Ferroelectric BiFeO₃ X-Ray and neutron diffraction study ». In : *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 32.6 (1971), p. 1315-1320 (cf. p. 70).
- [79] I SOSNOWSKA, T P NEUMAIER et E STEICHELE. « Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite ». en. In : *J. Phys. C : Solid State Phys.* 15.23 (1982), p. 4835-4846 (cf. p. 70).
- [80] M. RAMAZANOGLU et al. « Local weak ferromagnetism in single crystalline ferroelectric BiFeO₃ ». en. In : *Phys. Rev. Lett.* 107.20 (2011), p. 207206 (cf. p. 70, 71).
- [81] Carlo WEINGART, Nicola SPALDIN et Eric BOUSQUET. « Noncollinear magnetism and single-ion anisotropy in multiferroic perovskites ». en. In : *Phys. Rev. B* 86.9 (2012), p. 094413 (cf. p. 71).
- [82] A. M. KADOMTSEVA et al. « Space-time parity violation and magnetoelectric interactions in antiferromagnets ». en. In : *Jetp Lett.* 79.11 (2004), p. 571-581 (cf. p. 71).
- [83] F. KUBEL et H. SCHMID. « Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO₃ ». en. In : *Acta Crystallogr B Struct Sci* 46.6 (1990), p. 698-702 (cf. p. 71).

- [84] D. LEBEUGLE et al. « Electric field induced spin flop in BiFeO₃ single crystals at room temperature ». en. In : *Phys. Rev. Lett.* 100.22 (2008), p. 227602 (cf. p. 71).
- [85] Seoungsu LEE et al. « Electric field control of the magnetic state in BiFeO₃ single crystals ». en. In : *Appl. Phys. Lett.* 92.19 (2008), p. 192906 (cf. p. 72).
- [86] Rogério DE SOUSA, Marc ALLEN et Maximilien CAZAYOUS. « Theory of spin orbit enhanced electric field control of magnetism in multiferroic BiFeO₃ ». en. In : *Phys. Rev. Lett.* 110.26 (2013), p. 267202 (cf. p. 72).
- [87] Y. POPOV et A. ZVEZDIN. « Linear magnetoelectric effect and phase transitions in bismuth ferrite BiFeO₃ ». en. In : *J. Exp. Theor. Phys.* (1993) (cf. p. 72).
- [88] M TOKUNAGA, M AZUMA et Y SHIMAKAWA. « High-field study of multiferroic BiFeO₃ ». en. In : *J. Phys. Conf. Ser.* 200.1 (2010), p. 012206 (cf. p. 72).
- [89] Donna C. ARNOLD et al. « Ferroelectric paraelectric transition in BiFeO₃ : crystal structure of the orthorhombic β phase ». en. In : *Phys. Rev. Lett.* 102.2 (2009), p. 027602 (cf. p. 72).
- [90] A. PALEWICZ et al. « Atomic displacements in BiFeO₃ as a function of temperature : neutron diffraction study ». en. In : *Acta Crystallogr B Struct Sci* 63.4 (2007), p. 537-544 (cf. p. 72).
- [91] Jun Hee LEE, István KÉZSMÁKI et Randy S FISHMAN. « First principles approach to the dynamic magnetoelectric couplings for the non reciprocal directional dichroism in BiFeO₃ ». en. In : *New J. Phys.* 18.4 (2016), p. 043025 (cf. p. 72).
- [92] Jun Hee LEE et Randy S. FISHMAN. « Giant spin driven ferroelectric polarization BiFeO₃ at room temperature ». en. In : *Phys. Rev. Lett.* 115.20 (2015), p. 207203 (cf. p. 72).
- [93] P. HERMET et al. « Raman and infrared spectra of multiferroic bismuth ferrite from first principles ». en. In : *Phys. Rev. B* 75.22 (2007), p. 220102 (cf. p. 72).
- [94] C. BEEKMAN et al. « Raman study of the phonon symmetries in BiFeO₃ single crystals ». en. In : *Phys. Rev. B* 86.2 (2012), p. 020403 (cf. p. 73).
- [95] R. P. S. M. LOBO et al. « Infrared phonon dynamics of a multiferroic BiFeO₃ single crystal ». en. In : *Phys. Rev. B* 76.17 (2007), p. 172105 (cf. p. 73).
- [96] Néstor E. MASSA et al. « High temperature emissivity, reflectivity, and X-Ray absorption of BiFeO₃ ». en. In : *Journal of Applied Physics* 108.8 (2010), p. 084114 (cf. p. 73, 74).
- [97] P. ROVILLAIN et al. « Polar phonons and spin excitations coupling in multiferroic BiFeO₃ crystals ». en. In : *Phys. Rev. B* 79.18 (2009), p. 180411 (cf. p. 74, 76).
- [98] Je-Geun PARK et al. « Structure and spin dynamics of multiferroic BiFeO₃ ». en. In : *J. Phys. : Condens. Matter* 26.43 (2014), p. 433202 (cf. p. 74).
- [99] Jaehong JEONG et al. « Spin wave measurements over the full Brillouin zone of multiferroic BiFeO₃ ». en. In : *Phys. Rev. Lett.* 108.7 (2012), p. 077202 (cf. p. 74).

- [100] M. CAZAYOUS et al. « Possible observation of cycloidal electromagnons in BiFeO_3 ». en. In : *Phys. Rev. Lett.* 101.3 (2008), p. 037601 (cf. p. 74-76).
- [101] Manoj K SINGH, Ram S KATIYAR et J F SCOTT. « New magnetic phase transitions in BiFeO_3 ». en. In : *J. Phys. : Condens. Matter* 20.25 (2008), p. 252203 (cf. p. 74).
- [102] Rogerio DE SOUSA et Joel E. MOORE. « Optical coupling to spin waves in the cycloidal multiferroic BiFeO_3 ». en. In : *Phys. Rev. B* 77.1 (2008), p. 012406 (cf. p. 74, 75).
- [103] D. TALBAYEV et al. « Long wavelength magnetic and magnetoelectric excitations in the ferroelectric antiferromagnet BiFeO_3 ». en. In : *Phys. Rev. B* 83.9 (2011), p. 094403 (cf. p. 75, 76).
- [104] S. SKIADOPOULOU et al. « Spin and lattice excitations of a BiFeO_3 thin film and ceramics ». en. In : *Phys. Rev. B* 91.17 (2015), p. 174108 (cf. p. 76).
- [105] U. NAGEL et al. « Terahertz spectroscopy of spin waves in multiferroic BiFeO_3 in high magnetic fields ». en. In : *Phys. Rev. Lett.* 110.25 (2013), p. 257201 (cf. p. 76).
- [106] René PAUTHENET et Claudine VEYRET. « Les propriétés magnétostatiques des manganites de terres rares ». fr. In : *J. Phys. France* 31.1 (1970), p. 65-72 (cf. p. 77).
- [107] JA ALONSO et al. « Evolution of the Jahn-Teller distortion of MnO_6 octahedra in RMnO_3 perovskites ($R = \text{Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y}$) : a neutron diffraction study ». In : *Inorganic chemistry* 39.5 (2000), p. 917-923 (cf. p. 77).
- [108] T. KIMURA et al. « Distorted perovskite with eg_1 configuration as a frustrated spin system ». en. In : *Phys. Rev. B* 68.6 (2003), p. 060403 (cf. p. 77).
- [109] M. KENZELMANN et al. « Magnetic inversion symmetry breaking and ferroelectricity in TbMnO_3 ». en. In : *Phys. Rev. Lett.* 95.8 (2005), p. 087206 (cf. p. 78).
- [110] R. KAJIMOTO et al. « Magnetic structure of TbMnO_3 by neutron diffraction ». en. In : *Phys. Rev. B* 70.1 (2004), p. 012401 (cf. p. 78).
- [111] Masahito MOCHIZUKI et Nobuo FURUKAWA. « Microscopic model and phase diagrams of the multiferroic perovskite manganites ». en. In : *Phys. Rev. B* 80.13 (2009), p. 134416 (cf. p. 78).
- [112] Masahito MOCHIZUKI, Nobuo FURUKAWA et Naoto NAGAOSA. « Spin model of magnetostrictions in multiferroic Mn perovskites ». en. In : *Phys. Rev. Lett.* 105.3 (2010), p. 037205 (cf. p. 79, 80).
- [113] T. KIMURA et al. « Magnetic control of ferroelectric polarization ». en. In : *Nature* 426.6962 (2003), p. 55-58 (cf. p. 80).
- [114] T. ARIMA et al. « Magnetic field induced transition in the lattice modulation of colossal magnetoelectric $[\text{Gd Mn O}]_3$ and $[\text{Tb Mn O}]_3$ compounds ». en. In : *Phys. Rev. B* 72.10 (2005), p. 100102 (cf. p. 80).
- [115] N. ALIOUANE et al. « Field induced linear magnetoelastic coupling in multiferroic TbMnO_3 ». en. In : *Phys. Rev. B* 73.2 (2006), p. 020102 (cf. p. 80).

- [116] H. C. WALKER et al. « Femtoscale magnetically induced lattice distortions in multiferroic TbMnO_3 ». en. In : *Science* 333.6047 (2011), p. 1273-1276 (cf. p. 81).
- [117] M. N. ILIEV et al. « Distortion dependent Raman spectra and mode mixing in RMnO_3 Perovskites (R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y) ». en. In : *Phys. Rev. B* 73.6 (2006), p. 064302 (cf. p. 82).
- [118] J. LAVERDIÈRE et al. « Spin phonon coupling in orthorhombic RMnO_3 (R= Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y) : a Raman study ». en. In : *Phys. Rev. B* 73.21 (2006), p. 214301 (cf. p. 82).
- [119] Markku P. V. STENBERG et Rogério DE SOUSA. « Model for twin electromagnons and magnetically induced oscillatory polarization in multiferroic RMnO_3 ». In : *Phys. Rev. B* 80.9 (2009), p. 094419 (cf. p. 83).
- [120] Masahito MOCHIZUKI, Nobuo FURUKAWA et Naoto NAGAOSA. « Theory of electromagnons in the multiferroic Mn perovskites : the vital role of higher harmonic components of the spiral spin order ». In : *Phys. Rev. Lett.* 104.17 (2010), p. 177206 (cf. p. 83).
- [121] J. G. BEDNORZ et K. A. MÜLLER. « Possible high T_C superconductivity in the Ba-La-Cu-O system ». In : *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 64.2 (1986), p. 189-193 (cf. p. 83).
- [122] T. KIMURA et al. « Cupric oxide as an induced multiferroic with high T_C ». en. In : *Nature Mater* 7.4 (2008), p. 291-294 (cf. p. 83, 86).
- [123] H. JACOBSEN et al. « Spin dynamics and exchange interactions in CuO measured by neutron scattering ». en. In : *Phys. Rev. B* 97.14 (2018), p. 144401 (cf. p. 83-86).
- [124] B. X. YANG et al. « Magnetic neutron scattering study of single crystal cupric oxide ». en. In : *Phys. Rev. B* 39.7 (1989), p. 4343-4349 (cf. p. 84).
- [125] Guangxi JIN et al. « Origin of ferroelectricity in high T_C magnetic ferroelectric CuO ». en. In : *Phys. Rev. Lett.* 108.18 (2012). Comment : 5 pages, 4 figures, p. 187205 (cf. p. 84).
- [126] Kun CAO, Feliciano GIUSTINO et Paolo G. RADAELLI. « Theory of electromagnons in CuO ». en. In : *Phys. Rev. Lett.* 114.19 (2015), p. 197201 (cf. p. 84, 89, 155).
- [127] R. LOUDON. « The Raman effect in crystals ». In : *Advances in Physics* 13.52 (1964), p. 423-482 (cf. p. 87).
- [128] H. F. GOLDSTEIN et al. « Raman study of CuO single crystals ». en. In : *Phys. Rev. B* 41.10 (1990), p. 7192-7194 (cf. p. 87, 165).
- [129] J. CHRZANOWSKI, J.C. IRWIN et D.J. LOCKWOOD. « Magnetic exciton in CuO ». en. In : *Physica C : Superconductivity and its Applications* 162-164 (1989), p. 1087-1088 (cf. p. 88).
- [130] Avishek MAITY et al. « Magnons in the multiferroic phase of cupric oxide ». en. In : *Phys. Status Solidi B* 257.5 (2020), p. 1900704 (cf. p. 88, 165).

- [131] Xavier ROCQUEFELTE et al. « Room temperature spin spiral multiferroicity in high pressure cupric oxide ». en. In : *Nat Commun* 4.1 (2013), p. 2511 (cf. p. 90, 155).
- [132] William LAFARGUE-DIT-HAURET et al. « Potential room temperature multiferroicity in cupric oxide under high pressure ». en. In : *Phys. Rev. B* 103.21 (2021), p. 214432 (cf. p. 90, 91, 155, 156, 168, 169).
- [133] T CHATTERJI, P J BROWN et J B FORSYTH. « High pressure neutron diffraction investigation of CuO ». en. In : *J. Phys. Condens. Matter* 17.40 (2005), S3057-S3062 (cf. p. 91, 156).
- [134] P. A. FLEURY, J. F. SCOTT et J. M. WORLOCK. « Soft phonon modes and the 110 K phase transition in SrTiO₃ ». In : *Phys. Rev. Lett.* 21.1 (1968), p. 16-19 (cf. p. 93, 94).
- [135] Richard J. D. TILLEY. *Perovskites : structure property relationships*. en. 2016 (cf. p. 94).
- [136] Farrel W. LYTLE. « X-Ray diffractometry of low temperature phase transformations in strontium titanate ». en. In : *Journal of Applied Physics* 35.7 (1964), p. 2212-2215 (cf. p. 94).
- [137] G. SHIRANE et Y. YAMADA. « Lattice dynamical study of the 110 K phase transition in SrTiO₃ ». en. In : *Phys. Rev.* 177.2 (1969), p. 858-863 (cf. p. 94).
- [138] A. BUCKLEY, J. P. RIVERA et E. K. H. SALJE. « Twin structures in tetragonal SrTiO₃ : The ferroelastic phase transition and the formation of needle domains ». en. In : *Journal of Applied Physics* 86.3 (1999), p. 1653-1656 (cf. p. 94).
- [139] N. A. PERTSEV, A. K. TAGANTSEV et N. SETTER. « Phase transitions and strain induced ferroelectricity in SrTiO₃ epitaxial thin films ». en. In : *Phys. Rev. B* 61.2 (2000), R825-R829 (cf. p. 94, 174).
- [140] A HACHEMI et al. « Elasticity of SrTiO₃ perovskite under high pressure in cubic, tetragonal and orthorhombic phases ». en. In : *Phys. Scr.* 82.2 (2010), p. 025602 (cf. p. 94).
- [141] B. S. DE LIMA et al. « Interplay between antiferrodistortive, ferroelectric, and superconducting instabilities in Sr_{1-x}Ca_xTiO_{3-δ} ». en. In : *Phys. Rev. B* 91.4 (2015), p. 045108 (cf. p. 94).
- [142] Tina NESTLER et al. « Increased cubic tetragonal phase transition temperature and resistivity hysteresis of surface vacuum annealed SrTiO₃ ». en. In : *Appl. Phys. A* 105.1 (2011), p. 103-109 (cf. p. 94).
- [143] V. RAVIKUMAR, D. WOLF et V. P. DRAVID. « Ferroelectric monolayer reconstruction of the SrTiO₃ (100) surface ». en. In : *Phys. Rev. Lett.* 74.6 (1995), p. 960-963 (cf. p. 95).
- [144] J. HEMBERGER et al. « Electric field dependent dielectric constant and nonlinear susceptibility in SrTiO₃ ». en. In : *Phys. Rev. B* 52.18 (1995), p. 13159-13162 (cf. p. 96, 112, 113, 173).

- [145] P. A. FLEURY et J. M. WORLOCK. « Electric field induced Raman effect in paraelectric crystals ». en. In : *Phys. Rev. Lett.* 18.16 (1967), p. 665-667 (cf. p. 96, 110, 187, 188, 196).
- [146] P. A. FLEURY et J. M. WORLOCK. « Electric field induced Raman scattering in SrTiO₃ and KTaO₃ ». en. In : *Phys. Rev.* 174.2 (1968), p. 613-623 (cf. p. 96, 187).
- [147] Hiromoto UWE et Tunetaro SAKUDO. « Stress induced ferroelectricity and soft phonon modes in SrTiO₃ ». en. In : *Phys. Rev. B* 13.1 (1976), p. 271-286 (cf. p. 96).
- [148] Darrell G. SCHLOM et al. « Strain tuning of ferroelectric thin films ». en. In : *Annu. Rev. Mater. Res.* 37.1 (2007), p. 589-626 (cf. p. 96).
- [149] T. MITSUI et W. B. WESTPHAL. « Dielectric and X-Ray studies of Ca_xBa_{1-x}TiO₃ and Sr_{1-x}Ca_xTiO₃ ». en. In : *Phys. Rev.* 124.5 (1961), p. 1354-1359 (cf. p. 96).
- [150] V. V. LEMANOV, E. P. SMIRNOVA et E. A. TARAKANOV. « Ferroelectricity in SrTiO₃:Pb ». en. In : *Ferroelectrics Letters Section* 22.3-4 (1997), p. 69-73 (cf. p. 96).
- [151] V. V. LEMANOV et al. « Phase transitions and glasslike behavior in Sr_{1-x}Ba_xTiO₃ ». en. In : *Phys. Rev. B* 54.5 (1996), p. 3151-3157 (cf. p. 96).
- [152] Ruiping WANG et Mitsuru ITOH. « Suppression of the quantum fluctuation in ¹⁸O enriched strontium titanate ». en. In : *Phys. Rev. B* 64.17 (2001), p. 174104 (cf. p. 96).
- [153] J. F. SCHOOLEY et al. « Dependence of the superconducting transition temperature carrier concentration in semiconducting SrTiO₃ ». In : *Phys. Rev. Lett.* 14.9 (1965), p. 305-307 (cf. p. 96).
- [154] C. S. KOONCE et al. « Superconducting transition temperatures of semiconducting SrTiO₃ ». In : *Phys. Rev.* 163.2 (1967), p. 380-390 (cf. p. 96).
- [155] Y. S. KIM et al. « Observation of room temperature ferroelectricity in tetragonal strontium titanate thin films on SrTiO₃ (001) substrates ». en. In : *Appl. Phys. Lett.* 91.4 (2007), p. 042908 (cf. p. 96).
- [156] T. F. NOVA et al. « Metastable ferroelectricity in optically strained SrTiO₃ ». In : *Science* 364.6445 (2019), p. 1075-1079 (cf. p. 96).
- [157] Xian LI et al. « Terahertz field induced ferroelectricity in quantum paraelectric SrTiO₃ ». In : *Science* 364.6445 (2019), p. 1079-1082 (cf. p. 96).
- [158] S PISKUNOV et al. « Bulk properties and electronic structure of SrTiO₃, BaTiO₃, PbTiO₃ perovskites : An ab-initio HF/DFT study ». en. In : *Computational Materials Science* 29.2 (2004), p. 165-178 (cf. p. 96).
- [159] Young Jun CHANG et al. « Structure and correlation effects in semiconducting SrTiO₃ ». en. In : *Phys. Rev. B* 81.23 (2010), p. 235109 (cf. p. 97).
- [160] H. UWE, T SAKUDO et H YAMAGUCHI. « Interband electronic Raman scattering in SrTiO₃ ». In : *Japan J. Appl. Phys.* 24.519 (1985) (cf. p. 97).

- [161] Yun-Yi PAI et al. « Physics of SrTiO₃ based heterostructures and nanostructures : A review ». en. In : *Rep. Prog. Phys.* 81.3 (2018), p. 036503 (cf. p. 97).
- [162] Chungwei LIN et Alexander A. DEMKOV. « Electron correlation in oxygen vacancy in SrTiO₃ ». en. In : *Phys. Rev. Lett.* 111.21 (2013). Comment : 8 pages, 4 figures, double spaced, p. 217601 (cf. p. 97).
- [163] Z. Q. LIU et al. « Metal insulator transition in SrTiO_{3-x} thin films induced by frozen out carriers ». en. In : *Phys. Rev. Lett.* 107.14 (2011), p. 146802 (cf. p. 97).
- [164] Z. Q. LIU et al. « Magnetic field induced resistivity minimum with in plane linear magnetoresistance of the Fermi liquid in SrTiO_{3-x} single crystals ». en. In : *Phys. Rev. B* 85.15 (2012), p. 155114 (cf. p. 97).
- [165] Joseph BLANC et David L. STAEBLER. « Electrocoloration in SrTiO₃ : vacancy drift and oxidation reduction of transition metals ». In : *Phys. Rev. B* 4.10 (1971), p. 3548-3557 (cf. p. 97).
- [166] Alejandro LOPEZ-BEZANILLA, P. GANESH et Peter B. LITTLEWOOD. « Research update : plentiful magnetic moments in oxygen deficient SrTiO₃ ». In : *APL Materials* 3.10 (2015), p. 100701 (cf. p. 97).
- [167] Marianne C. TARUN, Farida A. SELIM et Matthew D. MCCLUSKEY. « Persistent photoconductivity in strontium titanate ». In : *Phys. Rev. Lett.* 111.18 (2013), p. 187403 (cf. p. 98).
- [168] Diogo Castro VAZ. *Spin to charge current conversion in SrTiO₃ based two dimensional electron gases*. en, p. 252 (cf. p. 98, 99).
- [169] S. A. HAYWARD, S. A. T. REDFERN et E. K. H. SALJE. « Order parameter saturation in LaAlO₃ ». en. In : *J. Phys. : Condens. Matter* 14.43 (2002), p. 10131-10144 (cf. p. 98).
- [170] A. OHTOMO et H. Y. HWANG. « A high mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface ». en. In : *Nature* 427.6973 (2004), p. 423-426 (cf. p. 98, 99, 174).
- [171] S. THIEL. « Tunable quasi two dimensional electron gases in oxide heterostructures ». en. In : *Science* 313.5795 (2006), p. 1942-1945 (cf. p. 100).
- [172] Naoyuki NAKAGAWA, Harold Y. HWANG et David A. MULLER. « Why some interfaces cannot be sharp ? » en. In : *Nature Mater* 5.3 (2006), p. 204-209 (cf. p. 100).
- [173] ARIANDO et al. « Electronic phase separation at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface ». en. In : *Nat Commun* 2.1 (2011), p. 188 (cf. p. 101).
- [174] Claudia CANTONI et al. « Electron transfer and ionic displacements at the origin of the 2D electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface : direct measurements with atomic column spatial resolution ». en. In : *Adv. Mater.* 24.29 (2012), p. 3952-3957 (cf. p. 101).
- [175] Tobias Chris RÖDEL et al. « Universal fabrication of 2D electron systems in functional oxides ». In : *Adv. Mater.* 28.10 (2016), p. 1976-1980 (cf. p. 102, 103, 174).

- [176] A. F. SANTANDER-SYRO et al. « Two dimensional electron gas with universal subbands at the surface of SrTiO₃ ». In : *Nature* 469.7329 (2011), p. 189-193 (cf. p. 103).
- [177] W. MEEVASANA et al. « Creation and control of a two dimensional electron liquid at the bare SrTiO₃ surface ». In : *Nature Mater* 10.2 (2011), p. 114-118 (cf. p. 103, 104).
- [178] T. C. RÖDEL et al. « Engineering two dimensional electron gases at the (001) and (101) surfaces of TiO₂ anatase using light ». In : *Phys. Rev. B* 92.4 (2015), p. 041106 (cf. p. 103, 104).
- [179] C. H. PERRY, Jeanne H. FERTEL et T. F. MCNELLY. « Temperature dependence of the Raman spectrum of SrTiO₃ and KTaO₃ ». en. In : *The Journal of Chemical Physics* 47.5 (1967), p. 1619-1625 (cf. p. 105).
- [180] R. OULLON et al. « A Raman scattering study of the phase transitions in SrTiO₃ and in the mixed system Sr_{1-x}Ca_xTiO₃ at ambient pressure from T = 300 K down to 8 K ». en. In : *J. Phys. : Condens. Matter* 14.8 (2002), p. 2079-2092 (cf. p. 105, 106).
- [181] H. TANIGUCHI et al. « Isotope effect on the soft mode dynamics of SrTiO₃ studied by Raman scattering ». en. In : *Phys. Rev. B* 72.6 (2005), p. 064111 (cf. p. 107).
- [182] U. BIANCHI, W. KLEEMANN et J. G. BEDNORZ. « Raman scattering of ferroelectric Sr_{1-x}Ca_xTiO₃, x=0,007 ». en. In : *J. Phys. : Condens. Matter* 6.6 (1994), p. 1229-1238 (cf. p. 107-109, 173).
- [183] R. C. NEVILLE, B. HOENEISEN et C. A. MEAD. « Permittivity of strontium titanate ». en. In : *Journal of Applied Physics* 43.5 (1972), p. 2124-2131 (cf. p. 111).
- [184] P. HEMME et al. « Elastic and magnetoelastic properties of TbMnO₃ single crystal by nanosecond time resolved acoustics and first-principles calculations ». en. In : *J. Phys. Condens. Matter* 33.49 (2021), p. 495402 (cf. p. 116).
- [185] H BÉA et al. « Spintronics with multiferroics ». In : *J. Phys. : Condens. Matter* 20.43 (2008), p. 434221 (cf. p. 116).
- [186] N. A. SPALDIN et R. RAMESH. « Advances in magnetoelectric multiferroics ». In : *Nature Mater* 18.3 (2019), p. 203-212 (cf. p. 116).
- [187] R. VALDÉS AGUILAR et al. « Origin of electromagnon excitations in multiferroic RMnO₃ ». en. In : *Phys. Rev. Lett.* 102.4 (2009), p. 047203 (cf. p. 116).
- [188] T. KUBACKA et al. « Large amplitude spin dynamics driven by a THz pulse in resonance with an electromagnon ». In : *Science* 343.6177 (2014), p. 1333-1336 (cf. p. 116).
- [189] Kenta SHIMAMOTO et al. « Tuning the multiferroic mechanisms of TbMnO₃ by epitaxial strain ». en. In : *Sci Rep* 7.1 (2017), p. 44753 (cf. p. 116).
- [190] Renu CHOITHRANI et al. « Structural and phonon dynamical properties of perovskite manganites : (Tb, Dy, Ho)MnO₃ ». en. In : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323.12 (2011), p. 1627-1635 (cf. p. 116, 117).

- [191] S L CHAPLOT. *A computer program for external modes in complex ionic crystals : the rigid molecular-ion model*, p. 65 (cf. p. 117).
- [192] J. A. ALONSO et al. « Evolution of the Jahn-Teller distortion of MnO_6 octahedra in RMnO_3 perovskites (R = Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y) : a neutron diffraction study ». en. In : *Inorg. Chem.* 39.5 (2000), p. 917-923 (cf. p. 118).
- [193] V. A. TREPANOV et al. « Electronic structure, optical and dielectric spectroscopy study of TbMnO_3 ». In : *arXiv* (2016) (cf. p. 120).
- [194] M. BORN et K. HUANG. *Dynamical theory of crystal lattices*. Clarendon Press, 1988 (cf. p. 124).
- [195] Andrei MALASHEVICH et David VANDERBILT. « First principles study of improper ferroelectricity in TbMnO_3 ». en. In : *Phys. Rev. Lett.* 101.3 (2008), p. 037210 (cf. p. 125, 126, 128).
- [196] Philippe DJEMIA. « Diffusion Brillouin dans des couches et multicouches ultraminces : influences de la microstructure et des interfaces dans quelques systèmes représentatifs ($\text{Cu}_x\text{MO}_{1-x}$, MO/Ni, Permalloy/Alumine, CO/CU) ». Thèse de doct. 1998, 255 P. (Cf. p. 127).
- [197] Pierre HEMME et al. « Elastic properties assessment in the multiferroic BiFeO_3 by pump and probe method ». en. In : *Appl. Phys. Lett.* 118.6 (2021), p. 062902 (cf. p. 130).
- [198] P. ROVILLAIN et al. « Electric field control of spin waves at room temperature in Multiferroic BiFeO_3 ». en. In : *Nature Mater* 9.12 (2010), p. 975-979 (cf. p. 130).
- [199] Julie ALLIBE et al. « Room temperature electrical manipulation of giant magnetoresistance in spin valves exchange biased with BiFeO_3 ». en. In : *Nano Lett.* 12.3 (2012), p. 1141-1145 (cf. p. 130, 133).
- [200] J. DHO et al. « Large electric polarization and exchange bias in multiferroic BiFeO_3 ». en. In : *Adv. Mater.* 18.11 (2006), p. 1445-1448 (cf. p. 130).
- [201] J. ALLIBE et al. « Optical properties of integrated multiferroic BiFeO_3 thin films for microwave applications ». en. In : *Appl. Phys. Lett.* 96.18 (2010), p. 182902 (cf. p. 130, 140).
- [202] T. CHOI et al. « Switchable ferroelectric diode and photovoltaic effect BiFeO_3 ». en. In : *Science* 324.5923 (2009), p. 63-66 (cf. p. 130).
- [203] Elena BORISSENKO et al. « Lattice dynamics of multiferroic BiFeO_3 studied by inelastic X-Ray scattering ». en. In : *J. Phys. : Condens. Matter* 25.10 (2013), p. 102201 (cf. p. 130, 131, 138, 140).
- [204] P. RUELLO et al. « Photoexcitation of gigahertz longitudinal and shear acoustic waves in BiFeO_3 multiferroic single crystal ». en. In : *Appl. Phys. Lett.* 100.21 (2012), p. 212906 (cf. p. 131, 138, 140, 210).
- [205] S. L. SHANG et al. « Elastic properties of cubic and rhombohedral BiFeO_3 from first principles calculations ». en. In : *Phys. Rev. B* 80.5 (2009), p. 052102 (cf. p. 131).

- [206] R. HAUMONT et al. « Effect of high pressure on multiferroic BiFeO₃ ». In : *Phys. Rev. B* 79.18 (2009), p. 184110 (cf. p. 140, 141).
- [207] R. HAUMONT, J. KREISEL et P. BOUVIER. « Raman scattering of the model multiferroic oxide BiFeO₃ : effect of temperature, pressure and stress ». In : *Phase Transitions* 79.12 (2006), p. 1043-1064 (cf. p. 140, 141).
- [208] J.F. NYE et P.P.L.J.F. NYE. *Physical properties of crystals : their representation by tensors and matrices*. Oxford Science Publications. 1985 (cf. p. 144).
- [209] Sheng-Rui JIAN et al. « Structural and nanomechanical properties of BiFeO₃ thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering ». In : *Nanoscale Res Lett* 8.1 (2013), p. 297 (cf. p. 144).
- [210] Huafeng DONG et al. « Elastic properties of tetragonal BiFeO₃ from first-principles calculations ». In : *Appl. Phys. Lett.* 102.18 (2013), p. 182905 (cf. p. 144).
- [211] Huafeng DONG et al. « Ferroelectricity and elasticity of rhombohedral BiFeO₃ under uniaxial stress ». In : *Phys. Status Solidi RRL* 12.4 (2018), p. 1700431 (cf. p. 150, 152).
- [212] Hosho KATSURA, Alexander V. BALATSKY et Naoto NAGAOSA. « Dynamical magnetoelectric coupling in helical magnets ». In : *Phys. Rev. Lett.* 98.2 (2007), p. 027203 (cf. p. 165).
- [213] M. ITOH et al. « Ferroelectricity induced by oxygen isotope exchange in strontium titanate perovskite ». en. In : *Phys. Rev. Lett.* 82.17 (1999), p. 3540-3543 (cf. p. 173).
- [214] I. A. AKIMOV et al. « Electric field induced soft mode hardening in SrTiO₃ films ». In : *Phys. Rev. Lett.* 84.20 (2000), p. 4625-4628 (cf. p. 174, 188, 193).
- [215] Diogo C. VAZ et al. « Mapping spin-charge conversion to the band structure in a topological oxide two-dimensional electron gas ». en. In : *Nat. Mater.* 18.11 (2019), p. 1187-1193 (cf. p. 174).
- [216] Ryan RUSSELL et al. « Ferroelectric enhancement of superconductivity in compressively strained SrTiO₃ films ». en. In : *Phys. Rev. Materials* 3.9 (2019), p. 091401 (cf. p. 174).
- [217] Amit VERMA et al. « Ferroelectric transition in compressively strained SrTiO₃ thin films ». en. In : *Appl. Phys. Lett.* 107.19 (2015), p. 192908 (cf. p. 174).
- [218] Carl Willem RISCHAU et al. « A ferroelectric quantum phase transition inside the superconducting dome of Sr_{1-x}Ca_xTiO_{3-δ} ». en. In : *Nature Phys* 13.7 (2017), p. 643-648 (cf. p. 174, 175, 179, 181).
- [219] Julien BRÉHIN et al. « Switchable two dimensional electron gas based on ferroelectric Ca :SrTiO₃ ». en. In : *Phys. Rev. Materials* 4.4 (2020), p. 041002 (cf. p. 175, 178, 179).
- [220] Jialu WANG et al. « Charge transport in a polar metal ». In : *npj Quantum Mater.* 4.1 (2019), p. 61 (cf. p. 179, 181, 187).
- [221] A. SPINELLI et al. « Electronic transport in doped SrTiO₃ : conduction mechanisms and potential applications ». In : *Phys. Rev. B* 81.15 (2010), p. 155110 (cf. p. 179, 180).

- [222] Paul NOËL et al. « Non-volatile electric control of spin charge conversion in a SrTiO₃ Rashba system ». In : *Nature* 580.7804 (2020), p. 483-486 (cf. p. [188](#)).
- [223] Fryderyk LYZWA et al. « Non-collinear and strongly asymmetric polar moments at back-gated SrTiO₃ interfaces ». In : *arXiv* (2021) (cf. p. [199](#)).