

# LA LUMIÈRE CHANGE DE COULEUR POUR RÉVÉLER LES ORDRES COUPLÉS DE LA MATIÈRE

Jean-Yves Chauleau<sup>1,\*</sup> et Michel Viret<sup>1,†</sup>

<sup>1</sup>CEA Saclay, DRF/IRAMIS/SPEC, UMR 3680 CEA-CNRS, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

\*[jean-yves.chauleau@cea.fr](mailto:jean-yves.chauleau@cea.fr), †[michel.viret@cea.fr](mailto:michel.viret@cea.fr)



**Sonder la matière pour la comprendre est certainement l'un des concepts les plus anciens de la physique et de la science des matériaux. Quand les systèmes étudiés présentent des ordres complexes, l'optique non-linéaire, et en particulier la génération de seconde harmonique, est une approche de choix pour en révéler les propriétés remarquables telles que le couplage d'ordres ferroïques dans les matériaux dits « multiferroïques ».**

<https://doi.org/10.1051/photon/202110840>

Article publié en accès libre sous les conditions définies par la licence Creative Commons Attribution License CC-BY (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>), qui autorise sans restrictions l'utilisation, la diffusion, et la reproduction sur quelque support que ce soit, sous réserve de citation correcte de la publication originale.

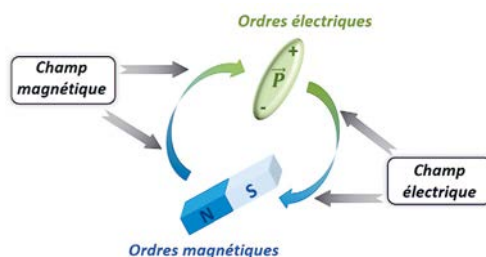
## PROPRIÉTÉS REMARQUABLES DE LA MATIÈRE ET ORDRES COUPLÉS

Les phases ordonnées représentent les briques de base de la physique de la matière condensée. La première d'entre elles est bien évidemment l'ordre cristallin. Cet arrangement périodique d'atomes donne naissance à des nuages électroniques ordonnés conférant au matériau des propriétés macroscopiques et microscopiques, dans certains cas remarquables. Il existe une grande variété de phases électroniques, certaines s'accompagnant d'un ordre magnétique. Le plus connu est certainement l'ordre ferromagnétique dans lequel les moments magnétiques portés par chaque atome sont tous alignés dans la même direction. Ces matériaux présentent spontanément une aimantation, ce sont donc des aimants. D'autres ordres magnétiques peuvent aussi exister

comme l'antiferromagnétisme où les moments magnétiques ordonnés se compensent au sein du matériau. Plus généralement, il existe des ordres d'orbitales, de charges et tout type d'ordres électriques, le plus connu étant la ferroélectricité qui consiste en un arrangement spontané de dipôles électriques.

Certains matériaux ont la particularité (rare) de présenter simultanément plusieurs ordres « ferroïques ». Ils sont alors appelés : multiferroïques [1]. Associée à la notion de concomitance de phases ordonnées, la notion de couplage entre ces ordres confère à certains de ces matériaux des propriétés riches sur le plan fondamental et prometteuses en termes d'applications. En particulier, les multiferroïques ordonnés à la fois électriquement et magnétiquement font l'objet d'un spectaculaire regain d'intérêt depuis une quinzaine d'années. D'un point de vue fondamental, les mécanismes responsables du couplage dit « magnétoélectrique » ont révélé une physique très actuelle mais dont les bases remontent à Maxwell. D'un point de vue technologique, la multifonctionnalité de ces matériaux les met de toute évidence sur le devant de la scène, en particulier pour

**Figure 1 :** Représentation de différents ordres ferroïques couplés dans des d'autres ordres magnétiques peuvent aussi matériaux appelés « multiferroïques ».



les technologies de l'information. En effet, alors que la majorité de ces technologies est basée sur les charges et leurs déplacements, un nouveau concept basé sur les moments magnétiques (et leurs déplacements) est en pleine émergence. Dans ce contexte, le contrôle efficace de l'ordre magnétique par un champ électrique permettrait de résoudre un des défis de demain : réduire la dissipation d'énergie alors que la demande en consommation de données numériques explose. La compréhension de ces textures multiferroniques souvent complexes requiert des approches innovantes pour sonder finement leurs ordres couplés.

### CONCEPT DE L'OPTIQUE NON-LINÉAIRE ET EN PARTICULIER DE LA SHG

La lumière a toujours été un moyen peu invasif et relativement facile à mettre en œuvre pour sonder les propriétés de la matière. En effet, l'interaction réciproque de l'onde électromagnétique composant la lumière et des électrons composant la matière, ou autrement dit la réponse d'un milieu au champ électromagnétique de la lumière, est porteuse des caractéristiques intimes du matériau. Dans l'approximation dipolaire électrique, le champ électrique de la lumière incidente,  $\vec{E}(\omega)$  génère dans le matériau un dipôle électrique oscillant,  $\vec{P}$ , qui est à son tour la source d'une radiation électromagnétique. Dans un régime dit de réponse linéaire, c'est-à-dire où le milieu interagit et répond à la même fréquence que la lumière incidente, ce dipôle s'écrit :  $\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}(\omega)$  avec  $\epsilon_0$  la permittivité du vide. Les propriétés physiques du système sont alors inscrites dans la susceptibilité  $\chi$  et l'analyse de la lumière réémise permet de remonter à la nature intime du matériau. Les effets les plus connus sont la biréfringence qui peut émerger de la polarisation ferroélectrique ou encore les effets magnéto-optiques venant du ferromagnétisme.

Le développement des lasers impulsionsnels a permis d'atteindre des amplitudes de champs électriques jusqu'alors inaccessibles. La réponse non linéaire des milieux à la lumière peut alors être mesurée afin d'étudier la génération d'ordres supérieurs. Le

dipôle électrique induit se réécrit alors :  $\vec{P} \propto \vec{P}_0 + \chi \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E} \cdot \vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \dots$ . Le premier terme non linéaire, caractérisé par la susceptibilité du second ordre  $\chi^{(2)}$ , consiste en de la lumière réémise à deux fois la fréquence incidente  $\omega$ :  $\vec{P}(2\omega) = \epsilon_0 \chi^{(2)} \cdot \vec{E}(\omega) \otimes \vec{E}(\omega)$

Ce phénomène est appelé génération de seconde harmonique (SHG) et a été mis en évidence pour la première fois en 1961 par Franken *et al.* [2] qui ont pu doubler la fréquence d'une impulsion laser de 694.3 nm dans un cristal de quartz. Quand ce matériau est remplacé par du simple verre, aucune SHG n'est observée. Certaines propriétés sont donc requises pour que ce processus soit autorisé. En effet, les phénomènes du second ordre caractérisés par des tenseurs polaires ne sont autorisés que dans des systèmes ne présentant pas de centre d'inversion de symétrie. La lumière réémise porte alors la signature de cette brisure de symétrie comme par exemple la présence d'une polarisation ferroélectrique.

### SHG ET MULTIFERRONIQUES

#### Au-delà de la simple brisure de symétrie spatiale :

La notion de SHG qui ne serait permise que dans les systèmes ne présentant pas de centre d'inversion de symétrie, est en fait incomplète. Au-delà de l'approximation du dipôle électrique oscillant à  $2\omega$  (dite « dipolaire électrique »), la source de SHG peut aussi être un dipôle magnétique, un quadrupôle électrique etc... Les sources possibles de SHG sont donc plus variées mais elles sont le plus souvent bien plus faibles que celles de l'approximation dipolaire électrique. Certains termes, permis même dans les systèmes présentant un centre d'inversion de symétrie, peuvent devenir visibles dans certains cas, en particulier s'ils sont exaltés par de l'absorption à 1 ou 2 photons. C'est par exemple le cas pour visualiser l'ordre antiferromagnétique dans l'oxyde de Nickel (NiO) [3] qui ne présente ni brisure de symétrie spatiale, ni temporelle.

Pour la SHG, il est important de prendre en compte la notion de brisure de symétrie temporelle, c'est à dire l'invariance, ou non, du système quand on renverse le sens du temps. Les quantités physiques typiques qui brisent cette symétrie ●●●



## Bancs de caractérisation par la lumière

**COMPOSANTS**

- Monochromateurs
- Sources : UV, VIS, IR
- Détecteurs
- Amplificateurs

**BANCS MODULABLES**

- Caractérisation de sources
- Propriétés optiques des matériaux
- Risque photobiologique
- Cosmétique
- Photovoltaïque



Spectroradiomètre haute-sensibilité



Banc de mesure de transmission sur fibre optique



Design d'un double Monochromateur

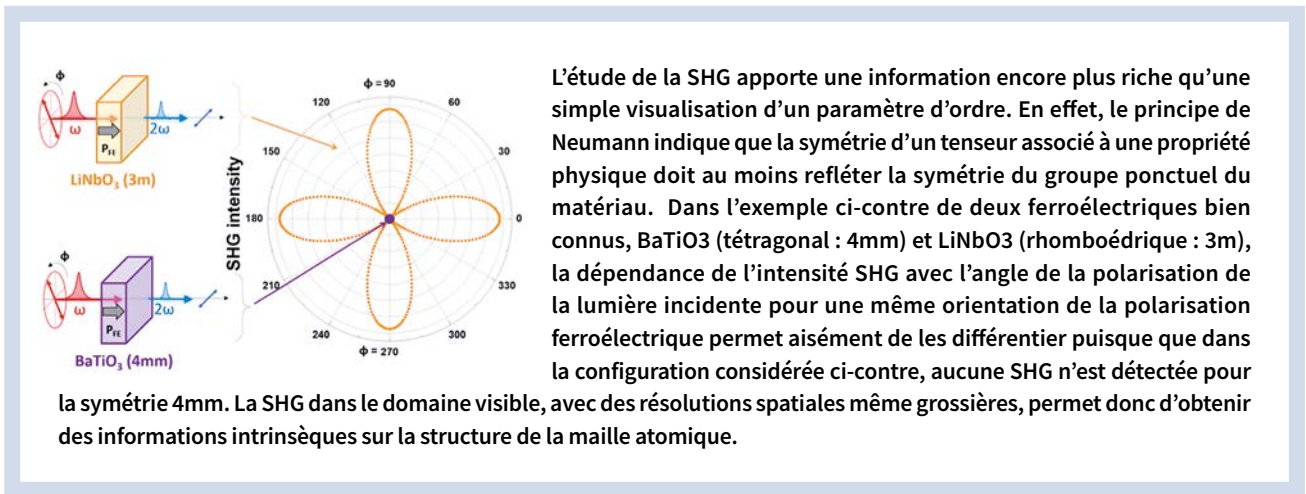
Distributeur officiel de :



Light  
Measurement.  
Excellence.

Trioptics France

76 rue d'Alsace  
69100 Villeurbanne  
Tel. 07 72 44 02 03  
Fax : 04 72 44 05 06  
[www.trioptics.fr](http://www.trioptics.fr)



sont les courants électriques. En effet si on renverse le cours du temps, le sens du flux d'électrons, donc le signe du courant est inversé. De même, les champs magnétiques, dipôles et moments magnétiques ou encore les spins sont aussi des grandeurs non-invariantes temporelles car elles sont assimilables à de petites boucles de courant. Un matériau ferromagnétique brise donc l'invariance temporelle, mais pas un antiferromagnétique dans lequel chaque sous-réseau magnétique est sur un site cristallographiquement équivalent (le même état est obtenu en renversant le temps et translatant le réseau d'une demi-maille). Dans de tels systèmes la contribution dipolaire électrique à la SHG peut alors se réécrire de la manière suivante :

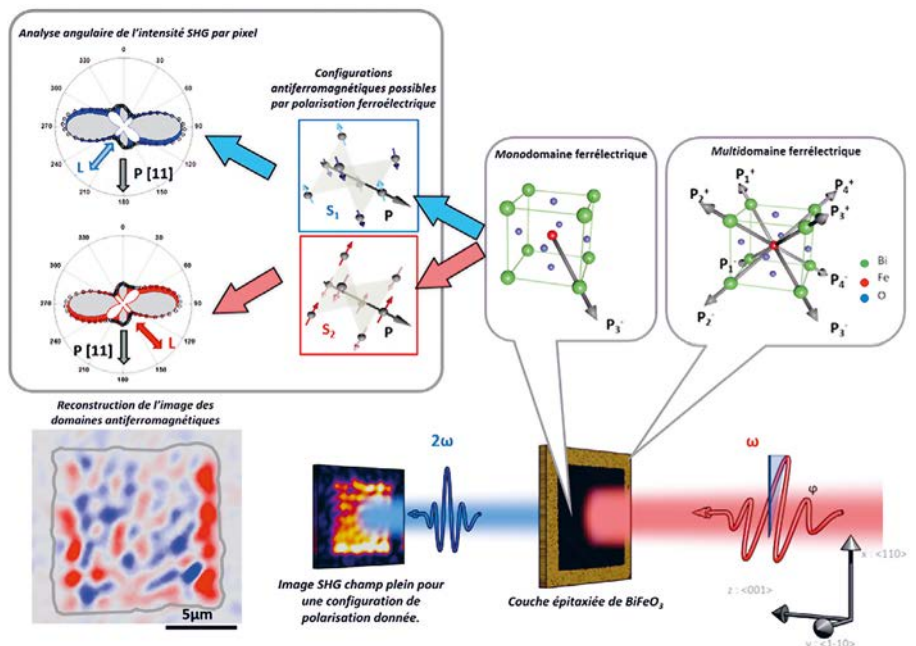
$$\vec{P}(2\omega) \propto (\chi^{(i)} + \chi^{(c)}) : \vec{E}(\omega) \otimes \vec{E}(\omega)$$

Cette expression est bien adaptée aux multiferroïques qui présentent à la fois les ordres ferroélectrique et magnétique. Le tenseur  $\chi^{(i)}$  représente alors les grandeurs non-centrosymétriques et invariantes temporelles ( $\chi^{(i)}$  est donc proportionnel à la polarisation ferroélectrique  $\vec{P}_{FE}$ ) et  $\chi^{(c)}$  et les grandeurs à fois non-centrosymétriques et non-invariantes temporelles.  $\chi^{(c)}$  est donc proportionnel à une combinaison de l'ordre magnétique et l'ordre électrique ( $\vec{P}_{FE} \cdot \vec{S}$  ou  $\vec{S}$  désigne soit l'aimantation ferromagnétique, soit le vecteur antiferromagnétique).

### Des ordres cachés à $\omega$ mais révélés à $2\omega$ :

À ce stade, il est important de noter qu'expérimentalement c'est l'intensité de la SHG qui est mesurée :  $I(2\omega) \propto |P(2\omega)|^2$ . Sa dépendance en fonction de la polarisation de la lumière incidente complétée par une mesure en fonction de la longueur d'onde autour de résonances électroniques permet de révéler précisément les paramètres d'ordres

**Figure 2 :** Étude par imagerie SHG des domaines ferroélectriques / antiferromagnétiques dans des couches minces épitaxiées de BiFeO<sub>3</sub> [7].



multiferroïques [3]. L'imagerie des textures magnétiques complexes peut alors être réalisée comme dans cette belle étude pionnière de Fiebig *et al.* sur un cristal de manganite hexagonal YMnO<sub>3</sub> [4].

Jusqu'à récemment, la SHG a été utilisée avec élégance et efficacité principalement dans des cristaux avec une résolution spatiale de la dizaine de microns. Aujourd'hui, avec l'avènement des couches minces et hétérostructures contrôlées à l'échelle de la monocouche atomique, il est essentiel de pouvoir analyser les symétries localement et sur des épaisseurs de quelques nanomètres. La technique a donc récemment évolué dans ce sens,

en grande partie grâce à l'engouement des études sur la ferrite de Bismuth ( $\text{BiFeO}_3$ ). Ce matériau est en effet le seul multiferroïque opérationnel à température ambiante, une propriété qui le place sur le devant de la scène [1,5]. La SHG joue ici un rôle intéressant car l'analyse fine des symétries de l'émission SHG permet de séparer l'ordre ferroélectrique de l'ordre antiferromagnétique. Il est donc possible de regarder l'établissement de la ferroélectricité *in-situ*, pendant la croissance couche atomique par couche atomique du  $\text{BiFeO}_3$  et de ses d'hétérostructures avec d'autres perovskites [6]. Aussi, l'ordre antiferromagnétique donne une contribution SHG moins intense, mais néanmoins bien visible qui a pu permettre l'imagerie sub-micronique (Fig. 2) de petits domaines antiferromagnétiques au sein de plus gros domaines ferroélectriques [7]. Cette imagerie ouvre la porte à l'étude du comportement des domaines antiferromagnétiques en couplage avec la ferroélectricité (qui est l'ordre dominant). Il permettra

sans aucun doute à l'avenir d'analyser précisément la croissance et le déplacement contrôlé des domaines antiferromagnétiques sous l'influence de stimuli bien choisis comme les courants de spin, la contrainte locale ou le champ électrique.

### CONCLUSIONS

La SHG est une approche élégante pour l'étude approfondie de la physique de la matière condensée. Elle permet de révéler des propriétés qui restent le plus souvent inaccessibles aux techniques

d'optique linéaire. C'est de toute évidence le cas des matériaux multiferroïques qui présentent plusieurs ordres ferroïques complexes. En particulier, les efforts actuels pour une maîtrise parfaite d'ordres magnétiques présentant des propriétés remarquables sont au centre d'une nouvelle électronique dite « de spin », ou spintronique, dont l'avènement, avec les multiferroïques, pourrait révolutionner les éléments mémoires de nos ordinateurs quant à leur consommation énergétique et leur rapidité d'exécution. ●

### RÉFÉRENCES


- [1] N. A. Spaldin, *Science* **309**, 391 (2005)
- [2] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118 (1961)
- [3] M. Fiebig, V. V. Pavlov, and R. V. Pisarev, *J. Opt. Soc. Am. B* **22**, 96 (2005)
- [4] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Fröhlich, A. V. Goltsev, and R. V. Pisarev, *Nature* **419**, 818 (2002)
- [5] G. Catalan and J. F. Scott, *Adv. Mater.* **21**, 2463 (2009)
- [6] G. De Luca, N. Strkalj, S. Manz, C. Bouillet, M. Fiebig, and M. Trassin, *Nat. Commun.* **8**, 1419 (2017)
- [7] J.-Y. Chaudreau, E. Haltz, C. Carrétéro, S. Fusil, and M. Viret, *Nat. Mater.* **16**, 803 (2017)

Test&Measurement
YOKOGAWA ◆


## AQ6370 Series

### Optical Spectrum Analyzer

## An OSA for every application




In cooperation with:



www.wavetel.fr  
about@wavetel.fr

DISCOVER IT HERE:



Precision Making
www.tmi.yokogawa.com