Méthodes et techniques

La spectroscopie par phonons*

par le Professeur L. J. Challis Département de physique, Université de Nottingham)

La spectroscopie par phonons, ou de façon plus précise par ondes sonores à très hautes fréquences, peut se révéler dans de nombreux cas une technique beaucoup plus fine que la spectroscopie classique conventionnelle. Elle offre en outre un large champ d'action à l'imagination.

C'est Pierre Debye, physicien hollandais de l'Université de Zurich et prix Nobel, qui, en développant une idée d'Einstein, a le premier suggéré l'idée que l'énergie sonore comme l'énergie lumineuse pouvait être quantifiée en quanta de valeur hy y étant la fréquence du son et h la constante de Planck. Ce type de quantum a recu plus tard le nom de phonon. Dans un corps solide monoatomique 3 types de phonons peuvent se propager dans une direction donnée et à une fréquence donnée. Le premier type est polarisé longitudinalement, les atomes vibrant dans la direction de propagation de l'onde. Les deux autres sont polarisés transversalement. En général, ces 3 types de phonons se propagent à des vitesses différentes.

L'utilisation d'ondes sonores en spectroscopie est une démarche récente bien que logique et les techniques en sont encore au stade du développement. La spectroscopie a pour but la mesure des valeurs possibles de l'énergie d'un atome ou d'un groupe d'atomes. Les valeurs obtenues donnent, par analyse, des informations sur la structure de cet atome ou de ce groupe. La technique la plus simple de spectroscopie par phonons est basée sur le passage d'un faisceau sonore à travers un échantillon à tester. En faisant varier la fréquence v de l'onde sonore, on constate que l'intensité du faisceau après son passage à travers l'échantillon est passée par une série de minimums. Pour chaque minimum, l'énergie hy des phonons du faisceau est égale à la différence entre les deux niveaux d'énergie possibles des atomes. En effet, chaque minimum correspond à une forte absorption de l'énergie des phonons du faisceau. Cette énergie est cédée aux atomes de l'échantillon qui passent à un niveau supérieur d'énergie.

La gamme de fréquence

Un son ne peut se propager dans un solide que jusqu'à une fréquence donnée. Cette limite maximale varie d'un matériau à l'autre, mais elle se situe en général autour de 1013 Hz. La spectroscopie par phonons couvre donc la gamme des hautes fréquences, des micro-ondes et de l'infrarouge lointain. Cette gamme, bien que large, est cependant restrictive. En effet, certains ions métalliques se trouvant dans les solides en tant qu'impuretés présentent plusieurs niveaux d'énergie dont certains sont suffisamment bas pour absorber les phonons. Les autres niveaux sont par contre trop éloignés des premiers pour être analysés par cette technique.

En outre, les phonons ne se propagent pas dans le vide, ni d'ailleurs dans l'air aux fréquences considérées ci-dessus. A de telles fréquences, ils ne se propagent que dans les solides et encore à une température relativement basse (20 K ou moins) si l'on veut que l'atténuation reste faible. Tous les corps situés sur le trajet reliant la source sonore aux détecteurs doivent donc être réunis pour constituer un circuit à l'état solide. Le principal intérêt de la spectroscopie sonore est sa sensibilité. De nombreux réseaux atomiques ne peuvent être analysés par spectroscopie infrarouge que s'ils ont une concentration supérieure à 10⁻⁵ ou même 10⁻⁴. La même structure peut être analysée par phonons avec des concentrations de 10⁻⁸ et nous espérons que ce résultat pourra être amélioré.

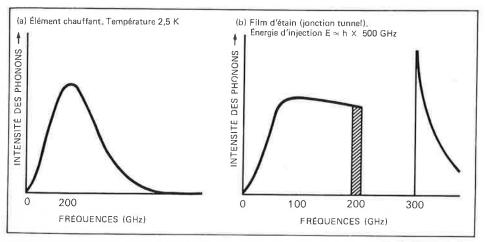
Pourquoi une telle différence ? Dans les deux cas, l'onde incidente a pour effet essentiel de soumettre l'atome à un champ électrique variant à la fréquence de l'atome et qui produit de très faibles modifications de la trajectoire des électrons autour du noyau. Mais les deux techniques présentent une légère différence cependant essentielle : les symétries des modifications de trajectoire sont complètement différentes. Si un électron absorbe de l'énergie, son orbite est déformée mais dans de faibles proportions et de telle sorte que sa symétrie tend vers celle de l'orbite de plus haute énergie. Or cette modification peut être provoquée par le son mais non par la

Sous sa forme la plus simple, la spectroscopie par phonons exige une puissante source d'ondes sonores pouvant être accordées sur une large bande de fréquence. Les phonons doivent avoir la même polarisation et doivent pouvoir passer d'une polarisation à l'autre. Enfin le détecteur idéal doit lui aussi pouvoir être accordé afin de permettre l'observation ou la séparation des phonons à basse fréquence émis par fluorescence.

Les sources

On utilise deux principales sources de phonons. La première consiste en un fil

^{*} De Spectrum 149.



Figures 1. Spectres de phonons émis par un élément chauffant à 2,5 K (a) et par une jonction tunnel très mince (b). Les fréquences dans la partie hachurée du spectre (b) sont modulées en intensité lorsque l'énergie injectée est modulée de quelques %.

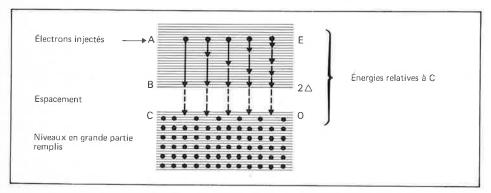


Figure 2. Niveau d'énergie des électrons dans un film à supraconducteur. Les électrons peuvent passer de A à B de différentes façons puis en C en émettant des phonons d'énergie 2 Δ .

ou un film de métal placé en contact avec le solide à analyser. Une tension électrique appliquée au métal accélère les électrons de celui-ci. Ces électrons perdent leur énergie cinétique en émettant des phonons qui seront transmis au solide. Le métal constitue donc essentiellement un élément chauffant et les phonons émis ont un spectre de fréquence semblable à celui d'un corps noir émettant de la lumière. Un exemple en est donné par la figure 1 (a). Le spectre atteint son maximum à une fréquence de 80T GHz, où T est la température absolue en K. L'énergie totale du spectre centré à 200 GHz ou 1 THz (térahertz) est respectivement d'environ 10 mW et 100 mW, et considérablement plus si l'intensité de chauffage est modulée par impulsion. Lorsque le métal utilisé est un supraconducteur, un espacement de 2Δ de large existe entre les énergies possibles des électrons (Figure 2). Ce phénomène modifie le spectre des phonons de facon très intéressante et est souvent utilisée. Par contre, la génération de phonons par application d'une tension électrique sur le métal n'est plus possible. Aussi utiliset-on un dispositif appelé «jonction tunnel» constitué de deux films métalliques séparés par une couche isolante très mince. Sans entrer dans le détail de cette technique, disons qu'un tel dispositif permet d'injec-

ter un électron dans le supraconducteur à un niveau indiqué par le point A (voir figure) c'est-à-dire avec un niveau d'énergie E relativement élevé par rapport au niveau zéro de l'espacement.

L'électron perd rapidement son excès d'énergie cinétique en émettant des phonons, puis retombe sur un des niveaux vides, C, sous l'espacement. Signalons qu'à la très basse température de la mesure, la plupart de ces niveaux sont déjà remplis. L'opération se fait en deux étapes. Dans un premier temps, l'électron passe rapidement sur le niveau B en émettant un ou plusieurs phonons d'énergie $E - 2\Delta$. Il reste alors un instant en B puis passe éventuellement à un niveau tel que C, en émettant un phonon d'énergie 2Δ ou légèrement supérieur à 2Δ . La figure 1 (b) ci-dessus montre le spectre de fréquence des phonons émis. Une pointe étroite apparaît à la fréquence $h_V = 2\Delta$. Elle est due aux électrons qui franchissent l'espacement de B à C. Les électrons qui passent de A à B donnent naissance au reste du spectre. L'étroite coupure dans celui-ci est due au fait qu'aucun phonon ne peut avoir une énergie supérieure à E - 2 ∆.

On peut utiliser la source en arrêtant par filtrage la partie basse fréquence et en ne laissant passer les phonons que dans une

étroite bande de fréquence. Cette possibilité est très utile dans certaines expériences bien que cette fréquence 2Δ /h ne soit pas variable. Il est cependant possible de la modifier car elle dépend de la tension appliquée à la jonction. Cette particularité permet d'utiliser l'étroitesse de la coupure pour sélectionner les phonons dans une étroite bande de fréquence de part et d'autre de celle-ci. On y parvient en appliquant à travers la jonction une tension modulée à basse fréquence (environ 1 kHz). Lorsque cette tension atteint son maximum, la fréquence de coupure a une valeur légèrement supérieure à sa valeur normale et inversement. Les deux points de coupure sont représentés sur la figure 1 (b). Ainsi l'intensité des phonons dans l'aire hachurée située entre les deux fréquences de coupure oscille à la fréquence de la tension alternative alors que l'intensité des autres phonons n'est pas affectée.

On peut maintenant imaginer une expérience dans laquelle ces phonons tombent sur un détecteur après avoir traversé un échantillon à analyser. Le signal détecté contiendra une composante oscillant à 1 kHz due aux phonons dont la fréquence est proche de la coupure, qui peut être sélectionnée électroniquement. Cela veut dire qu'il est possible de mesurer l'atténuation du son à la fréquence de la coupure. De plus, il sera possible de déterminer le rapport entre l'atténuation et la fréquence en faisant varier la fréquence de coupure. Dans un dispositif typique, la puissance sonore sera d'environ 1 mW et de 10 µW dans la bande étroite proche de la fréquence de coupure.

Les deux sources métalliques émettent des phonons de toutes polarités, dans toutes les directions. De plus, les phonons sont incohérents, c'est-à-dire qu'ils ressemblent à la lumière d'une lampe, où les ondes sont émis au hasard, plutôt qu'à la lumière d'un laser.

Une source piézo-électrique

Un autre modèle de source est constitué par un transconducteur qui convertit les radiations électromagnétiques en sons à la même fréquence, ou en d'autres termes, réalise un passage de photons à phonons. Le modèle le plus utilisé fait appel à l'effet piézo-électrique. Considérons par exemple un bâtonnet de quartz relié à l'échantil-Ion solide à tester (ce bâtonnet pouvant être remplacé par un film de CdS ou de ZnO déposé par évaporation). Plaçons le bâtonnet dans une cavité à micro-ondes de sorte que le champ électrique oscillant soit perpendiculaire à l'extrémité de ce bâtonnet. Le champ va créer des contraintes oscillantes dans le bâtonnet qui va émettre des ondes sonores. Ce type de source n'est évidemment accordable que dans une bande de fréquence très étroite. Aussi, la résonance $hv = \Delta E$ est-elle obtenue en faisant varier les niveaux d'énergie plutôt que la fréquence. La source obtenue est polarisée et cohérente, cette cohérence étant d'ailleurs un inconvénient, compte-tenu des complications entraînées par les effets d'interférence. Aussi est-elle habituellement pulsée de sorte que le signal obtenu puisse être observé en présence d'échos. La puissance moyenne peut atteindre 50 µW et la puissance de crête de chaque impulsion environ 50 mW. Une source piézo-électrique a récemment permis d'atteindre la bande du térahertz par utilisation d'un laser travaillant dans l'infrarouge lointain.

Les détecteurs

Le détecteur le plus simple est le bolomètre qui est basé sur le principe du thermomètre à résistance. L'énergie des phonons qui tombent sur lui accroît sa température et modifie sa résistance. Les bolomètres sont souvent constitués de matériaux semi-conducteurs dont la résistance varie rapidement par rapport à la température, surtout lorsque celle-ci est très basse. Les supraconducteurs peuvent aussi être utilisés car leur résistance varie très rapidement depuis zéro jusqu'à la température critique à laquelle ils redeviennent des conducteurs normaux. Des équipements plus sophistiqués et plus sensibles font appel à des détecteurs à avalanche déclenchés par les phonons et à des dispositifs à semi-conducteurs identiques à ceux utilisés comme source.

Il existe aussi des détecteurs à bande étroite accordable réalisés avec des cristaux de fluorure de calcium contenant des ions magnétiques de thulium. Ces ions peuvent être à leur plus bas niveau d'énergie ou niveau zéro, ou à un niveau tel que l'énergie soit proportionnelle au champ magnétique appliqué au cristal. Ils absorbent des phonons en passant d'un niveau à l'autre, le nombre de phonons absorbés pouvant être mesuré par une technique optique. Les ions absorbent uniquement les phonons ayant une énergie égale à la différence entre les deux énergies. Ainsi, en faisant varier le champ magnétique, il est possible de mesurer le spectre des phonons présents. Cette technique a été utilisée jusqu'à des fréquences de 300 GHz.

Un son cohérent produit par un système piezo-électrique peut être détecté par un dispositif utilisant aussi l'effet piézo-électrique. Il génère en effet une onde électromagnétique qui peut être mesurée par des moyens classiques.

Jusque-là, il n'a pas encore été question de polariseur. Il est cependant possible de distinguer les phonons ayant des polarités différentes car ils se propagent à des vitesses différentes. Après un trajet de quelques millimètres, l'impulsion d'un phonon se divise en deux ou trois impulsions bien dissociées et qui peuvent donc être détectées séparément.

Il existe encore un autre équipement intéressant et qui peut être considéré comme l'équivalent des monochromateurs en spectroscopie optique. Il s'agit d'un filtre accordable laissant passer une étroite bande de fréquence et qui pourrait être utilisé pour sélectionner les phonons dans une bande donnée à partir d'une source de puissance telle qu'un élément chauffant par exemple. Une expérience de ce genre a été réalisée à Nottingham, l'intensité des phonons dans une bande très étroite étant modulée à 20 Hz. Quand le signal arrive sur le détecteur, la composante oscillante qui peut être séparée nous a permis de mesurer l'intensité des phonons dans la bande. La modulation du faisceau avait été obtenue en utilisant le phénomène de croisement de fréquences décrit ci-dessous.

Les techniques spectroscopiques

Avec les équipements actuels, il est possible de réaliser une spectroscopie classique dans laquelle l'atténuation est une fonction de la fréquence. Si l'élément chauffant utilisé comme source est alimenté avec une puissance constante Q, l'atténuation le long du bâtonnet (de section transversale A) est obtenue en mesurant le gradient de température dT/dx. Cette atténuation est proportionnelle à T3/K, où K, qui désigne la conductivité thermique, est la puissance par unité de surface divisée par le gradient de température, soit K = Q/A (dT/dx). C'est l'atténuation obtenue en prenant la moyenne de l'ensemble du spectre, ce qui veut dire que des fréquences d'environ 80T GHz peuvent varier de 2 GHz à 8 THz si l'on fait varier la température de 0.02 K à 100 K. La très large bande de fréquence offerte par cette technique ainsi que sa relative simplicité la rendent intéressante bien que la résolution obtenue soit plutôt faible. La figure 3 montre un résultat type d'une telle expérience. Quand chauffage est pulsé, la fréquence moyenne des phonons varie car l'augmen-

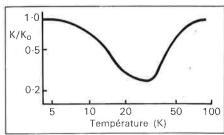


Figure 3. Analyse d'ions Ti³⁺ dans Al₂0₃ par mesure de conductivité thermique (d'après Devismes et de Goer, 1975). K/Ko est le rapport entre la conductivité thermique de l'échantillon testé et celle d'un échantillon à l'état pur. Le minimum atteint à environ 30 K indique la présence de dispersions de résonance à environ 2500 GHz (v_o égal environ 80T GHz). Une valeur plus précise de la fréquence de résonance est obtenue en ajustant la valeur de la fréquence dans la formule de la conductivité jusqu'à ce que la valeur de K/Ko corresponde à la valeur expérimentale. La courbe est quelque peu élargie par une résonance secondaire à environ $v_0/3$.

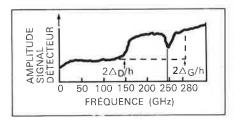


Figure 4. Analyse d'ions V^{3+} dans $Al_2\,0_3$ en utilisant une source composée d'un film à supraconducteur (jonction tunnel) et un détecteur (Kinder, 1972). Le détecteur est sensible aux phonons dont la fréquence est supérieure à 150 GHz (2 Δ /h).

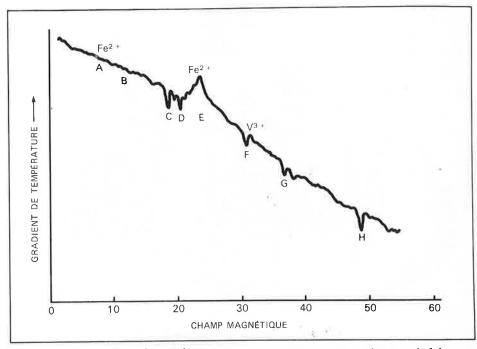


Figure 5. Analyse d'ions V^{3+} et Fe^{2+} dans $Al_2\, O_3$ par la technique du croisement de fréquence. La ligne F est due à V^{3+} et les lignes A et E à Fe^{2+} . E est une pointe au lieu d'être un minimum à cause de l'effet d'anti-croisement. La ligne A peut être rendue plus nette en augmentant le gain de l'amplificateur. Les lignes B, C, D, G et H sont dues aux croisements V^{3+}/Fe^{2+} . (Challis et Williams, 1977).

tation de puissance de l'élément chauffant change la température de celui-ci, de telle sorte qu'il n'est pas nécessaire de faire varier la température de l'échantillon. On peut aussi utiliser la technique du filtre supraconducteur dans sa disposition normale. La résolution qu'il permet d'obtenir est bonne comme le montre la figure 4. Une bonne résolution peut aussi être obtenue en faisant appel au principe du croisement de fréquence. Nous avons vu que les réseaux atomiques absorbent ou dispersent fortement les phonons lorsque leur fréquence correspond à la fréquence caractéristique des atomes. Si on module ces fréquences avec un champ magnétique, on peut facilement détecter l'instant où les deux fréquences deviennent égales, c'est-à-dire lorsqu'elles se croisent, car alors l'atténuation totale des phonons décroît brusquement. L'expérience est réalisée avec un élément chauffant qui émet des phonons dans une large bande

de fréquence. La figure 5 montre les différents minimums dans le gradient thermique qui correspondent aux croisements de fréquence rencontrés en balayant la gamme.

Cette technique peut encore être utilisée d'une autre manière. On croise les fréquences des ions à étudier avec celles d'ions dont les caractéristiques sont bien connues. Les fréquences des ions inconnus peuvent ainsi être déterminées avec une précision de l'ordre de 0,1 %.

Lorsqu'on utilise un transducteur, la fréquence du son est normalement maintenue constante et l'on observe les minimums d'atténuation. Ces minimums surviennent lorsque les fréquences d'atténuation des atomes de l'échantillon, modulées par un champ magnétique, deviennent égales à celles du son. Des méthodes récentes font appel à la technique de l'écho. Pour cela, des impulsions sont appliquées aux temps 0 et T. Du fait des interférences

entre ces deux impulsions un phonon «écho» est détecté au temps 2T. Cette méthode a l'avantage de ne pas nécessiter de préparation spéciale de l'échantillon. Elle a en particulier été appliquée à des poudres. Il semblerait en outre qu'elle puisse donner lieu à des développements intéressants comme la réalisation d'hologrammes à 3 dimensions. La brève description ci-dessus n'a pu montrer que quelques aspects de cette nouvelle technique.

Parmi les applications, on peut encore citer les ions magnétiques dans les cristaux, les semi-conducteurs, les impuretés moléculaires dans les solides, les matériaux amorphes, l'hélium liquide, les problèmes d'interface, etc... Il est encore tôt pour prédire une extension de la spectroscopie par phonons aux applications courantes. Mais il est certain qu'elle est riche de possibilités et qu'elle offre un large champ d'action à l'imagination.



MATIÈRES PREMIÈRES POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE

ÉLASTOMÈRES SYNTHÉTIQUES

ADDITIFS POUR L'INDUSTRIE PÉTROLIÈRE

SOLVANTS

RÉSINES SYNTHÉTIQUES

PLASTIFIANTS

MATIÈRES PLASTIQUES

ESSO CHIMIE-LA DEFENSE 4
6 AVENUE ANDRE PROTHIN 92 COURBEVOIE
CEDEX N°2-92080 PARIS-LA DEFENSE-TEL.(1) 788 50 00

32