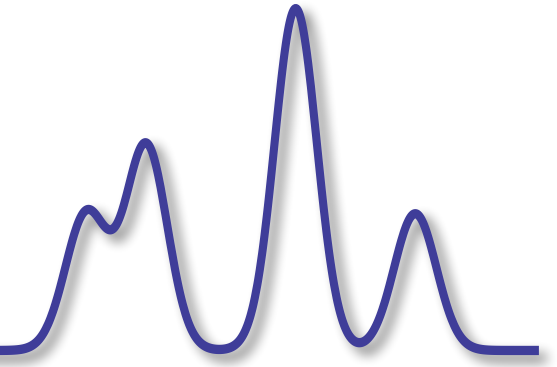


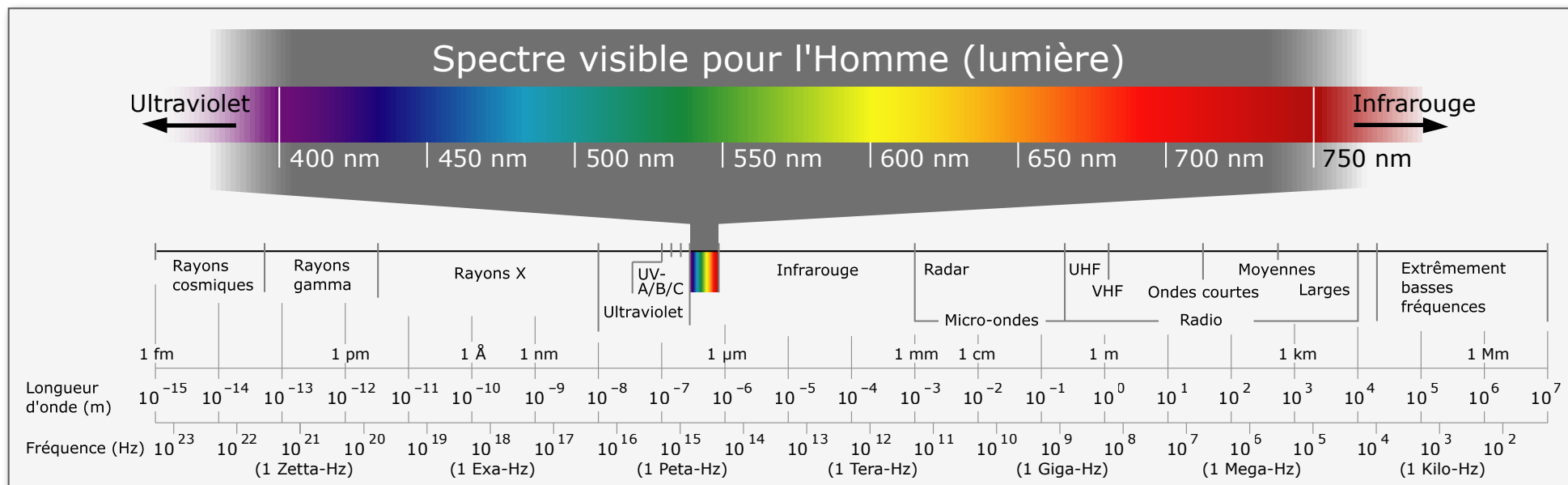
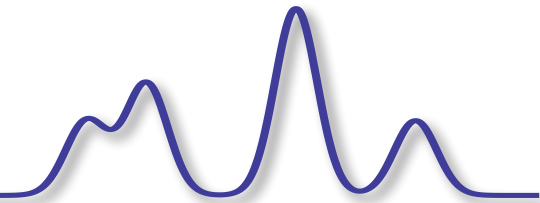
Spectroscopie des solides



PHS 3210 - Spectroscopie

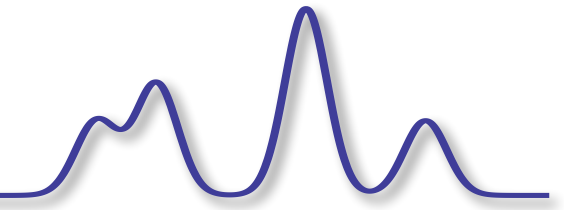
Chapitre 7

Région du spectre



↔
*Spectroscopie des solides (excitations
électroniques, vibrationnelles, spins, ...)*

Mécanismes d'interaction avec un solide



Incidente sur un solide, la lumière de longueur d'onde λ est partiellement ou totalement réfléchi, réfractée, absorbée, diffusée et transmise.

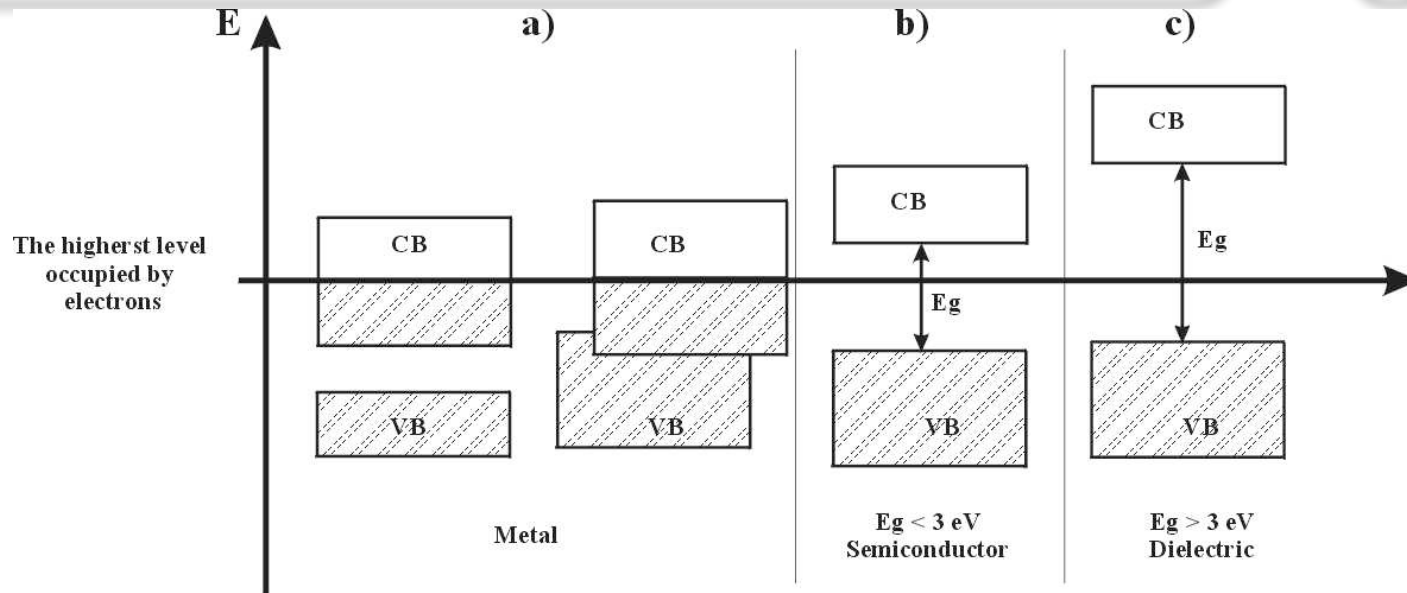
La **réflexion** et la **réfraction** sont déterminées par l'indice de réfraction et l'**absorption** est déterminée par le coefficient du même nom.

La lumière est **absorbée** par des excitations électroniques, excitoniques, plasmoniques, phononiques, ou autres. Ensuite, cette énergie est dissipée sous forme de chaleur ou émise sous forme de **luminescence**. Cette radiation secondaire possède généralement une énergie inférieure à l'énergie incidente, mais l'inverse est aussi possible.

La lumière **diffusée** peut être de même longueur d'onde (Rayleigh) ou d'une longueur d'onde différente (diffusion Raman ou Brillouin). La diffusion peut impliquer les phonons, les magnons, ou d'autres excitations du solide.

La spectroscopie des solides s'intéresse à la **réflexion**, l'**absorption**, la **luminescence** et la **diffusion**.

Les conducteurs, les semi-cond. et les isolants

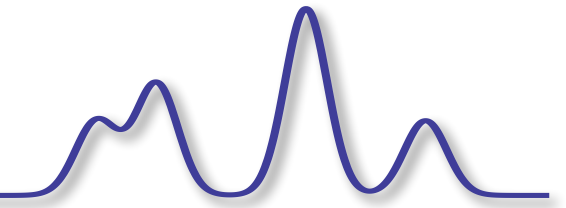


Conducteurs: Les propriétés sont largement déterminées par le comportement des électrons libres dans la bande de conduction. Dans le visible, la réflexion domine généralement les caractéristiques optiques, mais l'absorption peut jouer un rôle important pour certains métaux.

Isolants: Pour les isolants, le gap séparant les bandes de conduction et de valence est généralement élevé: il est difficile de briser un lien chimique et de promouvoir un électron à la bande de conduction. On s'intéresse aux centres de couleur, i.e., des impuretés actives optiquement et formant des états localisés dans le gap.

Semi-conducteurs: Matériaux dont le gap est intermédiaire. La spectroscopie des semi-conducteurs est riche étant donné qu'on y retrouve un grand nombre des phénomènes optiques présents dans les solides.

La formation d'une structure de bande.



Voici un exemple.

Si: [Ne] 3s² 3p²

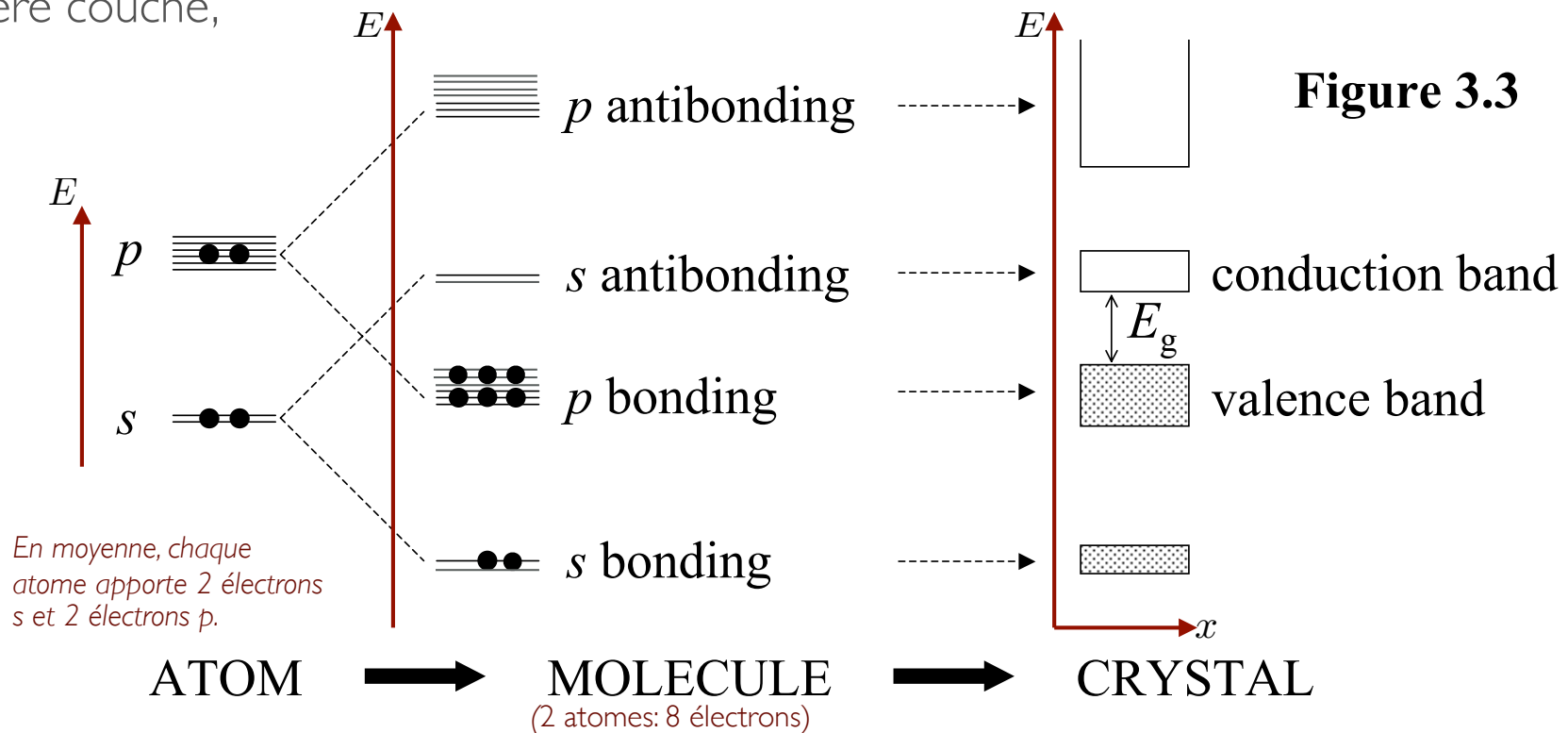
Ge: [Ar 3d¹⁰] 4s² 4p²

Ga: [Ar 3d¹⁰] 4s²p¹

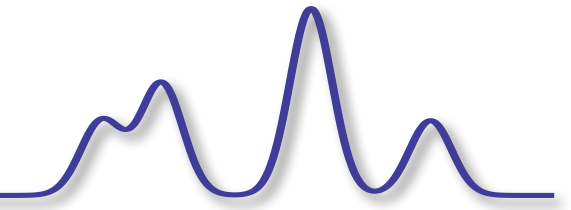
As: [Ar 3d¹⁰] 4s²p³

GaAs: [Ar 3d¹⁰] 4s²p² (configuration électronique effective similaire à Ge et Si)

On ignore les électrons des couches n complètement remplies, car ceux-ci ont généralement une influence mineure sur les propriétés électriques et optiques. Pour les électrons s et p de la dernière couche,



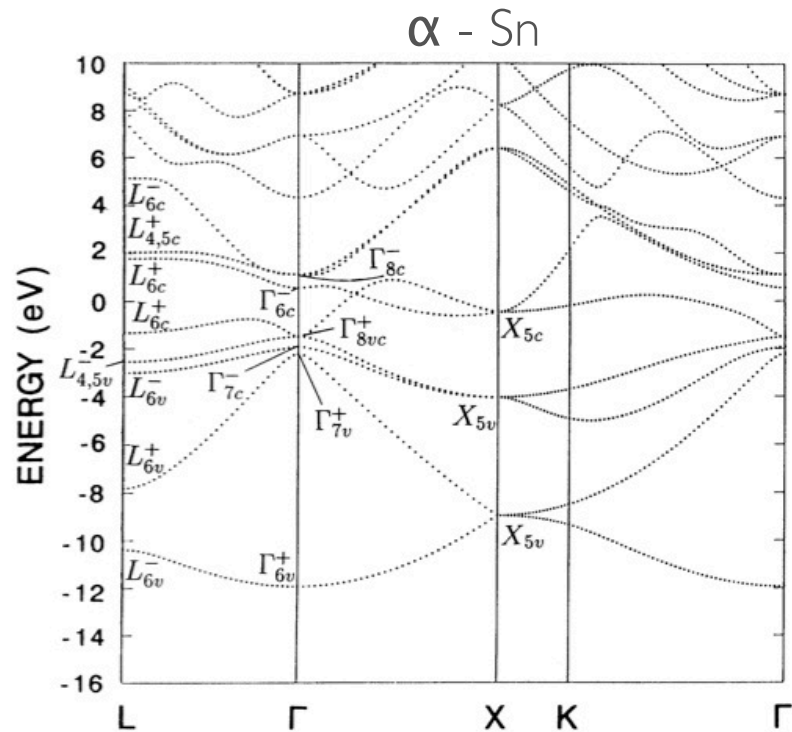
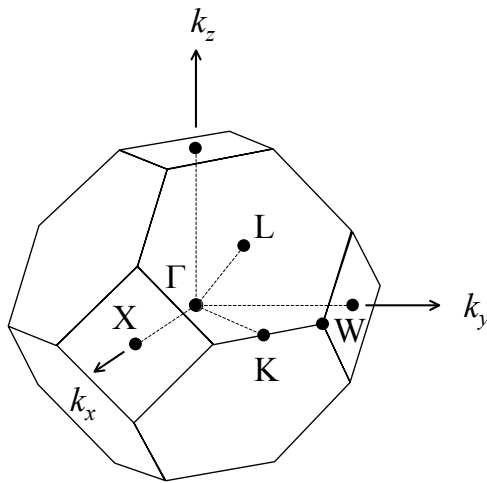
La zone de Brillouin pour les $C_{\text{ubique}}F_{\text{ace}}C_{\text{entree}}$



Les niveaux d'énergie deviennent des bandes, $E_n(\mathbf{k})$, où \mathbf{k} est un nombre d'onde. L'énergie d'un électron dans un cristal varie selon la magnitude et l'orientation de \mathbf{k} .

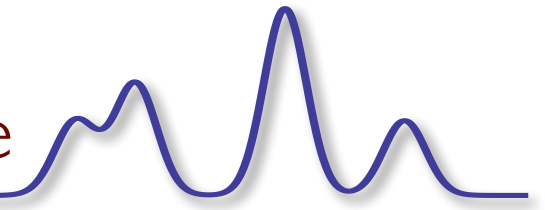
Symmetry points

Γ	000
X	100
	010
	001
K	110
L	111



\mathbf{k} est un nombre d'onde et $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ est la quantité de mouvement d'un électron dans le cristal. Il ne s'agit pas strictement parlant d'une quantité de mouvement.

Transition optique dans une structure de bande



L'absorption et l'émission doivent respecter les lois de conservation. Pour l'absorption,

Nombre d'onde initial
de l'excitation du solide

Nombre d'onde final

$$\mathbf{k}_{i,e} + \mathbf{k}_p = \mathbf{k}_{f,e}$$

*Excitation: électron, phonon,
magnon, polariton, polaron*

Nombre d'onde du
photon impliqué

Le nombre d'onde d'une excitation solide est représentée dans la première zone de Brillouin:

$$k_e \in [0, k_{e,max}] \quad k_{e,max} = \frac{2\pi}{a} \approx 10^{10} \quad [\text{m}^{-1}]$$

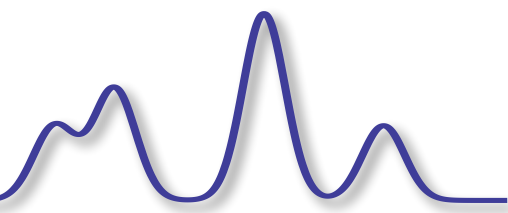
← Périodicité du réseau

Le nombre d'onde d'un photon:

$$k_p = \frac{2\pi}{\lambda} \approx 10^7 \quad [\text{m}^{-1}]$$

Ainsi, sur l'échelle de la structure de bande, nous avons: $\mathbf{k}_{i,e} \approx \mathbf{k}_{f,e}$

Transition optique dans une structure de bande



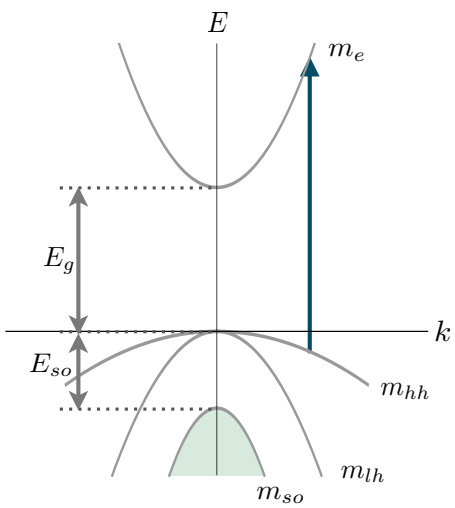
La conservation de l'énergie impose

Énergie initiale de l'excitation du solide. Énergie finale de cette excitation

$$E_{i,e}(\mathbf{k}_{i,e}) + E_p = E_{f,e}(\mathbf{k}_{f,e})$$

Énergie du photon impliqué

Ainsi, dans la structure de bandes, l'absorption apparaîtra comme une transition verticale, d'un état occupé à un état libre.

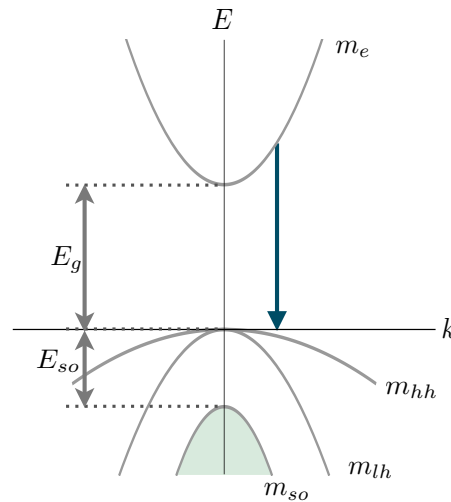


Transition optique dans une structure de bande

Pour l'émission, nous avons

$$\mathbf{k}_{i,e} \approx \mathbf{k}_{f,e}$$

$$E_{i,e}(\mathbf{k}_{i,e}) = E_{f,e}(\mathbf{k}_{f,e}) + E_p$$



Métaux: Modèle de Drude-Lorentz

Un métal peut être considéré comme un plasma, c'est-à-dire un gaz d'électrons de valence très faiblement lié aux "ions" positifs et se déplaçant librement sous l'effet d'une onde électromagnétique.

Modèle de Drude-Lorentz

$$m_0 \frac{d^2 x}{dt^2} + m_0 \gamma \frac{dx}{dt} + m_0 \omega_0^2 x = -e E_0 e^{-i\omega t}$$

Masse de l'électron → m_0

Taux de dissipation : γ (s⁻¹) → $m_0 \gamma$

Position de l'électron p/r à son ion → x

Modèle de Lorentz: Loi de Hooke → $m_0 \omega_0^2 x$

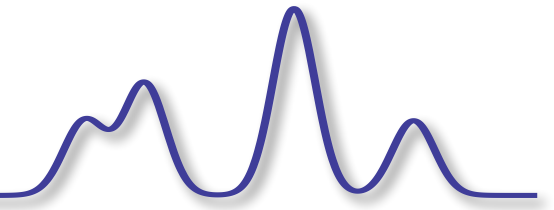
Force externe produite par le champ EM oscillant à la fréquence ω → $-e E_0 e^{-i\omega t}$

En posant comme solution, $x(t) = x_0 e^{-i\omega t}$ C'est-à-dire que le déplacement oscille à la même fréquence que l'onde EM

On trouve,
$$x(t) = \frac{-eE(t)}{m_0(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)}$$

Note: Modèle de Lorentz: l'électron est lié à son atome. La force de cette liaison est exprimée par ω_0 . Pour un métal nous allons poser $\omega_0 \sim 0$, car l'électron est libre.

Métaux: Modèle de Drude Lorentz



Ce déplacement génère une polarisation,

$$P(t) = -Nex(t) = \frac{-Ne^2}{m_0(\omega^2 + i\omega\gamma)}E(t)$$

qui, via le champ de déplacement, définit la permittivité.

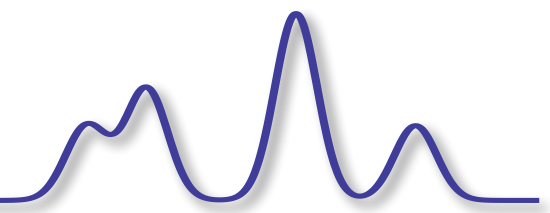
$$D(t) = \epsilon_0\epsilon_r E(t) = \epsilon_0 E(t) + P(t)$$

$$\begin{aligned}\epsilon_r &= 1 - \frac{P(t)}{\epsilon_0 E(t)} \\ &= 1 - \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_0} \frac{1}{(\omega^2 + i\omega\gamma)} \\ &= 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\omega\gamma)}\end{aligned}$$

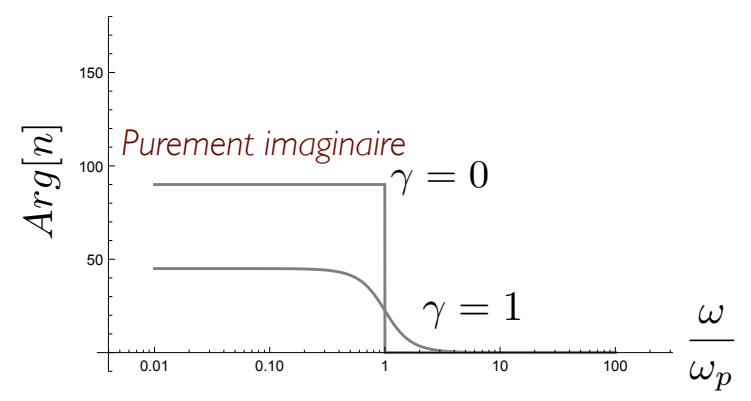
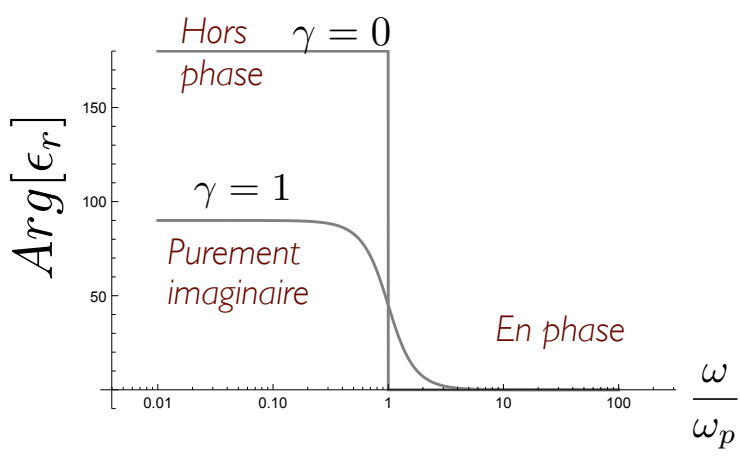
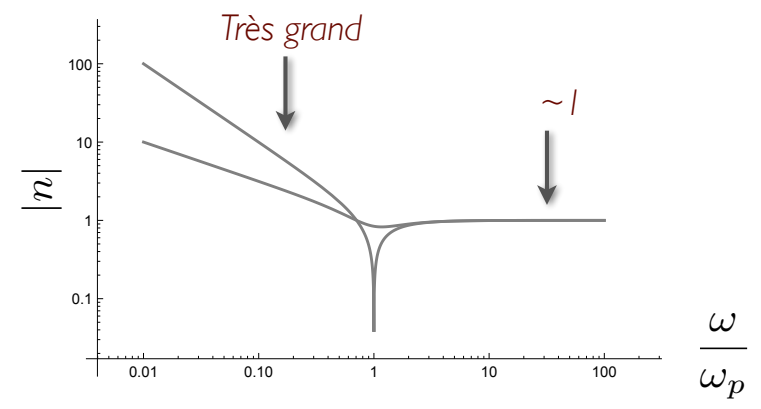
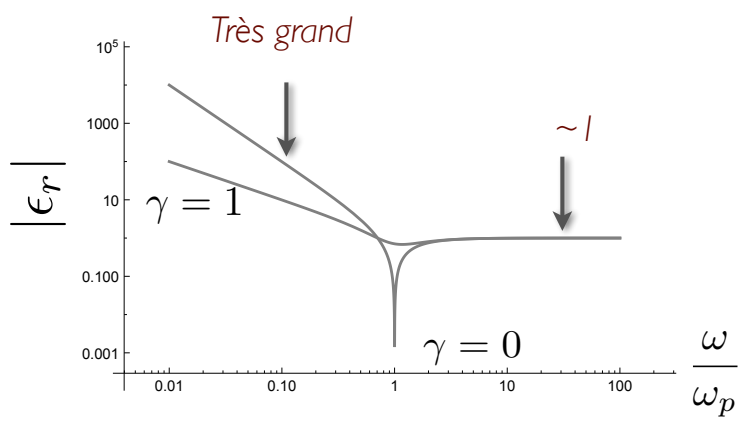
$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_0}} \quad \text{Fréquence plasma}$$

La fréquence plasma est la fréquence de résonance naturelle du gaz d'électron. Il s'agit de la fréquence où la permittivité change de signe.

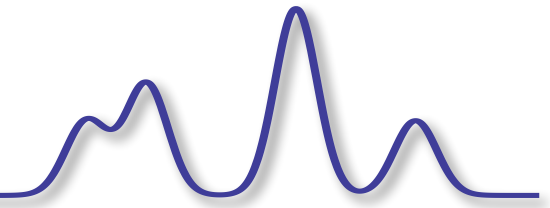
Métaux: Modèle de Drude Lorentz



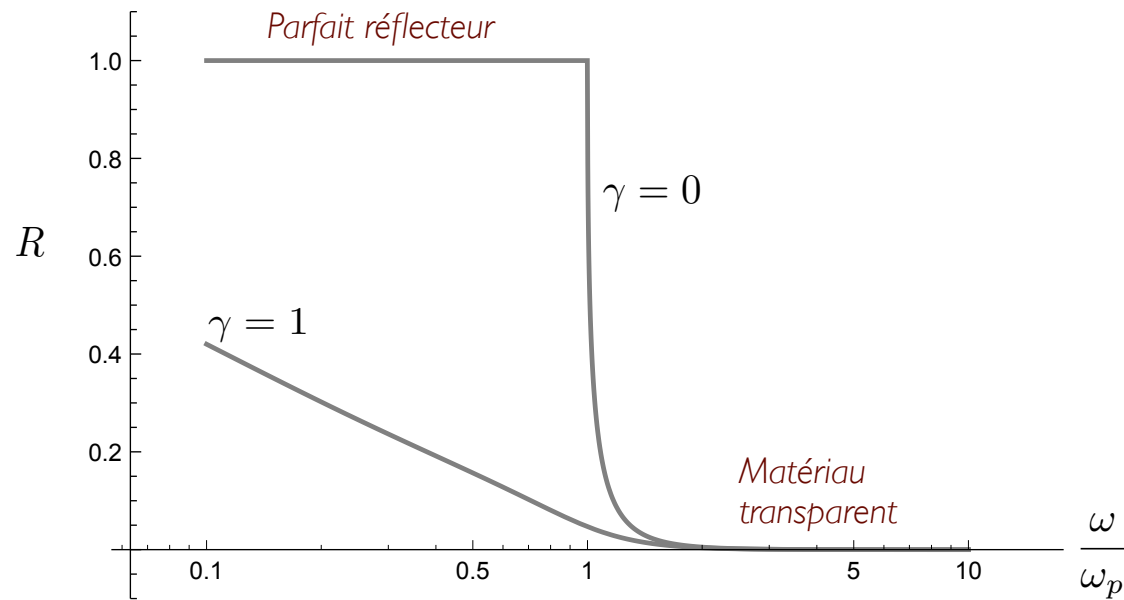
$$n = \sqrt{\epsilon_r}$$



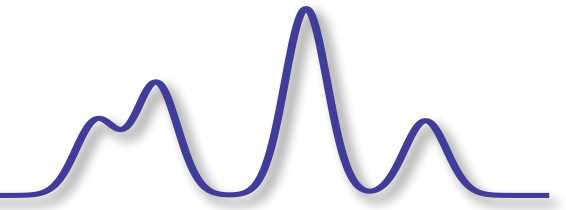
Métaux: Modèle de Drude Lorentz



$$R = \left| \frac{n - 1}{n + 1} \right|^2$$



Métaux: Modèle de Drude Lorentz



Ces résultats s'expriment en fonction de la conductivité DC du matériau.

Nous avons $v(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{-i\omega e E(t)}{m_0(\omega^2 + i\omega\gamma)}$ ainsi que $j(t) = -Nev(t) = \sigma E(t)$

$$= \frac{eE(t)}{m_0(i\omega - \gamma)}$$

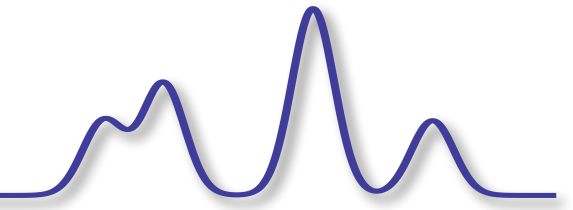
Nous trouvons $\sigma = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau}$ où $\sigma_0 = \frac{Ne^2}{m_0\gamma}$ *Conductivité DC*

Conductivité AC $\tau = \gamma^{-1}$ *Temps de dissipation*

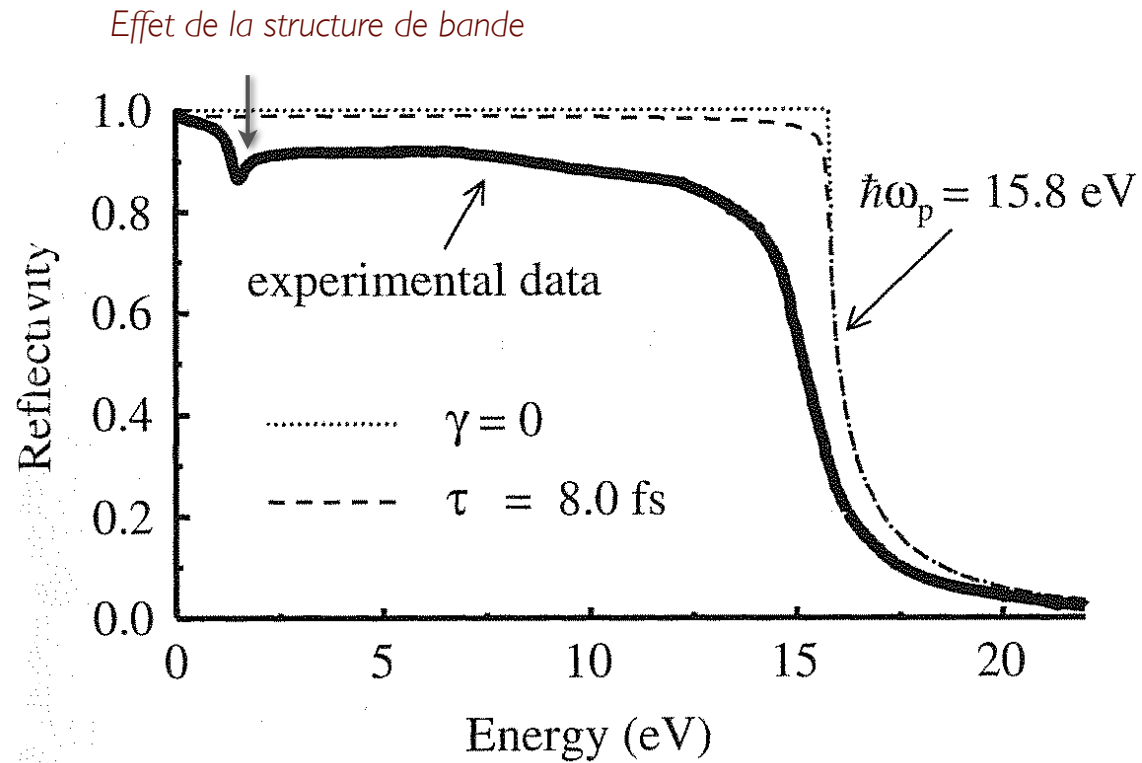
Ainsi, la constante diélectrique et la conductivité AC sont reliées $\epsilon_r = 1 + \frac{i\sigma(\omega)}{\epsilon_0\omega}$

Un bon conducteur est un bon réflecteur.

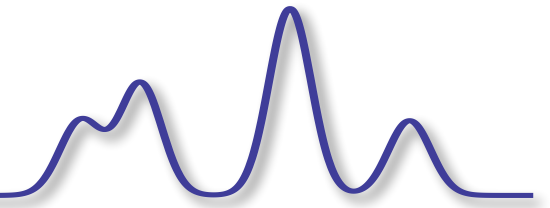
Réflectance des métaux



Réflectance de l'aluminium



Réflectance des métaux



Metal	Énergie plasma [eV]	Énergie “damping” [meV]	source
Ag	9.6	22.8	Blaber
Al	15.3	598.4	Blaber
Au	8.55	18.4	Blaber
Cu	7.389	9.075	Ordal
K	3.72	18.4	Blaber
Na	5.71	27.6	Blaber
Pt	5.145	69.2	Ordal

Structure de bande: métal

Al: [Ne] 3s² 3p

Cette structure de bandes est calculée à partir des états 3s et 3p. Il y a un Al par cellule élémentaire. Il y aura donc 2 bandes s et 6 bandes p. En l'absence de champ magnétique, les états de spins sont dégénérés (x2), c'est pourquoi il n'y a que 4 bandes.

Il y a 3 électrons par atome d'Al à distribuer dans cette structure de bande.

PHYSICAL REVIEW B

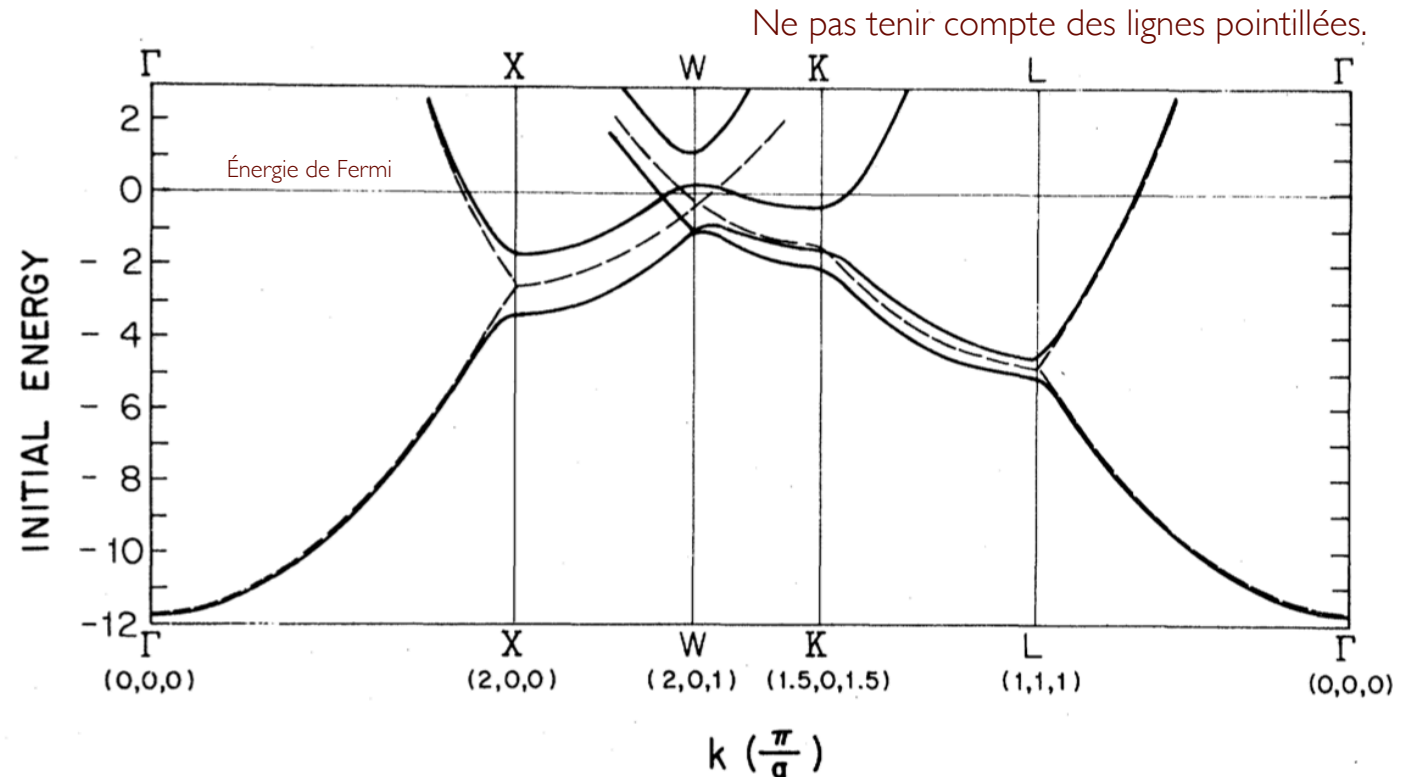
VOLUME 27, NUMBER 2

15 JANUARY 1983

Experimental band structure of aluminum

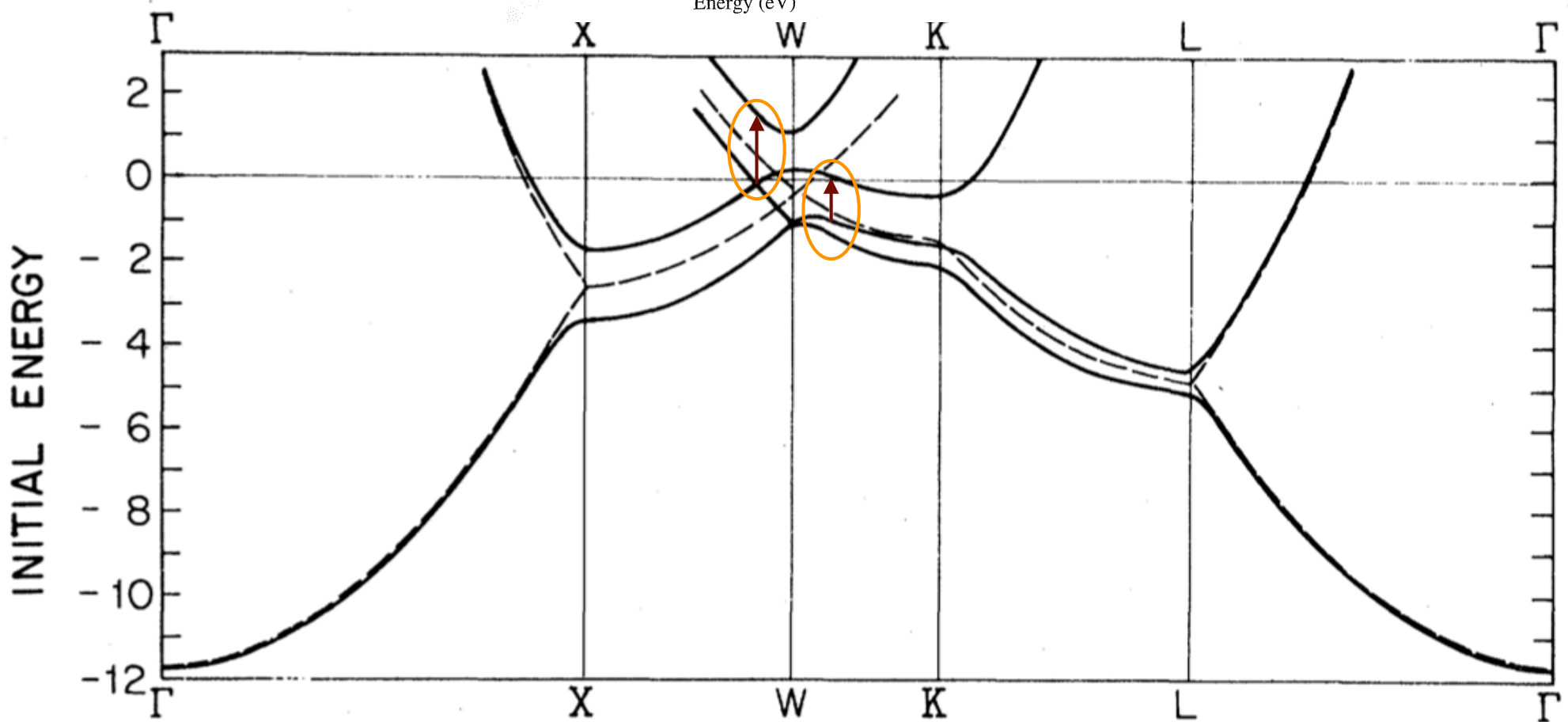
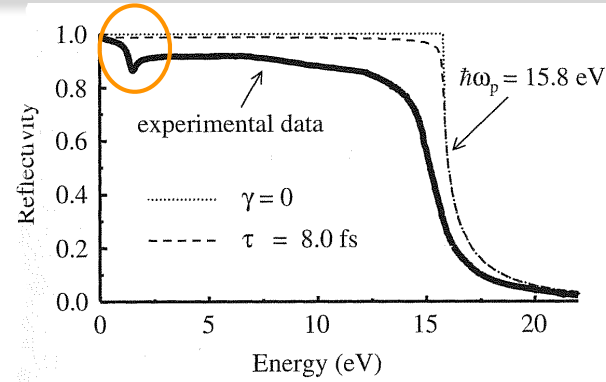
Harry J. Levinson,* F. Greuter, and E. W. Plummer
*Department of Physics and Laboratory for Research on the Structure of Matter,
University of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania 19104-3859*

(Received 28 June 1982)



Structure de bande: métal

Al: [Ne] 3s² 3p

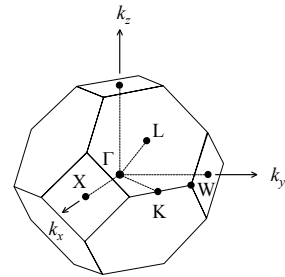
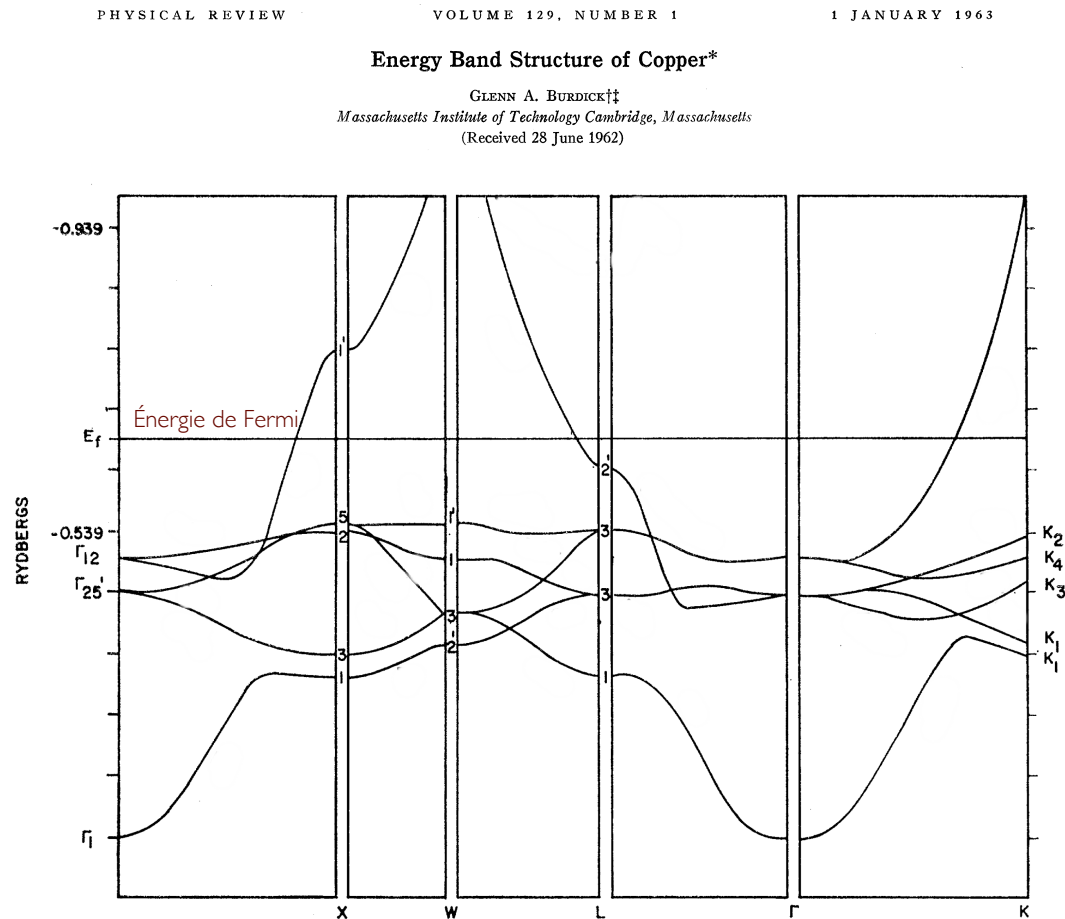


Structure de bande: métal

Cu: [Ar] 3d¹⁰ 4s

Cette structure de bande est calculée à partir des états 3d et 4s de l'atome de cuivre. Il y a un Cu par cellule élémentaire. Il y aura donc 2 bandes s et 10 bandes d. En l'absence de champ magnétique, les états de spins sont dégénérés (x2) et on obtient 6 bandes

Il y a 11 électrons par atome de Cu à distribuer dans cette structure de bande.



Structure de bande: métal

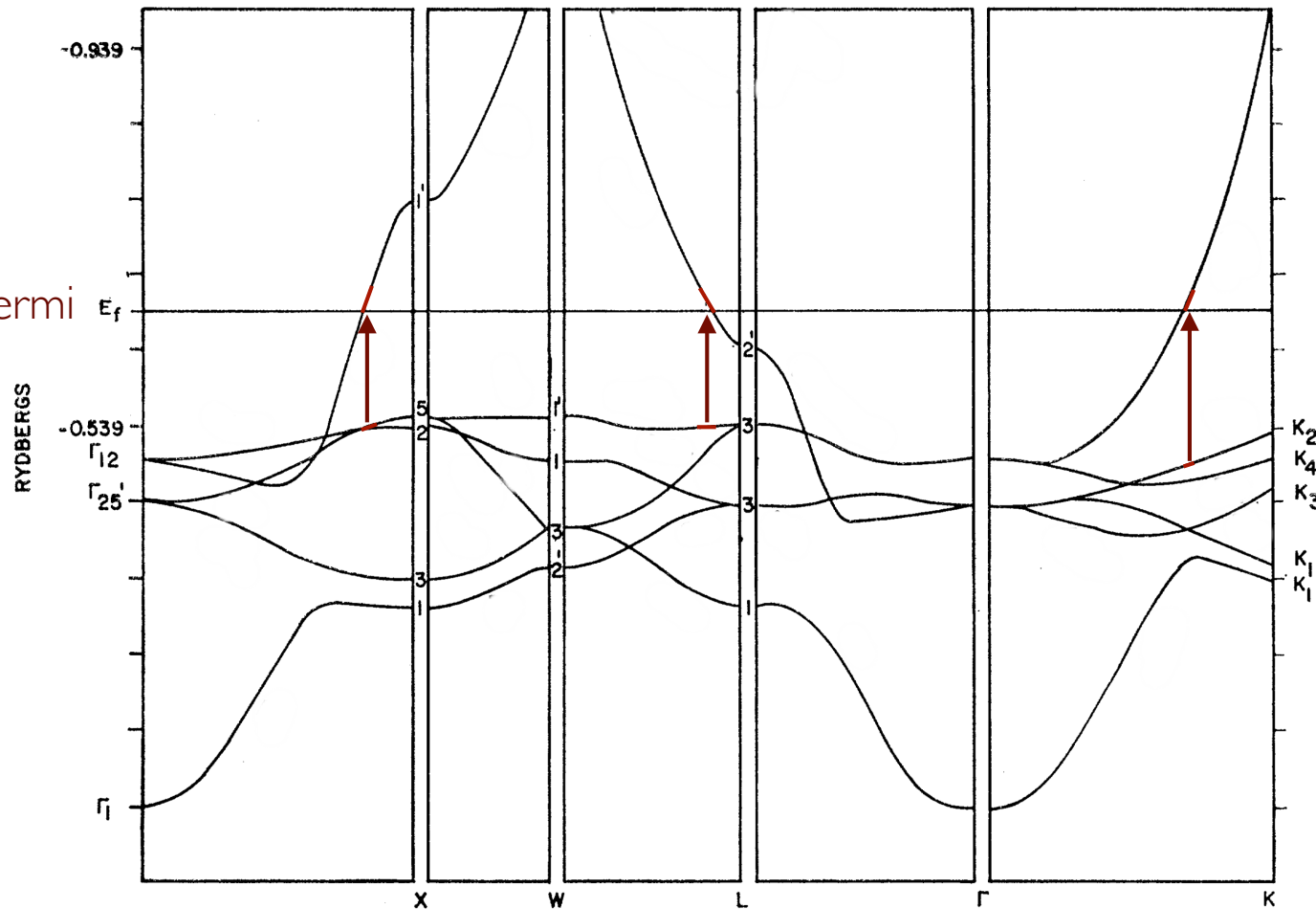
PHYSICAL REVIEW

VOLUME 129, NUMBER 1

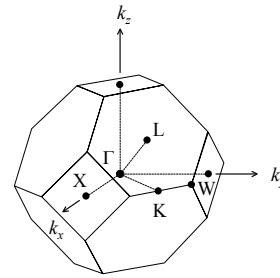
1 JANUARY 1963

Energy Band Structure of Copper*

GLENN A. BURDICK††
 Massachusetts Institute of Technology Cambridge, Massachusetts
 (Received 28 June 1962)



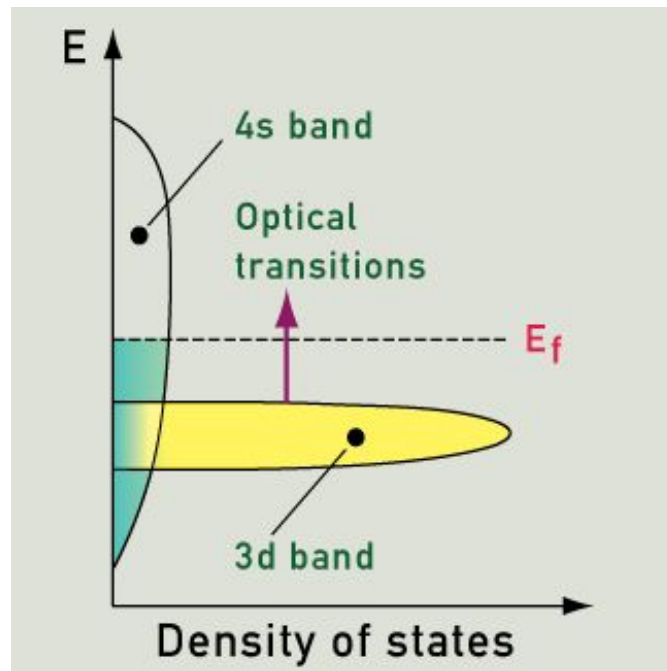
Énergie de Fermi E_f



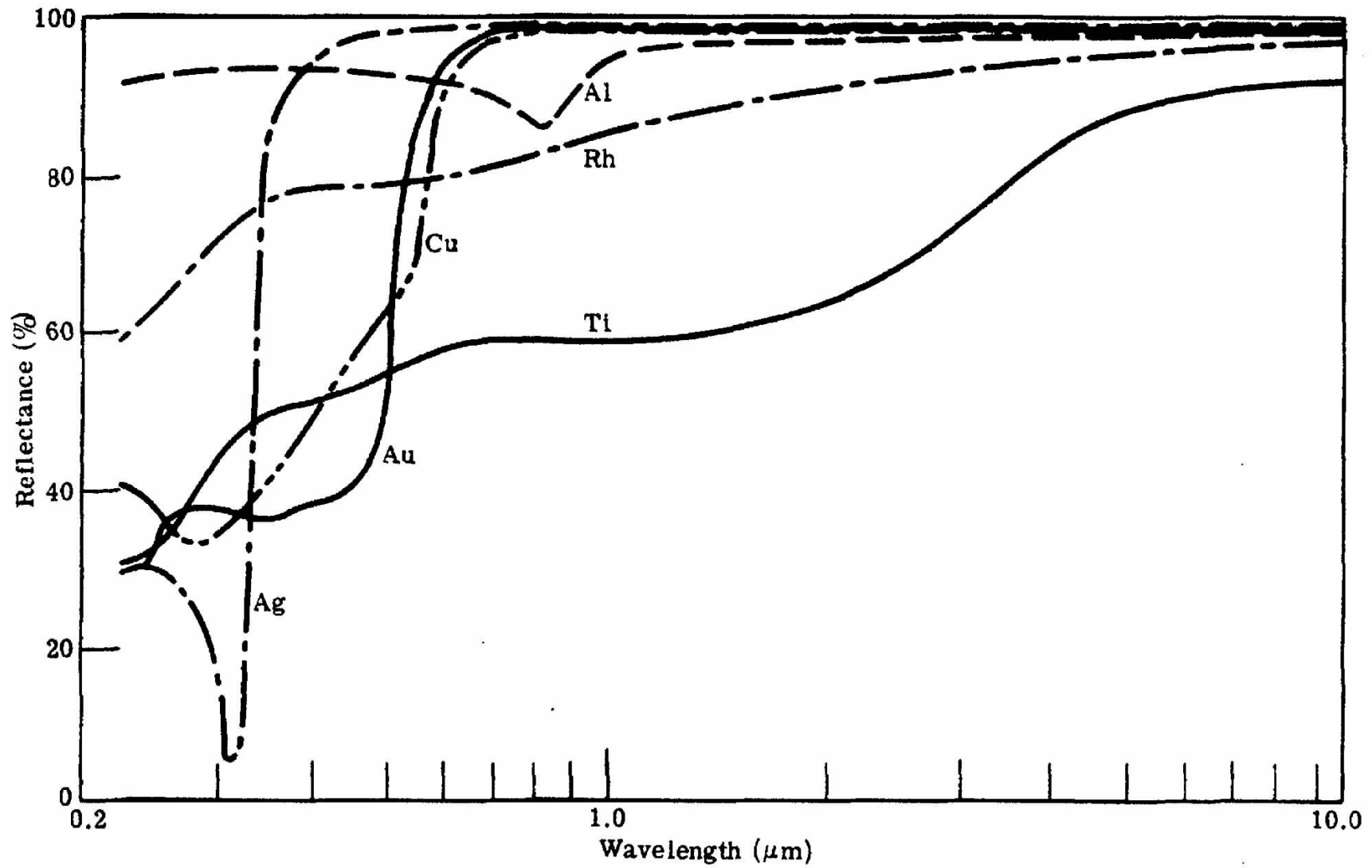
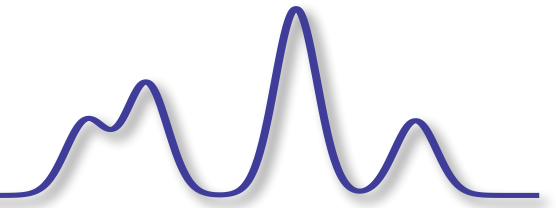
Structure de bande: métal

Cu: $[\text{Ar } 3d^{10}] 4s$

La couleur du cuivre s'explique par le fait qu'il est possible d'avoir une transition d'absorption de la bande 3d (remplie) à la bande 4s (seulement partiellement remplie)



Structure de bande: métal



Structure de bande: isolant

C: $1s^2 2s^2 2p^2$

Cette structure de bande est calculée à partir des états 2s et 2p de l'atome de carbone. Puisqu'il y a deux atomes par cellule élémentaire, il y aura donc 4 bandes s et 12 bandes p. En l'absence de champs magnétique, les états de spins sont dégénérés et chaque bande est en fait double.

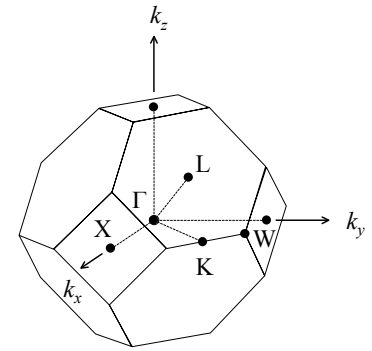
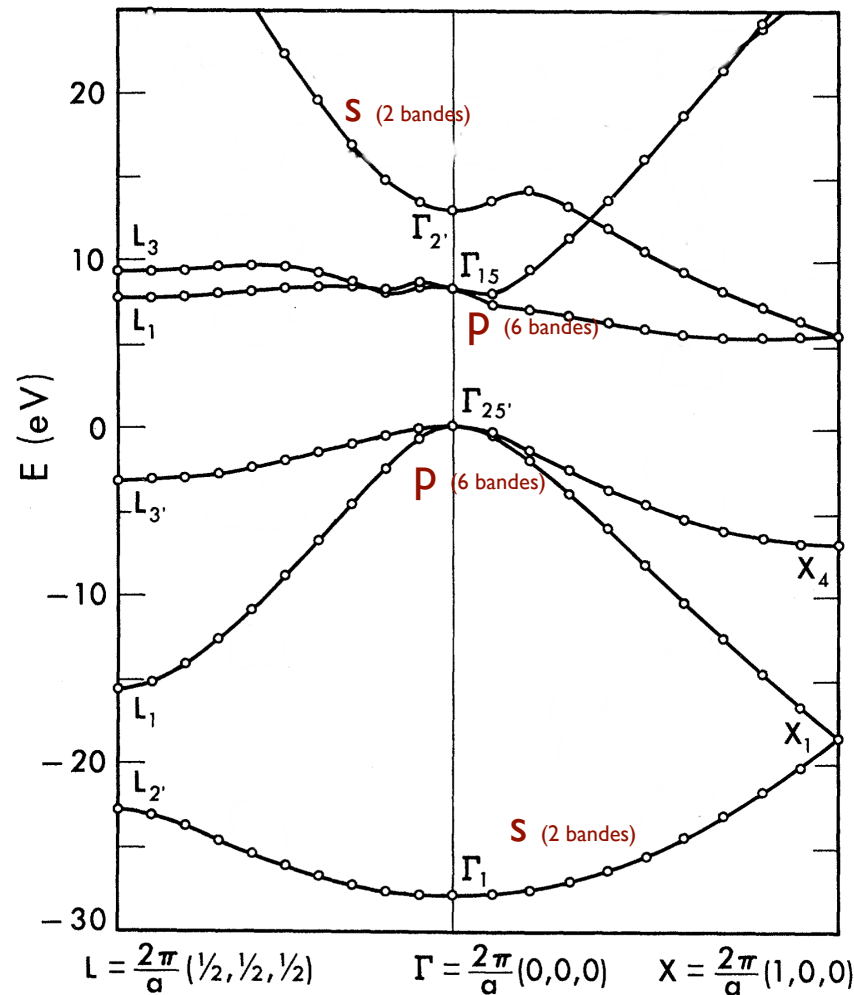
Étant donné qu'il n'y a que 4 électrons par atome et deux atomes par maille, il y a donc 8 électrons à distribuer.

BAND STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF DIAMOND*

W. Saslow,† T. K. Bergstresser, and Marvin L. Cohen‡

Department of Physics, University of California, Berkeley, California

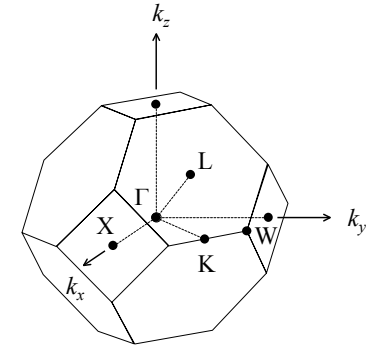
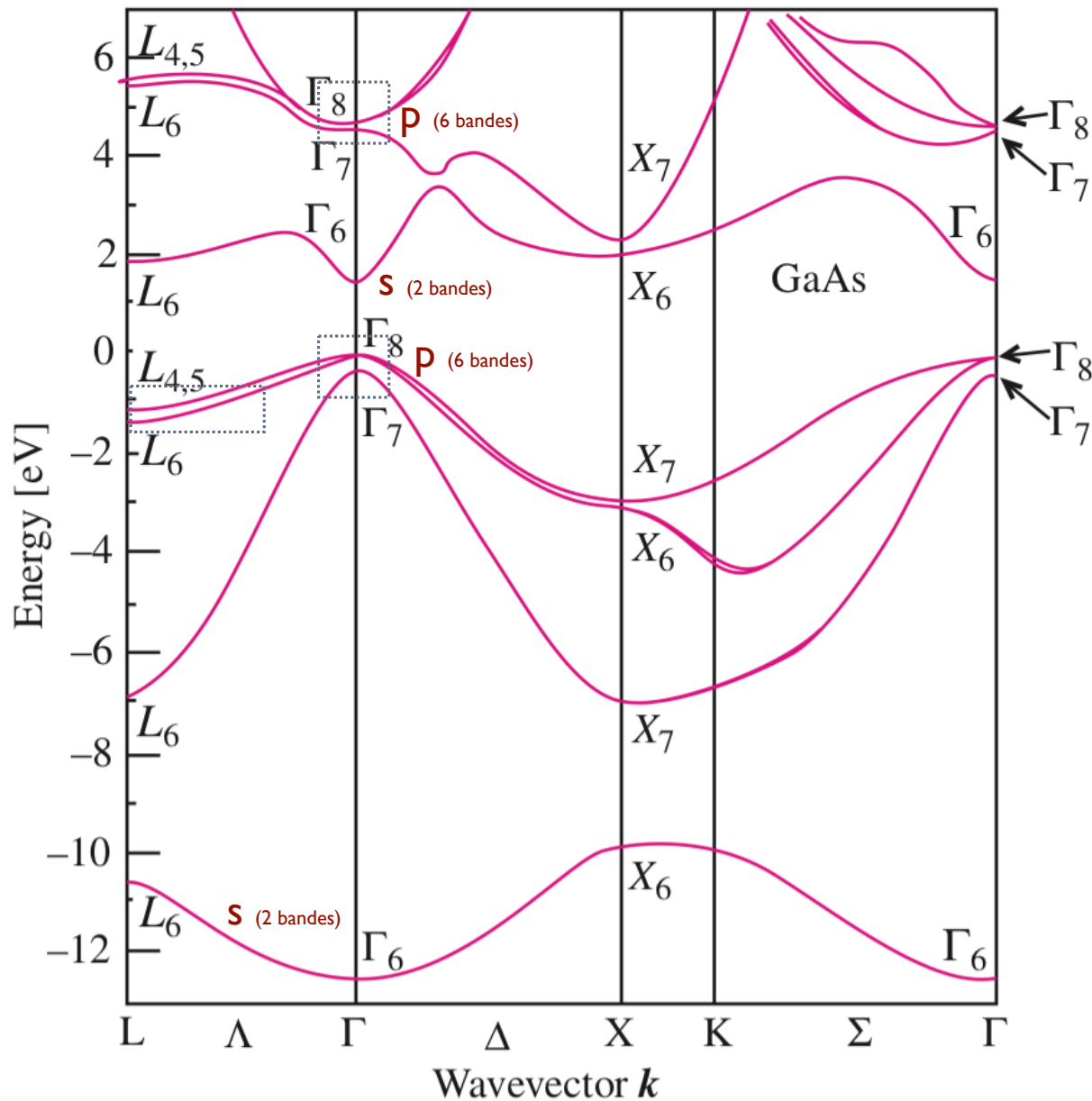
(Received 27 January 1966)



Énergie de Fermi = 0 eV

La bande 1s est à des énergies inférieures à -30 eV.

Structure de bande: Semi-conducteur



Ici, les effets spin-orbite sont importants. Il est impossible alors d'ignorer le spin.

Il est donc nécessaire de refaire la théorie des groupe pour tenir compte non seulement de la symétrie spatiale, mais aussi de la symétrie du spin. On obtient alors des groupes "doubles".

Les semi-conducteurs à gaps directs et indirects

