



HAL
open science

La spectroscopie TéraHertz: électrons et vibrations

Sarah Houver, Sophie Eliet Barois, Pascale Roy, Romain Peretti

► **To cite this version:**

Sarah Houver, Sophie Eliet Barois, Pascale Roy, Romain Peretti. La spectroscopie TéraHertz: électrons et vibrations. Photoniques, 2023, pp.40-5. 10.1051/photon/202312140 . hal-04172580

HAL Id: hal-04172580

<https://hal.science/hal-04172580>

Submitted on 27 Jul 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.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

La spectroscopie TéraHertz: électrons et vibrations

Sarah Houver¹, Sophie Eliet Barois², Pascale Roy³ et Romain Peretti²

¹Université Paris Cité, CNRS, Matériaux et Phénomènes Quantiques, F-75013 Paris, France

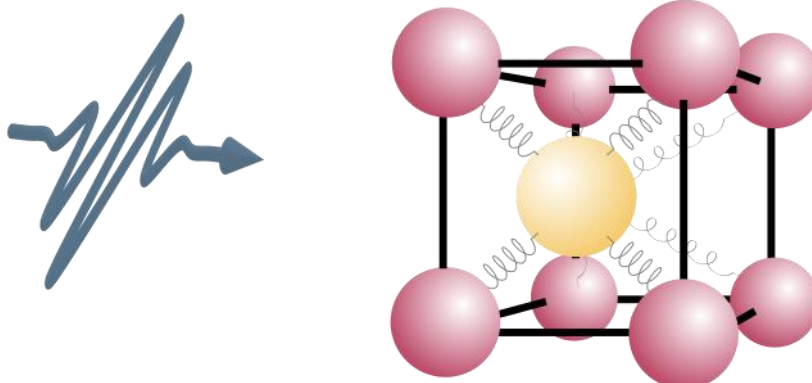
²Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN), CNRS-UMR 8520, Université de Lille, 59652 Villeneuve d'Ascq, France

³Synchrotron SOLEIL, AILES Beamline, L'Orme des Merisiers, Saint Aubin, France

*romain.peretti@cnrs.fr

Les progrès technologiques ces dernières décennies ont fait croître de façon exponentielle l'utilisation de la spectroscopie TéraHertz. Cette gamme spectrale (1 THz = 10^{12} Hz) permet de sonder et caractériser les phénomènes physiques à basse énergie, où de nombreux processus élémentaires dans la matière, tels que l'interaction des électrons, des spins, des phonons et les modes de rotation moléculaire, présentent des résonances avec une dynamique (sub)-picoseconde. Cette approche trouve des applications prometteuses en physique, chimie, astronomie et médecine.

<https://doi.org/10.1051/photon/202312140>



1. Introduction

La gamme TéraHertz (0.1-10 THz) a longtemps été appelée en anglais « TeraHertz gap » : un fossé duquel il était fastidieux d'extraire de l'information. Elle se situe à des énergies très faibles pour les technologies optiques (1 THz = 4 meV = 33 cm^{-1} ; $\lambda \sim 300 \mu\text{m}$), les longueurs d'ondes correspondantes s'approchant de la taille des objets d'études les plus intéressants. De plus, l'énergie thermique $k_B T$ à température ambiante correspondant à 6.2 THz, les transitions entre niveaux d'énergie dans la gamme THz sont activées thermiquement ce qui rend leur contrôle complexe. Pour les approches électroniques, au contraire, cette gamme correspond aux hautes fréquences, son utilisation requiert donc de dépasser les limites des approches conventionnelles.

technique	plage fréquentielle accessible	Résolution spectrale	Précision sur la fréquence (accuracy)	accordabilité "continue"	puissance	Type de détection	Objets d'intérêts
chaîne de multiplication	100 GHz-2.2THz	kHz	kHz	par quelques centaines de	0,01-10 mW	ambient jusque	molécules polaires phase gaz

				GHz	selon les bandes	1.7THz	
VNA + convertisseurs de fréquence	0-1.1 THz	kHz	kHz	par bandes de quelques centaines de GHz	0,01 – 5 mW selon bandes	ambient	
TDS	0 - 5THz possible large bande avec source plasma et détection ABCD (+ demandeur en puissance laser)	1 GHz voire moins par CSCR [ref]		0-5THz	10-100µW	ambient	Matériaux Mesures d'épaisseurs optiques Indices complexes de réfraction (accès module et phase) Spectres large-bande molécules phase gaz
FTIR (extension THz avec rayonnement synchrotron pour haute résolution spatiale ou spectrale)	100 GHz-visible	Quelques dizaines de MHz à quelques GHz selon bras mobile	MHz	selon séparatrice et optiques plusieurs centaines ou milliers de cm ⁻¹		77K, 4 K ou 1.6 K	Tous matériaux/ molécules dans une très large gamme spectrale Indices de réfraction (avec Kramers Kroenig) Mesures d'échantillons sub-millimétriques (p.e. cellules à enclume de diamant) ou résolution qqes MHz avec le RS
spectroscopie THz continue à photo-mélange	0 -3 THz	quelques kHz à centaines de kHz selon techniques	du kHz à centaine de MHz selon techniques	quelques centaines de MHz ou GHz selon techniques de verrouillage métrologique		4K	Spectre de rotation molécules polaires phase gaz

Tableau 1 : Techniques de spectroscopies TeraHertz les plus courantes (non exhaustives) et leurs caractéristiques principales. Les valeurs données ici sont à titre indicatif et pour idée de comparaison et de complémentarité entre les techniques.

Jusqu'aux années 90, l'extension au domaine THz, essentiellement permis par spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR), se trouvait limitée en rapport signal/bruit par les performances des sources et des détecteurs. Les perspectives ont considérablement changé peu après grâce aux progrès technologiques des grands instruments (synchrotrons et lasers à électrons libres), de l'électronique (chaines de multiplications et analyseurs à réseau vectoriel) et des sources lasers impulsionnelles et continues permettant le développement de nouvelles techniques comme la spectroscopie dans le domaine temporel (TDS). La figure 1 qui rapporte le nombre de publications avec les termes « TeraHertz spectroscopy » et « Far-Infrared spectroscopy » au cours des 70 dernières années, fait état de cette évolution. Ces avancées ont permis le développement d'expériences plus pratiques, fiables et précises, conduisant ainsi à de nombreuses études dans des domaines variés.

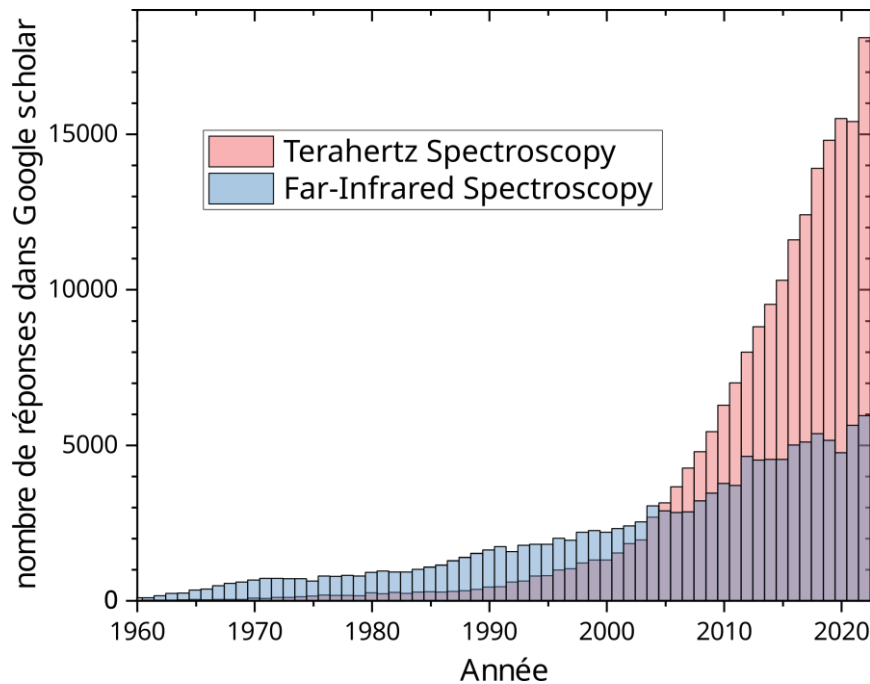


Figure 1. Nombre d'articles trouvés par google Scholar pour les recherches « Terahertz spectroscopy » et « Far-Infrared Spectroscopy » en fonction de l'année depuis 1960. On observe nettement le croisement dans les années 2000 découlant de la propagation des techniques développées dans les années 90.

C'est la force de la gamme TéraHertz, où les ondes électromagnétiques sondent la dynamique picoseconde des porteurs de charges, témoignant de la physique de ces porteurs, mais également les vibrations de la matière (matrices ou molécules) qui les accueillent. Dans cet article, nous aborderons ces deux aspects fondamentaux de la spectroscopie TéraHertz : la physique des porteurs de charge et celle des vibrations de la matière, en mettant en évidence les phénomènes explorables et les perspectives dans ces domaines dont quelques illustrations sont données sur la figure 2.

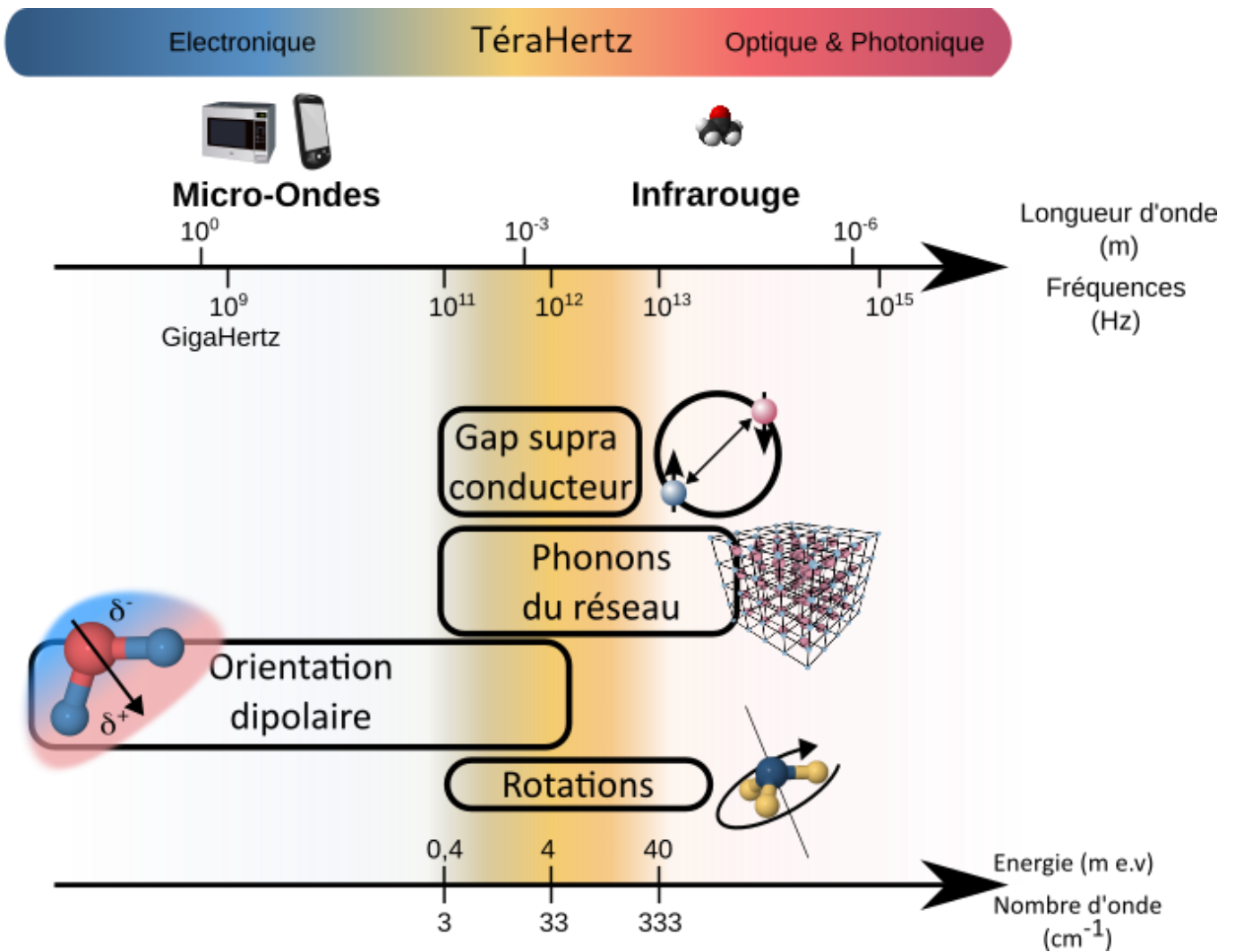


Figure 2. Visualisation des plages fréquentielles dans lesquelles les effets physiques discutés dans l'article sont observés.

2. Spectroscopie THz de la physique des porteurs de charges

La spectroscopie THz est particulièrement pertinente pour sonder les porteurs de charge notamment dans les semi-conducteurs. Combinée au modèle de Drude des porteurs, elle permet une détermination directe des paramètres clés tels que la fréquence plasma et le taux de diffusion des porteurs comme le montre l'ajustement de la réflectivité, présenté sur la figure 2. Mais elle n'est pas limitée à ces grandeurs à l'équilibre. Le caractère résolu en temps de la TDS permet de combiner une impulsion de pompe qui excite le système, à l'impulsion THz qui sert de sonde, et ainsi étudier les états électroniques hors équilibre et leur dynamique de relaxation. Ces caractérisations sont essentielles pour des matériaux à visée technologique en optoélectronique.

De plus, grâce à la génération d'impulsions THz intenses, les études de spectroscopie THz non-linéaire se sont multipliées, permettant par exemple l'étude de la courbure de bandes électroniques (i.e. leurs masses effectives), le champ électrique THz permettant à la fois de sonder et d'accélérer les porteurs. Ces spectroscopies sont également utilisées pour étudier les porteurs de matériaux plus exotiques comme les matériaux topologiques, et les états électroniques fortement corrélés tels que la supraconductivité.

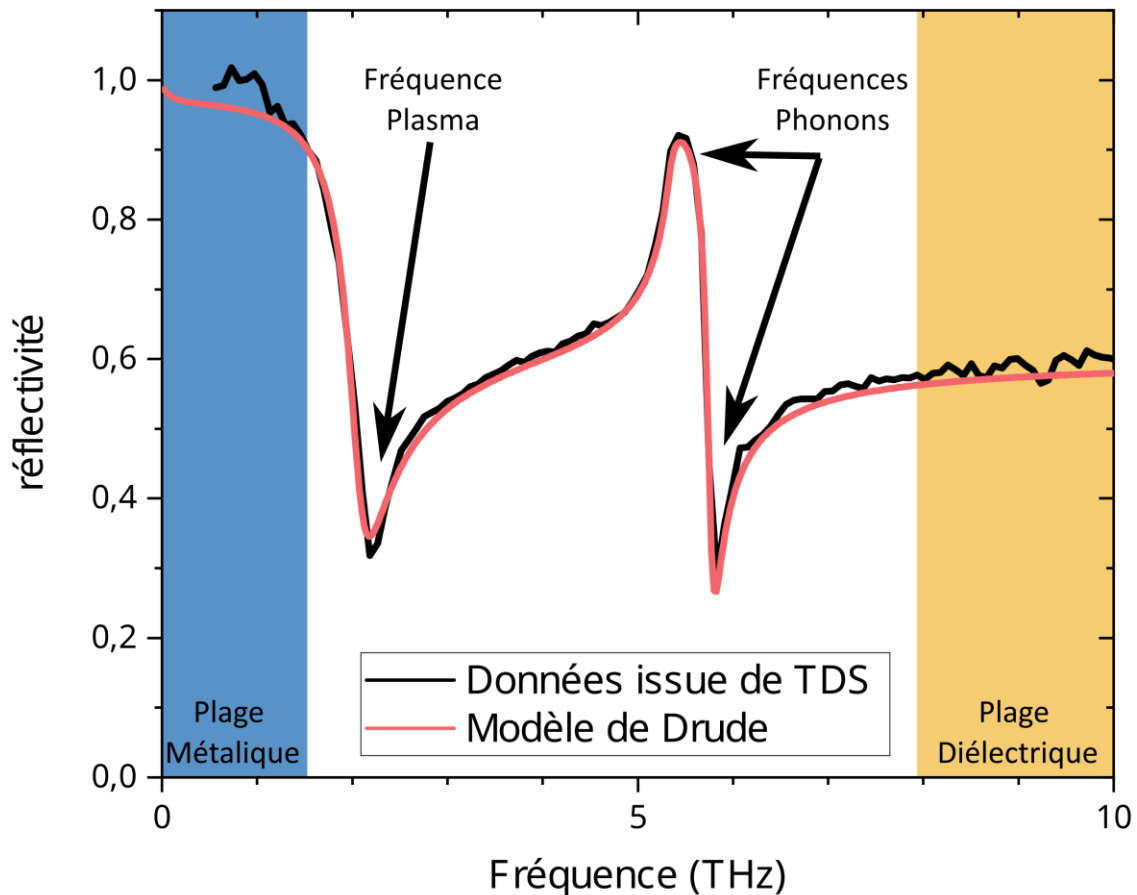


Figure 3. Réflectivité sur la gamme [0-10] THz d'un semiconducteur à faible gap, l'antimoine d'indium InSb [5]. A température ambiante, ce matériau est intrinsèquement dopé et présente des porteurs libres, caractérisés par la fréquence plasma. La spectroscopie THz permet également de mettre en évidence les phonons.

La supraconductivité est caractérisée par plusieurs propriétés physiques dont la plus connue est l'absence totale de résistance. Lorsqu'un matériau devient supraconducteur, les électrons qui le composent se regroupent en paires appelées paires de Cooper qui ont la particularité de ne pas subir de collisions avec les atomes du matériau. Cette particularité donne lieu à une structure spectroscopique « **le gap supraconducteur** » qui caractérise la supraconductivité. Elle est mise en évidence par des variations d'intensité lors de mesures d'absorbance du matériau (en film mince) ou lors de mesures de réflectivité (pour les matériaux massifs). En mesurant cette structure, il est possible de déterminer l'énergie du gap. Pour la plupart des supraconducteurs conventionnels comme les métaux ou les alliages, cette signature spectrale s'observe dans le domaine THz en utilisant des techniques telles que la spectroscopie FTIR ou la TDS sur des matériaux refroidis à des températures cryogéniques.

La recherche sur la supraconductivité est très active, avec l'objectif triple de découvrir de nouveaux matériaux qui présentent des propriétés supraconductrices, de mettre au point des conditions pour le développement de transitions supraconductrices à température ambiante et d'affiner la théorie décrivant l'appariement des électrons pour les composés supraconducteurs non-conventionnels. Dans ce contexte, les études optiques permettant l'observation du gap dans de nouvelles familles de matériaux supraconducteurs (cuprates, pnictures, nickelates, supraconducteurs organiques...) contribueront à terme au développement de théories décrivant leurs propriétés

physiques dont le mécanisme de l'appariement des électrons. Par ailleurs, la quête de supraconducteurs à plus haute température s'est orientée récemment vers l'hydrogène métallique et les composés contenant de l'hydrogène, tels que les hydrures. L'ensemble de ces découvertes pourraient ouvrir la voie à de nouvelles applications pratiques de la supraconductivité.

En plus de sonder les porteurs de charge, la spectroscopie THz peut également sonder les spins portés par les électrons. C'est alors le champ magnétique THz qui se couple aux modes magnétiques présents dans certains matériaux. La spectroscopie THz, notamment la spectroscopie THz en émission, permet ainsi de sonder l'aimantation de matériaux et leur dynamique d'aimantation lorsque celle-ci est photo-induite, à des échelles de temps femtosecondes. De nombreuses technologies reposent sur les propriétés de matériaux magnétiques, la caractérisation et la compréhension des dynamiques d'aimantation est un point clé pour ouvrir de nouvelles applications.

2. Spectroscopie TéraHertz vibrationnelle

Au-delà de la physique des porteurs de charge, la spectroscopie THz permet de sonder certains modes vibrationnels et rotationnels des molécules et des solides. Si la liaison interatomique est polaire (distribution des charges inégales), le champ électromagnétique incident peut se coupler au dipôle que constitue la liaison. Ce couplage est bien décrit par le modèle simple de Lorentz qui permet de remonter à la fréquence de vibration et à l'amortissement de la liaison, et donc fournit des informations essentielles sur l'agencement structural du système considéré. Ces signatures sont significatives non seulement dans les cristaux solides qui présentent une structure bien définie mais également dans les cristaux moléculaires qui reposent sur des liaisons faibles ou encore dans les liquides polaires tels que l'eau et dans les gaz moléculaires.

La spectroscopie des phonons dans les solides [1] est un véritable enjeu en particulier dans les matériaux quantiques qui présentent différentes phases structurales souvent associées à des phases électroniques complexes. Ils ont un rôle important dans la relaxation des porteurs et peuvent être mêmes fortement couplés aux porteurs, donnant naissance à des états hybrides (quasi-particules) dont la physique est très riche. Les phonons peuvent également se coupler à d'autres phonons, offrant de nouvelles routes d'excitation par couplage interposé. La mise en évidence de ces couplages entre différents modes a pris récemment plus d'essor grâce au développement de la spectroscopie bidimensionnelle dite 2D-THz, qui donne accès à la cohérence des modes. La spectroscopie THz permet d'accéder aux phonons qui ne sont pas accessibles par la spectroscopie Raman et permet de sonder ces modes dans un état hors équilibre (limité en Raman), ce qui permet de mettre en évidence les mécanismes à l'œuvre dans les transitions de phases, en particulier photo-induites.

Le rôle des vibrations de la structure est fondamental dans les matériaux ferroélectriques. En effet, la distribution de charges dans la structure cristalline y est asymétrique, au point de résulter en une polarisation globale. Lorsqu'un champ électrique de faible énergie d'activation est appliqué, il modifie cette distribution de charges, en inversant la polarisation. La signature de cette transition contrôlable est appelée le mode mou.

Les études dans le THz et l'infrarouge de ces modes impliquent de mesurer la variation de l'absorption en fonction de la fréquence et de la polarisation de la lumière. Elles permettent également de déterminer la température à laquelle le mode mou est activé, ainsi que sa fréquence et son amplitude et donc fournit une description riche de la transition ferroélectrique. Pour un ferroélectrique idéal, le mode mou apparaît dans le domaine THz et est décalé progressivement vers une fréquence quasi nulle à la température de transition.

Dans de nombreux cas, le mode mou n'est pas unique et plusieurs modes polaires signent la polarisation du matériau. C'est le cas dans les ferroélectriques à base de solutions solides telles que le PbZrTiO_3 , ferroélectrique le plus exploité ou les oxydes d'Hafmium ou de Zirconium, très prometteurs pour les applications futures. Dans ce cas,

l'observation des modes polaires est primordiale pour comprendre les propriétés des matériaux ferroélectriques et pour optimiser leur utilisation dans les dispositifs électromécaniques.

Lorsque les propriétés ferroélectriques s'accompagnent de propriétés ferromagnétiques, le matériau est dit multiferroïque. Ce dernier peut présenter des modes hybrides particuliers appelés électro-magnons, qui résultent du couplage entre une onde de spin et un phonon. Ces modes suscitent un vif intérêt car ils ouvrent la voie à l'excitation d'un mode magnétique par un champ électrique, via le couplage avec la structure. Leurs études permises par la spectroscopie THz sont très prometteuses dans des composés tels que BiFeO₃, TbMnO₃ ou encore CuO.

Les signatures structurales mises en évidence par la spectroscopie THz sont également notables dans les cristaux moléculaires. Ces derniers sont des cristaux dont la maille élémentaire est composée d'une ou plusieurs molécules. Le plus connu est la glace d'eau, mais ils comprennent aussi les sucres et de nombreux solides organiques. La cohésion du cristal est assurée par les forces de van der Waals, la polarisation des molécules et des liaisons hydrogène. Leur structure cristalline suit la géométrie de la molécule et dépend du degré d'hydratation ce qui engendre une large complexité. En conséquence, on observe du polymorphisme ainsi que des co-cristallisations donnant naissance à des spectres THz riches et complexes. En sondant les vibrations délocalisées au sein de ces cristaux, la spectroscopie THz permet d'identifier leur composition, la ou les phases cristallines et leur degré d'hydratation, que ce soit pour le produit fini ou pendant sa transformation. Ces études trouvent des applications en pharmacie notamment pour le contrôle qualité de fabrication de comprimés via l'évaluation de la cristallinité et la porosité des produits.

La spectroscopie THz permet par ailleurs d'investiguer l'organisation structurale des liquides. L'eau est un exemple particulièrement intéressant qui, comme tout liquide polaire, présente un spectre d'absorption large bande très intense dans la gamme THz (typiquement 400 cm⁻¹ @ 1THz) [2].

Au début du 20^{ème} siècle, Debye modélise la réponse d'un liquide à une excitation électromagnétique. Il suppose des molécules polaires diluées dont le dipôle s'oriente selon le champ électrique, jusqu'à une collision avec une autre molécule. Ce modèle décrit la réponse des liquides dans les gammes basses fréquences mais se trouve limité dans la plage THz et au-delà. En effet, il néglige l'inertie des molécules qui est prépondérante entre deux collisions, les interactions entre les dipôles des molécules ainsi que la complexité du réseau de liaisons hydrogènes qui joue pourtant un rôle essentiel.

De par cette grande absorption, la spectroscopie THz est fréquemment utilisée pour étudier les variations du réseau de liaisons hydrogène dans un matériau. L'étude de mélanges de liquides notamment ioniques, permet de mieux comprendre les interactions moléculaires en son sein et le rôle des ions dans la constitution du réseau de liaison hydrogène. Il faut aussi noter l'ensemble des travaux effectués sur la solvatation des protéines, décrivant une organisation du solvant en jusqu'à six coquilles successives autour des protéines, définissant ainsi la forme de la protéine, ce qui lui confère sa fonction.

La spectroscopie THz d'échantillons liquides offre de nombreuses perspectives pour mieux comprendre les effets intermoléculaires au cours de réactions chimiques. Enfin, l'étude de l'eau elle-même reste un challenge dans la gamme THz et plusieurs groupes travaillent à la détermination d'un modèle analytique de l'eau, car à l'heure actuelle seuls des modèles numériques permettent de prévoir sa réponse.

3. Spectroscopie rotationnelle

A l'état gaz, les molécules polaires possèdent une signature spectrale d'absorption dans la gamme THz correspondant principalement à leurs transitions rotationnelles, déterminée par la conformation globale de la molécule [4]. Les isomères de conformation ou des molécules de composition isotopique différentes possèdent donc des spectres de rotation ou ro-vibration aux signatures distinctes. La spectroscopie de molécules en phase gaz s'effectue, selon les besoins et les applications, dans différents régimes de pression. À faible pression, appelé régime Doppler, la largeur de raie est définie par la masse de la molécule et la fréquence centrale de la raie, une espèce moléculaire possède des transitions très fines en gamme THz (du kHz au MHz). De fait, ce régime confère un fort pouvoir discriminant encore plus avantageux que dans l'infrarouge, notamment d'intérêt atmosphérique ou

astrophysique pour l'étude de mélanges de différents gaz ou d'espèces sous forme de traces. Ces études contribuent au fort intérêt pour les techniques spectroscopiques à très haute résolution (Tableau 1). Les applications liées à la spectroscopie en phase gaz concernent aussi le sondage de procédés industriels avec des environnements chargés en particules qui pourraient constituer des milieux trop diffusants pour des techniques optiques.

Ainsi, il est nécessaire de mener, préalablement aux études de terrains, des études spectroscopiques en laboratoire dans différents régimes de pression, sur l'espèce d'intérêt pur (ou l'espèce d'intérêt diluée dans un autre gaz) afin d'en connaître tous les paramètres spectroscopiques (position, coefficients d'élargissements, déplacement du centre par l'effet de pression, force d'absorption des raies) qui eux-mêmes permettront une identification et une quantification sans ambiguïté. Les techniques large-bande (sur plusieurs THz), bien que moins résolues, sont un complément indispensable. La combinaison de techniques large-bande puis haute résolution sur des régions plus restreintes permet ainsi des études riches et complémentaires (figure 4).

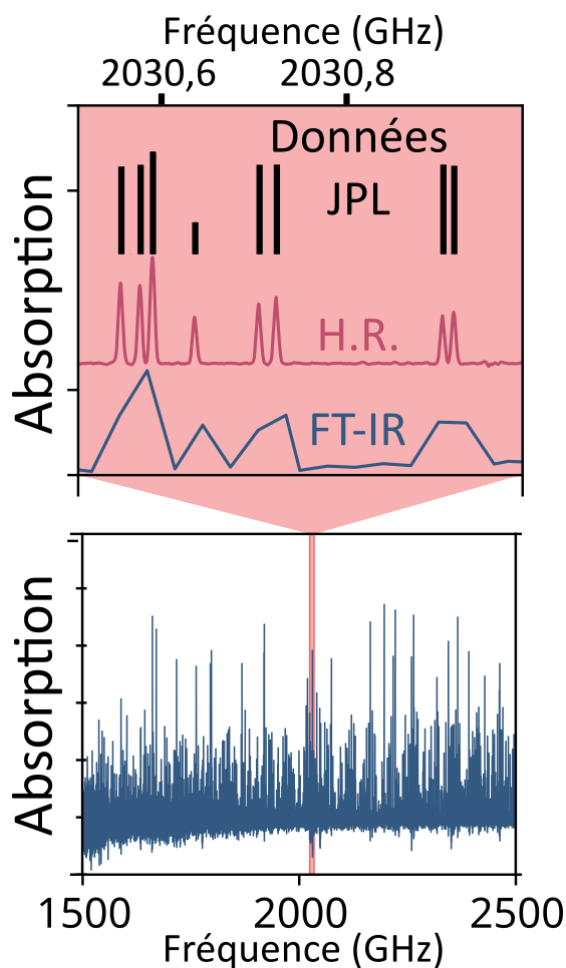


Figure 4 Exemple de spectres de rotation du méthanol en phase gaz. Deux spectromètres différents ont été mis en œuvre et utilisent la lumière synchrotron comme source. En bleu, enregistrement par une technique large bande FT-IR. En rouge, enregistrement sur une portion beaucoup plus réduite mais à très haute résolution (H.R.) par méthode d'hétérodynage mettant en jeu un laser moléculaire à gaz comme oscillateur local [3]. Les positions des raies en fréquence correspondent à celles prédites par la théorie, renseignées dans la base de données du Jet Propulse Laboratory (JPL).

4. Conclusion

Nous avons présenté dans cet article la richesse des études menées grâce à la spectroscopie THz. Bien que non exhaustifs, les exemples choisis montrent les impacts forts de ces études dans leurs domaines d'application respectifs. Pour aller plus loin et atteindre des mesures THz à l'échelle nanométrique, le développement actif d'expériences de microscopie en champ proche et de microscopie à effet tunnel guidée par impulsions THz, démontre ainsi que la spectroscopie THz est encore au début de son essor qui annonce des perspectives

prometteuses. Du point de vue applicatif, des efforts sont déployés dans l'analyse du signal afin de rendre les résultats plus quantitatifs et de permettre une utilisation robuste de la spectroscopie THz dans de nombreux domaines de la recherche et de l'industrie.

Références (5 max.)

Les auteurs sont invités à suivre le lien cassi pour connaître les titres abrégés des revues scientifiques :

<https://cassi.cas.org/search.jsp>

[1] P.A. Banks, et al. Nat. Rev. Chem. 1-16, (2023)

[2] O. Molyanskaya, et al. Progress in Quantum Electronics, **62** 1-77, (2018),

[3] T. S. Hearne *et al.* Opt. Express **30**, 7372-7382 (2022)

[4] L. Yang et al. Reviews in Analytical Chemistry, **37**, 3, (2018)

[5] S. Houver et al. Opt. Express, **27**, 10854-10865 (2019)