LA DIFFUSION RAMAN

Yann Gallais

MPQ, Université Paris Diderot

Plan de l'exposé

Introduction à la diffusion Raman

- Diffusion de la lumière
- Approche macroscopique du Raman / Règles de sélections
- Dispositifs expérimentaux

Phonons

- transitions de phase
- onde de densité de charge
- couplage électron phonon
- couplage spin-phonon

Magnons

- Onde de spin dans les (anti)ferromagnetiques
- Magnétisme frustré

Electrons

- Gaz d'électrons 2D / Drude
- Supraconducteurs

Diffusion de la lumière



Diffusion: inhomogénéités spatiales (gaz: particules, molécules)

```
<u>1871</u>: Loi de Rayleigh: I_s \sim \omega^4 \sim 1/\lambda^4 (ciel bleu)
```

Diffusion de la lumière





Fluctuation de la densité λ ~500 nm

hexane - méthanol

Diffusion inélastique de la lumière



<u>1914: Brillouin</u> diffusion par les ondes sonores

 $\omega_{\rm l}\text{=}\omega_{\rm s}\,$: diffusion élastique

 $\omega_{\rm I} {\ne} \, \omega_{\rm s}$: diffusion inélastique



Conservation de l'énergie: $\omega = \omega_I - \omega_S$ Conservation du vecteur d'onde: q = k_I - k_S

création/destruction d'une excitation (ω , q)



C.V. Raman (1928)

The optical analogue of the Compton effect

Lampe mercure sur Benzene



Fig. 4. The first spectra taken by C. V. Raman and K. S. Krishnan. The upper-left photograph shows the incident light consisting of the spectrum of a quartz mercury are lamp after passing through a blue filter that cuts out all wavelengths greater than the indigo line at 4358 Ångstroms. The upper-right photograph shows the same spectrum when scattered by liquid benzene and taken with a small Adam Hilger spectroscope. Note the appearance of modified lines owing to the Raman effect. The lower-left and the lower-right photographs show the same effect using a different filter. Courtesy of the Raman Research Institute, Bangalore.



Energie transférée: mode de vibration des liquides et des cristaux

(Landsberg et Mandelstam: phonon dans le quartz)

Laser Raman



Diffusion Raman spontanée/stimulée (optique non-linéaire)

Un spectre Raman



- Intensite: nombre de photon diffusés par unité de temps
- Energie: cm⁻¹ (8 cm⁻¹= 1 meV)
- Généralement: origine des énergies = raie élastique

Un spectre Raman



- Intensite: nombre de photon diffusés par unité de temps
- Energie: cm⁻¹ (8 cm⁻¹= 1 meV)
- Généralement: origine des énergies = raie élastique

Raman et émission (luminescence)



excitation (Raman) vs transition optique de bande à bande (émission)

Raman et émission (luminescence)

GaAs (puit quantique)



 $\omega = \omega_{\rm I} - \omega_{\rm s}$ déplacement Raman

Vision macroscopique (Maxwell)



onde incidente modulée par les fluctuations temporelles Q(ω)

- déplacements atomiques (phonons)
- fluctuations de charge électronique
- fluctuations d'aimantation (ondes de spin)

Fluctuations spatiales: diffusion élastique (Rayleigh) Fluctuations temporelles: diffusion inélastique (Raman)

Ce qu'on mesure: l'intensité Raman

champ électromagnétique $E_s(\omega_s)$ généré par la polarisation Stokes (anti-Stokes) P_s



$$I_{S} = \frac{2\epsilon_{o}cn_{S}\bar{V}}{r^{2}} (\frac{\omega_{S}^{2}}{4\pi\epsilon_{o}c^{2}})^{2} \int d^{3}(\mathbf{r}_{1} - \mathbf{r}_{2})exp[i\mathbf{k}_{S} \cdot (\mathbf{r}_{1} - \mathbf{r}_{2})] \langle [\hat{\mathbf{e}}_{S} \cdot \mathbf{P}^{\star}(\mathbf{r}_{1}, \omega_{S})] [\hat{\mathbf{e}}_{S} \cdot \mathbf{P}^{\star}(\mathbf{r}_{2}, \omega_{S})] \rangle$$

Section efficace $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_S} = (\frac{\omega_I}{\omega_S}) \frac{\bar{V}}{L} \frac{1}{\bar{I}}_I \frac{d^2 \bar{I}_S}{d\Omega d\omega_S}$ (m²/fréq.) « taux de perte/gain d'énergie du système »

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega_{\rm s}} = \hbar r_0^2 \frac{\omega_{\rm s}}{\omega_i} \tilde{S} \qquad \text{S: facteur de structure}$$

Ce qu'on mesure: l'intensité Raman

champ électromagnétique $E_s(\omega_s)$ généré par la polarisation Stokes (anti-Stokes) P_s



Ce qu'on mesure: l'intensité Raman

champ électromagnétique $E_s(\omega_s)$ généré par la polarisation Stokes (anti-Stokes) P_s



Les excitations « vues » en Raman



Nombreuses excitations: importance des règles de sélection

Phonons: Brillouin et Raman



q_{Raman}<<π/a

Phonons optiques: Raman Phonons acoustiques: Brillouin

Phonon optique et centre d'inversion



Si centre d'inversion

- mode polaire: inactif en Raman car brise le centre d'inversion (IR)
- mode non-polaire: actif en Raman (inactif en IR)

Sinon: pas de restriction

Polarisations et règle de sélection: phonons optiques

Filtre sélectif des phonons optiques

 $\left| \mathbf{\hat{e}}_{S} \cdot \ \frac{\partial \chi}{\partial Q} \ \cdot \mathbf{\hat{e}}_{I} \right|^{2}$



Le filtre

$$\left| \hat{\mathbf{e}}_{S} \cdot \frac{\partial \chi}{\partial Q} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{I} \right|^{2}$$

<u>tenseur: symétrie du cristal</u> ex. D_{4h} : B_1 , B_2 , E, A_2 , A_1 (représentation ou symétries irréductibles)

Ex: Sr(FeAs)₂ (D_{4h}):
$$A_{1g}$$
, B_{1g} , $2E_{g}$, $2A_{u}$, $2E_{u}$
non-polaires polaires
 \bigvee \bigvee \bigvee
Raman IR

- tétragonal
- centre d'inversion

Le filtre

$$\left| \hat{\mathbf{e}}_{S} \cdot \frac{\partial \chi}{\partial Q} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{I} \right|^{2}$$

tenseur: symétrie du cristal ex. D_{4h}: B₁, B₂, E, A₂, A₁ (représentation ou symétries irréductibles)

Ex: $Sr(FeAs)_2$ (D_{4h}): A_{1g}, B_{1g}, 2E_g

Tenseurs associés (th. groupes)

Sr(FeAs)₂ As Sr B_{1g} A_{1g} $A_{1g}(x^2 + y^2, z^2) \to \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}$ $B_{1g}(x^2 - y^2) \to \begin{vmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$

Le filtre

Polarisations des photons incidents et diffusés



$$\begin{array}{ccc}
\mathbf{e}_{S} & \mathbf{e}_{I} \\
\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ \end{pmatrix} \begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ \end{bmatrix} = 0$$

B_{1g}

Les symétries peuvent être sélectionnées via les polarisations !

Un exemple

polarisations incidente et diffusée



Ex: Sr(FeAs)₂ (D_{4h}): A_{1g}, B_{1g}, 2E_g



Litvinchuk et al. PRB 2008

Un exemple

polarisations incidente et diffusée

 e_l, e_S

0

0

1



Ex: Sr(FeAs)₂ (D_{4h}): A_{1g}, B_{1g}, 2E_g



Litvinchuk et al. PRB 2008

Un exemple

polarisations incidente et diffusée

 e_l, e_S

0

0



Ex: Sr(FeAs)₂ (D_{4h}): A_{1g}, B_{1g}, 2E_g



Litvinchuk et al. PRB 2008

Comment mesurer un spectre ?

Une source monochromatique et un spectromètre (à réseau)



<u>Historiquement</u>: solides transparents dans le visible (isolant) et liquides <u>Depuis 1970</u>: solides opaques et métaux

Comment mesurer un spectre ?



Laser:

source monochromatique (1eV-4eV) NIR-visible-UV

- Puissance (important historiquement)
- Largeur spectrale (<0.001 meV)
- Accordabilité (gaz mélangé, Ti-saph)

Spectromètre:

Dispersif à réseau (FTIR pour le NIR)

- Détection monocanale: photomultiplicateur, InGaAs...
- -Détection multicanale: caméra CCD

2 dates clefs: 1961: laser He-Ne, 1980: caméra CCD

De petits signaux...

- 1 photon diffusé inélastiquement pour 10¹¹ (phonons, isolants) à 10¹⁴ (éléctrons métaux) photons incidents par meV et str.
- La diffusion Rayleigh 10⁷-10¹⁰ (état surface) plus intense que la diffusion Raman!
- Détection à haut rendement quantique
- Pouvoir de résolution/réjection: triple monochromateur ($\nu/\Delta\nu$ =10⁵)



Le « must »: triple monochromateur et CCD refroidie à l'azote

Géométrie de diffusion



Mesure transmission: transparent Mesure réflexion: opaque

 δ : profondeur de pénétration du champ électromagnétique incident visible δ : épaisseur sondée. Bulk si transparent, 10-100nm pour métaux!

Taille du spot: limitée par la diffraction (1 micron à 100 microns) Monocristaux (règles de sélection) de petite taille

Comment mesurer un spectre ?



Comment mesurer un spectre ?



peu de photons = noir...

Plan de l'exposé

Introduction à la diffusion Raman

- Diffusion de la lumière
- Approche macroscopique du Raman / Règles de sélections
- Dispositifs expérimentaux

Phonons

- transitions de phase
- onde de densité de charge
- couplage électron phonon
- couplage spin-phonon

Magnons

- Onde de spin dans les (anti)ferromagnetiques
- Magnétisme frustré

Electrons

- Gaz d'électrons 2D / Drude
- Supraconducteurs

Phonons



Phonons LO et TO dans les cristaux polaires





- Levée de dégénérescence LO TO
- LO: champ électrique macroscopique
- Image du condensateur

Phonons LO et TO dans les cristaux polaires





- Levée de dégénérescence LO TO
- LO: champ électrique macroscopique
- Image du condensateur

Phonons et transitions de phase: SrTiO₃

Un classique: transition structurale du 2nd ordre avec mode mou dans SrTiO₃

SOFT PHONON MODES AND THE 110°K PHASE TRANSITION IN SrTiO₃

P. A. Fleury, J. F. Scott, and J. M. Worlock Bell Telephone Laboratories, Holmdel, New Jersey (Received 20 May 1968)

We propose a new interpretation of the 110° K phase transition in SrTiO₃, in which the essential feature is a soft phonon at the corner of the cubic Brillouin zone. This interpretation is supported by new evidence from the temperature-dependent Raman spectrum as well as by results of earlier experiments and calculations. Several other experimental results are explained or predicted on the basis of our model for the phase transition.

Théorie de Landau des transitions structurales du second ordre: fréquence ω du déplacement associé


cubique à tétragonal



π/2a π/a

- Déplacement des O
- Doublement cellule élémentaire
- Repliement (folding) du phonon acoustique
- Nouveau(x) phonon(s) optique(s)



Doublement de la cellule élémentaire: activation de phonons en bord de zone de Brillouin (« folding ») - paramètre d'ordre Fleury et al., PRL 1968



Phonon associé à la déformation

 \longrightarrow mode mou de SrTiO₃



Mode mou acoustique en bord de zone



Shirane et al., Phys. Rev. 1969

Observé en neutrons (sous les bons conseils des Ramanistes...)





Mode Ferroélectrique





• Transition Ferroélectrique du 2nd ordre

- Mode mou: Phonon optique (Ta) polaire T<T_c
- Actif en Raman dans la phase ferroélectrique



I. Johnston et al., Phys.Rev. 1967

Mode Ferroélectrique



- NbSe₂: ODC incommensurable à 33K
- Distorsion du réseau associé





Mallet et al. J. Vac. Sci. and Technol., B14(2), 1070, (1996)

- NbSe₂: ODC incommensurable à 33K
- Distorsion du réseau associé: mode d'amplitude du paramètre d'ordre ODC (couplage ODC-réseau)
- En centre de zone (« folding ») pour T<T_c





J.C Tsang et al. PRL 1976

- NbSe₂: ODC incommensurable à 33K
- Distorsion du réseau associé: mode d'amplitude du paramètre d'ordre ODC
- En centre de zone (« folding ») pour T<T_c



- NbSe₂: ODC incommensurable à 33K
- Distorsion du réseau associé: mode d'amplitude du paramètre d'ordre ODC
- En centre de zone pour T<T_c
- Anomalie du phonon LA pour T>T_c







• TiSe₂: ODC commensurable à 220K

6 nouveaux modes de phonons sous $\rm T_{\rm ODC}$



• TiSe₂: ODC commensurable à 220K

2 modes amplitudes du paramètre d'ordre



• TiSe₂: ODC commensurable à 220K





Snow et al. PRL 2003

• TiSe₂: ODC commensurable à 220K



Barath et al. PRL 2008

Ramollissement avec x(~T): Transition du 2nd ordre à T=0K (quantique)?

Intéractions et phonons



Profil lorentzien

FWHM: inverse du temps de vie
ω₀: fréquence (renormalisée)

- Anharmonicité (interaction phonon-phonon)
- Couplage electron-phonon
- Couplage spin-phonon

Intéraction entre un mode (phonon) et un continuum (paires électron-trous) Ex: annihilation d'un phonon et création d'une paire électron-trou

• Renormalisation de la fréquence/ temps de vie du phonon

Asymétrie (Fano-Feshbach)

Information sur les excitations électroniques au niveau de Fermi





Intéraction entre un mode (phonon) et un continuum (paires électron-trous) Ex: annihilation d'un phonon et création d'une paire électron-trou

Renormalisation de la fréquence/ temps de vie du phonon

Asymétrie (Fano-Feshbach)

Information sur les excitations électroniques au niveau de Fermi





Intéraction entre un mode (phonon) et un continuum (paires électron-trous) Ex: annihilation d'un phonon et création d'une paire électron-trou

- Renormalisation de la fréquence/temps de vie phonon
- Asymétrie (Fano-Feshbach)
 - Information sur les excitations électroniques au niveau de Fermi



Pic densité d'état dans l'état supra

Couplage exhalté si ω_{phonon} =2 Δ

Friedl et al. PRL 1991



Intéraction entre un mode (phonon) et un continuum (paires électron-trous) Ex: annihilation d'un phonon et création d'une paire électron-trou

- Renormalisation de la fréquence/temps de vie du phonon
- Asymétrie (Fano-Feshbach)



Couplage spin-phonon

Couplage spin-phonon: modulation de l'échange par les phonons





« Folding » due à la périodicité magnétique





Plan de l'exposé

Introduction à la diffusion Raman

- Diffusion de la lumière
- Approche macroscopique du Raman / Règles de sélections
- Dispositifs expérimentaux

Phonons

- transitions de phase
- onde de densité de charge
- couplage électron phonon
- couplage spin-phonon

Magnons

- Onde de spin dans les (anti)ferromagnetiques
- Magnétisme frustré

Electrons

- Gaz d'électrons 2D / Drude
- Supraconducteurs

Magnons: comment se couple t'on?



Transitions dipolaires (E.R)
 préservent le spin!



Importance du couplage <u>spin-orbite</u> pour sonder les magnons en Raman



Magnons: comment se couple t'on?

PHYSICAL REVIEW

VOLUME 166, NUMBER 2

10 FEBRUARY 1968

Scattering of Light by One- and Two-Magnon Excitations

P. A. FLEURY

Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey

AND

R. LOUDON Essex University, Colchester, England (Received 11 September 1967)

Importance du couplage spin-orbite pour sonder les magnons en Raman



Magnons AF: NiFe₂



Magnons AF: NiFe₂



Double magnons AF





Processus à 2 magnons en bord de zone

- q=0 et S=0: pas de spin-orbite
- règles de sélection différentes
- sensible à la densité d'état de magnon
- ordre courte portée, k bord de zone: T>T_N
- estimation de J



2-Magnons: sonde des corrélations AF dans les cuprates





- Persistence des corrélations AF à courte portée
- Estimation de J
- Interaction magnon-magnon
- Asymétrie ?

Lyon et al., PRL 1988, Sugai et al. PRB 2003

Magnons multiples dans la cycloïde BiFeO₃



- Multiférroïque: AF et ferroélectrique
- Cycloide magnetique de période 62nm
- Magnons multiples



Cazayous et al. PRL 2008

Magnons multiples dans la cycloïde BiFeO₃





k/q

- Multiférroïque: AF et ferroélectrique
- Cycloide magnétique de période 62nm
- Magnons multiples: « folding » du à la cycloïde
- Intéraction avec phonon ?

Cazayous et al. PRL 2008 De Sousa et al. PRB 2008

Etats liés de spin dans $SrCu_2(BO_3)_2$



• Frustration magnétique (Shastry-Sutherland)

- Etat fond. dimères de spin: gap de spin Δ
- Excitation triplet localisés



Etats liés de spin dans SrCu₂(BO₃)₂



- Frustration magnétique (Shastry-Sutherland)
- Etat fond. dimères de spin: gap de spin Δ
- Excitation triplet et singulet (liés)

→ singulet (S=0) multiples (2 particules)



Excitations singulet et triplet



Gozar et al. PRB 2005

→ T₁: S=1 élémentaire (gap spin) T₂,T₃...: S=1,2... multiples Règles de sélection incomprises



Levée de dégénérescence en champ: S=1

Excitations singulet et triplet



Gozar et al. PRB 2005

→ T₁: S=1 élémentaire (gap spin) T₂,T₃...: S=1,2... multiples Règles de sélection incomprises



Plan de l'exposé

Introduction à la diffusion Raman

- Approche macroscopique de la diffusion Raman
- Règles de sélections
- Dispositifs expérimentaux

Phonons

- transitions de phase
- couplage électron phonon
- couplage spin-phonon

Magnons

- Onde de spin dans les (anti)ferromagnetiques
- Magnétisme frustré

Electrons

- Gaz d'électrons et métaux
- Supraconducteurs

Raman électronique: approche quantique


Raman électronique: approche quantique



Création de paires électron-trou

- <u>balistique</u>: limité par q (petit!)
- <u>diffusif</u>: limité par Γ (Drude)



Régime diffusif: Drude



Réponse de Drude: cuprates



- Drude: continuum électronique dans les cuprates
- Impact des intéractions ?
- Drude généralisé

Gap supraconducteur



Prédiction par Abrikosov en 1961



Gap supraconducteur: NbSe₂



« pic de paires brisées » (q=0)

- Prédiction par Abrikosov en 1961
- Observé par Sooryakumar et Klein en 1980 !



Gap supraconducteur: NbSe₂



Sooryakumar et al. PRL 1980

Gap supraconducteur: cuprates



- Redistribution de poids spectral
- pas de règle de somme a priori
- Gap anisotrope d

•
$$E_{Raman} = 2\Delta_{0,tunnel}$$



Gap supraconducteur: cuprates



Supraconductivité multibande dans MgB₂







Quilty et al. PRL 2002

Supraconductivité multibande dans MgB₂



Mode collectif de Leggett ?

Mouvement en opposition de phase des 2 condensats





Blumberg et al. PRL 2007

Ce que j'ai dit et ce que je n'ai pas dit...

• Versatilité: Phonons, Magnons et Electrons

- Effets de résonance
- Excitations de champ cristallin
- Pics quasi-élastiques





Gap de spin DM dans LaSrCuO₄



Gozar et al. PRL 2005