UNIVERSITÉ PARIS 7

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Ricardo Lobo

Du Continu à l'Ultraviolet : Diffusion Elastique de la Lumière dans les Oxydes

Soutenue le 4 juillet 2005 devant la commission composée par :

Leonardo Degiorgi Antoine Georges Fraçois Gervais Jean-Michel Ortega Dimitri Roditchev Charles Simon Carlo Sirtori Rapporteur Rapporteur Président

Rapporteur

Table des matières

Parcours et Remerciements

1	La	Synthe	èse de mes Recherches	1
	1.1	Les A	nnées aux Tropiques et la Ferroélectricité	1
		1.1.1	Modélisation des Transitions Diffuses	2
		1.1.2	La Phase Paraélectrique	3
		1.1.3	Avec du Recul	4
		1.1.4	Publications	4
	1.2	L'Opt	tique des Oxydes Conducteurs	5
		1.2.1	Les Nickelates — Comme les Cuprates mais sans la Supracon-	
			ductivité	5
		1.2.2	$\operatorname{Bi}^{3+}, \operatorname{Bi}^{5+}$ et l'Onde de Densité de Charge dans BaBiO_3	8
		1.2.3	$La_2CuO_{4.06}$ — Des Charges qui se Délocalisent	8
		1.2.4	L'Omniprésent $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	9
			1.2.4.1 Les plans CuO_2	9
			1.2.4.2 La direction c \ldots	10
		1.2.5	Publications	13
	1.3	Diagr	amme de Phase des Cuprates	14
		1.3.1	Praséodyme dans YBCO — Gap, Désordre et Localisation $\ . \ .$.	14
		1.3.2	Pseudogap et Règle de Somme dans $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$	16
		1.3.3	L'Onde de Densité de Spins dans les Cuprates Dopés Électrons .	17
		1.3.4	Publications	17
	1.4	Spect	roscopie Infrarouge dans Anneau Synchrotron	18
		1.4.1	Spectroscopie Infrarouge Résolue dans le Temps	19
		1.4.2	La Dynamique des Paires de Cooper dans les Supraconducteurs	20
		1.4.3	Emission THz Cohérente	21
		1.4.4	Publications	23
	1.5	Le Go	pût des Autres	23
		1.5.1	Pompe sonde dans le laser à électrons libres CLIO	24
		1.5.2	Manganites et Oxydes Transparents Conducteurs	24
		1.5.3	Publications	25

 \mathbf{v}

2	La l	Réponse Optique des Oxydes de Cuivre	27				
	2.1	La Supraconductivité Classique	27				
		2.1.1 Electrodynamique des Supraconducteurs BCS	28				
	2.2	Diagramme de Phase des Cuprates	31				
	2.3	L'Electrodynamique des Cuprates	35				
		2.3.1 Côté Dopé Trous	35				
		2.3.1.1 Gap ou pas Gap?	35				
		2.3.1.2 L'État Normal et le Pseudogap	38				
		2.3.1.3 Qu'avons nous fait ? \ldots \ldots \ldots \ldots	39				
		2.3.2 Côté dopé électrons	43				
	2.4	Le Diagramme de Phase Optique	47				
3	Sup	raconductivité Hors-Equilibre	51				
	3.1	Une Brève Histoire	51				
	3.2	Les Quasiparticules en Excès	52				
	3.3	Les Alliages Classiques	57				
		3.3.1 Réponse Intégrée	57				
		3.3.2 Spectres Photo-Induits	60				
		3.3.3 Résumons	62				
	3.4	Le Diborure de Magnésium	62				
		3.4.1 L'Infrarouge de Deux Gaps	63				
		3.4.2 Deux Bandes Hors-Équilibre qui se Parlent	66				
4	La S	La Suite					
	4.1	Les Cuprates	69				
	4.2	Supraconductivité Hors-Équilibre	72				
Ré	éfere	nces	75				
\mathbf{A}	Tiré	ès à Part	81				
	A.1	Diffuse Phase Transitions in Barium Titanate	83				
	A.2	Decoupling Excitations along the c-axis of YBCO	89				
	A.3	Optical Response of Bismuth Disproportionation in $BaBiO_3$	97				
	A.4	No Pseudogap in the Optical Conductivity of BSCCO	105				
	A.5	Infrared Signature of the Superconducting State in $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$	111				
	A.6	Quantum Critical Behavior in $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$	117				
	A.7	Time resolved infrared spectroscopy	127				
	A.8	Dynamics of superconductors	139				
	A.9	Interband Scattering in Superconducting MgB_2	145				
	A.10	Ocherent Synchrotron Radiation	151				

Parcours et Remerciements

J'ai commencé mes travaux de recherches en 1990 lors d'une thèse de "mestrado" (l'équivalent de l'ancienne thèse de 3ème cycle) à l'Université Fédérale de Minas Gerais au Brésil ou j'ai eu le plaisir d'apprendre la ferroélectricité en travaillant avec Roberto Moreira. J'avais une très mauvaise habitude de parier des bières sur les résultats des mesures. J'ai compris alors le poids de l'expérience : Roberto a eu pas mal de bières à mes frais.

Proche de la fin de ces travaux je me posais la question du choix du thème pour une thèse de doctorat. J'aurais pu continuer dans les polymères ferroélectriques mais un changement radical de sujet me paraissait plus attirant. Dans la tradition de la recherche au Brésil, la vaste majorité des suggestions que j'ai eu était dans le domaine des semiconducteurs. Mais on me parlait aussi des supraconducteurs à haute température critique, alors tout jeunes. Leur physique mal comprise (toujours, d'ailleurs) et pleine d'occasions à saisir ont fait pencher la balance. Marcos Pimenta, un de mes repères pour les discussions au Brésil, avait fait sa thèse à Orléans et m'a mis en contact avec François Gervais.

Je débarque à Orléans en octobre 1992 au alors Centre de Recherches sur la Physique à Hautes Températures (depuis 'Physique' est devenue 'Matériaux'). François Gervais a été un formidable directeur de thèse. Une fois de plus les discussions au tour d'un verre, mais cette fois j'avais appris ma leçon et je ne les pariait plus sur les résultats des manips. Pendant ma thèse j'ai eu l'occasion et la chance de profiter des cristaux produits au laboratoire par Francisco Gotor, post-doc dans l'équipe de Philippe Odier.

Je cherchais alors un post-doc et Nicole Bontemps, qui était venue faire des mesures à Orléans pendant la dernière année de ma thèse, pouvait me garder pour six mois à l'École Normale Supérieure à Paris. Ces six mois m'on permis de mieux chercher un post-doc, de connaître Monsieur Encyclopédie de Physique — Philippe Monod — et même de faire de la science (voir les études sur YBCO substitué Pr dans la Sec. 1.3.1). Travailler avec Nicole m'a tellement plu que je suis revenu plusieurs fois. Ce court post-doc à l'ENS était le début d'une pérégrination qui allait durer 6 ans jusqu'à mon entrée au CNRS.

Pendant ce séjour à l'ENS (et même avant) j'était en discussions avec David Tanner de l'Université de Floride sur les possibilités de travailler avec lui. En principe toujours dans le domaine de l'optique des cuprates. Il était réceptif mais il n'avait pas un postdoc à proposer. Soudainement, en Octobre 1996 je reçois un email de David qui dit être en train de finir un projet avec Brookhaven National Laboratory (à New York, donc pas la Floride) pour faire de la spectroscopie infrarouge sur anneau synchrotron. Mais plus que ça : résolue dans le temps. Il peut payer un post-doc. Ce n'est pas tout à fait les cuprates mais c'est une opportunité fascinante. D'abord une expérience dans un laboratoire "utilisateurs" est une occasion unique d'élargir au maximum ses contacts et sa connaissance générale. En suite le défit de monter une manip complètement nouvelle. Je n'hesite pas une seconde. En janvier 1997 j'arrive à Brookhaven pour y passer deux ans et demi. David est en Floride et c'est Larry Carr qui coordonne les travaux à New York. David et Larry sont deux personnes très agréables à travailler avec. David connaît les spectres infrarouge de pratiquement tous les solides. Larry est un maître de l'expérimentation comme on ne voit pas très souvent. Et en plus, les discussions avec de la bière étaient de la mise. J'en ai même gagné une dans un pari scientifique avec Joe LaVeigne — notre thésard! La manip est monté, marche bien et on mesure des supraconducteurs conventionnels. Après mon départ je suis revenu faire des mesures à Brookhaven deux fois. Une collaboration qui continue.

Le post-doc aux États-Unis arrive à sa fin et je discute avec Nicole Bontemps sur les possibilités d'un retour. Et me voilà, milieu 1999, une deuxième fois à travailler à l'ENS. Pendant une année je l'aide dans l'encadrement de la thèse d'Andrès Santander sur les propriétés du BSCCO. Je suis de retour en France et je suis de retour vers les cuprates. Mais mon poste temporaire CNRS arrive à sa fin et l'occasion de travailler à Orsay se présente.

À la fin de l'année 2000 j'arrive à CLIO (LURE), à Orsay ou j'ai eu la chance de travailler avec Jean-Michel Ortega et Rui Prazeres. De nouveau je sort (ou presque) du terrain des cuprates. Le travail à CLIO est un retour sur mon expérience aux États-Unis. Encore de la spectroscopie infrarouge résolue dans le temps mais cette fois ci avec un laser à électrons libres. J'y suis resté un an et demi.

Et puis une nouvelle occasion chez Nicole se présente. Pour la troisième fois je viens dans son groupe. C'était janvier 2002. Elle avait déménagé à l'École de Physique et Chimie Industrielles de la Ville de Paris. Alexandre Zimmers faisait sa thèse sur les cuprates dopés électrons. Au mois d'octobre de la même année je suis pris au CNRS.

Étonnamment je fini par prendre un poste permanent dans un endroit où les dis-

cussions ne sont pas arrosés à la bière!

Dans le arrière plan de mon parcours on voit la spectroscopie optique des cuprates. Au premier plan on voit que je n'ai jamais hésité à faire des gros écarts si l'occasion était assez alléchante.

Je remercie tous ces personnes qui mon aidé dans mon parcours et qui m'on appris la physique. Mais cet apprentissage (qui n'est toujours pas fini) doit beaucoup aussi à d'autres personnes.

Les gens qui ont fait les matériaux sur lesquels j'ai fait des bonnes et des mauvaises mesures : Zoe Barber, Jean-Marc Bassat, Ramesh Budhani, Alain Catherinot, Corinne Champeaux, Kristoff Dembinski, Francisco Gotor, Rick Greene, Sung-Ik Lee, Philippe Odier, Ken Poeppelmeier et Hélène Raffy.

Les collaborations et discussions : Philippe Boucaud, Guy Deutscher, Tom Devereaux, Patrick Echegut, François Glotin, Chris Homes, Andy Millis, David Reitze, Sébastien Sauvage, Alain Sacuto, Eugène Sherman et Patrick Simon.

Les thésards : Joe LaVeigne, Andrès Santander et Alexandre Zimmers.

Mais surtout, le plus grand merci va à ma femme, Sandrine, qui n'a jamais hésité à faire les valises et traverser l'Atlantique. Et l'a toujours fait avec le sourire.

Chapitre 1

La Synthèse de mes Recherches

Je ne peux pas définir une ligne unique dans mes recherches. Si l'on se permet plusieurs écarts majeurs, on pourrait dire que je me suis toujours intéressé à l'interaction de la lumière avec les charges dans la matière. Du continu à l'ultraviolet. J'ai eu l'occasion de travailler sur des ferroélectriques, des semiconducteurs, des oxydes conducteurs, des oxydes isolants, des métaux et des conducteurs transparents. Cependant, la majorité des mes travaux a porté ses fruits dans l'étude des alliages et des oxydes supraconducteurs.

J'ai choisi de raconter mon parcours scientifique sans m'attarder aux définitions relatives à chaque domaine. Je parlerai de théorie BCS et de l'électrodynamique des supraconducteurs comme si on voyait ça à la télé tous les soirs.

Dans cette synthèse je passe rapidement sur mes travaux d'après thèse. Je reviendrai en détail sur ces thèmes dans les chapitres dans les Chaps. 2 et 3. Ceux deux chapitres couvrent les points qui je considère les plus marquants de mes recherches : les oxydes de cuivre et la spectroscopie infrarouge résolue dans le temps. Ce choix est aussi en partie du aux perspectives discutés dans le Chap. 4.

A la fin de ce chapitre de synthèse je parlerai rapidement des recherches auxquelles j'ai participé en collaborateur "silencieux". Ce sont des sujets fascinants mais qui ne se trouvaient pas au centre de mes intérêts.

1.1 Les Années aux Tropiques et la Ferroélectricité

J'ai commencé mes recherches au Brésil en 1990 par l'équivalent d'une ancienne thèse de troisième cycle en France. J'étudiais alors les transitions ferroélectriques diffuses. Un matériau est ferroélectrique quand il possède un moment dipolaire macroscopique spontané. Ce moment dipolaire découle directement d'une polarisation des ions dans le cristal et est intimement attaché à la structure de celui-ci. L'apparition d'une phase ferroélectrique est la conséquence des transitions de phase structurelles.

Dans quelques matériaux cette transition ferroélectrique présente un caractère diffus — une notion de transition discutée pour la première fois dans les années 50 par Smolensky et Isupov (1954). Ces transitions se passent dans un intervalle de températures, qui peut atteindre plusieurs dizaines de degrés — les deux phases coexistent dans cette région. Ces transitions sont alors mieux décrites par une distribution de températures critiques. On observe ce genre de transitions dans les solutions solides du type tungstène-bronze et des perovskites (Clark et Burfoot 1974, Isupov 1989, Kuwabara *et al.* 1990, Kuwata *et al.* 1979). Elles sont aussi présentes dans des matériaux désordonnés comme les polymères et les céramiques. On croit que l'apparition d'une transition diffuse est liée à des défauts dans les matériaux tels que des fluctuations vis-à-vis de la stoechiométrie, la granularité, la présence de domaines multiples et le désordre structural.

Dans ces travaux j'essayais de comprendre comment lier un système à transition diffuse à sa réponse intrinsèque. Par exemple, comment la transition ferroélectrique diffuse dans une céramique de $BaTiO_3$ se rapporte à celle (non-diffuse) présente dans un cristal.

1.1.1 Modélisation des Transitions Diffuses

Nous avons développé et affiné des modèles pour les transitions diffuses, en particulier les transitions de premier ordre. Nous avons travaillé avec des données pour le $KSr_2Nb_5O_{15}$, pour le BaTiO₃ et pour les copolymères P(VDF-TrFE) [le VDF est le fluorure de vinylidène -(CH₂-CF₂)- et TrFE le trifluoroéthylène -(CHF-CF₂)-]. Dans une transition de phase ferroélectrique de premier ordre, la théorie de Landau prédit que la constante diélectrique du matériau est donnée par $\varepsilon = 1 + \chi$, χ étant sa susceptibilité diélectrique :

$$\chi^{-1} = \begin{cases} 4a_0 \Delta T \left[\frac{1}{3} + \frac{(T_c - T)}{\Delta T} + \frac{2}{3} \sqrt{1 + 3 \frac{(T_c - T)}{\Delta T}} \right] , \quad T < T_c \\ a_0 (T - T_c + \Delta T) , \quad T \ge T_c \end{cases}, \quad (1.1)$$

où a_0^{-1} est la constante de Curie et ΔT est un paramètre qui caractérise l'hystérésis de la transition — les deux phases sont stables ($\chi^{-1} > 0$) dans l'intervalle $T_c - \Delta T < 0$



FIG. 1.1: (a) La constante diélectrique du copolymère P(VDF-TrFE) pour une concentration de 30 % de TrFE en fonction de la température. La courbe en trait plein est la description en termes de transition diffuse d'un système présentant une distribution de températures critiques donnés par la ligne épaisse et une constante diélectrique non diffuse donné par la courbe en tirets. (b) Variation de la susceptibilité inverse d'une céramique de BaTiO₃ présentant une transition diffuse large d'environ 34 °C. T_{Max} est la température où l'on observe un maximum en ε et χ_{Max} est la susceptibilité à cette température. La courbe en trait continu est obtenue à partir des Éqs. 1.1 et 1.2. Les lignes en tirets décrivent le comportement $(T - T_{Max})^{\gamma}$ pour $\gamma = 1$ et 2.

 $T < T_c + \Delta T/3.$

Dans une transition diffuse nous devons prendre en compte une distribution de températures critiques — $\rho(T_c)$ — et la constante diélectrique devient :

$$\varepsilon(T) = \int_0^\infty \varepsilon(T, T_c) \rho(T_c) dT_c.$$
(1.2)

Dans l'Éq. 1.2, ε peut être remplacé par n'importe quelle autre variable physique caractéristique de la transition, telles que la polarisation ou la susceptibilité.

La Fig. 1.1 (a) montre la constante diélectrique pour un copolymère P(VDF-TrFE) avec une fraction de TrFE de 30 %. La courbe en trait plein est la description du système donnée par l'Éq. 1.2 à partir de la distribution de températures critiques (obtenue par calorimétrie) et de la réponse non diffuse, montrées dans la même figure.

1.1.2 La Phase Paraélectrique

Une caractéristique typique d'une transition diffuse est la loi de puissance de la susceptibilité inverse χ^{-1} au delà du maximum de la courbe de constante diélectrique en fonction de la température. Dans une transition non diffuse, cette région est la phase paraélectrique et le matériau suit une loi de Curie-Weiss avec $\chi^{-1}(T) - \chi^{-1}(T_{Max}) \approx$

 $(T - T_{Max})$. Smolensky et Isupov (1954) ont proposé une généralisation de cette loi du type $\chi^{-1}(T) - \chi^{-1}(T_{Max}) \approx (T - T_{Max})^{\gamma}$ où γ a une valeur entre 1 et 2 en fonction du caractère diffus de la transition.

Nous avons montré, à partir d'une approche phénoménologique et expérimentale, que dans une transition diffuse γ n'est pas une constante. Ce coefficient vaut 2 à une température très proche de T_{Max} et tends vers 1 à une température $T \gg T_{Max}$. Cela revient à dire que si nous sommes à une température très supérieure à celle de la transition, nous ne pouvons pas dire si celle-ci possède un caractère diffus. La Fig. 1.1 (b) montre la dépendance en température $\chi^{-1}(T) - \chi^{-1}(T_{Max})$ pour une céramique de BaTiO₃ où le caractère diffus de la transition dépend de la taille de grains. Ici nous voyons clairement que, en effet, la loi de puissance en T pour la susceptibilité inverse est proche de 2 au maximum de la constante diélectrique et tend vers le comportement non diffus quand on s'éloigne de ce maximum.

1.1.3 Avec du Recul...

Avec mon départ du Brésil, je n'ai plus travaillé dans le domaine des ferroélectriques. Dans les 12 années qui ont suivi, le sujet a beaucoup progressé. Ces ferroélectriques à transition de phase diffuse présentent souvent un comportement de "relaxeur", à savoir, une hauteur et position du maximum du pic de constante diélectrique qui dépendent de la fréquence. Très récemment le composé CaCu₃Ti₄O₁₂ (Subramanian *et al.* 2000) a bouleversée le domaine des ferroélectriques relaxeurs avec une constante diélectrique de 10^5 à fréquence nulle. Le comportement relaxeur est frappant puisque cette constante diélectrique tombe à une valeur inférieure à < 10^2 à 1 MHz. La spectroscopie infrarouge est justement la technique idéale pour séparer la partie de la constante diélectrique qui vient des relaxations de celle qui vient des phonons (Homes *et al.* 2001). Comme la roue tourne, nous avons commencé une collaboration en 2003 avec le CRISMAT (Caen) justement sur le CaCu₃Ti₄O₁₂. Et me voilà revenu vers les ferroélectriques.

1.1.4 Publications

Les principaux résultats sont parus dans :

- [Tiré à part page 83] Grain-size effects on diffuse phase transitions of sol-gel prepared Barium Titanate ceramics, R. P. S. M. Lobo, N. D. S. Mohallem, and R. L. Moreira, J. Am. Ceramic Soc. 78,1343 (1995);
- 2. The diffuse behaviour of the ferroelectric transition in Poly(vinylidene fluoride -

1.2. L'OPTIQUE DES OXYDES CONDUCTEURS

trifluoroethylene) copolymers, R. L. Moreira, R. P. S. M. Lobo, G. Medeiros-Ribeiro, and W. N. Rodrigues, J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed. **32**, 953 (1994);

1.2 La Thèse en France et l'Optique des Oxydes Conducteurs

J'ai commencé ma thèse de doctorat à Orléans en 1992, six ans après la découverte des cuprates supraconducteurs. A l'époque, parmi les modèles pour la supraconductivité à haute température critique, l'origine polaronique pour le phénomène était en plein essor (Chakraverty *et al.* 1987, Nasu 1987, de Jongh 1988, Emin et Hillery 1989, Alexandrov et Mott 1994). Dans ce cadre, le plan initial de ma thèse de doctorat était de chercher une signature polaronique dans la réponse optique des oxydes conducteurs.

Dans une description extrêmement simpliste, un polaron est une charge localisée par un processus d'auto-piégeage. Le principe est qu'une charge introduite dans le matériau va attirer les ions ayant une charge de signe opposé et repousser ceux de même signe. Ce réarrangement ionique produit alors un changement des potentiels cristallins qui peut être suffisamment fort pour localiser la charge.

Pour faire cette analyse générale mon directeur de thèse, François Gervais, a tout mis en oeuvre pour que je puisse regarder le maximum d'échantillons possible. J'ai mesuré $Pr_2NiO_{4+\delta}$ ($\delta = 0$ à 0.3), $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($\delta \approx 0.08$ pour le plan ab et 6 valeurs entre 0.08 et 1 pour l'axe c), $BaBiO_3$, Ba_2PbYbO_6 et $La_2CuO_{4.06}$. Si, d'un côté il a été impossible d'approfondir l'étude d'un composé spécifique, cette vue d'ensemble m'a énormément aidé dans les années qui ont suivi. Aujourd'hui les polarons sont beaucoup moins à la mode, même s'ils ont toujours des supporteurs de poids, comme K.A. Müller par exemple. Dans ce qui suit, je résume les principaux résultats de ma thèse.

1.2.1 Les Nickelates — Comme les Cuprates mais sans la Supraconductivité

La découverte de la supraconductivité dans les oxydes de cuivre (Bednorz et Müller 1986) a relancé l'intérêt dans l'étude des oxydes iso-structuraux à base de Nickel Ln_2NiO_4 , où Ln est une terre-rare. Le composé au Praséodyme est particulièrement intéressant dans le sens où on y retrouve toute une série de transitions magnétiques,

Phenomenological study of the diffuse phase transitions, R. L. Moreira, and R. P. S. M. Lobo, J. Phys. Soc. Jpn. 61, 1992 (1992).



FIG. 1.2: Réflectivité infrarouge pour le Pr_2NiO_4 avec le champs électrique parallèle (a) et perpendiculaire (b) aux plans NiO_2 .

structurales et électroniques en fonction de la température ou de la teneur en oxygène (Fernández-Díaz *et al.* 1991, Martínez *et al.* 1991, de Andrés *et al.* 1992). Si ces composés ne présentent pas de supraconductivité, la possibilité d'obtenir des cristaux de grande taille est très attractive pour des études spectroscopiques. En plus, la comparaison "cuprates-nickelates" est très importante dans la compréhension des propriétés de l'état normal. Dans les deux familles, nous trouvons une structure bi-dimensionnelle avec des propriétés qui dépendent seulement des plans NiO₂ (ou CuO₂).

A partir des mesures sur le $Pr_2NiO_{4+\delta}$ ($\delta = 0 \ge 0.3$) nous avons pu étudier une transition de phase structurale dans le composé $\delta = 0$, la transformation isolant-métal dans le passage de $\delta = 0$ vers $\delta = 0.3$ et les bandes d'infrarouge moyen dans le composé conducteur.

Le Pr_2NiO_4 est un isolant avec une phase orthorhombique à la température ambiante. A environ 120 K, il subit une transition vers une phase quadratique (Fernández-Díaz *et al.* 1991). Nous avons montré que la transition structurale est du type reconstructive avec une phase de basse température dont la symétrie n'est pas un sous-groupe de celle à haute température. Typique des transitions reconstructives, cette transition structurale est de premier ordre et nous avons mis en évidence une hystérésis thermique d'environ 6 K selon que l'on passe la transition en refroidissant ou en chauffant. Nous avons aussi montré que seuls les modes de vibration du plan ab du cristal subissent des modifications dues au changement de symétrie, en particulier avec une reconstruction des modes de vibration dans les plans NiO₂. Ce caractère bi-dimensionnel de la transition structurale est illustré dans la Fig. 1.2. Dans le panneau (a) nous voyons que le spectre infrarouge des phonons situés dans les plans NiO_2 est sensiblement différent entre la température ambiante et 77 K. Cette différence est très frappante dans les modes de vibration Ni-O qui se trouvent vers 650 cm⁻¹. Le panneau (b) montre l'évolution des spectres infrarouge selon la direction perpendiculaire aux plans NiO₂. Dans ce cas rien ne se passe, ce qui montre que les déplacements atomiques qui contrôlent la transition sont restreints aux plans NiO₂.

La comparaison entre les composés avec $\delta = 0$ et $\delta = 0.3$ met en évidence l'apparition d'une phase conductrice dans le composé oxygéné, avec une conductivité restreinte au plans NiO_2 (la direction perpendiculaire à ces plans reste isolante). La force (intensité) d'oscillateur d'un phonon est directement reliée au champ Coulombien, et par conséquent, à la charge effective localisée dans le site atomique (contrairement à la charge participant à la liaison chimique) (Gervais 1980). L'analyse des spectres infrarouge nous permet d'obtenir les forces d'oscillateur des phonons et de calculer les charges effectives. En règle générale nous pouvons seulement calculer l'ensemble de la charge effective positive et l'ensemble de la charge effective négative. Dans $Pr_2NiO_{4+\delta}$ l'unique ion négatif est l'oxygène et nous avons ainsi calculé sa charge effective (Ze_O) . Le passage du composé isolant au composé conducteur ne change pas Ze_O selon l'axe c. Par contre, l'analyse des forces d'oscillateur selon le plan ab montre que Ze_O passe de -1.11 dans le composé isolant à -0.77 dans celui conducteur. Cette différence de $0.34 \ e$ est du même ordre que le dopage $\delta = 0.3$ et correspond donc à la délocalisation des charges. L'absence de différence de Ze_O selon la direction c, s'explique aussi par le caractère isolant de cette direction.

Finalement, nous avons traité le problème de l'infrarouge moyen. Dans virtuellement tous les oxydes conducteurs nous trouvons des bandes de réflexion — et par conséquence d'absorption — aux environs de 0.5 eV (Bassat *et al.* 1987, Cooper *et al.* 1990, Uchida *et al.* 1991, Thomas *et al.* 1992, Calvani *et al.* 1993). L'origine microscopique de ces bandes reste toujours une question ouverte. L'unique certitude, et ceci par définition, est que ces bandes sont associées à des charges localisées. En collaboration avec David Eagles nous avons montré que la conductivité optique de la composition $Pr_2NiO_{4.22}$ dans la région de l'infrarouge moyen et proche (0.5—1.5 eV) est caractérisée par la présence des bandes d'absorption. Ces bandes peuvent être décrites par un modèle où nous prenons en compte l'existence de petits polarons (une charge localisée sur un site), de grands polarons (une charge localisées sur plusieurs sites) et des transitions entre ces deux états. Ceci reste une description possible du système mais pas une preuve formelle de l'existence d'une réponse polaronique.

1.2.2 Bi^{3+} , Bi^{5+} et l'Onde de Densité de Charge dans $BaBiO_3$

La famille $(Ba,K)(Pb,Bi)O_3$ présente de la supraconductivité soit par substitution de potassium dans le site baryum (Cava *et al.* 1988) soit par substitution de plomb dans le site bismuth (Sleight *et al.* 1975). À cause de leur T_c , ce système se trouve à la frontière entre les supraconducteurs conventionnels et ceux à haute température critique. Aujourd'hui nous pensons que ces matériaux peuvent être décrits par la théorie BCS mais il manque encore une preuve incontestable.

Le composé parent BaBiO₃ est une perovskite pseudo-cubique classique. En principe le Bi est 4+ qui correspondrait à une configuration électronique $5d^{10}6s^1$. Cet électron s isolé représente une bande à moitié remplie, et le BaBiO₃ devrait être un conducteur (Mattheis *et al.* 1983). En réalité, le Bi⁴⁺ se dismute en Bi³⁺ et Bi⁵⁺ créant ainsi une onde de densité de charge ce qui rend le système isolant.

A partir de l'analyse des spectres infrarouge et visible de ce composé nous avons étendu les mesures de Tajima *et al.* (1987) vers les basses températures et montré que la dismutation du Bi est responsable de l'apparition d'un gap (d'onde de densité de charge) à 2 eV. La réduction du composé entraîne une décroissance de la proportion de Bi^{3+} par rapport à celle de Bi^{5+} , ce qui diminue le poids spectral de l'absorption du au gap.

Une conséquence de la dismutation Bi^{3+} / Bi^{5+} est le doublement de la maille élémentaire avec un repliement de la première zone de Brillouin. Ce repliement ramène en centre de zone un phonon (acoustique) de bord de zone (Uchida *et al.* 1985). Ainsi, une structure qui prévoyait initialement 3 phonons optiques actifs en infrarouge se retrouve avec 4 — ce qui est observée expérimentalement. Afin de mettre en évidence le rôle de la dismutation dans l'apparition de ce quatrième phonon nous avons mesuré le Ba₂BiYbO₆ où l'ytterbium ne peut être que 3+ ce qui force une valence 5+ pour le Bi. La comparaison des deux composés nous indique que cette séparation de valences est à l'origine de l'existence du quatrième phonon dans l'infrarouge.

Le tiré à part de la page 97 décrit avec plus de détail la problématique du BaBiO₃.

1.2.3 La₂CuO_{4.06} — Des Charges qui se Délocalisent

Le cuprate de lanthane peut devenir supraconducteur avec la substitution de La par Sr ou Ba mais aussi par l'oxygénation du système. Les composés substitués au Sr ont été exhaustivement étudiés à l'inverse des composés dopés à l'oxygène. Cependant les composés dopés à l'oxygène sont d'une grande richesse en ce qui concerne leur structure électronique. On s'attend à voir des phénomènes à l'origine de plusieurs théories de la supraconductivité tels que la séparation de phases et la formation de stripes (des charges distribuées en forme de rubans).

Nous avons mesuré la réflectivité infrarouge d'un monocristal de La₂CuO_{4.06} fait par Saul Oseroff à *San Diego State University*. L'aspect remarquable de ces données est l'énorme évolution en température de la réflectivité dans l'infrarouge lointain. Dans des métaux conventionnels on s'attend à une augmentation de moins de 1 % entre 300 K et 4 K. Dans la majorité des cuprates, nous observons un changement de moins de 5 %. Dans le La₂CuO_{4.06} nous avons vu une augmentation de plus de 60 %. La réflectivité passe de 0.6 à 0.98. Cet effet est accompagné par un changement d'amplitude similaire dans la conductivité optique. En particulier nous voyons que, en diminuant la température, des états électroniques liées situés à environ 0.5 eV se délocalisent et forment un pic de Drude.

Cet phénomène est tellement remarquable que si nous regardons l'intégrale de la conductivité dans l'infrarouge lointain, la perte de poids spectral due au passage de la transition supraconductrice est largement compensée par l'évolution du pic de Drude attribuée aux porteurs de charge mobiles.

Notons que les transitions isolant-métal dans les manganites présentent un changement de réflectivité du même ordre (Okimoto *et al.* 1995). Par contre le mécanisme de double échange qui explique la conductivité des manganites n'a aucun sens dans les cuprates. A ma connaissance aucune explication microscopique existe pour ce comportement dans le $La_2CuO_{4.06}$.

1.2.4 L'Omniprésent YBa₂Cu₃O_{7-δ}

La grande star parmi les supraconducteurs à haute température critique est sans aucun doute l'YBa₂Cu₃O_{7- δ} (YBCO) (Wu *et al.* 1987) et une grande partie de ma thèse à été dédiée à son étude. Nous avons regardé deux échantillons : une couche mince orientée avec l'axe c perpendiculaire au plan de la couche et un cristal texturé avec une surface de plusieurs millimètres contenant l'axe c.

1.2.4.1 Les plans CuO_2

Nous avons étudié une couche mince d'YBCO (avec une concentration en oxygène $\delta \approx 0.08$) faite par Corinne Champeaux par ablation laser au *Laboratoire de Matériaux* Céramiques et Traitement de Surfaces à Limoges. Le film nous a permis d'étudier la réponse des porteurs de charge dans les plans CuO₂, surtout dans l'état normal.

Il est bien connu que l'état normal de pratiquement tous les oxydes conducteurs ne peut pas être décrit par le modèle de Drude (Timusk et Tanner 1989). En fait, une des grandes batailles dans la communauté infrarouge est justement comment adapter le modèle de Drude pour ces systèmes (Tanner et Timusk 1992). Des modèles à une seule composante associée à des porteurs de charge mobiles (Varma *et al.* 1989, Anderson 1990, Ruvalds et Virosztek 1991) s'opposent à des modèles à composantes multiples où on parle de porteurs mobiles et localisés (Kamarás *et al.* 1990, Romero *et al.* 1992). Dans cette atmosphère, nous avons pu montrer qu'une approche basée sur les relations de Lydanne-Sachs-Teller produit un modèle de Drude légèrement (Gervais 1977) modifié où la fonction diélectrique est donné par :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\Omega_p^2 - i(\gamma_p - \gamma_0)\omega}{\omega(\omega - i\gamma_0)}.$$
(1.3)

 Ω_p est la fréquence de plasma et γ_p et γ_0 le taux de diffusion des porteurs de charge à la fréquence de plasma et à fréquence nulle, respectivement. Le modèle de Drude est facilement retrouvé en faisant $\gamma = \gamma_p = \gamma_0$.

Le mérite de ce modèle est de décrire à partir de seulement 3 paramètres la réflectivité infrarouge des oxydes conducteurs. L'existence de deux taux de diffusion (γ_p et γ_0) est une paramétrisation simplifiée d'un taux de diffusion qui dépend de la fréquence. Cependant, ce modèle n'est valable que jusqu'aux fréquences de l'ordre de la fréquence de plasma.

1.2.4.2 La direction c

Mes résultats les plus intéressants sur l'YBCO ont été obtenus selon l'axe c en parallèle avec les premières études précises selon cette direction (Homes *et al.* 1993, Schützmann *et al.* 1994). Nous avons mesuré un cristal synthétisé par Francisco Gotor au laboratoire même. Ce cristal mesurait environ 5 mm selon l'axe c, une taille gigantesque pour l'époque. Afin de permettre l'étude de plusieurs taux de dopage en oxygène ce cristal a subi plusieurs traitements thermiques.

La Fig. 1.3 (a) montre la dépendance en température de la réflectivité infrarouge pour l'échantillon ayant $T_c = 91.3$ K. Nous voyons clairement que, lors du passage de la transition supraconductrice, une augmentation spectaculaire de la réflectivité prend place aux fréquences inférieures à 200 cm⁻¹. Le panneau (b) montre la réflectivité à 4 K pour plusieurs taux de dopage. Ces deux panneaux nous montrent que la fréquence caractéristique de l'augmentation de la réflectivité dans la phase supraconductrice dé-



FIG. 1.3: (a) Réflectivité infrarouge pour l'axe c d'un échantillon d'YBCO ayant $T_c = 91.3$ K. (b) Réflectivité infrarouge à 4 K pour le même échantillon d'YBCO où T_c est variée par de différents recuits.

pend de la température et aussi du dopage. L'électrodynamique des supraconducteurs sera discutée dans la Sec. 2.1 où nous montrerons que cette augmentation de réflectivité est liée à la formation d'un condensat supraconducteur. D'une manière simple, le superfluide peut être modélisé par un terme de Drude où l'on prend un taux de diffusion nul (temps de vie des quasiparticules infini).

A partir d'une modélisation de la fonction diélectrique pour l'axe c de l'YBCO qui prend en compte des phonons, la présence des porteurs de charge "normaux" dans l'état supraconducteur et un superfluide, nous avons pu extraire des valeurs quantitatives pour la densité superfluide. Cette procédure est décrite en détail dans le tiré à part situé à la page 89 mais une mise à jour de la figure 4 de ce papier est nécessaire. Dans cet article nous avons relié la densité superfluide au gap supraconducteur, une approximation valable à basse température dans le régime de couplage faible de la théorie BCS. Il est plus naturel de relier cette densité superfluide à la longueur de pénétration de London où aucune approximation n'est nécessaire.

Cette nouvelle comparaison est faite dans la Fig. 1.4. Nous voyons que cette densité superfluide suit très bien un comportement BCS couplage fort. Ce résultat est en frappant contraste à ce que l'on observe dans l'électrodynamique du plan ab où aucune signature spectrale ne suit T_c .

L'Evolution des idées Mon aventure dans l'axe c d'YBCO est finie (ou au moins remise à une échéance indéterminée) avec ma soutenance de thèse. Les données obtenues pendant ma thèse restent d'actualité et nous pouvons les réinterpréter un peu plus en détails. Les principaux points à mentionner sont :



FIG. 1.4: Dépendance en température de la profondeur de pénétration de London obtenue à partir du condensat superfluide selon l'axe c d'YBCO. Le trait plein représente un calcul BCS couplage fort.

Le Couplage Josephson : Il est claire aujourd'hui que l'origine microscopique de cette augmentation de réflectivité est due à un courant Josephson selon l'axe c entre des plans CuO_2 (Tachiki *et al.* 1994, Uchida et Tamasaku 1997). Cette idée renforce la détermination de la dépendance en température de la densité superfluide. Les charges mises en jeu sont les porteurs supraconducteurs des plans.

Une deuxième signature supraconductrice : La Fig. 1.3 (b) nous montre qu'une bande assez large se développe entre 400 et 600 cm⁻¹ selon le dopage. Cette bande a été initialement interprétée comme un phonon extrêmement anharmonique. Nous savons aujourd'hui qu'elle aussi est une signature du couplage Josephon (Grüninger *et al.* 2000, Boris *et al.* 2002). Quand nous modélisons la fonction diélectrique nous parton du principe que toutes les excitations actives en infrarouge répondent en parallèle. Cela justifie la somme des fonctions diélectriques individuelles et correspond à une association de condensateurs en parallèle. Or, dans un couplage Josephson entre deux plans CuO₂ correspond à un courant parallèle à l'axe c avec l'association *en série* de deux "condensateurs" représentatifs des deux plans. Nous devons alors additionner l'inverse des fonctions diélectriques afin d'avoir la réponse du système. Cette procédure décrit magnifiquement bien cette bande large (Grüninger *et al.* 2000).

Que voit-on réellement selon l'axe c? Des calculs faits par Devereaux (2003) montrent que dans quelques cuprates tels que l'YBCO la réponse infrarouge avec le champ électrique dans le plan ab est plus sensible aux porteurs de charge de la direction nodale [$\mathbf{k} = (\pi, \pi)$] de la surface de Fermi. Ces calculs montrent aussi que la conductivité selon l'axe c regarde le comportement des porteurs dans les directions anti-nodales de la surface de Fermi. Or, dans les directions nodales les quasiparticules ne sont pas appariées, tandis que selon les directions anti-nodales le paramètre d'ordre supraconducteur est maximal. Cette différence de comportement expliquerait la plus grande sensibilité aux propriétés supraconductrices vue dans l'électrodynamique selon l'axe c.

Aucune explication non spéculative n'existe encore pour la dépendance en température du type BCS de la profondeur de pénétration. Mais enfin, comme BCS a déjà fait largement ses preuves, on pourrait plutôt trouver étrange que le reste de la physique des supraconducteurs à haute température critique ne suive pas BCS...

1.2.5 Publications

Les publications suivantes ont découlé des travaux de ma thèse. La majorité a été écrite avant ma soutenance. Quelques unes sont parues bien plus tard et sont des extensions des idées développées dans ma thèse. Des tirés à part des articles 4 et 6 se trouvent dans l'annexe A. La liste complète suit :

- Optical conductivity of high-T_c cuprate thin films deposited by multi-target laser ablation, S. Pessaud, F. Gervais, D. de Sousa, R. Lobo, C. Champeaux, P. Marchet, A. Catherinot, J.L. Longuet, and F. Ravel, J Phys. : Condens. Matter 12, 1517 (2000)
- Copper deficiency in YBa₂Cu₃O_{7-x} ceramics, textured and single crystals, P. Odier, F. J. Gotor, N. Pellerin, **R. P. S. M. Lobo**, K. Dembinski, J. Ayache, H. Noel, M. Potel J. P. Cheminade, and G. Collin, Mat. Sci. Engeneer. B 52, 117 (1998).
- The Strange infrared conductivity of La₂CuO_{4.06}, R. P. S. M. Lobo, F. Gervais, and S.B. Oseroff, Europhys. Lett. 37, 341 (1997).
- [Tiré à part page 89] Decoupling excitations in the far-infrared spectra of c-axis YBa₂Cu₃O_{7-δ} single crystal, **R. P. S. M. Lobo**, F. J. Gotor, P. Odier, and F. Gervais, Phys. Rev. B 53, 410 (1996).
- Infrared signature of charge disproportionation in BaBiO₃ and related compounds, R. P. S. M. Lobo and F. Gervais, Solid State Commun. 98, 61 (1996).
- [Tiré à part page 97] Bismuth disproportionation in BaBiO₃ studied by infrared and visible reflectance spectra, R. P. S. M. Lobo, and F. Gervais; Phys. Rev. B 52, 13294 (1995).
- Infrared absorption in oxides in the presence of both large and small polarons, D. M. Eagles, R. P. S. M. Lobo, and F. Gervais, *Phys. Rev. B* 52, 6440 (1995).

- Unexpected behavior of infrared reflectivity of an YBa₂Cu₃O_{7-δ} oriented film, R.
 P. S. M. Lobo, F. Gervais, C. Champeaux, P. Marchet, and A. Catherinot, Mat. Sci. Engeneer. B 34, 74 (1995).
- Infrared reflection study of two-dimensional structural phase transition in stoichiometric Pr₂NiO₄, R. P. S. M. Lobo, C. Allançon, K. Dembinski, P. Odier, and F. Gervais, Solid State Commun. 88, 349 (1993).
- Analysis of infrared reflectivity of Pr₂NiO₄ single crystal, F. Gervais, R. P. S. M. Lobo, C. Allançon, N. Pellerin, J.M. Bassat, J.P. Loup, and P. Odier, Solid State Commun. 88, 245 (1993).

1.3 Les séjours à l'ENS et à l'ESPCI — Diagramme de Phase des Cuprates

Mon après thèse a été riche en séjours post-doctoraux. En trois occasions j'ai travaillé avec le groupe de Nicole Bontemps d'abord à l'ENS et, en suite, à l'ESPCI. Pendant ces séjours j'ai travaillé avec la réponse optique des transitions métal-isolant et métal-supraconducteur. Depuis 2002 j'ai un poste CNRS permanent dans cette équipe.

1.3.1 Praséodyme dans YBCO — Gap, Désordre et Localisation

L'observation (ou pas) d'un gap supraconducteur dans la conductivité infrarouge des cuprates (Kamarás *et al.* 1990, Schlesinger *et al.* 1990) et la réponse non conventionnelle des porteurs de charge dans l'état normal (Ogata et Anderson 1993, Rice et Wang 1997, Wang *et al.* 1999, Maksimov 2000) sont des problèmes qui génèrent encore des échanges avec des étincelles dans des discussions scientifiques. La substitution de l'yttrium par le praséodyme dans l'YBaCuO produit des effets qui aident à mieux comprendre ces deux phénomènes.

L'YBCO est caractérisé par deux canaux de conduction : (i) de plans (ab) CuO₂ et (ii) des chaînes (direction b) CuO. La substitution de l'yttrium par une grande partie des terres rares préserve la T_c d'environ 90 K. Cependant, en général, la substitution de l'yttrium par le praséodyme vide les plans CuO₂ ce qui fait du Pr un agent sous-dopant (Takenaka *et al.* 1992, Bernhard *et al.* 2000). Cela a pour effet diminuer T_c . En effet, la vaste majorité des méthodes de synthèse produit un PrBa₂Cu₃O_{7- δ} isolant, même si quelques travaux suggèrent une phase supraconductrice dans des conditions spéciales de synthèse où le Pr rentre en site Ba (Zou *et al.* 1998).



FIG. 1.5: (a) Conductivité optique du $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ dans l'état normal pour trois concentrations différentes de Pr. (b) Conductivité optique du $Y_{0.5}Pr_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ à 50 K et sa description à partir d'un modèle d'états localisés par du désordre en Pr.

Nous avons étudié la réponse optique de films de $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ayant x = 0, 0.3 et 0.5 selon le plan ab. Ces films ont été produits dans l'équipe de Guy Deutscher à l'*Université de Tel-Aviv*. Nos travaux ont souligné deux phénomènes : (i) la localisation des charges dans l'état normal et (ii) une excitation à basse énergie qui peut être associé au gap supraconducteur en dessous de T_c .

Dans l'état normal la densité de charge calculée à partir de la conductivité optique décroît avec le dopage x. La variation observée est en accord avec l'augmentation de la résistivité dans le composé x = 0.4. Dans le composé avec x = 0.5 la densité de charge "optique" est un ordre de grandeur trop grande. A cette concentration de Pr, la conductivité optique est dominée par un pic de localisation dont l'amplitude augmente avec la diminution de la température. En collaboration avec Eugène Sherman (Karl-Frazens Universität en Autriche) nous avons proposé un modèle simple de localisation par le désordre qui explique ce comportement de la conductivité. Dans ce modèle, les atomes de Pr changent le potentiel cristallin de l'YBCO et piègent les charges. Soulignons que ce modèle n'est pas un modèle polaronique puisque ce processus n'est pas un auto-piégeage des charges. Ce modèle nous a permis de réconcilier les valeurs des conductivités optique et dc. Dans la Fig. 1.5 (a) nous pouvons voir qu'il existe un pic qui se développe vers 300 cm^{-1} avec l'introduction de praséodyme dans YBCO. Comme le montre la Fig. 1.5 (b), ce pic peut être décrit par le modèle de localisation des charges ci-dessus. Ce modèle reproduit très bien la forme et l'amplitude du pic mais ne donne pas une description correcte de la conductivité optique au delà d'environ 2000 cm^{-1} . Nous devons alors introduire les mystérieuses bandes infrarouge moyen dont l'origine reste inconnue.

Nous avons aussi regardé la phase supraconductrice dans ces composés. Dans le matériau avec x = 0.4 nous voyons une l'augmentation en dessous de T_c de la réflectivité à basse énergie. Cela a pour effet de produire une perte de poids spectral dans la conductivité. Dans YBCO nous voyons une augmentation similaire de la réflectivité, mais au contraire de celle vu dans le composé dopé Pr, dans YBCO sous dopé en oxygène cette augmentation se passe au dessus de T_c . En général on admet que l'YBCO est un supraconducteur "propre", à savoir, $1/\tau \ll 2\Delta$ (Kamarás *et al.* 1990). Dans cette limite il est très difficile d'observer le gap supraconducteur. Ors, le Pr a un effet diffusif (augmentation de $1/\tau$) et sous-dopant (diminution de T_c et par conséquent de Δ). Le composé dopé en Pr n'est donc plus dans la limite propre ce qui rend le gap observable dans la conductivité optique. Nous avons ainsi attribué cette perte de poids spectral supplémentaire au gap supraconducteur.

1.3.2 Pseudogap et Règle de Somme dans $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$

Le contenu de cette section sera discuté en détail dans le Chap. 2 avec l'introduction du diagramme de phase des cuprates. Je serais donc très succinct ici.

Nous avons mesuré la réflectivité selon le plan ab de films de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ représentant tous les régimes de dopage. Ce sujet a été le point central de la thèse de Andrès Santander qui a travaillé avec des films faits dans le groupe de Hélène Raffy à Orsay.

Nous avons trouvé des comportements similaires dans la dépendance en température de l'état normal des tous nos échantillons. Au dessus de T_c l'intégrale de la conductivité optique ne diminue pas avec la diminution de la température ce qui indique un pseudogap "silencieux" dans la conductivité. Pour comprendre cet effet, nous remarquons que les mesures d'ARPES indiquent que le pseudogap s'ouvre d'abord selon la direction $(0, \pi)$ de l'espace de phase (Norman *et al.* 1998). L'anisotropie de la vitesse de Fermi et du taux de diffusion des quasiparticules font que la conductivité optique dans le plan ab soit plus sensible aux directions nodales (π, π) (Devereaux 2003). Ces deux facteurs impliquent un pseudogap dont l'ouverture n'est pas visible dans la conductivité. Je propose page 105 un tiré à part de l'article qui traite du pseudogap dans BSCCO.

Le comportement du poids spectral dans la phase supraconductrice est radicalement différent entre les composées sous et sur dopés. Dans ce dernier, la formation du condensat dans le matériau se fait en détriment des états électroniques montant jusqu'à 2 eV. Cette échelle d'énergie élevée ne peut pas être attribué à des phonons et ouvre la possibilité à des mécanismes d'appariement purement électroniques (Hirsch et Marsiglio 2000, Norman et Pépin 2002, Carbotte et Schachinger 2004, Benfatto *et al.* 2004).

1.3.3 L'Onde de Densité de Spins dans les Cuprates Dopés Électrons

Nos travaux sur l'onde de densité de spin dans les cuprates dopés électrons de la famille du $(Pr,Ce)_2CuO_4$ seront aussi discutés en détail dans le Chap. 2. Pour l'instant je me limite à donner les résultats sans trop de détails.

Ces travaux correspondent à la thèse de Alexandre Zimmers qui a mesuré des échantillons fabriqués par le groupe de Rick Greene à l'University of Maryland. Un de ces échantillons a été le sujet de DEA de Jan Tomczak (aujourd'hui un thésard en théorie). Toute une partie théorique a été développée par Andy Millis (*Columbia University* à New York) en collaboration avec notre équipe.

Dans la phase normale nous avons trouvé une conductivité optique qui présente un gap partiel dans la surface de Fermi pour des concentrations en Ce inférieures à 0.15. Dans le modèle de Millis, ce gap est expliqué par la formation d'une phase d'onde de densité de spin. Dans ce cas, la disparition pour les plus grands dopages de cette onde de densité de spin correspond à un point quantique critique à l'intérieur du dôme supraconducteur. Ces analyses sont présentées dans le tiré à part de la page 117.

Dans la phase supraconductrice nous avons mesuré une réflectivité qui augmente dans l'infrarouge lointain et dont l'énergie caractéristique est proportionnelle à la température critique, ce qui nous fait penser au gap supraconducteur. Nous trouvons un rapport $2\Delta/k_BT_c \approx 4.7$ une valeur similaire à celle mesurée par Raman (Kendziora *et al.* 2000, Blumberg *et al.* 2002). Ici aussi nous pensons que l'observation du gap est due à un matériau qui ne se trouve plus dans la limite propre. Ces idées sont développés dans le tiré à part de la page 111.

1.3.4 Publications

 [Tiré à part page 117] Infrared Properties of Electron Doped Cuprates : Tracking Normal State Gaps and Quantum Critical Behavior in Pr_{2-x} Ce_xCuO₄, A. Zimmers, J.M. Tomczak, R.P.S.M. Lobo, N. Bontemps, C.P. Hill, M.C. Barr, Y. Dagan, R.L. Greene, A.J. Millis, and C.C. Homes, Submitted (2004).

- [Tiré à part page 111] Infrared Signature of the Superconducting State in Pr_{2-x} Ce_x CuO₄, A. Zimmers, R.P.S.M. Lobo, N. Bontemps, C.C. Homes, M.C. Barr, Y. Dagan, and R.L. Greene, Phys. Rev. B 70, 132502 (2004).
- The in-plane electrodynamics of the superconductivity in Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} : energy scales and spectral weight distribution, A. F. Santander-Syro, R. P. S. M. Lobo, N. Bontemps, W. Lopera, D. Giratá, Z. Konstantinovic, Z. Z. Li, and H. Raffy, Phys. Rev. B 70, 134514 (2004).
- Pairing in cuprates from high energy electronic states, A. F. Santander-Syro,
 R. P. S. M. Lobo, N. Bontemps, Z. Konstantinovic, Z.Z. Li, and H. Raffy, Europhys. Lett. 62, 568 (2003).
- [Tiré à part page 105] Absence of a loss of in-plane infrared spectral weight in the pseudo-gap regime of Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}, A. F. Santander-Syro, **R. P. S. M.** Lobo, N. Bontemps, Z. Konstantinovic, Z.Z. Li, and H. Raffy, Phys. Rev. Letters 88, 097005 (2002).
- Localization by disorder in the infrared conductivity of (Y,Pr)Ba₂Cu₃O₇, R. P. S. M. Lobo, E. Ya. Sherman, D. Racah, Y. Dagan, and N. Bontemps, *Phys. Rev. B* 65, 104509 (2002).
- Pseudo-gap and superconducting condensate energies in the infrared spectra of Pr doped YBa₂Cu₃O₇, R. P. S. M. Lobo, N. Bontemps, D. Racah, Y. Dagan, and G. Deutscher, Europhys. Lett. 55, 854 (2001).

1.4 Brookhaven National Laboratory — La Spectroscopie Infrarouge dans Anneau Synchrotron

En 1997 je suis parti faire un post-doc à l'anneaux de stockage synchrotron du *National Synchrotron Light Source* à *Brookhaven National Laboratory*. Ce post-doc avait pour thème la construction, mise-au-point, caractérisation et, puisque je souhaite rester un physicien du solide, l'utilisation d'une ligne de lumière infrarouge (U12IR) dédié à la spectroscopie résolue dans le temps dans les solides. Larry Carr était l'homme en charge du projet. David Tanner et Dave Reitze, qui sont basés à l'Université de Floride ont contribué à l'installation des spectromètres et d'un laser pulsé. Joe LaVeigne était un thésard que j'ai aidé à encadrer. Je suis rentré de mon post-doc en 1999 mais la collaboration avec BNL existe toujours.

1.4.1 Spectroscopie Infrarouge Résolue dans le Temps

Pendant longtemps les physiciens des hautes énergies se sont plaints du rayonnement synchrotron. Une particule chargée émet un photon quand elle subit une accélération. Dans les accélérateurs de particules cet effet signifie une perte d'énergie. Cependant, pour quelqu'un qui veut faire de la spectroscopie cette émission représente une source de lumière. C'est donc à partir de cet effet parasite pour la physique des particules qui sont nés les premiers anneaux de stockage synchrotron.

Dans un anneau de stockage, des électrons (cas de Brookhaven — à LURE c'était des positrons) sont déviés par un champs magnétique (des aimants de courbure) de façon à circuler dans une orbite fermée. A chaque déviation un électron émet un photon dans la direction tangentielle à l'orbite. Cette radiation synchrotron est essentiellement incohérente dans la mesure où un électron émet son photon sans être influencé par les autres électrons dans l'orbite. L'électrodynamique relativiste impose un angle solide, et donc un temps de cohérence, pour l'émission de la radiation synchrotron. L'énergie du photon émis est ainsi indéterminée et doit respecter $\Delta E \Delta t \sim \hbar$ (Jackson 1975). Pour l'anneau VUV de Brookhaven cette largeur spectrale est de 622 eV ce qui produit une source blanche émettant du continu à l'ultraviolet sous vide.

En perdant de l'ordre de 10³ eV par émission, même un électron ayant une énergie de 800 MeV (NSLS-VUV à BNL) sortira très vite de l'orbite. Comme le but d'un anneau de stockage est de ne pas avoir besoin d'injecter des nouveaux électrons à tout moment, cette énergie perdue doit être restituée à l'électron. Ceci est fait dans une cavité de radiofréquence ayant un champ électrique alternatif. Les électrons qui tournent avec une vitesse correspondant à la fréquence de la cavité verront toujours un champ électrique nul. Un électron qui a perdu de l'énergie sera moins rapide et prendra un peu plus de temps. Lors de son arrivée à la cavité il verra un champ négatif qui va l'accélérer. D'autre part, un électron qui va trop vite, verra un champ négatif qui va le freiner. Dans ce processus, nous voyons que la cavité de radio-fréquence va créer des positions d'équilibre correspondant au champ nul. Ainsi, dans un anneau de stockage les électrons circulent en paquets et la lumière émise est alors pulsée.

La raison de tout ce discours ? Une lumière pulsée nous permet de faire de la spectroscopie résolue dans le temps. Le principe que nous avons adopté pour la ligne U12IR est une méthode pompe-sonde stroboscopique. En partant de deux sources pulsées synchronisées, nous utilisons une en tant que 'pompe' et l'autre en tant que 'sonde'. L'impulsion pompe amène le système à un état excité et l'impulsion sonde, synchrone avec la pompe, analyse cet état. Le retard (dt) entre pompe et sonde peut être varié arbitrairement. Nous pouvons alors étudier la dynamique de relaxation entre l'état excité et le fondamental. Chaque pulse sonde envoie au détecteur une image figée du système un certain temps dt apres l'excitation permettant ainsi l'accumulation de plusieurs paires 'pompe-sonde'pour l'amélioration du rapport signal/bruit.

Le rayonnement synchrotron, de par sa largeur spectrale, est notre sonde. Il nous manquait une pompe. La fréquence de la cavité radiofréquence est un signal électronique synchronisé aux impulsions synchrotron, qui peut être utilisé pour déclencher un signal externe. Nous avons ainsi pu synchroniser un laser Ti : Saphir avec l'anneau synchrotron pour faire office de 'pompe'.

Dans notre montage pompe-sonde dans la ligne U12IR nous avons une pompe avec des photons accordables entre 1.2 eV et 1.5 eV, des impulsions de moins de 5 ps de durée avec un maximum de 20 nJ par impulsion. La sonde (synchrotron) a une gamme spectrale limitée par les spectromètres et couvre la région entre 3 cm⁻¹ et 30000 cm⁻¹. La durée des impulsions synchrotron varie entre 300 ps et 2 ns selon les paramètres de la machine. La description détaillé du montage se trouve dans le tiré à part de la page 127.

1.4.2 La Dynamique des Paires de Cooper dans les Supraconducteurs

Le contenu de cette section sera discuté en beaucoup plus de détails dans le Chap. 3. Je présente ici seulement quelques faits marquants.

Avec la construction du montage pompe-sonde dans la ligne U12IR nous avions en tête une mesure qui fallait absolument faire : le temps de recombinaison des paires de Cooper dans un supraconducteur. Une paire de Cooper a une énergie typique de liaison. Si nous donnons à la paire cette énergie, nous pouvons la briser et créer un état hors équilibre (des électrons non appariés). Le principe de la mesure est simple : brisons les paires avec le laser et regardons leur dynamique de recombinaison avec les photons infrarouge lointain du rayonnement synchrotron. Nous l'avons fait pour Pb, Nb, Pb_{0.75}Bi_{0.25}, Nb_{0.5}Ti_{0.5}N, NbN et Ba(Pb,Bi)O₃ et touts les morceaux du puzzle se mettaient merveilleusement en place. Voir le tiré à part de la page 139, qui parle du Pb.

Dans notre quête d'autres supraconducteurs à mesurer nous sommes partis sur des couches minces du alors tout nouveau MgB₂. Il possède deux bandes au niveau de Fermi, une bi-dimensionnelle et une tri-dimensionnelle. Les deux deviennent supraconductrices et en plus se parlent entre elles. Nos mesures infrarouge résolues dans le temps montrent la dynamique de ce canal de communication (voir tiré à part de la page 145).

1.4.3 Emission THz Cohérente

Travailler dans un laboratoire comme le NSLS est la certitude de tôt ou tard faire une trouvaille complètement par hasard. Une machine qui tourne 24 heures par jour et la diversité des connaissances des collaborateurs y sont pour beaucoup. Pour moi cette trouvaille a été l'émission cohérente.

Comme j'ai mentionné dans la Sec. 1.4.1, les électrons dans un anneau de stockage émettent la lumière d'une façon incohérente dans le sens où chaque électron émet son photon sans prendre connaissance des autres électrons. Cette propriété donne une des caractéristiques les plus fiables de la radiation synchrotron : l'intensité émise est directement proportionnelle au nombre d'électrons qui circulent dans l'anneau (le courant). Même si l'énergie émise par un électron est restituée par la cavité radiofréquence, rien ne les empêche de se recombiner avec des ions résiduels dans la chambre à vide de l'anneau de stockage. Ainsi le courant d'électrons, et donc l'intensité de la source, diminue avec le temps. Au bout de quelques heures il est nécessaire de re-injecter des électrons dans la machine. C'est justement la proportionnalité entre courant (facilement mesurable) et intensité émise qui permet de corriger les mesures.

Pour des raisons de sécurité, au NSLS, toutes les lignes de lumière sont "fermées" pendant une injection. Toutes sauf la U12IR dont les besoins scientifiques empêchaient le placement d'un cache sur le chemin optique.¹ Pendant une injection le faisceau est très instable et, en principe aucune mesure utile n'est possible. Mais comme notre ligne restait toujours ouverte et comme nous pouvions faire quelque chose alors que les autres ne pouvaient pas nous nous amusions à regarder l'intensité du signal pendant une injection.

Nous étions un petit groupe à regarder l'évolution du signal en fonction du temps. Pendant une injection quelqu'un remarque que nous pouvons voir qu'ils injectent parce que la courbe d'intensité du détecteur commence à monter à l'écran. Après quelques réponses sarcastiques du type "l'injection est aussi caractérisée par la sirène assourdissante qui sonne dans le bâtiment" je finis par régir. J'avais écrit le programme de mesure précisément pour corriger l'intensité de l'effet du courant. Il n'était donc pas normal que le signal à l'écran monte. A court d'idées, je propose que soit mon programme a du mal a lire le courant pendant l'injection soit le faisceau bouge trop et

¹Pour avoir accès aux très grandes longueurs d'onde, le miroir d'extraction de la lumière se trouve à quelques centimètres du faisceaux d'électrons.



FIG. 1.6: Contraste entre émission incohérente et émission cohérente. Dans le premier, le photon émis par chaque électron a une phase (φ) aléatoire et la moyenne des champs électriques est nulle. L'intensité totale est simplement la somme de chaque intensité. Dans le cas cohérent $\varphi = 0$, la moyenne des champs est la somme des champs et donc l'intensité est amplifiée par un facteur n (n étant le nombre de photons).

la lecture d'intensité est mauvaise. Les deux propositions sont refusées. La première est très peu probable, la deuxième va dans la mauvaise direction — en principe nous travaillons avec un réglage optique optimal et si le faisceau bouge l'intensité devrait diminuer. En plaisantant j'annonce que nous avons alors une intensité qui n'est plus proportionnelle au courant. Et c'est Larry Carr qui s'exclame 'Evidemment, c'est de l'émission cohérente!'

Dans un paquet, les électrons s'ignorent parce que ils sont assez dilués. Cependant, on prévoit que pour les longueurs d'onde de l'ordre de la taille du paquet les électrons devraient émettre en phase (Williams *et al.* 1989). Comme indiqué dans le diagramme de la Fig. 1.6, cette émission en phase donne une intensité qui est proportionnelle au carré du nombre d'électrons. Nous avons un facteur d'amplification égal au nombre d'électrons. Avec 10^{10} électrons par paquet, ça fait un joli pactole.

Comme la taille du paquet est de plusieurs centimètres nous devons regarder dans l'infrarouge très loin pour voir cette émission cohérente. La ligne U12IR réunissait les deux conditions pour la voir : l'infrarouge lointain et pas de "cache de sécurité". L'absence de cache est très importante parce que pendant les opérations normales du NSLS, l'émission cohérente se trouve vers les longueurs d'onde de 30 cm (0.03 cm^{-1}), trop loin même pour l'U12IR. Pendant l'injection les paquets subissent des perturbations et présentent des modulations spatiales dans la gamme du cm, donc accessible à

l'U12IR.

Et voilà comment nous sommes partis dans l'étude de l'émission cohérente. Pour la caractérisation de cette émission cohérente, regarder le tiré à part de la page 151.

1.4.4 Publications

- [Tiré à part page 145] Interband Scattering in Superconducting MgB₂ probed by Transient Far-Infrared Spectroscopy, R. P. S. M. Lobo, J.J. Tu, Eun-Mi Choi, Hyeong-Jin Kim, W.N. Kang, Sung-Ik Lee, and G.L. Carr, Soumis (2004).
- [Tiré à part page 127] Sub nanosecond time resolved broad band infrared spectroscopy using synchrotron radiation, R. P. S. M. Lobo, G. L. Carr, J. D. LaVeigne, D. H. Reitze and D. B. Tanner, Rev. Sci. Instrum. 73, 1 (2002).
- [Tiré à part page 151] Observation of Coherent Synchrotron Radiation from the NSLS VUV Ring, G. L. Carr, S. L. Kramer, J. B. Murphy, R. P. S. M. Lobo, and D.B. Tanner, Nucl. Instr. Meth. A 463, 387 (2001).
- [Tiré à part page 139] Exploring the dynamics of superconductors by time-resolved far-infrared spectroscopy, G. L. Carr, R. P. S. M. Lobo, J. LaVeigne, D. H. Reitze, and D. B. Tanner, Phys. Rev. Letters 85, 3001 (2000).
- Performance of new infrared beamline U12IR at the National Synchrotron Light Source, R. P. S. M. Lobo, J. D. LaVeigne, D. H. Reitze, D. B. Tanner and G. L. Carr, Rev. Sci. Instrum. 70, 2899 (1999).

1.5 Le Goût des Autres

Plusieurs fois j'ai été confronté au problème de faire une mesure dans un domaine très éloigné de mes intérêts. Quand ce cas se présente (i) on dit qu'il n'est pas possible de faire la mesure (et on passe pour un rabat joie); (ii) on s'y met à fond et on oublie de faire sa propre recherche; (iii) on voit que le temps passé pour la mesure elle même n'est pas énorme et on rend un service. Ma curiosité m'a toujours poussé à adopter cette dernière attitude. Et comme je décris dans la suite, c'est assez souvent bénéfique. Et ce côté a été accentué avec mon passage par deux laboratoires avec une culture de machine multi-utilisateurs : Brookhaven et LURE.

Parfois la recherche des autres est très intéressante mais on en reste là (Sec. 1.5.1). Parfois elle finit par faire parti de nos propres intérêts (Sec. 1.5.2) — je ne fais pas encore de la recherche dans le domaine mais l'établissement de collaborations plus formelles avec ces groupes est en bonne voie.

1.5.1 Pompe sonde dans le laser à électrons libres CLIO

Je suis arrivé au laser à électrons libres CLIO avec l'intention de mesurer l'état hors équilibre des cuprates. La supraconductivité hors équilibre sera discutée en détail au chapitre 3 et pour l'instant il suffit de dire que le but du projet était d'utiliser le laser CLIO pour briser des paires de Cooper et regarder les variations des propriétés optiques du composé ainsi induites. En sachant que la stabilité de l'intensité du laser est de quelques pour cents et que, pour nos mesures, nous estimons avoir besoin d'un rapport signal sur bruit de 10⁵, il nous fallait améliorer la qualité de la mesure de quelques 3 ordres de grandeur, ce qui a été un énorme fiasco. Cependant nous avons pu gagner 2 ordres de grandeurs. Et cela a été suffisant pour attirer d'autres équipes. Je me suis donc mis à mesurer des boîtes quantiques, un sujet de recherche de Sébastien Sauvage et Philippe Boucault de l'*Institut d'Electronique Fondamental* à Orsay.

Avec mon montage pompe-sonde, je les aidés à étudier la dépendance du temps de relaxation avec l'énergie du photon d'excitation et la température des boites quantiques InAs dans GaAs. Des temps de relaxation étonnamment lent d'environ 70 ps à basse température et 37 ps à la température ambiante ont été trouvés. Ces résultats peuvent être compris par un couplage fort de l'interaction électron-phonon. La relaxation électronique s'explique par le temps de vie fini de relaxation des phonons optiques et leur relaxation anharmonique dans des phonons acoustiques.

Le problème des boites quantiques est très intéressant mais je n'ai pas du tout suivi l'évolution du domaine après mon départ de CLIO.

1.5.2 Manganites et Oxydes Transparents Conducteurs

J'ai connu Ramesh Budhani (*Indian Institute of Technology*) pendant mon séjour à Brookhaven. Je rentre en France avec quelques échantillons faits par lui — des couches minces de manganites à magnéto-résistance colossale — avec l'intention de mesurer leurs propriétés optiques. En découvrant que j'avais accès à un magnétomètre squid, Ramesh, qui a besoin de caractériser la réponse magnétique de ses échantillons, me demande de faire quelques mesures dans mes heures libres. L'optique des manganites est resté assez mal comprise. Les mesures magnétiques ont déjà donné origine à trois articles... Ils analysent essentiellement (i) des effets non linéaires du transport dans les manganites et (ii) l'interaction entre couches magnétiques séparés par d'autres non magnétiques dans des systèmes multicouche. Ceci dit, ces papiers restent la recherche de Ramesh. Par contre nous sommes en discussion pour commencer une vraie collaboration où nous ferons des mesures de résonance électronique paramagnétique dans ces systèmes.

L'autre collaboration qui commence à voir le jours après quelques mesures de "service" concerne Ken Poeppelmeier et Tobin Marks de la *Northwestern University* à Chicago. Nous avons fait des mesures de caractérisation optique de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (des conducteurs électriques transparents à la lumière visible). Nos mesures à l'ESPCI les ont aidés dans la compréhension de phénomènes de transport dans ces échantillons. Or, ces composés sont peut-être les métaux avec le comportement classique que nous cherchions depuis un certain temps afin de faire de comparaisons avec les cuprates. Nous envisageons sérieusement de poursuivre cette collaboration et de prendre en charge l'analyse du comportement des porteurs de charge dans ces oxydes. Serions nous devant le liquide de Fermi idéal?

1.5.3 Publications

- Iodine insertion in pentacene thin films investigated by infrared and Raman spectroscopy, M. Cazayous, A. Sacuto, G. Horowitz, Ph. Lang, A. Zimmers, and R. P. S. M. Lobo, Phys. Rev. B 70, 081309(R) (4 pages) (2004).
- Overdamped interlayer exchange coupling and disorder dominated magnetoresistance in La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/LaNiO₃ superlattices, P. Padhan, R. C. Budhani, and **R. P. S. M. Lobo**, Europhys. Lett. 63, 771 (2003).
- Electric-field-tuned metallic fraction and dynamic percolation in a charge-ordered manganite, N. K. Pandey, R. P. S. M. Lobo, and R. C. Budhani, *Phys. Rev.* B 67, 054413 (2003).
- Electric- and magnetic-field-driven nonlinear charge transport and magnetic ordering in epitaxial films of Pr_{0.7}Ca_{0.3-x}Sr_xMnO₃, R. C. Budhani, N. K. Pandey, P. Padhan, S. Srivastava, and R. P. S. M. Lobo, Phys. Rev. B 65, 014429 (2002).
- Long unipolar electronic relaxation time in InAs/GaAs self-assembled quantum dots, S. Sauvage, P. Boucaud, R. P. S. M. Lobo, F. Bras, G. Fishman, F. Glotin, J. M. Ortega, and J.M. Gérard, Phys. Rev. Lett. 88, 177402 (2002).
Chapitre 2

La Réponse Optique des Oxydes de Cuivre

Dans le chapitre précédent j'ai mentionné rapidement quelques uns des nos résultats dans l'analyse de la conductivité optique des cuprates. Ce sujet est un des domaines où je compte poursuivre ma recherche. Dans ce chapitre je fais une présentation très rapide des propriétés de la supraconductivité classique qui ont un rapport avec l'optique. Je débute les hostilités avec une discussion du diagramme de phase des cuprates, je présente en plus de détails nos résultats les plus marquants et je conclus avec un "nouveau" diagramme de phase, celui vu par optique. Je ne pourrais jamais souligner assez le côté controversé des idées présentées dans ce chapitre. Le point sur lequel tout le monde est d'accord est que les cuprates deviennent supraconducteurs. Pour le reste on s'entredéchire.

2.1 La Supraconductivité Classique

La supraconductivité a été expliquée dans les métaux et dans les alliages en 1957 par la théorie BCS (Bardeen, Cooper et Schrieffer 1957). Dans leur théorie le réseau cristallin agit sur les électrons de façon à écranter leur répulsion Coulombienne. Cet écrantage implique une interaction électron-phonon qui produit une attraction entre deux électrons qui vont alors s'apparier et former une paire de Cooper. D'une manière naïve on peut dire que les paires de Cooper forment un boson ce que les permet de se condenser dans le même état quantique macroscopique. (La fonction d'onde BCS, cependant, n'est pas une condensation de Bose-Einstein.) L'énergie nécessaire pour enlever une paire de cet état est très grande ce qui produit l'état de résistance nulle.



FIG. 2.1: Densité d'états dans un supraconducteur BCS.

À température nulle tous les électrons d'un supraconducteur BCS forment des paires.

La formation de paires de Cooper n'est possible que parce que l'énergie du système contenant des paires est inférieure à celle du système électronique. Nous avons alors un gain d'énergie Δ par électron ce qui produit un gap 2Δ dans la densité d'états à une particule comme illustré dans la figure 2.1. L'énergie de formation de la paire et le gap supraconducteur représentent le même phénomène. Dans la figure 2.1, les états occupés en dessous du niveau de Fermi (E_F) représentent les paires de Cooper et les états libres, au-dessus de E_F , des états de quasiparticules non appariées. L'existence d'un gap supraconducteur suggère alors des méthodes pour briser les paires : il suffit de donner à la paire une énergie supérieure à son énergie de liaison. Dans les supraconducteurs conventionnels, $2\Delta \approx 3.52k_BT_c$, k_B étant la constante de Boltzmann et T_c la température critique. Cela va nous donner un gap 2Δ dans la gamme des milli électron-volts, soit dans la gamme de l'infrarouge lointain et des micro-ondes.

2.1.1 Electrodynamique des Supraconducteurs BCS

L'existence d'un état de résistance nulle et d'un gap dans la densité d'états produit un effet majeur sur la réponse infrarouge du matériau. La fonction la plus naturelle pour discuter ces effets est la conductivité optique complexe $\sigma(\omega)$. Sa partie réelle $\sigma_1(\omega)$ est l'extension de la conductivité continue vers les fréquences optiques.

Qualitativement, nous pouvons comprendre la réponse optique des supraconduc-



FIG. 2.2: (a) Partie réelle de la conductivité optique de Drude ayant une densité de porteurs n pour plusieurs temps de vie de électrons τ . (b) Comparaison entre un modèle de Drude pour de électrons normaux et le même système avec les électrons condensées en paires de Cooper à 0 K. Dans les deux panneaux la flèche à $\omega = 0$ représente une fonction $\delta(\omega)$.

teurs en partant d'un métal. Le modèle le plus simple pour expliquer la conductivité optique d'un métal est celui de Drude. Dans ce modèle nous faisons l'approximation d'un gaz diluée d'électrons libres avec des collisions élastiques. Les électrons n'interagissent pas entre-eux. La conductivité optique réelle est alors donnée par

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2 \tau^2},\tag{2.1}$$

 $\sigma_0 = ne^2 \tau/m$ étant la conductivité à fréquence ω nulle (l'inverse de la résistivité), n la densité de charge, e et m la charge et la masse de l'électron et τ le temps moyen entre deux collisions. $\sigma_1(\omega)$ est une Lorentzienne centrée à l'origine dont la largeur à mi-hauteur est le taux de diffusion du système $(1/\tau)$ comme montré dans la figure 2.2 (a). Un métal parfait, où la résistivité serait nulle, aurait un temps de collision infini. Toujours dans la figure 2.2 (a) je montre l'effet produit par $1/\tau \to 0$. Dans ce cas nous avons une conductivité infinie à fréquence nulle (résistivité nulle) et une conductivité nulle partout ailleurs.

Or, un supraconducteur *n'est pas* un métal parfait. Une des différences est justement l'existence d'un gap dans le spectre des excitations à une particule. Comme nous avons mentionné auparavant, nous pouvons briser des paires de Cooper (excitation à travers le gap) si on leur fournit l'énergie nécessaire ($E > 2\Delta$), par exemple avec un photon d'énergie $\hbar \omega > 2\Delta$. Ainsi, la conductivité optique d'un métal parfait ne peut expliquer celle d'un supraconducteur que pour les fréquences $\omega < 2\Delta/\hbar$. Au-delà de cette limite,



FIG. 2.3: Réponse optique d'un supraconducteur BCS en fonction du rapport $\tau^{-1}/2\Delta$ indiqué par les chiffres dans chaque panneau. Pour la partie réelle de la conductivité optique et pour la réflectivité, les lignes pointillées représentent la réponse de l'état normal.

les photons de la mesure brisent des paires et la réponse revient graduellement à celle d'un métal normal. La conductivité optique d'un supraconducteur est montrée dans la figure 2.2 (b). Le calcul exact de l'électrodynamique d'un supraconducteur pour la limite $\Delta \gg 1/\tau$ a été fait par Mattis et Bardeen (1958) et par Abrikosov, Gorkov et Khalatnikov (1958). Une extension pour τ arbitraire est proposé par Zimmermann *et al.* (1991) et un calcul général indépendant de la réponse de l'état normal a été fait par Leplae (1983).

Si, d'une part il est plus facile de comprendre l'électrodynamique des supraconducteurs BCS à partir de la conductivité optique, celle-ci est rarement mesurée directement. Les mesures le plus courantes sont soit la transmission soit la réflectivité (la conductivité est alors obtenue par une modélisation des grandeurs mesurées ou par des transformations de Kramers-Kronig). La Fig. 2.3 montre, pour un supraconducteur hypothétique, la partie réelle de la conductivité optique, la réflectivité de "bulk" et le rapport des transmissions entre l'état supraconducteur et l'état normal $\mathcal{T}_S/\mathcal{T}_N$ pour une couche mince $[\mathcal{T}_N(\omega = 0) \approx 7\%]$. Pour chaque fonction nous montrons un calcul dans la limite salle $(1/\tau \gg 2\Delta)$, dans la limite propre $(1/\tau \ll 2\Delta)$ et dans un cas intermédiaire $(1/\tau = 2\Delta)$. Au fur et à mesure qu'on s'approche de la limite propre nous voyons que l'observation expérimentale de l'énergie du gap supraconducteur devient de plus en plus difficile. En effet, dans le cas extrême ou $1/\tau \to 0$ il n'existe pas de différence entre la réponse de l'état normal (pas de gap) et celle de l'etat supraconducteur (présence d'un gap).

Une propriété remarquable de la conductivité optique est la règle de somme ("f-sum rule" — 'f' pour fréquence, ah que les physiciens sont créatifs!) dans sa partie réelle

$$\int_0^\infty \sigma_1(\omega) d\omega = \frac{Z_0}{2\pi} \frac{ne^2}{m},$$
(2.2)

où $Z_0 \approx 377 \ \Omega$ est l'impédance du vide. L'Éq. 2.2 nous dit que l'intégrale de σ_1 est une constante qui ne dépend pas des facteurs externes tels que la température ou la pression.

Nous pouvons analyser la conductivité optique d'un supraconducteur avec l'Éq. 2.2 ce qui nous mène à la règle de somme de Ferrell-Glover-Tinkham (Ferrell et Glover 1958, Tinkham et Ferrell 1959) : comme l'aire totale sous la conductivité est une constante, l'aire perdue aux fréquences finies lors de la transition supraconductrice est égale au poids de la fonction $\delta(\omega)$ qui représente la conductivité infinie. L'optique est ainsi une des meilleures techniques pour déterminer le poids du condensat superfluide.

2.2 Diagramme de Phase des Cuprates

La frénésie de la supraconductivité dans les cuprates a été lancée en 1986 avec la découverte d'une température critique de 30 K dans un oxyde de La-Ba-Cu-O (Bednorz et Müller 1986). La température critique maximale dans ces oxydes est vite montée et est arrivé à 138 K dans le $Hg_{0.8}Tl_{0.2}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8.33}$ en 1995 (Dai *et al.* 1995). Et elle n'a pas augmenté depuis. Tous ces supraconducteurs présentent en commun des plans conducteurs CuO_2 et une énorme anisotropie dans la conductivité. En effet, dans la direction perpendiculaire aux plans CuO_2 , la conductivité est entre 50 et 1000 fois moins grande que dans les plans eux mêmes. Dans ce chapitre nous sommes intéressés seulement par la réponse des plans conducteurs des cuprates.

Une différence marquante entre les supraconducteurs classiques et les cuprates concerne la symétrie du paramètre d'ordre (le gap) supraconducteur. Dans les supraconducteurs conventionnels le gap est le même dans toutes les directions de l'espace de phase (symétrie s). Le gap dans les cuprates, par contre, n'est pas isotrope. Pour la vaste majorité de ces matériaux, il dépend du moment des porteurs de charge. La symétrie $d_{x^2-y^2}$, où le gap est maximal pour les porteurs ayant un moment selon les axes principaux de la zone de Brillouin ($k_x = \pi/a$ ou $k_y = \pi/b$) et s'annule selon les diagonales $\mathbf{k} = (\pi/a, \pi/b)$ est généralement acceptée (Ding *et al.* 1996) mais des propositions plus exotiques existent aussi (Sacuto *et al.* 1997, Béal-Monod 1998, Blumberg *et al.* 2002).

Nous pouvons résumer les propriétés des cuprates supraconducteurs dans le diagramme de phase montré dans la Fig. 2.4. Ce diagramme de phase est à l'origine des débats innombrables. Nous connaissons raisonnablement bien les lignes qui définissent les phases antiferromagnétiques et supraconductrices. Pour les autres lignes, elles sont



FIG. 2.4: Diagramme de phase des cuprates supraconduteurs. 'AF' répresente une phase antiferromagnétique et 'SC' la phase supraconductrice.



FIG. 2.5: Le panneau de gauche montre l'évolution en température de la symétrie du pseudogap dans le Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ} (Norman *et al.* 1998). Le panneau de droite montre la dépendance de la valeur du gap supraconducteur selon l'angle par rapport à la direction $\Gamma - \overline{M}$ de la surface de Fermi (Ding *et al.* 1996).

définies à partir de la créativité de chaqu'un. Ce diagramme présente deux côtés : celui de droite où les porteurs mobiles sont des charges positives (trous) comme dans l'YBa₂Cu₃O_{7- δ} ou La_{1-x}Sr_xCuO₄ et celui de gauche où les porteurs de charge sont des électrons comme dans le Pr_{1-x}Ce_xCuO₄ ou le La_{1-x}Sr_xCuO₂.

Le côté dopé trous a été beaucoup plus étudié que son alter ego supposé dopé élec-

trons. En partant de l'isolant de Mott, nous trouvons une phase antiferromagnétique dont la température de Néel diminue avec le nombre de trous mobiles. En introduisant d'autres porteurs de charges dans le système, nous trouvons une phase dite de 'pseudogap'. Une paire de Cooper possède un spin zéro ce qui rend la spectroscopie RMN sensible au passage de la transition supraconductrice. La "disparition" des spins des porteurs qui s'apparient va produire un déplacement des raies de spin nucléaire le 'Knight shift'. Des mesures RMN dans l'état normal des cuprates ont montré que dans le régime sous-dopé ce Knight shift apparaît à des températures très supérieures à T_c (Alloul, Ohno, et Mendels 1989). Cette observation est l'indication de l'apparition d'un gap de spin dans l'état normal et le nom 'pseudogap' lui a été conféré. Les mesures d'ARPES ont déterminé que cette phase est aussi caractérisée par un gap partiel dans la surface de Fermi (Norman et al. 1998). Comme indiqué dans la Fig. 2.5, ce gap partiel s'ouvre au-dessus de T_c selon les directions $(\pi/a, 0)$ et $(0, \pi/b)$ et rejoint progressivement les diagonales à T_c . L'origine microscopique de ce pseudogap ainsi que sa relation avec la phase supraconductrice reste un des grands mystères de la supraconductivité des cuprates. A titre d'information les possibilités le plus à la mode sont (i) la formation de paires de Cooper sans cohérence de phase dans l'état normal (Emery et Kivelson 1995, Maly, Levin et Liu 1996); (ii) une signature de la brisure de symétrie par renversement du temps ou des courants d'induction au tour des atomes de Cu brisent la symétrie de rotation dans les plans CuO_2 (Varma 1997, Varma 2000, Kaminski et al. 2002); et (iii) des ondes de densité non-conventionnelles (Dóra, Maki et Virosztek 2004).

Au-delà cette phase nous trouvons le dôme supraconducteur. Ce dôme définit le dopage dit optimal comme la concentration de porteurs pour laquelle la température critique est maximale. Les régimes sous-dopé et sur-dopé découlent naturellement de cette définition. Le panneau de droite de la Fig. 2.5 indique que dans la phase supraconductrice, le gap s'annule selon les diagonales de la surface de Fermi (Ding *et al.* 1996), une symétrie équivalente à celle du pseudogap proche à T_c (Norman *et al.* 1998). Pour les dopages proches de l'optimal on constate aussi que l'énergie du pseudogap est du même ordre de celle du gap supraconducteur.

Si nous contournons le dôme supraconducteur en partant de la phase de pseudo-gap nous trouvons deux autres phases conductrices. En premier une phase "métal mal élevé" où les porteurs de charge ne se comportent pas comme un liquide de Fermi. Ce tour du dôme se termine dans le régime sur-dopé où il existe un consensus grandissant que l'état normal s'approche d'un liquide de Fermi. Les lignes qui séparent ces trois phases métalliques sont largement inconnues. Même l'existence des lignes claires (dans le sens d'une transition de phase) entres ces phases est mise en doute. Ce sont justement ces lignes mal connues aui sont le point central du débat sur l'origine de la supraconductivité dans les cuprates. Comme indiqué dans le diagramme de phase (toujours Fig. 2.4), nous pouvons imaginer une ligne qui sépare la phase de pseudo-gap de celle du métal mal élevé et une autre séparant ce dernier de la phase du liquide de Fermi.

Deux tendances majeures existent aujourd'hui. Une première approche est de dire que ces deux lignes se croiseraient à la proximité du dopage optimal et rejoindraient les deux bords du dôme supraconducteur (Anderson 1987, Nagaosa 1992, Nagaosa etal. 2003). La phase de pseudogap serait, par exemple, une phase de formation de paires (sans cohérence de phase) et celle du liquide de Fermi une phase de cohérence des porteurs. La phase supraconductrice serait donc la quatrième phase de ce diagramme, une phase dont l'origine serait l'existence à la fois de paires et de cohérence entre eux. La deuxième grande tendance (Varma 1997, Varma 2000, Varma, Nussinov et van Saarloos 2002), prévoit que ces deux lignes se termineraient dans un même point à l'intérieur du dôme supraconducteur dans un "Point Quantique Critique" (QCP).¹ Une inspection rapide du diagramme de phase des cuprates nous montre une multitude de QCPs. Cependant, ceux qui séparent la phase supraconductrice des autres ne sont pas le plus intéressants. En effet ces transitions de phase représentent des brisures claires de symétries et donc des phases très bien différenciées. On ne peut pas dire autant d'un hypothétique QCP à l'intérieur du dôme supraconducteur. Ici nous aurions des phases très similaires et, donc, des fluctuations quantiques seraient capables de basculer entre ces phases facilement. Un tel QCP, comme observé dans les Fermions lourds (Grosche et al. 1997, Gegenwart et al. 1998), donne origine des phases plus exotiques. La supraconductivité des cuprates serait alors une des phases exotiques. Mais, soyons clairs, un tel QCP reste largement spéculatif.

Si nous regardons de l'autre côté du diagramme de phase, le côté dopé électrons, nous trouvons quelques similitudes, mais nous trouvons surtout des interrogations encore plus grandes. Tout ce dont nous avons la certitude est l'existence de la phase antiferromagnétique à partir de l'isolant de Mott et la présence d'un dôme supraconducteur. T_c dans ces composés reste limitée à des températures inférieures à 30 K. La variété des cuprates dopés électrons est bien moindre et se résume à Nd_{2-x}Ce_xCuO₄, Pr_{2-x}Ce_xCuO₄ (Tokura, Takagi et Uchida 1989), Pr_{1-x}LaCe_xCuO₄ (Fujita *et al.* 2003)

¹Un point critique est un élément courant dans un diagramme de phase et caractérise la fin d'une ligne de transition de phase. Dans le cas classique, des grandes fluctuations thermiques au delà de ce point critique empêcheraient de définir une transition de phase claire. Or, à température nulle nous ne pouvons plus parler de fluctuations thermiques et ils ne nous restent que les fluctuations quantiques. Nous avons ainsi un QCP.

et les phases infinies $Sr_{1-x}La_xCuO_2$ (Er *et al.* 1991) et $Nd_{1-x}Sr_xCuO_2$ (Smith *et al.* 1991). La présence d'ions fortement magnétiques (notamment Pr et Nd) dans les trois premiers composés limite les mesures possibles ce qui explique l'aspect désertique du diagramme de phase.

À partir de ce diagramme de phase, on se pose quelques questions :

- \star Quel est la signature optique du gap supraconducteur dans les cuprates ?
- ★ Voit-on des différences entre les phases supraconductrices des cuprates dopés trous et de ces dopés électrons ?
- * Quels sont les conséquences de l'ouverture du pseudogap dans la conductivité optique des cuprates dopés trous?
- * Que se passe-t-il dans l'état normal du côté dopé électrons?
- * Pouvons nous dire que les phases supraconductrices des matériaux sous et surdopés sont de même origine ?

★ Quels sont les signatures optiques des interactions entre les porteurs de charge ?
 Quelques unes de ces questions seront abordées dans la suite de ce chapitre. Les autres seront discutées dans le Chap. 4 qui traite des perspectives.

2.3 L'Electrodynamique des Cuprates

La théorie BCS et l'électrodynamique mentionnée dans la Sec. 2.1.1 décrivent très bien les propriétés des supraconducteurs conventionnels. Avec un peu de bonne volonté elles décrivent aussi quelques supraconducteurs plus exotiques tels que le Ba_{0.6}K_{0.4}BiO₃ $(T_c = 30 \text{ K})$ (Schlesinger *et al.* 1989, Puchkov *et al.* 1994) et MgB₂ ($T_c = 40 \text{ K}$) (Tu *et al.* 2001). Cependant, lorsqu'il s'agit des cuprates à haute température critique, ce scénario reste extrêmement approximatif, voire complètement erroné.

2.3.1 Côté Dopé Trous

Les deux premières parties de cette section (2.3.1.1 et 2.3.1.2) sont une très courte revue de l'électrodynamique des cuprates. Dans la troisième partie (2.3.1.3) je reviens sur les travaux auxquels j'ai participé.

2.3.1.1 Gap ou pas Gap?

Les premières mesures optiques des cuprates supraconducteurs (dans sa vaste majorité sur l'YBCO) ont vu une augmentation de la réflectivité dans l'infrarouge lointain. Cette augmentation n'était pas tout à fait identique à celle prédite par la théorie BCS (Fig. 2.3 page 30) ce qui n'a pas empêché une partie de la communauté infrarouge de conclure en faveur d'un gap (Schlesinger *et al.* 1990). Une longue bataille commençait alors entre ceux qui interprétait cette augmentation comme la signature du gap supraconducteur et ceux qui disait que le gap n'était pas observable par infrarouge (Kamarás *et al.* 1990).

L'argument de base des partisans du gap était justement l'observation de l'augmentation de la réflectivité à une énergie telle que $2\Delta/k_BT_c \approx 6$. Dans le cadre BCS cela représenterait un couplage très fort. Une des différences fondamentale entre le phénomène observé et la théorie BCS était que au contraire de cette dernière, la réflectivité à une température très inférieure à T_c ne rejoignait pas 100 % pour $\omega < 2\Delta$. Quand une telle réflectivité est convertie en conductivité optique, nous observons $\sigma_1(\omega)$ qui ne tombe pas à zero en dessous de 2Δ , au contraire du panneau de gauche dans la Fig. 2.3. L'explication donnée pour cet effet était l'existence d'un gap anisotrope ce qui va générer des états à des énergies inférieures à celle du maximum du gap.

Cependant, l'argumentation pour l'observation du gap n'était pas assez forte et à la fin les partisans de l'absence d'observation du gap ont gagné la bataille. A mon avis la principale évidence expérimentale contre l'observation du gap se trouve dans l'article de Orenstein et al. (1990) qui ont mesuré un cristal d'YBCO selon le plan ab pour plusieurs niveaux de dopage. Leurs données sont reproduites dans la Fig. 2.6. Cette figure crée deux problèmes majeurs à l'argumentation pro-gap. D'une part, l'augmentation de la réflectivité à basse température se passe toujours à la même fréquence tandis que T_c change. Ainsi, un rapport $2\Delta/k_BT_c \approx 6$ pour l'échantillon ayant $T_c = 90$ K devient 18 pour l'échantillon avec $T_c = 30$ K. Un problème encore plus grand est l'observation de cette augmentation de réflectivité à une température sensiblement plus élevée que T_c dans les échantillons réduits en oxygène (T_c plus faibles). Dans le cas extrême, cette augmentation est déjà présente à 150 K dans l'échantillon avec $T_c = 30$ K. Cette différence de température est beaucoup trop grande pour être expliquée par des fluctuations seulement. Vient s'ajouter à ces deux arguments (signature présente à des températures très supérieures à T_c et pas de relation entre Δ et T_c) l'argument de que ces composés seraient dans la limite propre. Comme indiqué dans la Fig. 2.3, la limite propre rend l'observation du gap supraconducteur très difficile.

Si ce n'est pas le gap supraconducteur, alors que voit-on ? Tout d'abord remarquons que la signature importante de la phase supraconductrice dans les fonctions optiques n'est pas l'énergie du gap mais plutôt la perte d'aire à basse fréquence avec le transfert de poids spectral vers la fonction $\delta(\omega)$. Ainsi, dans l'YBCO (mais aussi dans une grande



FIG. 2.6: Réflectivité infrarouge pour l'YBCO dans l'état normal et supraconducteur pour plusieurs échantillons ayant des niveaux d'oxygénation différents (différents T_c 's) (Orenstein *et al.* 1990). Les températures de mesures sont indiquées pour chaque panneau. La ligne en tirets donne uns idée de la fréquence d'augmentation de la réflectivité.

partie des cuprates), nous serions en train de voir deux effets. D'abord, les porteurs de charge (limite propre, $1/\tau \rightarrow 0$) se condenserait dans la phase supraconductrice avec pour conséquence une perte d'aire sous la conductivité aux fréquences finies. Cela revient à dire que le pic de Drude se transforme dans le pic $\delta(\omega)$. Avec la disparition du pic de Drude nous serions en train de révéler un deuxième phénomène, à savoir, des bandes d'infrarouge moyen qui n'ont pas de rapport avec la supraconductivité. L'énergie minimale de ces bandes est celle que les supporters du gap avaient attribué à celui-ci. Cette argumentation est à l'origine du "modèle à deux composantes" pour la réponse optique des cuprates (Romero *et al.* 1992).

Une deuxième analyse est basée sur un modèle de Drude généralisé (donc à une

seule composante) où nous laissons le temps de collisions (τ) et la masse effective des porteurs (m^*) varier en fonction de la fréquence. Cela revient à généraliser l'Éq. 2.1 (Mori 1965, Götze et Wölfe 1972, Allen et Mikkelsen 1976) :

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{\frac{1}{\tau(\omega)} - i\omega \left[1 + \lambda(\omega)\right]},\tag{2.3}$$

où $m^*/m = 1 + \lambda(\omega)$ représente l'augmentation de la masse effective.

Dans ce modèle, la variation de $1/\tau$ en fonction de la fréquence serait à l'origine de l'augmentation de la réflectivité toujours à la même énergie. Il est très difficile (pour ne pas dire impossible) de faire une distinction expérimentale (optique) entre un modèle à deux composantes ou à une seule composante. Ce n'est pas la même physique dans le sens où dans le modèle à deux composantes nous avons des porteurs mobiles et des modes localisés, tandis que les modèles à une seule composante nous n'avons que des porteurs mobiles dont le temps de collision dépend de la fréquence de mesure. En termes de simulation des fonctions optiques les deux approches produisent le même résultat.

2.3.1.2 L'État Normal et le Pseudogap

Afin de mieux comprendre l'électrodynamique de l'état normal nous devons parler du mystérieux pseudogap. L'optique ne nous dira pas grand chose sur l'origine microscopique du pseudo gap. Cependant, en tout état de cause nous devrions pouvoir mesurer ses propriétés.

A partir de l'Éq. 2.2 nous pouvons définir une règle de somme partielle :

$$W(\omega_1, \omega_2) = \int_{\omega_1}^{\omega_2} \sigma_1(\omega) d\omega.$$
(2.4)

W représente le poids spectral dans la gamme de fréquences contenue entre ω_1 et ω_2 .

La conductivité optique est une grandeur reliée à la moyenne sur la surface de Fermi de la densité d'états du système. Le pseudogap, étant un gap partiel, devrait produire une diminution de la conductivité optique aux basses fréquences et par conséquent une diminution du poids spectral $W(0, \omega_2)$ où ω_2 est de l'ordre du taux de diffusion $(1/\tau)$ de porteurs mobiles. Or, quand nous faisons ce calcul, nous trouvons un poids spectral qui augmente avec le développement du pseudogap. Les raisons pour cela font partie de nos travaux et seront discutées dans la section suivante (2.3.1.3).

La question est donc : si nous n'observons pas de perte de poids spectral, est que



FIG. 2.7: Taux de diffusion pour les porteurs de charge extrait à partir du modèle de Drude généralisé (Eq. 2.3) pour quelques cuprates dopés trous dans le régime sous-dopé (Puchkov, Basov et Timusk 1996).

cela veut dire que l'optique est insensible au pseudogap ? En regardant la Fig. 2.6, il est quand même très tentant d'attribuer l'augmentation de la réflectivité dans l'infrarouge lointain (et dans l'état normal) au pseudogap. Cela peut se faire si nous considérons un modèle pour la conductivité optique à une seule composante.

Les modèles à une seule composante reviennent à calculer $\tau(\omega)$ et $1 + \lambda(\omega)$ et les injecter dans l'Éq. 2.3. Plus intéressant, nous pouvons inverser la procédure et extraire ces deux fonctions optiques à partir de la conductivité complexe. Quand cette approche est faite nous obtenons les résultats montrés dans la Fig. 2.7 (Puchkov, Basov et Timusk 1996). L'effet du pseudogap dans la réponse infrarouge du système est donc traduit par une diminution à basse fréquence du taux de diffusion des quasiparticules. En d'autres termes, le pic de Drude dans l'état du pseudogap devient plus fin ce qui explique, en partie, l'augmentation du poids spectral. Il nous reste toujours l'impression que quelque chose n'est pas à sa place puisque la perte de densité d'états devrait générer une diminution de poids spectral quand même. Nous discuterons ce problème dans la section suivante (2.3.1.3).

2.3.1.3 Qu'avons nous fait?

Les résultats de cette section sont en grande partie les travaux de Andrès Santander qui a soutenu sa thèse (à l'encadrement de laquelle j'ai participé) dans notre équipe en 2002. Nous avons regardé la phase supraconductrice et l'état normal des cuprates dopés trous à partir de mesures sur des films de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ dans les régimes sous-dopé, optimal et sur-dopé.



FIG. 2.8: (a) Conductivité infrarouge dans l'état normal du Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ} dans le régime sous-dopé (haut) et sur-dopé (bas). (b) Règle de somme partielle (Éq. 2.4) calculé entre 0 et ω_c (valeurs à côté de chaque courbe). W est normalisé par sa valeur à 300 K.

État Normal Comme j'ai discuté dans la Sec. 2.3.1.2, la conductivité optique ne voit pas une diminution de poids spectral dans l'infrarouge lointain dans l'état de pseudogap. Cet effet est montré dans la Fig. 2.8 pour le Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ}. Dans le panneau (a) nous montrons la conductivité optique et dans le panneau (b) le poids spectral défini par l'Éq. 2.4 normalisée par sa valeur à 300 K. Ce dernier panneau montre clairement que, indépendamment de la fréquence de coupe supérieure (ω_c) du poids spectral s'accumule systématiquement dans l'infrarouge lointain avec la diminution de la température. Aucune perte de poids spectral due au développement du pseudogap n'est observée. Expérimentalement, le panneau (a) nous montre que l'origine de cette augmentation de poids spectral est associée au développement d'un pic de type Drude aux basses températures.

En vu de nos résultats pour le poids spectral et la possible observation du pseudogap à travers le taux de collisions des quasiparticules nous pouvons expliquer qualitativement les observations. Dans une approximation semi-classique, la conductivité optique



FIG. 2.9: Conductivité optique pour un échantillon de YBCO sous-dopé $(O_{6.7})$ selon l'axe c. Dans l'encadré, la conductivité à 50 cm⁻¹ est comparé au Knight shift (Homes *et al.* 1993).

s'écrit (Ashcroft et Mermin 1976) :

$$\sigma\left(\omega\right) \propto \int \frac{v_{\mathbf{k}}^{2}}{\tau^{-1}\left(\varepsilon_{\mathbf{k}}\right) - i\omega} \left(\frac{\partial f}{\partial\varepsilon}\right)_{\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}} d^{2}k, \qquad (2.5)$$

où $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$ and $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ sont la vitesse et l'énergie des porteurs nus. $\tau^{-1}(\varepsilon_{\mathbf{k}})$ est le taux de diffusion du transport et f est la fonction de Fermi. L'Éq. 2.5 montre que la conductivité optique est pondérée par le carré de la vitesse de Fermi et par le temps de diffusion (ou l'inverse du taux de diffusion). Le débat à propos de l'amplitude de l'anisotropie de la vitesse de Fermi est encore ouvert (Kaminski et al. 2000, Valla et al. 2000). Cependant il existe un consensus que celle ci est plus élevée selon les directions nodales (π,π) de la surface de Fermi. De son coté, le taux de diffusion (τ^{-1}) est clairement plus petit selon ces directions nodales, puisque un nombre d'états plus faibles dans la phase du pseudogap va diminuer la probabilité de diffusion et augmenter le temps de vie. Ces deux facteurs font que la conductivité optique dans les cuprates dopés trous a une plus grande contribution des quasiparticules des directions nodales (Devereaux 2003). Or, les mesures ARPES (Fig. 2.5 page 32) montrent que le pseudogap s'ouvre à haute température selon les directions anti-nodales (Norman et al. 1998), de sorte que la conductivité optique serait alors insensible à cette ouverture. Cette interprétation explique pourquoi le pseudogap se manifeste dans le taux de diffusion mais pas dans la conductivité optique. Notre vision sur le problème du pseudogap se trouve aussi dans le tiré à part de la page 105.

Pour terminer cette discussion de l'état normal, il est intéressant de faire une petite remarque à propos de l'axe c. Au contraire du plan ab, la conductivité optique selon l'axe c serait plus sensible aux quasiparticules anti-nodales et, par conséquent, à l'ouverture du pseudogap. Ces mesures ont été faites par Homes *et al.* (1993) et sont montrées dans la Fig. 2.9 pour un échantillon YBCO sous-dopé ayant $T_c = 63$ K. Nous voyons clairement que l'aire sous la conductivité optique diminue dans l'infrarouge lointain déjà dans l'état normal. Cette diminution serait due au pseudogap comme indiqué par la comparaison dans l'encadré entre $\sigma_1(50 \text{ cm}^{-1})$ et le Knight shift. Cette observation est en accord avec une conductivité selon l'axe c plus sensible aux quasiparticules anti-nodales.

Le Condensat Supraconducteur Et quid de l'état supraconducteur? Nous avons argumenté que le gap supraconducteur ne serait pas visible dans le spectre infrarouge à cause de la limite propre. Dans la Sec. 1.3.1 j'ai mentionné un de nos travaux qui montre un cuprate (Pr-YBCO) qui s'écarte de cette limite et où le gap serait visible. Dans la section consacrée aux supraconducteurs dopés électrons (Sec. 2.3.2) nous parlerons d'un autre exemple. Cependant, la vaste majorité des cuprates ne montre pas une signature optique claire du gap supraconducteur. Et alors, que pouvons nous dire de la réponse infrarouge du système?

La véritable signature optique de la transition supraconductrice n'est pas le gap mais plutôt la perte d'aire aux fréquences finies dans l'infrarouge lointain (le gap, si visible, est un bonus). La règle de somme de Ferrell-Glover-Tinkham (FGT) nous dit que cette aire perdue est transférée vers la fonction $\delta(\omega)$ décrivant le condensat. En plus, dans un supraconducteur BCS, nous pouvons montrer que toute l'aire transférée vers la fonction $\delta(\omega)$ se retrouve aux basses fréquences (de l'ordre de quelques fois le gap supraconducteur), c'est-à-dire, $W(0^+, 6\Delta) \approx \rho_s$, où ρ_s est le poids du superfluide. Dans un supraconducteur conventionnel, cette énergie d'intégration est typique des phonons responsables de la formation des paires de Cooper.

Il a toujours été admis que la supraconductivité était un phénomène de basse énergie, à savoir, d'énergie comparable au gap supraconducteur. Cela jusqu'à ce que des mesures récentes d'ellipsométrie visible et UV (Rübhausen *et al.* 2001, Molegraaf *et al.* 2002) aient montré un changement inattendu des propriétés optiques à des énergies de quelques eV, donc beaucoup plus grandes que celle du gap (20 meV). Dans son travail de thèse, Andrès Santander a comparé l'aire perdue lors de la transition supraconductrice au poids du superfluide. Cela n'est possible que parce que la spectroscopie par transformée de Fourier en incidence normale accède à des fréquences sensiblement plus basses que l'ellipsométrie. La Fig. 2.10 montre nos résultats pour cette comparaison entre le poids du superfluide et l'aire perdue entre l'état normal et la plus basse température mesurée dans l'état supraconducteur $[\Delta W(\omega) = W_{T>T_c}(0^+, \omega) - W_{T\ll T_c}(0^+, \omega)].$



FIG. 2.10: Comparaison du poids spectral perdu entre l'état normal et la plus basse température (ΔW) au poids spectral du superfluide (W_S) pour trois échantillons de Bi₂Sr₂CaCu₂)_{8+ δ}.

Le poids du superfluide est obtenu à partir du terme en $1/\omega$ dans la partie imaginaire de la conductivité optique. Alors que pour les échantillons sur-dopé et avec un dopage optimal la fonction $\Delta W(\omega)$ retrouve le poids du superfluide pour des fréquences comparables au gap, dans le composé sous-dopé nous devons calculer ΔW à 12000 cm⁻¹ (~ 1.5 eV) pour retrouver W_S . Cette valeur très élevée est 20 fois plus grande que les fréquences de phonons ou que l'énergie du gap supraconducteur, ce qui rend un mécanisme d'appariement conventionnel incompatible avec les mesures.

L'optique nous dit que des états qui s'étendent jusqu'à 1.5 eV participent à la formation du condensat. A partir de cette constatation plusieurs modèles pour la formation des paires de Cooper ont été proposés (Hirsch et Marsiglio 2000, Norman et Pépin 2002, Carbotte et Schachinger 2004, Benfatto *et al.* 2004, Ashkenazi 2004, Stanescu et Phillips 2004) et pour l'instant nous n'avons pas d'arguments pour favoriser l'un par rapport à l'autre.

2.3.2 Côté dopé électrons

La thèse d'Alexandre Zimmers a suivi celle d'Andrès Santander. Dans sa thèse Alexandre s'est intéressé à "l'autre" côté du diagramme de phase des cuprates et a ciblé ses travaux sur le $Pr_{1-x}Ce_xCuO_4$ (PCCO).



FIG. 2.11: Rapport entre la réflectivité de l'état supraconducteur et celle d'état normal dans PCCO (gauche). Le panneau de droite montre le rapport entre les conductivités optiques.

Le Gap Supraconducteur L'analyse de la phase supraconductrice nous a montré que dans les composés optimal et sur-dopé les échelles d'énergie mises en jeu sont tout à fait conventionnelles (mais pour ces régimes elles l'étaient aussi dans les composés dopés trous). Nous ne savons pas encore ce qui se passe dans la phase supraconductrice des composés sous-dopés. Le PCCO s'est aussi révélé être un composé où il est possible de voir la signature du gap supraconducteur. Comme discuté dans la Section 2.3.1.1, un des principaux arguments contre l'interpretation des donnés infrarouge des cuprates en termes de gap supraconducteur est justement une gênante invariabilité de l'énergie à laquelle nous voyons une augmentation de réflectivité — ou diminution de conductivité optique. La Fig. 2.11 montre que dans le PCCO ce n'est pas le cas. Que nous choisissions l'augmentation de la réflectivité ou la diminution de la conductivité, l'énergie caractéristique change avec T_c . En effet, si nous prenons l'énergie du départ de l'augmentation de la réflectivité comme une estimation du gap nous avons $2\Delta/k_BT_c \approx 4.7$ pour les deux échantillons, en accord avec des mesures Raman (Kendziora et al. 2000 et 2001, Blumberg et al. 2002). Nos études de la phase supraconductrice du PCCO se trouvent dans le tiré à part de la page 111.

Point Quantique Critique Nos résultats le plus marquants sont ceux de l'état normal. La Fig. 2.12 montre la conductivité optique en fonction de la température et du dopage pour quatre échantillons de $Pr_{1-x}Ce_xCuO_4$, dont un seulement (x = 0.11) n'est pas supraconducteur. Dans le composé x = 0.11 nous voyons une conductivité optique de basse température qui peut être décrite (en commençant par les basses fréquences) par une structure du type "pic-creux-bosse". En augmentant la température le creux et



FIG. 2.12: Conductivité optique du PCCO dans plusieurs régimes de dopage et températures. Les encadrés montrent le poids spectral normalisée par rapport à 300 K, à savoir, $NSW = W_T(0,2000 \text{ cm}^{-1})/W_{300 \text{ K}}(0,2000 \text{ cm}^{-1})$.

la bosse disparaissent et seulement le pic subsiste. Si nous regardons la règle de somme partielle (jusqu'à 2000 cm⁻¹) montrée dans l'encadré de ce panneau, il devient claire que nous perdons du poids spectral à basse énergie quand nous refroidissons le matériau. En plus, nous pouvons montrer que ce poids spectral est récupéré aux fréquences plus élevées, puisque $W(0, 20000 \text{ cm}^{-1})$ ne dépend pas significativement de la température. Ce scénario est typique d'un gap dans la surface de Fermi, lequel gap se ferme à haute température. Le transfert de poids spectral de basse vers haute fréquence, comme discuté auparavant, est le comportement attendu pour un système qui perd des états au niveau de Fermi. C'est d'ailleurs ce qui nous attendions pour le pseudogap dans les composés dopés trous. L'origine de ce transfert de poids spectral est clairement signalée par la structure "creux-bosse" : des états de faible énergie (inférieures à 2500 cm⁻¹) sont transférés vers plus haute énergie (supérieure à 2500 cm⁻¹). La persistance du pic centré à fréquence nulle ² montre que le système possède toujours des porteurs mobiles et que donc la surface de Fermi subsiste toujours dans quelques directions. Ainsi, le gap ne peut être que partiel.

²Par souci de visibilité la Fig. 2.12 ne montre pas les fréquences inférieures à 500 cm⁻¹, mais croyez moi la monté entamée vers 1000 cm⁻¹ continue jusqu'à zero

Le comportement observé pour le composé x = 0.13 est qualitativement le même, cependant la température d'ouverture du gap ainsi que l'énergie du maximum de la bosse est inférieure comparée au composé x = 0.11. Dans les composés x = 0.15 et 0.17 la structure "pic-creux-bosse" n'apparait pas. A partir d'une analyse de poids spectral plus poussée (pour plus de détails voir le tiré à part de la page 117) nous pouvons montrer que ce gap est toujours présent dans le composé x = 0.15 mais pas dans le matériau x = 0.17. Dans (Nd,Ce)₂CuO₄ (NCCO), les mêmes structures sont observées dans la conductivité optique (Onose *et al.* 2001 et 2004) et dans la réflectivité (Lupi *et al.* 1999), mais une analyse détaillé en termes de transfert de poids spectrale n'a pas été faite.

A ce stade tout ce que nous pouvons dire est que dans les cuprates dopés électrons nous voyons un gap partiel dans la conductivité de l'état normal et que ce gap se ferme pour les hautes températures et concentrations de Ce. C'est déjà un comportement clairement différent des supraconducteurs dopés trous où la conductivité reste muette quand on parle du pseudogap. Pour aller au delà de cette constatation expérimentale il est nécessaire de tenter d'interpréter les données.

Vu la largeur de la phase antiferromagnétique et sa proximité de la phase supraconductrice dans le côté dopé électrons, il est naturel d'interpréter nos mesures dans un scénario d'onde de densité de spin. C'était le debut d'une collaboration avec Andy Millis (*Columbia University*). Des mesures de diffusion de neutrons (Thurston *et al.* 1990, Matsuda *et al.* 1992) et ARPES (Armitage *et al.* 2002) font penser à un ordre magnétique commensurable avec un vecteur d'onde (π, π) . Andy a montré que la conductivité optique obtenue dans un tel modèle décrit nos données. Avec cette interprétation, PCCO aurait une transition de phase entre un liquide de Fermi (phase non gapée) et un phase d'onde de densité de spin caractérisée par l'ouverture de ce gap partiel.

L'observation de ce gap dans la conductivité optique et son interprétation en termes d'onde de densité de spin nous permet de proposer le diagramme de phase de la Fig. 2.13. Le fait marquant de ce diagramme de phase est la ligne de séparation entre le liquide de Fermi et la phase d'onde de densité de spin qui se termine à l'intérieur du dôme supraconducteur dans un QCP. Il faut remarquer que, au contraire de NCCO, dans PCCO, pour deux teneurs en Ce différentes, cette phase d'onde de densité de spin coexiste avec la phase supraconductrice.

Si ce diagramme de phase est correct (et nous sommes en train d'y travailler) il saute aux yeux que la phase d'onde de spin se forme, d'après l'optique, à une température (T_W) supérieure à celle de Néel [ici mesurée pour NCCO (Mang *et al.* 2004)]. Nous avons



FIG. 2.13: Diagramme de phase pour les cuprates dopés électrons. T_W est la température d'ouverture du gap d'onde de densité de spin obtenue à partir des mesures optiques pour NCCO (Onose *et al.* 2004) et PCCO (thèse de Alexandre Zimmers). La ligne en tirets représente T_N obtenue pour NCCO par neutrons (Mang *et al.* 2004). La linge continue montre le dôme supraconducteur pour PCCO.

cherché à relier les deux phénomènes. Nous croyons que cette différence de température est une conséquence d'un couplage faible entre les plans CuO₂. Des fluctuations de la phase antiferromagnétique seraient responsables de l'ouverture à T_W du gap d'onde de densité de spin. T_N serait la manifestation de la formation de l'ordre à longue portée. Dans le Chap. 4 (les perspectives) nous reviendrons sur des possibilités de mieux comprendre cette relation.

2.4 Le Diagramme de Phase Optique

Et si nous n'avions que les mesures optiques pour construire le diagramme de phase des cuprates? Le résultat est le diagramme de phase (optique) proposé dans la Fig. 2.14. Ce diagramme de phase n'a pas pour but d'être complet. Son rôle est de montrer ce que les plusieurs facettes de l'analyse des donnés optiques nous raconte.

Dans le côté dopé trous l'analyse de la conductivité optique selon l'axe c et du temps de diffusion des quasiparticules dans le plan ab nous permet de tracer une ligne de pseudogap. Cependant, l'évolution de cette ligne au délà des dopages proches de l'optimal reste inconnue — la confusion entre les réponses du pseudogap et du condensat



FIG. 2.14: Diagrame de phase des cuprates construit uniquement à partir des donnés optiques.

étant le problème. A partir de l'optique nous pouvons aussi inférer que ce pseudogap ne s'ouvre pas sur toute la surface de Fermi. La perte d'aire sous la conductivité selon l'axe c (sensible à la réponse des quasiparticules anti-nodales) montre que ce gap s'ouvre selon les directions $(0, \pi)$ et $(\pi, 0)$. De son côté, l'absence de perte de poids spectral dans la conductivité du plan ab (plus sensible aux quasiparticules nodales) indique que le pseudogap ne s'ouvre pas selon les directions (π, π) . Évidemment cette information était déjà connue par ARPES qui montre cet effet directement. Nous pouvons aussi dire que l'état normal au delà de la ligne de pseudogap ne suit pas un comportement attendu par un liquide de Fermi traditionnel. Cette conclusion vient surtout d'un taux de diffusion qui dépend linéairement de la fréquence. L'ensemble des donnés pour l'état normal dans le régime sur-dopé n'est pas encore assez important pour permettre de tirer des conclusions claires.

La phase supraconductrice du côté dopé trous se manifeste par une perte d'aire aux fréquences finies de la conductivité optique. Dans la majorité des composés nous voyons seulement cette perte d'aire mais dans quelques matériaux sous-dopés il existe des indications d'observation du gap supraconducteur. La comparaison de l'aire perdue sous la conductivité (et surtout de l'énergie caractéristique de cette perte d'aire) avec le poids du condensat superfluide nous permet d'établir des contraintes sur le mécanisme de la supraconductivité. Nous voyons que dans le régime sous-dopé des états de très haute énergie (2 eV) participent à la formation du superfluide tandis que dans les régimes optimal et sur-dopé le condensat est construit à partir d'états qui ont une

2.4. LE DIAGRAMME DE PHASE OPTIQUE

énergie comparable au gap supraconducteur.

Du côté dopé électrons, nous voyons un transfert de poids spectral des basses vers les hautes énergies, caractéristique de l'ouverture d'un gap. Comme un pic de Drude persiste dans la phase gapée, nous pouvons dire que ce gap est partiel. Il est aussi clair que la température d'ouverture de ce gap diminue en augmentant le dopage et que pour des dopages légèrement au delà de l'optimal, cette phase gapée n'existe plus. L'étendue de la phase antiferromagnétique dans le côté dopé électrons nous mène à interpréter ce gap comme la manifestation d'une onde de densité de spins. A partir de cela nous pouvons dire que la ligne de formation du gap de l'état normal représente une ligne de transition de phase et que le point où elle rejoint 0 K est un point quantique critique, entouré par le dôme supraconducteur.

La phase supraconductrice est caractérisée par la perte d'aire sous la conductivité mais aussi par une signature du gap supraconducteur dans la conductivité optique. La comparaison entre l'aire perdue et le poids du superfluide n'a pu être effectuée que pour une composition sur-dopée et une optimalement dopée. Dans ces deux cas, les états qui contribuent à la formation du superfluide sont de basse énergie ($< 6\Delta$).

Dans le chapitre 4 nous reviendront sur ces points et nous proposerons des stratégies pour mieux s'orienter à l'intérieur de ce labyrinthe qu'est le diagramme de phase des cuprates. 50

Chapitre 3

Supraconductivité Hors-Equilibre

En parallèle à la recherche sur les propriétés optiques de cuprates, je m'intéresse aussi à l'état hors-équilibre des supraconducteurs BCS (métaux et alliages). Quand je parle d'un état supraconducteur hors-équilibre je fais référence à un état où le nombre de quasiparticules non appariés est supérieur à celui prédit par la thermodynamique BCS. Un tel état peut être crée par l'injection de quasiparticules dans un supraconducteur ou par la brisure de paires de Cooper. Le système va alors relaxer vers son état fondamental avec les quasiparticules en excès qui se recombinent en paires de Cooper.

En particulier, j'utilise une technique pompe-sonde où des paires de Cooper sont brisées par un photon ayant une énergie supérieure à 2Δ et les changements des propriétés optiques entre l'état photo-excité et le fondamental sont mesurées avec un photon ayant une énergie aux alentours de 2Δ . Notre version du montage pompe-sonde a été décrite dans la Section 1.4.1 et dans le tiré à part de la page 127.

Dans ce chapitre je discute nos résultats obtenus à partir de mesures sur Pb, Nb, NbN, Nb_{0.5}Ti_{0.5}N et Pb_{0.75}Bi_{0.25} ainsi que pour le supraconducteur plus exotique MgB₂.

3.1 Une Brève Histoire

Burstein *et al.* (1961) étaient les premiers à estimer le taux de recombinaison des paires dans un supraconducteur hors équilibre en partant d'un processus radiatif (émission d'un photon). Ils ont obtenu un temps de 0.4 s. Ce resultat a été contesté par les mesures de tunnel faites par Ginsberg (1962), où le temps de recombinaison de quasiparticules injectées dans un supraconducteur était de 10^{-7} s, indiquant que le processus dominant était l'émission de phonons plutôt que de photons. C'étaient Rothwarf et Taylor (1967) qui ont montré que le temps de vie de l'état excité était en réalité plus long

que le temps de recombinaison simple des quasiparticules — un effet du à la brisure de paires par des phonons.

La plus grande partie des études des supraconducteurs hors-équilibre ont étés faites par l'injection de quasiparticules non appariées dans des jonctions tunnel (Miller et Dayem 1967, Levine *et al.* 1968, Gray *et al.* 1969, Gray 1971, Tinkham 1972). Ce sont des mesures en état stationnaire où l'état excité est détecté par une réponse tunnel moyenne qui s'écarte de celle à l'équilibre. Le taux de recombinaison est alors estimé à partir de ces mesures en prenant une relaxation exponentielle simple.

Testardi (1971) a été le premier à montrer que la supraconductivité pouvait être détruite par une lumière intense. Il a aussi montré que ce processus ne correspondait pas à un effet de chauffage du réseau cristallin : les photons avec une énergie $\hbar \omega > 2\Delta$ brisent des paires.

Une description plus complète de l'état hors-équilibre a été accompli par Owen et Scalapino (1972) qui, à partir d'un potentiel chimique effectif (μ^*), ont calculé un état avec des quasiparticules en excès caractérisé par une diminution du gap supraconducteur. Une alternative proposée par Parker (1975) a été de décrire le système par une température effective (T^*) basée sur les phonons avec une énergie supérieure à 2Δ . Pour des faibles perturbations, les deux approches (T^* et μ^*) sont équivalentes.

La première mesure directe des temps de relaxation n'a été faite qu'en 1991 par Johnson qui a utilisé un laser et une électronique rapide afin de regarder des tensions transitoires dans des films de Nb avec une résolution de 100 ps.

Plus récemment nous mêmes (voir le tiré à part de la page 139) et d'autre groupes (Kabanov *et al.* 1999, Kaindl *et al.* 2000, Averitt *et al.* 2001, Kaindl *et al.* 2002, Segre *et al.* 2002) ont montré l'intérêt des méthodes pompe-sonde complètement optiques pour l'étude des supraconducteurs (hautes et basses T_c) hors-équilibre.

3.2 Les Quasiparticules en Excès

L'électrodynamique des supraconducteurs BCS en équilibre a été discuté dans la Section 2.1.1. Nous sommes particulièrement intéressés par la transmission dans l'infrarouge lointain, mais les mêmes commentaires seront valables pour la réflectivité. Comme indiqué dans la Fig. 2.3 (page 30), la transmission dans les énergies comparables à celle du gap dans un supraconducteur BCS augmente par rapport à l'état normal. Nous pouvons alors lier cette augmentation de transmission avec le nombre de paires de Cooper dans le système. C'est l'atout principal de la spectroscopie pompe-



FIG. 3.1: Densité d'états pour un supraconducteur BCS en équilibre (a) et hors-équilibre (b).

sonde optique dans les supraconducteurs BCS. Dans cette section nous allons poser les fondements pour quantifier le temps de relaxation et le nombre de quasiparticules en excès mesurés par infrarouge.

Comme nous l'avons déjà mentionné à plusieurs reprises, un photon d'énergie $\hbar\omega >$ 2Δ est absorbé dans un supraconducteur et crée des quasiparticules en excès par la brisure de paires de Cooper. Dans nos mesures, nous envoyons un photon d'énergie $\hbar\omega_L$ sur un supraconducteur en équilibre décrit par la densité d'états de la Fig. 3.1 (a). Ces photons, dont l'énergie est quelques centaines de fois supérieure au gap, vont briser des paires et créer des quasiparticules très au-dessus du niveau de Fermi. Rapidement (à l'échelle de centaines de femtosecondes) ces quasiparticules de haute énergie relaxent par des interactions électron-électron et électron-phonon vers des énergies proches de Δ . Dans cette relaxation d'autres paires sont brisées dans un processus de cascade et chaque quasiparticule initialement créee par le laser va produire approximativement $\hbar\omega_L/2\Delta$ quasiparticules au bord du gap supraconducteur. Nous devons alors considérer les phonons dans cette dynamique. Ceux ayant une énergie plus grande que 2Δ vont briser des paires qui se recombinent en créant des phonons d'énergie 2Δ . La population de phonons va ainsi relaxer graduellement vers une énergie 2Δ par phonon. Nous aurons toujours des phonons d'énergie plus faible que 2Δ mais ces derniers ne peuvent pas agir sur les paires et donc ne seront pas considérés dans notre analyse. Une fois que les quasiparticules et les phonons ont relaxé, le système arrive à l'état schématisé dans la Fig. 3.1 (b). Cet état est caractérisé par un nombre de quasiparticules non appariées en excès au bord du gap et, comme proposé par Owen et Scalapino (1972), par un gap diminué.



FIG. 3.2: "Bottle-necking" des phonons. Compétition entre recombinaison de quasiparticules, brisure de paires et temps d'échappement des phonons.

La retour vers l'état fondamental [Fig. 3.1 (a)] doit prendre en compte un effet de "bottle-necking" des phonons comme schématisé dans la Fig. 3.2. Deux quasiparticules d'énergie Δ se recombinent en une paire de Cooper en un temps τ_R en émettant un phonon d'énergie 2 Δ . Du côté des phonons, un phonon d'énergie 2 Δ peut briser une pair de Cooper en un temps caractéristique τ_B et créer deux quasiparticules au bord du gap. Ces phonons d'énergie 2 Δ ne sont disponibles que pendant un certain temps τ_{γ} , puisqu'ils peuvent relaxer anharmoniquement vers des énergies inférieures à 2 Δ ou tout simplement partir du matériau.

Le cas général pour un nombre arbitraire de quasiparticules en excès a été traité par Rothwarf et Taylor (1967). Ici, je ne suis intéressé que par la limite de faibles perturbations où le nombre de quasiparticules en excès est très inférieur à celles produites par la thermodynamique BCS. Les équations de Rothwarf et Taylor peuvent alors être linéarisées (Gray 1971) ce qui donne :

$$\frac{dN_{qp}}{dt} = -\frac{2N_{qp}}{\tau_R} + \frac{2N_\Omega}{\tau_B} \tag{3.1}$$

 et

$$\frac{dN_{\Omega}}{dt} = -\left(\frac{N_{\Omega}}{\tau_B} + \frac{N_{\Omega}}{\tau_{\gamma}}\right) + \frac{N_{qp}}{\tau_R}.$$
(3.2)

 N_{qp} est le nombre de quasiparticules d'énergie Δ en excès et N_{Ω} est le nombre de phonons ayant l'énergie 2Δ . Le premier terme à droite de l'Éq. 3.1 nous dit que la population de quasiparticules en excès diminue avec la recombinaison de deux quasiparticules. Le deuxième terme nous dit que la brisure d'une paire par un phonon augmente cette population. La population des phonons (Éq. 3.2) subit un effet inverse. En plus le terme avec τ_{γ} représente la diminution de cette population du à la sortie d'un phonon du système. Si nous prenons une relaxation exponentielle pour N_{qp} et N_{Ω} , le système d'équations donné par 3.1 et 3.2 peut être résolu. Definissons les taux

3.2. LES QUASIPARTICULES EN EXCÈS

 $R = \tau_R^{-1}, B = \tau_B^{-1}$ et $\gamma = \tau_\gamma^{-1}$, ce qui donne un temps de recombinaison effectif :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{2R + B + \gamma}{2} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{8\gamma R}{(2R + B + \gamma)^2}} \right].$$
 (3.3)

Une deuxième solution avec le signe positif devant la racine carrée donne le temps pour que les populations de phonons et quasiparticules en excès arrivent à l'équilibre. La condition $\gamma \ll R$ (pour $T \gtrsim T_c/2$) est souvent respectée ce qui nous permet d'approximer l'Éq. 3.3 par :

$$\tau_{eff} = \tau_{\gamma} \left(1 + \frac{\tau_R}{2\tau_B} \right), \qquad (3.4)$$

Une expression utile pour les interprétations qualitatives du processus hors-équilibre.

Le temps de disponibilité des phonons dépend de facteurs divers tels que la qualité de l'échantillon, l'épaisseur des couches minces et le désaccord acoustique entre film et substrat (Kaplan 1979). Il n'existe pas un calcul précis pour la dépendance en température de τ_{γ} mais nous pouvons toujours spéculer. Pour des températures sensiblement plus faibles que la température de Debye, la résistance de Kaptiza à une interface se comporte comme T^3 (NATO 1980). Comme une résistance de Kaptiza élevée rend la sortie des phonons du matériau moins probable, en première approximation nous avons $\tau_{\gamma} = \tau_{\gamma}^{0} + aT^{3}$. Remarquons que cette correction en T^{3} est parfois utile dans des ajustements mais le terme dominant τ_{γ}^{0} est toujours dépendent de facteurs extrinsèques.

Plusieurs temps (intrinsèques) de diffusion pour les supraconducteurs métalliques ont été calculés par Kaplan *et al.* (1976), en particulier τ_R et τ_B :

$$\frac{1}{\tau_R(\omega)} = \frac{1}{1+f(\omega)} \left(\frac{\Delta_0}{k_B T_c}\right)^3 \frac{1}{\tau_R^0} \times (3.5)$$
$$\times \int_{\omega+\delta}^{\infty} d\Omega \ \Omega^2 \frac{\Omega-\omega}{\sqrt{(\Omega-\omega)^2-\delta^2}} \left[1+\frac{\delta^2}{\omega(\Omega-\omega)}\right] [n(\Omega)+1] f(\Omega-\omega)$$

 et

$$\frac{1}{\tau_B(\omega)} = \frac{1}{\tau_B^0} \int_{\delta}^{\omega-\delta} \frac{d\Omega}{\sqrt{\Omega^2 - \delta^2}} \frac{\Omega(\omega - \Omega) + \delta^2}{\sqrt{(\omega - \Omega)^2 - \delta^2}} \left[1 - f(\Omega) - f(\omega - \Omega)\right].$$
(3.6)

 $\tau_R^0 = \hbar Z_1(0)/2\pi b (k_B T_c)^3$ est le temps de recombinaison intrinsèque à une température proche de $T_c/2$ et $\tau_B^0 = \hbar N/4\pi^2 N(0) \langle \alpha^2 \rangle \Delta_0$ est le temps de brisure d'une paire par un phonon à 0 K. $Z_1(0)$ est un facteur de renormalisation, N(0) est la densité d'états à une seule particule au niveau de Fermi, N est la densité d'ions et $\langle \alpha \rangle^2$ est la fonction



FIG. 3.3: (a) Temps de recombinaison effectif (τ_{eff}) calculé à partir de τ_R , τ_B et τ_γ ($\tau_R^0 = \tau_B^0 = 100 \text{ ps}$; $\tau_\gamma = 300 \text{ ps}$). (b) Evolution en température du nombre de quasiparticules en excès. La courbe en tirés utilise les mêmes paramètres utilisés dans le panneau (a). Pour les autres courbes, le chiffre à coté de chaque ligne indique le rapport τ_R^0/τ_B^0 utilisé.

de Eliashberg moyennée sur le spectre de phonons. ω est l'énergie des quasiparticules qui se recombinent ou celle des phonons qui brisent les paires. Le facteur de Bose et de Fermi sont donnés par $n(\Omega) = [\exp(\Omega/k_B T) - 1]^{-1}$ and $f(\Omega) = [\exp(\Omega/k_B T) + 1]^{-1}$, respectivement.

La Fig. 3.3 (a) montre τ_R et τ_B calculés à partir des Éqs. 3.6 et 3.6. Nous voyons que τ_R diverge à 0 K tandis que τ_B reste fini. Cela implique que, à basse température, toute énergie transférée des photons vers le supraconducteur apparaît comme des quasiparticules en excès. À des températures plus élevées, l'énergie des photons sera distribuée entre quasiparticules et phonons :

$$N_{qp}(0)\Delta_0 = N_{qp}(T)\Delta(T) + N_{\Omega}(T)2\Delta(T).$$
(3.7)

Quand les populations de phonons et quasiparticules sont en équilibre, nous avons $N_{qp}/\tau_R = N_{\Omega}/\tau_B$. Ainsi :

$$\frac{N_{qp}(T)}{N_{qp}(0)} = \frac{\Delta_0}{\Delta(T)} \frac{1}{1 + 2\tau_B/\tau_R}.$$
(3.8)

Les Éqs. 3.3, 3.4 et 3.8 nous permettent de decrire le nombre de quasiparticules en excès et le temps de recombinaison effectif en fonction de la température. Des simulations de ces grandeurs sont montrées dans la Fig. 3.3. Remarquons que, au contraire de τ_{eff} , le nombre de quasiparticules en excès ne dépend que du rapport τ_R^0/τ_B^0 et pas de τ_{γ} .

3.3. LES ALLIAGES CLASSIQUES

L'analyse précédente est basée sur une réponse intégrée et ne profite pas de la discrimination en fréquence d'un spectre infrarouge. Or, quand nous résolvons spectralement les impulsions sonde nous pouvons comparer le spectre excité avec celui en équilibre et mesurer directement l'affaiblissement du gap supraconducteur.

La Fig. 2.3 (page 30) montre que la transmission (ou la réflectivité) de l'état supraconducteur dépend de la conductivité optique. Ainsi, une faible modification de σ entraîne un changement dans la transmission :

$$-\frac{\Delta \mathfrak{T}}{\mathfrak{T}} = \frac{\mathfrak{T}(\sigma + \delta \sigma) - \mathfrak{T}(\sigma)}{\mathfrak{T}(\sigma)},\tag{3.9}$$

où $\delta \sigma = \sigma(\Delta + \delta \Delta) - \sigma(\Delta)$ et $\delta \Delta$ est le changement du gap produit par la photoexcitation. Cette approche nous permettra d'utiliser directement les équations de Mattis et Bardeen pour décrire l'état excité.

3.3 Les Alliages Classiques

Dans quelle mesure le traitement discuté dans la Sec. 3.2 décrit-il la réponse des supraconducteurs hors-équilibre? Pour mieux comprendre les limitations de ce formalisme et les informations que nous en tirer, nous avons mesuré littéralement plusieurs dizaines de films de Pb, Nb, NbN, Nb_{0.5}Ti_{0.5}N et Pb_{0.75}Bi_{0.25}. La multiplicité de films du même matériau nous permet de mieux cerner ce qui est une réponse intrinsèque et ce qui ne l'est pas (par exemple du chauffage indésirable).

3.3.1 Réponse Intégrée

Commençons par le plus simple. La Fig. 3.4 nous montre le rapport entre la transmission dans l'état supraconducteur et celle dans l'état normal pour tous les composés étudiés. Les symboles sont les données expérimentales et les lignes des ajustements BCS. Cette figure nous permet de vérifier que l'interprétation BCS de la transmission infrarouge de ces supraconducteurs est précise et que donc nous pouvons obtenir des paramètres plus fondamentaux. Nous sommes particulièrement intéressés par le nombre de paires dans le système.

Quand nous utilisons notre montage pompe-sonde dans ce système, nous pouvons obtenir soit une réponse intégrée en fréquence soit un spectre en fonction du retard pompe-sonde. La première méthode est plus rapide et la deuxième plus informative. Nous devons ainsi choisir un juste équilibre entre les deux. En règle générale, nous



FIG. 3.4: Rapport entre la transmission de la phase supraconductrice (\mathcal{T}_S) et celle de l'état normal (\mathcal{T}_N) pour plusieurs supraconducteurs classiques. Les symboles sont des données expérimentales et les traits des ajustements avec la théorie BCS.

mesurons la réponse intégrée pour plusieurs retards pompe-sonde afin de déterminer la dynamique du système et nous limitons les mesures de spectres au retard zéro (pompe et sonde en coïncidence) où le signal est maximal.

Dans la Fig. 3.5 nous regardons cette transmission intégrée approximativement dans la gamme 5–100 cm⁻¹. Ces données sont obtenues par le laser qui brise de paires et les impulsions synchrotron qui mesurent la variation de la transmission infrarouge. Tous ces systèmes ont des temps typiques de relaxation entre la centaine de picosecondes et quelques nanosecondes. Dans les échantillons de Pb et PbBi nous observons une deuxième relaxation avec un temps très long mais nous avons montré que cette composante était d'origine thermique. Elle ne sera pas discutée ici. Si nous éliminons cette contribution thermique, nous voyons que tous les échantillons à toutes températures peuvent être décrits par une relaxation exponentielle unique. Nous pouvons alors obtenir le temps de relaxation effectif à partir de la pente initiale. L'amplitude du signal est une mesure du nombre du quasiparticules en excès. Nous pouvons ainsi analyser ces grandeurs en termes des calculs microscopiques donnés par les Éqs. 3.3 et 3.8.

La Fig. 3.6 (a) montre le temps effectif de relaxation pour le Nb et pour le Nb_{0.5}Ti_{0.5}N en fonction de la température. Les lignes sont des ajustements avec l'Éq. 3.3. Les données sont bien décrites par cet ajustement pour des températures supérieures à ap-



FIG. 3.5: Variation de la transmission intégrée ($\omega \leq 100 \text{ cm}^{-1}$) de plusieurs films supraconducteurs où un état hors-équilibre est créé par la brisure de paires à travers un laser. Le retard zéro est la coïncidence entre pompe et sonde.



FIG. 3.6: Évolution en température du (a) temps effectif de relaxation pour Nb et $Nb_{0.5}Ti_{0.5}N$ et (b) nombre de quasiparticules en excès pour tous nos matériaux.



FIG. 3.7: $2\Delta_0/k_BT_c$ versus τ_R/τ_B . Les symboles pleins sont obtenues à partir de nos mesures. Ceux ouverts viennent des calculs de Kaplan *et al.* (1976).

proximativement $T_c/2$. Une des explications possibles pour le désaccord en dessous de $T_c/2$ est le faible nombre de quasiparticules prévu par la théorie BCS dans cette plage de températures. Notre modélisation part du principe que le système est dans le régime de faibles perturbations. À une température suffisamment basse cette approximation n'est jamais valable.

La Fig. 3.6 (b) montre l'évolution en température du nombre de quasiparticules en excès dans tous les matériaux étudiés. L'analyse de N_{qp} présente un énorme avantage par rapport à celle du temps de relaxation. Au contraire de l'Éq. 3.3, l'Éq. 3.8 ne contient pas le temps de disponibilité du phonon τ_{γ} , un paramètre qui dépend de la forme de l'échantillon et de la qualité du contact thermique entre film et substrat. À partir des ajustements de la Fig. 3.6 nous ne pouvons pas déterminer des valeurs absolues pour τ_R et τ_B mais seulement leur rapport. Ce rapport est représentatif du couplage électron-phonon dans le système — un temps de brisure de paires τ_B long par rapport à τ_R correspond à une valeur $2\Delta_0/k_BT_c$ plus élevé, comme montré dans la Fig. 3.7.

3.3.2 Spectres Photo-Induits

L'intérêt de construire notre montage pompe-sonde dans un anneau synchrotron est justement de pouvoir faire de la spectroscopie, ce que nous n'avons pas encore discuté. Le comportement temporel et en température peut être bien compris à partir des mesures intégrées de la Sec. 3.3.1. Par contre, la diminution du gap supraconducteur



FIG. 3.8: Variation de la transmission dans l'infrarouge lointain du à la présence de quasiparticules en excès dans plusieurs supraconducteurs classiques. Pour chaque courbe la valeur $\delta\Delta$ indiquée répresente la diminution du gap.

prévue par Owen et Scalapino (1972) dans l'état hors-équilibre ne peut pas être vue dans ces mesures. Nous devons alors regarder le spectre photo-induit. Nous pourrions mesurer des spectres pour plusieurs retards pompe-sonde. Le temps requis pour chaque spectre photo-induit est assez long (de l'ordre de l'heure). Sachant que les modes d'opération de l'anneau synchrotron qui produit les impulsions le plus courtes ne sont pas ses modes les plus stables, ces mesures très longues sont à proscrire. En plus, la nécessité de prendre des spectres pour plusieurs retards est douteuse. Dans nos tests, aucune information supplémentaire vraiment utile n'a été obtenue. Un seul spectre suffit et nous nous limitons à prendre pour chaque échantillon celui en coïncidence pompe-sonde.

Le spectres de l'état de quasiparticules en excès sont montrés dans la Fig. 3.8. Ces spectres sont ajustés par l'Éq. 3.9 avec une conductivité optique du type Mattis-Bardeen (Zimmermann *et al.* 1991). Nous pouvons obtenir alors la valeur de la réduction du gap supraconducteur due à la brisure de paires. Comme à basse température le nombre de paires dans le système est proportionnel au gap supraconducteur, nous pouvons aussi estimer le nombre de paires brisées et alors vérifier notre hypothèse de faible perturbation. Quand nous faisons ce calcul nous voyons que, effectivement, nos mesures pour NbN et Nb_{0.5}Ti_{0.5}N ne sont plus dans ce régime à basse température. Cela explique alors le moins bon accord entre ajustement et données pour ces deux matériaux.



FIG. 3.9: Le panneau de gauche montre les bandes calculées par Kortus *et al.* (2001). Les cylindres selon les directions $\Gamma - A$ sont les bandes σ et la région tubulaire au milieux de la figure sont les bandes π . Le panneau de droite montre une conductivité tunnel mesurée par Giubileo *et al.* (2001) qui indique clairement la présence de deux gaps.

3.3.3 Résumons...

Nos mesures et notre analyse de l'état hors-équilibre des supraconducteurs conventionnels nous montre que les temps de relaxation et le nombre de quasiparticules en excès mesurés peuvent être reliés à des propriétés plus fondamentales du système. Les spectres photo-induits dans l'infrarouge lointain nous donnent une mesure directe de la diminution du gap supraconducteur et tout est très bien compris. Et si on prenait alors un supraconducteur un peu moins conventionnel?

3.4 Le Diborure de Magnésium

En 1957 Swift et White ont mesuré la capacité thermique de MgB_2 jusqu'à 18 K. Leur papier ne contient aucune figure (les données sont dans un tableau) et ils présentent une longue discussion pour argumenter que leur mesure de la température est très précise. Voilà quelqu'un qui a passé complètement à côté d'une grande découverte. En effet, si nous regardons de près leur mesure, un point aux environs de la température de transition que nous connaissons aujourd'hui déviait de la tendance globale de la courbe. Il a fallu attendre 2001 pour que Nagamatsu *et al.* découvrent par hasard la supraconductivité dans ce composé.

Et finalement MgB₂ était franchement intéressant. Déjà par sa température critique (40 K) extrêmement élevée pour un système basé sur un mécanisme de couplage électron-phonon plutôt classique. En suite parce que la surface de Fermi calculée par Kortus *et al.* (2001) prévoyait deux bandes au niveau de Fermi — une bande σ avec


FIG. 3.10: Partie réelle de la conductivité pour un cristal de MgB_2 (Perucchi *et al.* 2002). Les flèches sont ajoutés par moi.

un caractère bi-dimensionnel et une bande π avec un caractère tri-dimensionnel. Mais ce n'est pas tout. Liu, Mazin et Kortus (2001) ont prévu que ces deux bandes deviendraient supraconductrices avec deux gaps différents de sorte que $\Delta_{\sigma} \approx 3\Delta_{\pi}$. Et ces deux gaps ont étés observés par Giubileo *et al.* (2001) en STM. La cerise sur le gâteau : les deux gaps se ferment à la même température. La Fig. 3.9 montre les bandes prédites par Kortus *et al.* et les deux gaps observés dans la conductivité tunnel par Giubileo *et al.* La présence de deux bandes est aussi indiquée par des mesures de chaleur spécifique (Bouquet *et al.* 2001), Raman (Quilty *et al.* 2003) et ARPES (Souma *et al.* 2003).

La supraconductivité à deux bandes est un des premiers problèmes à être traité après la publication de la théorie BCS. Suhl, Matthias et Walker (1959) ont montré que pour deux bandes qui n'interagissent pas entre-elles, deux températures critiques existent. Les choses deviennent intéressantes quand on introduit une petite interaction entre ces bandes. Dans ce cas le système, dans sa totalité, passe la transition à la température la plus élevée mais les deux gaps sont préservés. Choi *et al.* (2002) ont montré que ce scénario de faible interaction est celui de MgB₂. Mais MgB₂ n'est pas le premier système où l'on observe une supraconductivité à deux bandes. C'était déjà le cas de SrTiO₃ dopé Nb, mais avec une T_c inférieure au Kelvin (Binnig *et al.* 1980).

Non seulement MgB₂ montre deux bandes mais il bat aussi le record de T_c pour les supraconducteurs "classiques".

3.4.1 L'Infrarouge de Deux Gaps

La présence de deux gaps dans MgB_2 a immédiatement suscité des questions dans la communauté infrarouge. Plusieurs équipes ont mesuré la réponse optique de MgB_2 (Tu *et al.* 2001, Jung *et al.* 2002, Pimenov, Loidl et Krasnosvobodtsev 2002, Kaindl *et al.* 2002, Perucchi *et al.* 2002) sans pouvoir pour autant affirmer que deux gaps



FIG. 3.11: Simulation de la réponse optique d'un supraconducteur à deux gaps dans un modèle de conductivité en parallèle. (a) Partie réelle de la conductivité; (b) partie imaginaire de la conductivité et (c) réflectivité. Les diverses courbes sont pour des différentes fractions du petit gap par rapport au grand gap. La température est de l'ordre de $\Delta_1/5$. Nous avons pris $\Delta_2 = 2\Delta_1$.

existent. En règle général on observe un gap qui peut être attribué à la bande π (le gap d'énergie plus faible). La principale raison avancée serait une bande σ qui se trouverait dans la limite propre (et on revient sur les mêmes arguments des cuprates). Sans aucun doute, la raison la plus farfelue pour ne pas voir le gap Δ_{σ} est celle de Kaindl *et al.* : il n'aurait pas été observé parce qu'il se trouverait en dehors de leur gamme spectrale... Ils ont évidemment tort puisque les autres groupes ne le voient non plus en couvrant une gamme plus large. Perucchi *et al.* sont aussi parmi ceux qui disent ne pas avoir vu les deux gaps. Une de leurs mesures est reproduite dans la Fig. 3.10 où j'ai ajouté deux flèches. Nous voyons clairement un gap (indiqué par la flèche π) qui est le même vu par tous les autres groupes. Mais nous voyons aussi une anomalie dans la conductivité que j'ai indiqué par la flèche σ . Mon interprétation est justement que cette anomalie est le deuxième gap.

La conductivité optique d'un système à deux gaps (π et σ) peut être décrite par un modèle simple de superposition des conductivités (réponses en parallèle) de la forme :

$$\sigma(\omega) = a_{\pi}\sigma_{\pi}(\omega) + a_{\sigma}\sigma_{\sigma}(\omega), \qquad (3.10)$$

où les coefficients a_i sont les poids de chaque bande. Les conductivités de chaque bande sont celles prévues par Mattis-Bardeen. À partir de cette hypothèse il devient facile de montrer que la réflectivité du système est dominée par le grand gap mais que le minimum de la conductivité optique est lié au petit gap. La Fig. 3.11 illustre ce propos. Nous attendons que dans MgB₂ les poids des deux bandes soient équivalents.



FIG. 3.12: Mesures (cercles) et simulations Mattis-Bardeen du rapport $\mathcal{R}_S/\mathcal{R}_N$ pour une couche mince de MgB₂.

Si nous comparons les panneaux (a) et (c) pour cette proportion $(a_1/a_2 = 0.5)$ de petit et grand gaps nous voyons un bord dans la réflectivité proche du grand gap tandis que la partie réelle de la conductivité a un minimum proche du petit gap et une anomalie proche au grand gap. La similitude entre cette conductivité et celle de la Fig. 3.10 est frappante!

La domination de la réflectivité par le grand gap vient de la partie imaginaire de la conductivité. L'électrodynamique de Mattis-Bardeen nous dit que aux basses fréquences ($\omega \leq 2\Delta$) la partie imaginaire de la conductivité se comporte en $1/\omega$ tandis que la partie réelle est proche de zéro. La réflectivité aux basses fréquences est ainsi largement dominée par σ_2 . Si les poids spectraux des deux bandes ne sont pas très différents, le terme en $1/\omega$ de la partie imaginaire de la conductivité de la bande ayant le plus grand gap va survivre à des plus hautes fréquences. Contrairement à l'intuition, la présence de deux gaps dans le système ne va pas produire un double bord dans la réflectivité, mais plutôt un élargissement de ce bord.

En collaboration avec Larry Carr (*Brookhaven National Laboratory*) nous avons mesuré le rapport entre la réflectivité à 6 K et celle de l'état normal d'une couche mince de MgB₂. Nos simulations produisent le résultat de la Fig. 3.12. Nous pouvons toujours obtenir des ajustements acceptables avec un seul gap — d'où toute la confusion dans la littérature. Par contre, l'introduction d'un deuxième gap est l'unique façon de reproduire l'élargissement du bord de réflectivité observé. Cela dit, utiliser la Fig. 3.12 pour affirmer la présence de deux gaps est inadmissible. Tout ce qu'on peut se permettre est d'avoir de forts soupçons.



FIG. 3.13: Dépendance en température du nombre de quasiparticules en excès dans MgB_2 (cercles) et des simulations avec un seul gap.

3.4.2 Deux Bandes Hors-Équilibre qui se Parlent

Les fonctions optiques de Mattis et Bardeen (1958) empêchent l'observation claire de deux gaps dans MgB₂. Cependant, la présence d'une deuxième bande va modifier la dynamique de relaxation d'un état hors-équilibre photo-induit. Ici nous traitons cet effet.

Malgré les deux bandes, quelques études de la dynamique de relaxation de la supraconductivité hors-équilibre dans MgB_2 n'ont vu qu'un seul temps de relaxation (Xu *et al.* 2003, Demsar *et al.* 2003, Demsar, Averitt et Taylor 2004). Soit les bandes ont le même temps de relaxation soit quelque chose de plus complexe se passe.

À partir de nos mesures hors-équilibre dans MgB₂ nous avons déterminé l'évolution en température du nombre de quasiparticules en excès, montrée dans la Fig. 3.13. En accord avec les mesures qui ne voient qu'un seul temps de relaxation (et un seul gap), nos données peuvent elles aussi être décrites par une bande unique. *Cependant, ce n'est pas la même bande qui décrit les données à l'équilibre*! Si nous revenons au spectre à l'équilibre, nous pouvons l'interpréter par un ou deux gaps. Mais dans les deux cas il faut introduire un gap vers 50 cm⁻¹. Pour décrire l'évolution du nombre de quasiparticules en excès, le gap (unique) doit être à 30 cm⁻¹! La domination du grand gap dans les mesures statiques est le comportement normal d'un système à deux bandes. Mais pourquoi voit-on un gap beaucoup plus petit quand on brise des paires?

Pour répondre à cette question nous devons regarder le spectre hors-équilibre montré dans la Fig. 3.14. La tentative de décrire ce spectre avec un seul gap (ligne en tirets) n'aboutit pas. Nous pouvons retrouver l'amplitude du signal mais c'est a peu près tout.



FIG. 3.14: Réflectivité hors-équilibre de MgB₂ (cercles). la ligne en tirets utilise un seul gap $2\Delta = 48 \text{ cm}^{-1}$ qui diminue de -0.17 cm^{-1} dans l'état photo-excité. La ligne pointillée simule un système à deux gaps avec une diminution de -0.2 cm^{-1} and -0.38 cm^{-1} pour $2\Delta_{\pi}$ et $2\Delta_{\sigma}$, respectivement (diminution de 0.7 % dans chaque bande). La ligne continue prend en compte aussi deux gaps mais seulement le gap π diminue (de -0.65 cm^{-1}) dans l'état excité.

Si nous prenons un système avec deux gaps et nous admettons que les quasiparticules créées dans une bande se recombinent dans cette même bande, nous aurions un système ou les deux gaps diminueraient dans l'état photo-excité. Non seulement cette description (ligne en pointillés) ne décrit pas le système, mais en plus elle introduit des structures absentes des données. Il ne reste alors qu'une description : le système possède deux gaps mais la recombinaison des quasiparticules en excès ne se passe qu'au bord du gap ayant la plus petite énergie. Dans ce cas, seulement le petit gap diminuerait dans l'état photo-excité. C'est justement la simulation (trait plein) qui marche dans la Fig. 3.14. Cette description revient à dire que, une fois excitées, les quasiparticules de la bande σ changent de bande (ou plutôt, ont leur énergie transférée vers la bande π) avant de se recombiner. Toutes les mesures sont alors expliquées. Les spectres en équilibre sont dominés par le grand gap mais le temps de relaxation et le nombre de quasiparticules en excès ne voient que le petit gap.

Si nous revenons en arrière, la théorie de Suhl, Matthias et Walker dit que les deux bandes doivent communiquer dans le cas d'une T_c unique. Le spectre hors équilibre montre justement la communication entre ces deux bandes.

Il reste à établir le mécanisme de cette communication. Nous pouvons penser en termes de transfert de quasiparticules entre les bandes ou en termes de transfert d'énergie seulement (celui que je préfère). Dans le tiré à part de la page 145 nous discutons ces mécanismes. Ici je propose un avant goût du processus. Je ne crois pas au transfert physique des quasiparticules de la bande σ vers la bande π . Cela reviendrait à détruire complètement la supraconductivité dans la bande σ , un fait contraire aux observations expérimentales. Dans notre vision, seulement l'énergie des quasiparticules σ est transférée. Considérons le processus de photo-excitation de la bande σ . Le laser crée des quasiparticules non appariées très au dessus de E_F . Dans la relaxation de ces quasiparticules vers le bord du gap des phonons seront crées. Ces phonons peuvent alors briser de paires dans la bande π . Ce processus va donc transférer l'énergie de la bande σ vers la bande π et augmenter sa population de quasiparticules en excès. Nous soupçonnons le phonon E_{2g} (Shukla *et al.* 2003) d'être le responsable de ce processus. Pour connaître les raisons pour que le transfert d'énergie de la bande σ soit moins efficace voir page 145.

L'affaire MgB_2 n'est pas encore close. Même la réponse infrarouge des supraconducteurs conventionnels hors-équilibre n'est pas encore complètement comprise. Dans le prochain chapitre je discute les directions que je compte suivre.

Chapitre 4

La Suite

Le noyau dur de ma recherche actuelle se passe dans les domaine de l'optique des cuprates (Chap. 2) et de la supraconductivité (classique) hors-équilibre (Chap. 3). Dans ce chapitre final je propose quelques lignes que je compte suivre dans le futur dans ces deux domaines. En arrière plan je travaille aussi avec des oxydes transparents conducteurs, des nickelates, des ferroélectriques et des manganites. Par contre, en ce qui concerne mes intérêts, ces sujets sont encore au stade de prospective scientifique plutôt que de recherche. Je les garde en tête mais je ne les discuterai pas ici.

4.1 Les Cuprates

J'ai soulevé quelques questions sur le diagramme de phases des cuprates dans le Chap. 2. Pratiquement toutes ces questions restent ouvertes. Voilà mon approche pour quelques unes de ces questions.

Le premier problème est celui du gap de l'état normal dans les cuprates dopés électrons. Nos mesures ainsi que celles d'Onose *et al.* (2001) indiquent clairement l'ouverture d'un gap dans l'état normal à une température que nous appelons T_W . Nous croyons que à cette température, pour des dopages plutôt du côté sous-dopé, une onde de densité de spin se forme. D'autre part, nous savons qu'un ordre antiferromagnétique se forme à une température de Néel $T_N < T_W$. Si l'interprétation du gap en optique en tant qu'onde de densité de spin est correcte, T_W serait alors une phase avec des fluctuations précurseurs de la phase antiferromagnétique. Que pouvons nous faire afin de mieux voir le rapport entre T_N et T_W ? Une indication du chemin pour trouver cette réponse se trouve dans la Fig. 4.1. Mang *et al.* (2004) ont mesuré la température de Néel pour NCCO brut de croissance et réduit en oxygène. La réduction de l'échantillon



FIG. 4.1: Température de Néel pour NCCO avant (cercles fermés) et après (cercles ouverts) réduction en oxygène, adaptée d'après Mang *et al.* (2004). Les triangles sont des mesures de Uefuji *et al.* (2002) pour NCCO réduit.

va déplacer la phase antiferromagnétique vers les faibles dopages. Prenons par exemple une composition avec $x \sim 0.17$. Dans sa version réduite il n'existe pas de phase antiferromagnétique. Dans sa version oxygéné, nous avons $T_N \approx 100$ K. La situation est similaire pour PCCO, matériau que nous avons mesuré dans la configuration réduite et dans lequel nous avons trouvé $T_W = 0$ pour x = 0.17. Si T_W est liée à T_N la mesure optique d'une version oxygénée de cet échantillon devrait donner une signature dans la conductivité optique à une température au moins égale à T_N (100 K dans ce cas). En collaboration avec Patrick Fournier (*Université de Sherbrooke*), qui maîtrise complètement la procédure d'oxygénation et réduction de couches minces de PCCO, nous entreprenons une étude des cuprates dopés électrons en fonction de leur teneur en oxygène. Le résultat idéal serait de trouver une corrélation entre T_W et T_N et démontrer ainsi à la fois la présence d'une phase d'onde de densité de spins et d'un point quantique critique dans PCCO.

Et si nous ne trouvons pas de corrélations? Il faudrait alors découvrir quel autre phénomène est celui responsable de l'ouverture de ce gap. Ce qui mène au pseudogap dans le côté dopé trous. Notre analyse précédente nous porte à croire que le gap de l'état normal n'a pas la même origine des deux côtés du diagramme de phases. Cependant les comparaisons sont faites avec des composés qui ont un T_c deux fois supérieur du côté dopé trous. Il faudrait faire une comparaison entre des choses similaires. Nos candidats préférés pour cette comparaison du côté dopé trous seraient le Bi₂Sr₂CuO₆ (collaboration avec H. Raffy à Orsay) et le (La,Sr)₂CuO₄ (collaboration avec Rick Greene à Maryland et Ramesh Budhani à Kampur). Les questions posées sont : Comment se comporte le gap dans l'état normal de ces cuprates à T_c intermédiaire? Quelles sont les similitudes et les différences avec le côté dopé électrons? Est-ce que ces deux familles ont une même origine pour la supraconductivité?

4.1. LES CUPRATES

Cette dernière question nous amène "illico" au sujet suivant : quelle information pouvons nous extraire de l'énergie cinétique des porteurs de charge dans les cuprates ? L'énergie cinétique (K) des porteurs peut être obtenue à partir de la conductivité optique par l'équation :

$$K(\omega) = \frac{\hbar c}{e^2} \int_0^\omega \frac{2d\omega'}{\pi} \sigma_1(\omega').$$
(4.1)

 $\hbar/e^2 = 4 \text{ k}\Omega$ et *c* est le paramètre de maille selon l'axe c. L'Éq. 4.1 ressemble énormément (pour ne pas dire que c'est la même chose écrite différemment) à la règle de somme partielle donné par l'Éq. 2.4 (page 38) avec $\omega_1 = 0$.

Le premier point que nous soulevons est que la règle de somme partielle pour ω_2 assez élevé devrait être indépendante de la température. Assez élevé veut dire de l'ordre de la largeur de bande — environ 1 eV dans les cuprates. D'autre part, l'énergie cinétique des porteurs diminue avec la diminution de la température. Et quand nous voulons connaître l'énergie des porteurs sur la bande de conduction nous devons intégrer justement jusqu'aux environs de 1 eV. Et voilà une incompatibilité majeur. Est-ce que la règle de somme est violée où c'est plutôt l'argument d'énergie cinétique qui est erroné? L'expérience nous dit que cette intégrale sur 1 eV varie avec la température et donc le problème serait dans la règle de somme.

C'est vrai que la règle de somme est une approximation pour un système à une seule bande, ce qui ne représente pas vraiment la physique des cuprates. C'est vrai aussi que si nous intégrons la règle de somme partielle jusqu'à des fréquences ω_2 de l'ordre de 3-4 eV cette intégrale devient (presque) indépendante de la température. Le "presque" n'est pas à négliger et c'est un sujet de recherche qui gagne de l'importance (Ortolani, Calvani et Lupi 2004). Mais regardons plutôt la limite de 1 eV.

À partir du moment que nous considérons que l'intégrale sur 1 eV est caractéristique de l'énergie cinétique, une autre observation peut être faite. Cette énergie cinétique peut aussi être calculée à partir de la structure de bande et comparée à celle obtenue par la conductivité optique (Millis et Coppersmith 1990, Schulz 1990, Millis 2004). Le résultat est que cette dernière méthode donne une valeur plus faible (d'un facteur 3 ou 4) que celle obtenue dans le calcul de bande. L'explication de cela vient du fait que les cuprates sont des systèmes fermioniques fortement corrélés et que cette différence est une mesure de la force de corrélation (Millis 2004). Cette constatation requiert alors une nouvelle analyse de la conductivité de l'état normal du plus grand nombre de matériaux. Et surtout, ce qui na pas été souvent fait, des mesures dans un grand nombre de températures, à l'inverse des 3 où 4 généralement faites.

Une fois que nous avons mesuré l'énergie cinétique dans l'état normal, ça ne coûte

pas grand chose de plus de regarder cette grandeur dans la phase supraconductrice. Et les bénéfices que nous pouvons en tirer sont de taille. L'analyse de l'énergie cinétique dans la phase supraconductrice était l'un des aspects de la thèse d'Andrès Santander. C'est cette analyse qui impose des contraintes dans les mécanismes de formation des paires. Nous (la communauté infrarouge) ne voyons que la pointe de l'iceberg. Le diagramme de phase optique (Fig. 2.14 page 48) est encore très spéculatif sur ce point. La grande question est : Est-ce que le passage du régime sous-dopé à celui sur-dopé entraîne un changement du mécanisme d'appariement? Une question qui cache une autre : Est-ce que l'état normal en dessous du dôme supraconducteur a les mêmes propriétés pour tous les dopages? La réponse à ces deux questions est, en partie, donnée par le comportement de l'énergie cinétique à la transition supraconductrice.

4.2 Supraconductivité Hors-Équilibre

Pour une raison purement géographique (la manip est aux États-Unis) mes prétentions en ce qui concerne la supraconductivité hors-équilibre sont moindres.

Nous croyons comprendre très bien l'état hors-équilibre des supraconducteurs classiques. Nous savons aussi, à travers des mesures d'autres groupes [voir par exemple Kaindl *et al.* (2000)] que dans les cuprates les temps de relaxation sont de trois ordres de grandeurs plus courts. Dans une approche naïve nous pourrions dire que les distinctions, au moins celles qui nous intéressent dans cette discussion, entre les cuprates et les supraconducteurs conventionnels sont la valeur du gap et sa symétrie. Quel est donc, parmi ces deux facteurs, celui qui commande le changement radical du temps de relaxation ? Pour aborder ce problème je compte regarder les supraconducteurs dans la gamme de T_c intermédiaires (ceux vers 30 K). Par exemple, nous pouvons trouver la même T_c (et un gap de taille similaire) dans Ba_{0.6}K_{0.4}BiO₃ et (La,Sr)CuO₄. Le premier un supraconducteur plutôt classique avec un gap s et le deuxième un pur cuprate avec un gap probablement anisotrope. Quelles sont les différences entre la dynamique de ces deux composés ?

Ce problème pourrait même nous amener à revoir notre description des supraconducteurs classiques hors-équilibre. Nous croyons que la relaxation de cet état passe par un processus qui concerne seulement des quasiparticules ayant une énergie proche à Δ . Si c'est le cas, un gap anisotrope devrait changer complètement la réponse horséquilibre. La supraconductivité d hors-équilibre peut en partie être reliée au cas classique (Carbotte et Schachinger 2004). Cependant, il existe des prédictions selon lesquelles le temps de recombinaison de quasiparticules nodales de faible énergie serait très long (Howell, Rosch et Hirschfeld 2004). Au moins un groupe (en pompant avec un photon de basse énergie) a vu des temps de l'ordre des microsecondes dans un cuprate (Feenstra *et al.* 1997).

Et si cette vision de quasiparticules qui se recombinent à basse énergie n'était pas la bonne? Nos quasiparticules hors-équilibre sont créés à une énergie beaucoup plus grande que Δ et nous croyons qu'elles relaxent vers une énergie Δ avant la recombinaison. Cependant, nous ne pouvons pas exclure une recombinaison qui se passe entre quasiparticules de "hautes" énergies, une situation où la symétrie du gap devrait jouer un rôle moins important. C'est encore la comparaison des systèmes à T_c intermédiaires qui nous indiquera les pistes à suivre.

Si nous revenons à l'hypothèse où nous connaissons bien les supraconducteurs conventionnels, quels seraient les effets du désordre, en particulier, de la coexistence des phases normales et supraconductrices dans le matériau? Ce problème est particulièrement pertinent vis-à-vis de la physique des cuprates où l'effet du désordre a été récemment souligné par des mesures STM (Cren *et al.* 2000, Pan *et al.* 2001). L'idée est de comprendre dans quelle mesure la séparation de phases vue dans un supraconducteur classique rendu inhomogène peut rendre compte des propriétés des cuprates. Quels sont les propriétés retrouvées et lesquelles nécessitent une physique plus complexe? Cette étude passerait bien évidemment par une partie de mesures en équilibre mais aussi par la compréhension de la dynamique hors-équilibre. Cette dernière nous permettrait de comprendre les effets de la supraconductivité de proximité (entre les régions supraconductrices et normales) sur la dynamique de relaxation de l'état excité.

La ligne U12IR du NSLS à Brookhaven vient de s'équiper d'un aimant 15 T. Que donneraient alors des mesures hors-équilibre sous champ? Deux systèmes sont potentiellement intéressants.

Dans MgB₂, avec ses deux bandes supraconductrices, nous pourrions essayer de tuer la phase supraconductrice en passant le champ critique de la bande π seulement. Notre idée pour MgB₂ est que l'état hors-équilibre relaxe par une recombinaison des paires dans la band π uniquement. Si notre hypothèse est correcte, des changements majeurs sont alors attendus quand cette bande n'est plus supraconductrice. Aurions nous une recombinaison en bande σ ou plutôt une relaxation sans recombinaison de paires (par le biais de la bande π rendue normale)? Dans la tentative d'élucider ce problème nous aurions en bonus une réponse encore inconnue : Est-il vraiment possible de tuer la supraconductivité dans une seule bande dans MgB₂?

Un deuxième problème intéressant à analyser ("en" et "hors" équilibre) sous champ



FIG. 4.2: Résistivité et susceptibilité ac de deux compositions dans la famille $HoNi_2B_2C$ d'après Schmidt, Weber, et Braun (1995).

magnétique sont les matériaux qui présentent une coexistence de ferromagnétisme et supraconductivité. En particulier le composé $HoNi_2B_2C$ a une résistivité et une susceptibilité ac comme celles montrées dans la Fig. 4.2 (Schmidt, Weber, et Braun 1995). Dans ce composé la phase supraconductrice se forme à 7 K, disparaît à 5 K et reapparaît à 4 K, un effet particulièrement visible dans le panneau de droite de la Fig. 4.2. Que pouvons nous dire alors sur les relations entre ferromagnétisme et supraconductivité? Est-ce que ce sont deux phénomènes complètement séparés? Est-ce que la présence d'un champ magnétique va modifier la dynamique de relaxation de l'état hors-équilibre? Pouvons nous régler la population de quasiparticules hors-équilibre par la présence d'un champ?

* * *

Le grand problème à résoudre alors est de bien choisir parmi ces idées les meilleures voies à suivre. Ars longa vita brevis...

Réferences

- Abrikosov, A.A., L.P. Gorkov, and I.M. Khalatnikov, Zh. Experimem. i Teor. Fiz. 35, 265 (1958) [Translated to English in : Sov. Phys. JETP 35, 182 (1959)].
- Alexandrov, A.S. and N.F. Mott, Int. J. of Mod. Phys. B 8, 2075 (1994).
- Allen J.W. and J.C. Mikkelsen, *Phys. Rev. B* 15, 2953 (1976).
- Alloul, H., T. Ohno, and P. Mendels, Phys. Rev. Lett. 63, 1700 (1989).
- Anderson, P.W., Phys. Rev. Lett. 64, 1839 (1990).
- Anderson, P.W., Science 235, 1196 (1987).
- de Andrés, A., J.L. Martínez, and P. Odier, Phys. Rev. B 45 12821 (1992).
- Armitage N.P., F. Ronning, D.H. Lu, C. Kim, A. Damascelli, K.M. Shen, D.L. Feng, H. Eisaki, Z.X. Shen, P. K. Mang, N. Kaneko, M. Greven, Y. Onose, Y. Taguchi, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* 88, 257001 (2002).
- Ashcroft, N.W. and N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia (1976).
- Ashkenazi, J., J. Phys. Chem. Solids 65, 1461 (2004).
- Averitt, R.D., A.I. Lobad, C. Kwon, S.A. Trugman, V.K. Thorsmølle, and A.J. Taylor, *Phys. Rev. Lett.* 87, 017401 (2001).
- Bardeen, J., L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- Bassat, J.M., P. Odier, and F. Gervais, Phys. Rev. B 35, 7126 (1987).
- Béal-Monod M.T., Physica C 298, 59 (1998).
- Bednorz, J.G. et Müller, K.A., Z. Phys. B 64, 189 (1986).
- Benfatto, L., S. G. Sharapov, and H. Beck, Eur. Phys. J. B 39, 469 (2004).
- Bernhard, C., T. Holden, A. Golnik, C.T. Lin, and M. Cardona, Phys. Rev. B 62, 9138 (2000).
- Binnig, G., A. Baratoff, H.E. Hoenig, and J.G. Bednorz, Phys. Rev. Lett. 45, 1352 (1980).
- Blumberg, G., A. Koitzsch, A. Gozar, B.S. Dennis, C. Kendziora, P. Fournier, and R.L. Greene, *Phys. Rev. Lett.* 88, 107002 (2002).
- Boris, A.V., D. Munzar, N.N. Kovaleva, B. Liang, C.T. Lin, A. Dubroka, A.V. Pimenov, T. Holden, B. Keimer, Y.L. Mathis, and C. Bernhard, *Phys. Rev. Lett.* 89, 277001 (2002).
- Bouquet, F., R.A. Fischer, N.E. Phillips, D.J. Hinks, and J.D. Jorgensen, Phys. Rev. Lett. 87, 047001 (2001).
- Burstein, E., D.N. Langenberg, and B.N. Taylor, Phys. Rev. Lett. 6, 92 (1961).
- Calvani, P., M. Capizzi, F. Donato, S. Lupi, P. Maselli, and D. Peschiaroli, Phys. Rev. B 47, 8917 (1993).
- Carbotte, J.P., and E. Schachinger, *Phys. Rev. B* 69, 224501 (2004).
- Carbotte, J.P. and E. Schachinger, *Phys. Rev. B* 70, 014517 (2004b).

- Cava, R.J., B. Batlogg, J.J. Krajewski, R.C. Farrow, R.W. Rupp Jr., A.E. White, K.T. Short, W.F. Peck Jr., and T.Y. Kometami, *Nature* 332, 814 (1988).
- Chakraverty, B.K., D. Feinberg, Z. Hang, and M. Avignon, Solid State Commun. 64, 1147, (1987).
- Choi, H.J., D. Roundy, H. Sun, M.L. Cohen, and S.G. Louie, Nature 418, 758 (2002).
- Clarke R. and J. C. Burfoot, Ferroelectrics 8, 505 (1974).
- Cren, T., D. Roditchev, W. Sacks, J. Klein, J.B. Monssy, C. Deville-Cavellin, M. Lagues, Phys. Rev. Lett. 84, 147 (2000).
- Cooper, S.L., G.A. Thomas, A.J. Millis, P.E. Sulewski, J. Orenstein, D.H. Rapkine, S.W. Cheong, and P.L. Trevor, *Phys. Rev. B* 42, 10785 (1990).
- Dai, P., B.C. Chakoumakos, G.F. Sun, K.W. Wong, Y. Xin, and D.F. Lu, Physica C 243, 201 (1995).
- Devereaux, T. P., *Phys. Rev. B* 68, 094503 (2003).
- Demsar, J., R.D. Averitt, A.J. Taylor, V.V. Kabanov, W.N. Kang, H.J. Kim, E.M. Choi, and S.I. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 267002 (2003).
- Demsar, J., R.D. Averitt, and A.J. Taylor, J. Supercond. 17, 143 (2004).
- Ding, H., M.R. Norman, J.C. Campuzano, M. Randeria, A.F. Bellman, T. Yokoya, T. Takahashi, T. Mochiku, and K. Kadowaki, *Phys. Rev. B* 54, R9678 (1996).
- Dóra, B., K. Maki, and A. Virosztek, Mod. Phys. Lett. B 18, 327 (2004).
- Emery, V.J., and S.A. Kivelson, Nature 374, 434 (1995).
- Emin, D. and M.S. Hillery, *Phys. Rev. B* **39**, 6575 (1989).
- Er, G., Y. Miyamoto, F. Kanamaru, and S. Kikkawa, *Physica C* 181, 206 (1991).
- Feenstra, B.J., J. Schützmann, D. van der Marel, R. Pérez Pinaya, and M. Decroux, *Phys. Rev. Lett.* 79, 4890 (1997).
- Fernández-Díaz, M.T., J. Rodríguez-Carvajal, J.L. Martínez, G. Fillion, F. Fernández, and R. Saez-Puche, Z. Phys. B 82, 275 (1991).
- Ferrell, R.A. and R.E. Glover, *Phys. Rev.* 109, 1398 (1958).
- Fujita, M., T. Kubo, S. Kuroshima, T. Uefuji, K. Kawashima, K. Yamada, I. Watanabe, and K. Nagamine, *Phys. Rev. B* 67, 014514 (2003).
- Gegenwart, P., C. Langhammer, C. Geibel, R. Helfrich, M. Lang, G. Sparn, F. Steglich, R. Horn, L. Donnevert, A. Link, and W. Assmus, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1501 (1998).
- Gervais, F. and J.F. Baumard, Solid State Commun. 21, 861 (1977).
- Gervais F., Phys. Status Solidi (b) 100, 337 (1980).
- Ginsberg, D.M., Phys. Rev. Lett. 8, 204 (1962).
- Götze, W. and P. Wölfe, *Phys. Rev. B* 6, 1226 (1972).
- Gray, K.E., Philos. Mag. 20, 267 (1969).
- Gray, K.E., A.R. Long, and C.J. Adkins, Philos. Mag. 20, 273 (1969).
- Gray, K.E., J. Phys. F : Metal Phys. 1, 290 (1971).
- Grosche F.M., S.R. Julian, N.D. Mathur, F.V. Carter, and G.G. Lonzarich, Physica B 237, 197 (1997).
- Grüninger, M., D. van der Marel, A.A. Tsvetkov, and A. Erb, Phys. Rev. Lett. 84, 1575 (2000).
- Giubileo, F., D. Roditchev, W. Sacks, R. Lamy, D.X. Thanh, J. Klein, S. Miraglia, D. Fruchard, J. Marcus, and P. Monod, *Phys. Rev. Lett.* 87, 177008 (2001).
- Hirsch, J. and F. Marsiglio, *Phys. Rev. B* 62, 15131 (2000).
- Howell, P.C., A. Rosch, and P.J. Hirschfeld, Phys. Rev. Lett. 92, 037003 (2004).
- Homes, C.C., T. Timusk, R. Liang, D.A. Bonn, and W.N. Hardy, Phys. Rev. Lett. 71, 1645 (1993).

- Homes, C.C., T. Vogt, S.M. Shapiro, S. Wakimoto, and A.P. Ramirez, Science 293, 673 (2001).
- Isupov, V.A., *Ferroelectrics* **90**, 113 (1989).
- Jackson, J.D., Electrodinâmica Clássica, Segunda Ed., Guanabara Dois, Rio de Janeiro (1975).
- Johnson, M., Phys. Rev. Lett. 67, 374 (1991).
- de Jongh, L.J., Solid State Commun. 65, 963 (1988).
- Jung, J.H., K.W. Kim, H.J. Lee, M.W. Kim, T.W. Noh, W.N. Kang, H.J. Kim, E.M. Choi, C.U. Jung, and Sung-Ik Lee, *Phys. Rev. B* 65, 052413 (2002).
- Kabanov, V.V., J. Demsar, B. Podobnik, and D. Mihailovic, Phys. Rev. B 59, 1497 (1999).
- Kaindl, R.A., M. Woerner, T. Elsaesser, D.C. Smith, J.F. Ryan, G.A. Farnan, M.P. McCurry, and D.G. Walmsley, *Science* 287, 470 (2000).
- Kaindl, R.A., M.A. Carnahan, J. Orenstein, D.S. Chemla, H.M. Christen, H.Y. Zhai, M. Paranthaman, and D.H. Lowndes, *Phys. Rev. Lett.* 88, 027003 (2002).
- Kamarás, K., S.L. Herr, C.D. Porter, N. Tache, D.B. Tanner, S. Etemad, T. Venkatesan, E. Chase, A. Inam, X. D. Wu, M. S. Hegde, and B. Dutta, *Phys. Rev. Lett.* 64, 84 (1990).
- Kaminski, A., J. Mesot, H. Fretwell, J.C. Campuzano, M.R. Norman, M. Randeria, H. Ding, T. Sato, T. Takahashi, T. Mochiku, K. Kadowaki, and H. Hoechst, *Phys. Rev. Lett.* 84, 1788 (2000).
- Kaminski, A., S. Rosenkranz, H.M. Fretwell, J.C. Campuzano, Z. Li, H. Raffy, W.G. Cullen, H. You, C.G. Olson, C.M. Varma, H. Höchst, *Nature* 416, 610 (2002).
- Kaplan, S.B., C.C. Chi, D.N. Langenberg, J.J. Chang, S. Jafarey, and D.J. Scalapino, *Phys. Rev. B* 14, 4854 (1976).
- Kaplan, S.B., J. Low Temp. Phys. 37, 343 (1979).
- Kendziora, C., D. Pelloquin, A. Daignere, P. Fournier, Z.Y. Li, R.L. Greene, A.F. Goncharov, V.V. Struzhkin, R.J. Hemley, and H.K. Mao, *Physica C* 341-348, 2189 (2000).
- Kendziora, C., B. Nachumia, P. Fournier, Z.Y. Li, R.L. Greene, and D.G. Hinks, *Physica C* 364-365, 541 (2001).
- Kortus, J., I.I. Mazin, K.D. Belashchenko, V.P. Antropov, and L.L. Boyer, Phys. Rev. Lett. 86, 4656 (2001).
- Kuwabara, M., K. Goda, and K. Oshima, Phys. Rev. B 42, 10012 (1990).
- Kuwata, J., K. Uchino e S. Nomura, Ferroelectrics 22, 863 (1979).
- Leplae, L., Phys. Rev. B 27, 1911 (1983).
- Levine, J.L. and S.Y. Hsieh, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 994 (1968).
- Liu, A.Y., I.I. Mazin, and J. Kortus, Phys. Rev. Lett. 87, 087005 (2001).
- Lupi, S., P. Maselli, M. Capizzi, P. Calvani, P. Giura, and P. Roy, Phys. Rev. Lett. 83, 4852 (1999)
- Maly, J., K. Levin, and D.Z. Liu, Phys. Rev. B 54, R15657 (1996).
- Mang, P.K., O.P. Vajk, A. Arvanitaki, J.W. Lynn, and M. Greven, Phys. Rev. Lett. 93, 027002 (2004).
- Martínez, J.L., M.T. Fernández-Díaz, J. Rodríguez-Carvajal, and P. Odier, Phys. Rev. B 43, 13766 (1991).
- Matsuda, M., Y. Endoh, K. Yamada, H. Kojima, I. Tanaka, R.J. Birgeneau, M.A. Kastner, G. Shirane, *Phys. Rev. B* 45, 12548 (1992).
- Mattheis, L.F. and D.R. Hamann, Phys. Rev. B 28, 4227 (1983).
- Mattis, D.C. and J. Bardeen, Phys. Rev. 111, 412 (1958).
- Maksimov, E.G., *Physics-Uspekhi* **43**, 965 (2000).
- Miller, B.I. and A.H. Dayem, *Phys. Rev. Lett.* 18, 1000 (1967).

- Millis, A.J., S. Coppersmith, Physical Review B 42, 10807 (1990).
- Millis, A.J., "Optical Conductivity and Correlated Electron Physics" in Strong Interactions in Low Dimensions, Eds. D. Baeriswyl and L. DeGiorgi, Springer Verlag (Berlin 2004).
- Molegraaf, H.J.A., C. Presura, D. van der Marel, P.H. Kes, and M. Li, Science 295, 2239 (2002).
- Mori, H., Prog. Theor. Phys. 34, 399 (1965).
- Nagaosa, N., J. Phys. Chems. Solids 53, 1493 (1992).
- Nagaosa, N., T.K. Lee, C.M. Ho, T. Tohyama, and S. Maekawa, *Physica C* 388, 15 (2003).
- Nagamatsu, J., N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, Nature 410, 63 (2001).
- Nasu, K., Phys. Rev. B 35, 1748 (1987).
- NATO Advanced Study Institutes Series, Non equilibrium superconductivity, Phonons, and Kapitza Boudaries, Ed. K.E. Gray, Plenum Press, New York & London (1980).
- Norman, M.R., H. Ding, M. Randeria, J.C. Campuzano, T. Yokoya, T. Takeuchi, T. Takahashi, T. Mochiku, K. Kadowaki, P. Guptasarma, and D.G. Hinks, *Nature* **392**, 157 (1998).
- Norman, M.R. and C. Pépin, *Phys. Rev. B* 66, 100506(R) (2002).
- Ogata, M., and P.W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3087 (1993).
- Okimoto, Y., T. Katsufuji, T. Ishikawa, A. Urushibara, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 109 (1995).
- Onose, Y., Y. Taguchi, K. Ishizaka, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. 87, 217001 (2001).
- Onose, Y., Y. Taguchi, K. Ishizaka, and Y. Tokura, Phys. Rev. B 69, 024504 (2004).
- Orenstein, J., G.A. Thomas, A.J. Millis, A.S. Cooper, D.H. Rapkine, T. Timusk, L.F. Schneemeyer, and J.V. Waszczak, *Phys. Rev. B* 42, 6342 (1990).
- Ortolani, M., P. Calvani, and S. Lupi, condmat/0407432 (2004).
- Owen, C.S. and D.J. Scalapino, Phys. Rev. B 28, 1559 (1972).
- Pan, S.H., J.P. O'Neal, R.L. Badzey, C. Chamon, H. Ding, J.R. Engelbrecht, Z. Wang, H. Eisaki, S. Uchida, A.K. Gupta, K.W. Ng, E.W. Hudson, K.M. Lang, J.C. Davis, *Nature* 413, 282 (2001).
- Parker, W.H., Phys. Rev. B 12, 3667 (1975).
- Perucchi, A., L. Degiorgi, J. Jun, M. Angst, and J. Karpinski, Phys. Rev. Lett. 89, 097001 (2002).
- Pimenov, A., A. Loidl, and S.I. Krasnosvobodtsev, Phys. Rev. B 65, 172502 (2002).
- Puchkov, A.V., T. Timusk, W.D. Mosley, and R.N. Shelton, *Phys. Rev. B* 50, 4144 (1994).
- Puchkov, A.V., D.N. Basov, and T. Timusk, J. Phys. : Condens. Matter 8, 10049 (1996).
- Quilty, J.W., S. Lee, A. Yamamoto, and S. Tajima, Phys. Rev. Lett. 90, 207006 (2003).
- Rice, M.J., and Y.R. Wang, Phys. Rev. B 36, 8794 (1997).
- Romero, D.B., C.D. Porter, D.B. Tanner, L. Forro, D. Mandrus, L. Mihaly, G.L. Carr, and G.P. Williams, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1590 (1992).
- Rothwarf, A. and B.N. Taylor, Phys. Rev. Lett. 19, 27 (1967).
- Rübhausen, M., A. Gozar, M.V. Klein, P. Guptasarma, and D.G. Hinks, *Phys. Rev. B* 63, 224514 (2001).
- Ruvalds, J. and A. Virosztek, Phys. Rev. B 43, 5498 (1991).
- Sacuto, A., R. Combescot, N. Bontemps, P. Monod, V. Viallet, D. Colson, *Europhys. Lett.* 39, 207 (1997).
- Schlesinger, Z., R.T. Collins, J.A. Calise, D.G. Hinks, A.W. Mitchell, Y. Zheng, B. Dabrowski, N.E. Bickers, and D.J. Scalapino, *Phys. Rev. B* 40, 6862 (1989).

- Schlesinger, Z., R. T. Collins, F. Holtzberg, C. Feild, S. H. Blanton, U. Welp, G. W. Crabtree, Y. Fang, and J. Z. Liu, *Phys. Rev. Lett.* 65, 801 (1990).
- Schmidt, H., M. Weber, H.F. Braun, Physica C 246, 177 (1995).
- Schulz, H.J., Phys. Rev. Lett. 64, 2831 (1990).
- Schützmann, J., S. Tajima, S. Miyamoto, and S. Tanaka, Phys. Rev. Lett. 73, 174 (1994).
- Segre, G.P., N. Gedik, J. Orenstein, D.A. Bonn, R. Liang, and W.N. Hardy, *Phys. Rev. Lett.* 88, 137001 (2002).
- Shukla, A., M. Calandra, M. d'Astuto, M. Lazzeri, F. Mauri, C. Bellin, M. Krisch, J. Karpinski, S.M. Kazakov, J. Jun, D. Daghero, and K. Parlinski, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 095506 (2003).
- Sleight, A.W., J.L. Gillson, and P.E. Bierstedt, Solid State Commun. 17, 27 (1975).
- Smith M.G., A. Manthiram, J. Zhou, J.B. Goodenouhg, and J.T. Markert, Nature 351, 549 (1991).
- Smolensky, G.A. and V. A. Isupov, Soviet Journ. Techn. Phys. 24, 1375 (1954).
- Souma, S., Y. Machida, T. Sato, T. Takahashi, H. Matsui, S.C. Wang, H. Ding, A. Kaminski, J.C. Campuzano, S. Sasaki, and K. Kadowaki, *Nature* 423, 65 (2003).
- Stanescu, T.D. and P. Phillips, Phys. Rev. B 69, 245104 (2004).
- Subramanian, M.A., Dong Li, N. Duan, B. A. Reisner, and A. W. Sleight, J. Solid State Chem. 151, 323 (2000).
- Suhl, H., B.T. Matthias, and L.R. Walker, Phys. Rev. Lett. 3, 552 (1959).
- Swift, R.M. and D. White, J. Am. Chem. Soc. 79, 3641 (1957).
- Tachiki, M., T. Koyama, and S. Takahashi, *Phys. Rev. B* 50, 7065 (1994).
- Tajima, S., S. Uchida, A. Masaki, H. Takagi, K. Kitazawa, and S. Tanaka, Phys. Rev. B 35, 696 (1987)
- Takenaka, K., Y. Imanaka, K. Tamasaku, T. Ito, and S. Uchida, Phys. Rev. B 46, 5833 (1992).
- Tanner, D.B. and T. Timusk, in Physical Properties of High Temperature Superconductors III, pp. 363-469, Ed. D.M. Ginsberg, World Scientific, (1992).
- Testardi, L.R., Phys. Rev. B 4, 2189 (1971).
- Thurston, T.R., M. Matsuda, K. Kakurai, K. Yamada, Y. Endoh, R.J. Birgeneau, P.M. Gehring, Y. Hidaka, M.A. Kastner, T. Murakami, and G. Shirane, *Phys. Rev. Lett.* 65, 263 (1990).
- Timusk, T. and D.B. Tanner, in Physical Properties of High Temperature Superconductors I, pp. 339-407, Ed. D.M. Ginsberg, World Scientific, Singapore (1989).
- Tinkham, M. and R.A. Ferrell, *Phys. Rev. Lett.* 2, 331 (1959).
- Tinkham, M., Phys. Rev. B 6, 1747 (1972).
- Thomas, G.A., D.H. Rapkine, S.L. Cooper, S.W. Cheong, A.S. Cooper, L.F. Schneemeyer, and J.V. Waszczak, Phys. Rev. B 45, 2474 (1992).
- Tokura, Y., H. Takagi and S. Uchida, Nature 337, 345 (1989).
- Tu, J.J., G.L. Carr, V. Perebeinos, C.C. Homes, M. Strongin, P.B. Allen, W.N. Kang, E.M. Choi, H.J. Kim, and S.I. Lee, Phys. Rev. Lett. 87, 277001 (2001).
- Uchida, S., S. Tajima, A. Masaki, S. Sugai, K. Kitazawa, and S. Tanaka, J. Phys. Soc. Japan 54, 4395 (1985).
- Uchida, S., T. Ido, H. Takagi, T. Arima, Y. Tokura, and S. Tajima, Phys. Rev. B 43, 7942 (1991).
- Uchida S. and K. Tamasaku, *Physica C* 293, 1 (1997).
- Uefuji, T., K. Kurahashi, M. Fujita, M. Matsuda, and K. Yamada, *Physica C* 378-381, 273 (2002).
- Valla, T., A.V. Fedorov, P.D. Johnson, Q. Li, G.D. Gu, and N. Koshizuka, Phys. Rev. Lett. 85, 828 (2000).

- Varma, C.M., P.B. Littlewood, S. Schmitt-Rink, E. Abrahams, and A.E. Ruckenstein, *Phys. Rev. Lett.* 63, 1996 (1989).
- Varma, C.M., Phys. Rev. B 55, 14554 (1997).
- Varma, C.M., Phys. Rev. B 61, R3804 (2000).
- Varma C.M., Z. Nussinov, and W. van Saarloos, Phys. Rep. 361, 267 (2002).
- Wang, N.L., A.W. McConnell, and B.P. Clayman, Phys. Rev. B 60, 14883 (1999).
- Williams, G.P., C.J. Hirschmugl, E.M. Kneedler, P.Z. Takacs, M. Shleifer, Y.J. Chabal, and F.M. Hoffmann, Phys. Rev. Lett. 62, 261 (1989).
- Wu, M.K., J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.L. Huang, Y.Q. Wang, and C.W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987).
- Xu, Y., M. Khafizov, L. Satrapinsky, P. Kú, A. Plecenik, and R. Sobolewski, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 197004 (2003).

Zimmermann, W., E.H. Brandt, M. Bauer, E. Seider, and L. Genzel, Physica C 183, 99 (1991).

Zou, Z., J. Ye, K. Oka, and Y. Nishihara, Phys. Rev. Lett. 80, 1074 (1998).

Annexe A

Tirés à Part

Dans cette dernière partie de mon manuscrit, j'ai choisi quelques articles qui illustrent mon parcours. Ces articles donnent aussi une idée des directions que je compte prendre pour mes travaux futurs.

A.1 Grain-Size Effects on Diffuse Phase Transitions of Sol-Gel Prepared Barium Titanate Ceramics

R. P. S. M. Lobo, N. D. S. Mohallem, and R. L. Moreira J. Am. Ceramic Soc. 78, 1343 (1995).

Ma première réaction en voyant la polarisation spontanée dans la transition ferroélectrique d'une céramique de BaTiO₃ était : "Alors, je ne savais pas que cette transition de phase était de deuxième ordre !" Ouf, ce n'était pas une transition de deuxième ordre. C'était bien une transition de premier ordre, cependant rendue diffuse par un effet de taille de grains. Le tiré à part des pages suivantes traite de ce problème. A partir des mesures de constante diélectrique nous déterminons les paramètres de Landau de la transition. Dans ce papier, nous mettons en évidence le rapport que la largeur et la température centrale de la transition ont avec la taille de grains.



J. Am. Ceram. Soc., 78 (5) 1343-46 (1995)

Grain-Size Effects on Diffuse Phase Transitions of Sol-Gel Prepared Barium Titanate Ceramics

R. P. S. M. Lobo, Nelcy D. S. Mohallem, and Roberto L. Moreira

Departamentos de Física e de Química, ICEx, UFMG, C. P. 702, CEP 30161, Belo Horizonte, MG, Brazil

Barium titanate ceramic samples, obtained by sol-gel methods, having different grain sizes have been analyzed by diffuse phase transition techniques. We performed a study of the influence of each method on the phase transition interval and on the Landau parameters of the ferroelectric phase transition of these materials. The results show the existence of a relationship between the diffuse character of the transition and the grain size of the sample. The method of fitting dielectric data presented here allows us to compare ceramics with single crystals and then analyze the sol-gel process used to obtain them.

I. Introduction

A GREAT interest in the ferroelectric barium titanate (BT) has arisen since the discovery of its extremely high dielectric constant. BT ceramics are, then, widely used in the production of ceramic capacitors. A strong dependence of the dielectric constant as a function of grain size in these materials is also well known and much work has been done concerning smallgrained BT ceramics. In particular, Kinoshita and Yamaji¹ and Yamaji *et al.*² have shown that the dielectric constant depends highly on grain size in the ferroelectric phase, being practically independent of it in the paraelectric phase. Bell *et al.*³ and Kanata *et al.*⁴ have explained these effects in terms of internal stresses, while Arlt *et al.*⁴⁶ have studied the contributions of domain walls.

There are many methods to produce BT ceramics, but solgel methods present some particular advantages in producing special glasses, advanced ceramics, powders, thin films, and fibers because they allow us to obtain materials with high purity and homogeneity, through a low-temperature process avoiding contamination of the materials.⁷³ They also yield better stoichiometric control and allow the preparation of thin films. Finally, another important feature of sol-gel processes is the possibility of grain-size and grain-shape control.

A diffuse phase transition (DPT) often occurs in solid solutions of tungsten-bronze and perovskite structure. Its origin is essentially associated with defects in the material, such as stoichiometric fluctuations, grain configuration, structural disorder, and microscopic heterogeneities.⁹⁻¹⁴ The basic characteristic of a DPT is the absence of a specific critical temperature—with the transition occurring inside a temperature interval—yielding a smearing of the physical anomalies at the transition as, for instance, the dielectric properties.^{9-12,15-17}

In this work, we present a study of the temperature dependence of the real part of the dielectric constant in several samples of smail-grained BT ceramics obtained by sol-gel methods. We show the existence of DPT in these systems and also obtain a relationship between the diffuse character of the transition, the grain sizes of the samples, and the preparation methods.

II. Experimental Procedure

The BT samples were prepared by three different sol-gel processes, which we will present below (a detailed description is given in Refs. 7 and 18).

By using a conventional sol-gel method we obtained three samples: BT1A, BT1B, and BT1C. This method consists of dissociating barium acetate in water (molar ratio [H2O]/ [Ba] \approx 40) and slowly mixing this solution with another solution containing tetraisopropyl orthotitanate dissolved in 2-propanol ([2-propanol]/[Ti] \approx 60). The molar ratio [Ba]/[Ti] is kept to 1. In order to avoid precipitation, a few drops of acetic acid and acetylacetone are added during the mixing of the starting materials. The sol is kept under strong agitation at room temperature for 30 min. A homogeneous solution is obtained after mixing for some hours. Initially, the solution is slightly yellowed, becoming progressively fully transparent. This stable homogeneous solution is the starting point for our three methods. In the conventional method, a humid gel is produced by holding the homogeneous solution in a closed cell at 60°C for 6 h. After gelling, the cell is opened and the material is kept inside an oven at 60°C for about 2 to 4 h and then at 100°C for 1 h, in order to evaporate the solvent, resulting in a white amorphous powder that still contains water and organic remains (xerogel).

The hypercritical drying method (samples BT2A and BT2B) consists of drying the humid gel (produced as before) inside an autoclave under hypercritical conditions (280°C and 200 bar). The resulting white powder is needle-shaped, presenting higher porosity than that obtained by the previous simple drying process (aerogel). Since above the critical point, in a pure system, there is no discontinuity between liquid and gaseous phases, the hypercritical drying method avoids problems linked to capillary and interfacial stresses acting on the solid particles.

Finally, the third method is sol precipitation (samples BT3A and BT3B). Starting with the homogeneous solution obtained from the conventional sol-gel method, an aqueous solution of ammonia is added and when the pH reaches approximately 9.5, sol precipitation is observed. The white precipitate is washed with bidistilled water, ultrasonically dispersed, and dried at 100°C, giving rise to a high fine amorphous white powder.

For all of the samples, the calcining procedure used was the same, namely, the white powders were heated at 500° C for 6 h, which yielded only crystalline BT, as shown by X-ray analysis. After calcining, the materials had surface areas and particle sizes, respectively, equal to $23 \text{ m}^2/\text{g}$ and 50 nm (conventional method), $43 \text{ m}^2/\text{g}$ and 100 nm (hypercritical), and $11 \text{ m}^2/\text{g}$ and 200 nm (sol precipitation). The materials were then milled, mixed with binders—poly(vinyl alcohol), 2% in weight—pressed in pillbox shapes (8 kbar), and sintered in air at $1200-1350^{\circ}$ C for 2 h. Before sintering, the green densities of the disks were $3.7, 2.6, \text{ and } 3.5 \text{ g/cm}^3$, respectively, for the conventional, hypercritical drying, and sol-ptecipitation methods. These values increased substantially with sintering.

W. A. Schulze-contributing editor

Manuscript No. 194578, Received May 11, 1993; approved December 8, 1993. Supported by the Brazilian government agencies FAPEMIG, FINEP, and CNPq.

Dielectric constant measurements were performed, after deposition of gold electrodes on both faces of each sample, using a General Radio 1615-A capacitance bridge at 10 kHz. Grain sizes were determined through transmission and/or scanning electron microscopy.

The temperature dependence of the dielectric constant of these samples revealed that the ferroelectric-to-paraelectric phase transition has a diffuse character. Below, we will present a phenomenological model to study this transition.

III. Theoretical Model

According to the Landau–Devonshire¹⁹ theory for first-order ferroelectric phase transition, we may expand the Gibbs free energy of the system per unity volume as

$$g = g_0 + \frac{1}{2}a_0(T - T_0)P^2 + \frac{1}{4}bP^4 + \frac{1}{6}cP^6$$
(1)

where T_0 is the Curie-Weiss temperature, a_0 , b (b < 0), and c are expansion parameters (Landau's parameters), and P is the sample polarization (the order parameter). Defining $\Delta T = 3b^2/16a_0c$ and the critical temperature $T_c = T_0 + \Delta T$, we obtain, from Eq. (1), the thermal behavior of the reciprocal dielectric susceptibility as

$$\chi^{-1} = \begin{cases} 4a_0 \Delta T \left[\frac{1}{3} + \frac{T_c - T}{\Delta T} + \frac{2}{3} \sqrt{1 + 3\frac{(T_c - T)}{\Delta T}} \right] & (T < T_c) \\ a_0 (T - T_c + \Delta T) & (T \ge T_c) \end{cases}$$

$$(2)$$

If we consider a sample undergoing DPT, we can visualize it as if the sample were divided up into a large number of microvolumes, each one undergoing a normal phase transition with a specific critical temperature $T_{c.}^{10}$ Thus, we may regard the macroscopic reciprocal susceptibility as an envelope of each microregion individual contribution. So, we can characterize a DPT by a distribution function of critical temperatures $\sigma(T_c)$. dT_c . Such a distribution gives us the fraction of the material that undergoes the transition between T_c and $T_c + dT_c$.¹⁵ The macroscopic reciprocal susceptibility $\chi^{-1}(T)$, then, can be obtained by

$$\chi^{-i}(T) = \int_{0}^{\infty} \chi^{-i}(T, T_{c}) \sigma(T_{c}) dT_{c}$$
(3)

But, as we are dealing with a ceramic material, we must keep in mind that the microregions do not have the same orientation. On the other hand, the geometry that we have adopted for measurements (a flat parallel plate capacitor) defines the main direction (the one perpendicular to the plates). Then, we expect that the major variation in $\chi^{-1}(T)$ is due to regions aligned along this direction. If we take an arbitrary fixed temperature T^* , we may write

$$\chi^{-1}(T) - \chi^{-1}(T^*) \approx \chi_c^{-1}(T) - \chi_c^{-1}(T^*)$$
(4)

where χ_c^{-1} is obtained from Eq. (3), $\chi^{-1}(T^*)$ is the experimental value of the reciprocal dielectric susceptibility at T^* , and $\chi^{-1}(T)$ is our fitting for the temperature dependence of such a susceptibility. Thus, we can obtain the temperature dependence of the dielectric constant $\varepsilon(T)$ from

$$\varepsilon(T) = 1 + \chi(T) \tag{5}$$

Now, we must have a distribution function of $\sigma(T_c) dT_c$ in order to obtain quantitative results from Eqs. (3) to (5). Considering that, in a given critical temperature, a microvolume of the sample has the probability p of undergoing the transition and 1 - p of remaining ferroelectric, we can consider $\sigma(T_c) dT_c$ as a binomial distribution. But, as we have supposed that there is a large number of microregions, this binomial distribution may be regarded as a Gaussian function

$$\sigma(T_{\rm c}) \,\mathrm{d}T_{\rm c} = \frac{1}{\nu \sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{(T_{\rm m} - T_{\rm c})^2}{\nu^2}\right] \mathrm{d}T_{\rm c} \tag{6}$$

where v is related to the width of the transition temperature interval and T_m is the temperature where there is a maximum number of transitions. We remark that the larger the value of v, the larger will be the diffuse character of the transition. This Gaussian form for the critical temperature distribution function has been largely used since the pioneer works of Diamond¹⁵ and Smolensky.¹⁰ An experimental determination of this kind of distribution appears in the work of Kuwata *et al.*¹²

Finally, we must make some comments on this way of fitting dielectric data. When we suppose that all of the microregions have the same behavior for the dielectric constant, we are assuming that the Landau parameters for these regions are the same. Taking the derivative of Gibbs free energy in terms of the temperature, we obtain the entropy of the system, per unity volume. Calculating the entropy change at the transition, we reach

$$\Delta s = -\frac{3}{8} \frac{a_0 b}{c} \tag{7}$$

Equation (7) says that the entropy jump per unity volume, at the transition, is the same for all microregions. We often find, in the literature, similar fittings by summing directly the dielectric constants $\varepsilon(T.T_c)$ of each microregion.^{(1,12,15,20,21} As we are dealing with the dielectric constant, summing of ε is equivalent to saying that we are assuming that the microregions are capacitors associated in parallel. On the other hand, summing of χ^{-i} is analogous to associating the microregions in series. The advantage of our approach is that if $\sigma(T_c) dT_c$ vanishes above some fixed temperature T_{2n} , it is easy to see that, in this region, the macroscopic reciprocal dielectric susceptibility is

$$\chi^{-1}(T) = a_0(T - T_p) + \chi^{-1}_{exp}(T_p) \qquad (T \ge T_p)$$
(8)

where $\chi_{esp}^{-1}(T_p)$ is the experimental value in T_p . Equation (8) means that above T_p the reciprocal dielectric susceptibility fitted by our method does not depend on ΔT anymore.

Now, we will apply the theory discussed above to study the ferroelectric-to-paraelectric phase transition in our barium titanate sol-gel prepared ceramics.

IV. Results and Discussion

In Table I we present the sintering temperature T_s , the grain size r, the density ρ , and the percentage of theoretical density ρ/ρ_{theor} for each sample. The theoretical density of a BT single crystal is 6.08 g/cm³. An analysis of the sample densities shows us that the hypercritical drying of the solvent produces samples (BT2A and BT2B) significantly more porous than with the other methods, even after sintering. We can also see that the higher the sintering temperature, the better the quality of the sample (less porous). It is remarkable that the conventional solgel method produces samples with the smallest grains (BT1A, BT1B, and BT1C), while the sol precipitation method produces samples with the biggest grains (BT3A and BT3B).

Figure 1 shows the temperature dependences of the experimental (circles) and calculated (solid line) dielectric constants for three samples characterizing the grain-size range studied. From (a) to (c) we find, with increasing grain sizes, samples BT1C, BT2B, and BT3B. The poor fit for the lower temperature region may be attributed to a domain wall contribution.⁶ The fitting parameters for all of the samples are also listed in Table 1.

Figures 2 and 3 present the very simple dependence of the distribution function parameters (ν and T_m , respectively) in terms of the grain sizes. Observing Fig. 2, we can see that samples with higher grain sizes present smaller values for ν and consequently a smaller diffuse character. We must remark that ν is a measure of the width of the temperature interval where there is coexistence of the paraelectric and the ferroelectric phases. On the other hand, Fig. 3 shows that the mean transition

Vol. 78, No. 5

1344

Table I.	Properties and Fitting	Parameters for the Sol-Gel Obtained Barium Titanate Sampl	les
----------	------------------------	-----------------------------------------------------------	-----

		-						
Sample	<i>T</i> , (°C)	<i>г</i> (µm)	p (g/cm²)	p/p _{theor} (%)	T _m (°C)	ν (°C)	a ₂ [−] (×10 ⁺ °C)	Δ <i>T</i> (°C)
BTIA	1200	0.2 ± 0.1	4.2	69	108	24	13.0	22
BT1B	1300	0.3 ± 0.1	4.5	74	103	23	17.5	15
BT1C	1350	0.8 ± 0.2	5.8	95	110	17	18.5	8.5
BT2A	1300	1.5 ± 0.2	3.3	54	116	10	7.3	27
BT2B	1350	3.5 ± 1.5	4.2	69	125	4.5	9.0	17
BT3A	1300	3.0 ± 0.5	4.3	70	126	2.8	12.5	15
BT3B	1350	5 ± 1	5.6	92	127	1.8	16.5	14.5

temperature $T_{\rm m}$ increases monotonically with grain size, reaching values near 130°C for the highest grain sizes.

The results presented above show us that the diffuse character of the transition presented by our samples increases as the grain size decreases (irrespective of the particular preparation method or the sample density values). However, this effect does not seem to be an intrinsic property of BT ceramics, since in a previously reported work by Kinoshita and Yamaji,' in highpurity small-grained ceramics of BaTiO3, the diffuse character of this transition was very small. Thus, the diffusivity of the phase transition would not be linked to the grain size itself, but to some effect that depends on it. A possible reason could be due to the presence of charged defects on the grain surfaces, which can interact with the order parameter (OP), giving rise to defect-anticipated and defect-delayed phase transitions, by analogy with the case of ferroelectric polymers.22 In the present case, these defects could be chemical remains segregated to the grain surfaces during densification. In this framework, as the grain increases, the interaction term between the defects and OP (and so, the diffuse character of the transition) decreases with r^{-1} , since the free energy of Eq. (1) is normalized by the volume.

Let us now study the behavior of the other fitting parameters $(a_0^{-1} \text{ and } \Delta T)$. We remember that a BT single crystal presents a nondiffuse ferroelectric phase transition at temperatures near 130°C with $a_0^{-1} = 1.5 \times 10^5$ °C and $\Delta T = 16.7$ °C.³³ Observing Table I, we can see that the Curie constants a_0^{-1} for all of the samples, except BT2A and BT2B, are very close to the value obtained in a single crystal. BT2A and BT2B are the samples obtained by hypercritical drying of the solvent, and looking at their densities, we can see that their porosity is reflected on these low values of the Curie constant. Nevertheless, it is remarkable that, although there is no direct relationship between the Curie constant and grain sizes, for each preparation method the values of this parameter increase with grain size. We can also see that the three samples with largest grain sizes have approximately the same value for ΔT and this value is very close to the one observed in a normal phase transition. Moreover, we observe, again, that this parameter depends on the particular preparation method and, for each process, the larger the grain size, the smaller the value of ΔT .



Fig. 1. Experimental (circles) and calculated (solid line) temperature dependences of the dielectric constant for the samples BT1C (a), BT2B (b), and BT3B (c).



Fig. 2. Relationship between transition width v and grain size for the sol-gel prepared barium titanate samples.

Observing the whole set of parameters, we see that the samples obtained from the sol precipitation method (BT3A and BT3B) are those in which the behavior of the dielectric constant is closer to the one of a single crystal. For these samples the phase transition is practically nondiffuse: they show low values for v, transition mean temperatures close to 130°C, and Landau parameters near those obtained in a normal phase transition.

V. Summary

Small-grained barium titanate samples were prepared by three sol-gel methods: a conventional process, hypercritical drying of the solvent, and sol precipitation. A study of the temperature dependence of the dielectric constant of these materials at the region of the ferroelectric transition revealed the existence of a diffuse phase transition. By using the techniques of DPT we have been able to obtain the dependence of the fitting parameters with the grain size and the preparation method. A grain-size effect appears to dominate the behavior of the parameters characterizing the diffusivity of the phase transition: the transition mean temperatures decrease while the



Fig. 3. Dependence of the transition mean temperature T_m with the sample grain size.

phase transition widths increase with decreasing grain sizes. This effect may originate from interactions between chargedgrain surface defects and the order parameter. On the other hand, the Landau parameters present more complex behavior. depending also on the sample porosity. Finally, we could observe that, while conventional sol-gel methods produce the smallest grain sizes, the ceramics obtained by sol precipitation yield the closest-to-single-crystal materials.

Acknowledgment: We would like to thank Dr. O. N. Mesquita for a critical reading of the manuscript.

References

References
'K. Kinoshita and A. Yamaji, "Grain-Size Effects on Dielectric Properties in Barium Titanate Ceramics," J. Appl. Phys., 47 [1] 371-73 (1976).
'A. Yamaji, Y. Enomoto, K. Kinoshita, and T. Murakami, "Preparation, Char-acterization, and Properties of Dy-Doped Smail-Grained BaTiO, Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., 60 (3-4) 97-101 (1977).
'A. J. Bell, A. J. Moulson, and L. E. Cross, "The Effect of Grain Size on the Permittivity of BaTiO,," Ferroetectrics, 54, 147-50 (1984).
'G. Arit, D. Hennings, and G. de With, "Dielectric Properties of Fine-Grained Barium Titanate Ceramics," J. Appl. Phys., 58 (4) 1619-25 (1985).
'T. Kanata, T. Yoshikawa, and K. Kubota, "Grain-Size Effects on the Dielec-tric Phase Transition of BaTiO, Ceramics," Solid State Commun., 62 (11) 76-67 (1987).

 (1987).
 G. Arlt, "The Influence of Microstructure on the Properties of Ferroelectric Ceramics," *Ferroelectrics*, 104, 217-27 (1990).
 'N. D. S. Mohallem, "Preparation of Powders and Thin Films of BaT(O, by Sol-Gel Methods" (in Portuguese); Ph.D. Thesis, University of São Paulo, São Paulo, Brazil, 1990.

Paulo, Brazil, 1990.
⁴C. Zhixiong, Z. Fanqqiao, L. Meidong, W. Guoan, and P. Xiangsheng, "Sol-Gei Derived BaTiO₂ Ceramics," *Ferroelectrics*, 123, 61–67 (1991).
⁶G. A. Smolensky and V. A. Isupov, "Ferroelectric Properties of Solid Solu-tions of Barium Stannate in Barium Titanate," *Sov. Phys.*—Tech. Phys. (Engl. Tech. 1911) 1255 (2010). tions of Barium Stannare in Barium Titanate," Sov. Phys.—Tech. Phys. (Engl. Transl.), 24 [8] 1375–86 (1954).
¹⁰G. A. Smolensky, "Physical Phenomena in Ferroelectrics with Diffuse Phase Transitions," J. Phys. Soc. Jpn., Suppl., 28, 26–28 (1970).
¹¹R. Clarke and J. C. Burtbot, "The Diffuse Phase Transition in Potassium Strontum Niobate," Ferroelectrics, 8, 505–506 (1974).
¹²J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura, "Diffuse Phase Transition in Lead Zine Niobate," Ferroelectrics, 22, 863–67 (1979).
¹³V. A. Isupov, "Some Problems of Diffuse Ferroelectric Phase Transitions," Ferroelectrics, 90, 113–18 (1989).

V. A. Isubov, Some Problems of Diffuse Perioelecture Phase transitions, Ferroelectrics, 90, 113–18 (1989).
 ¹⁴V. A. Isupov, E. P. Smirnova, N. K. Yushin, and A. V. Sotnikov, "Electro-strictor Ceramics: Physics, Materials. Applications." *Ferroelectrics*, 95, 179– 32 (2000).

structor Ceramics: ritysics, statistics of the state of t

(PMN)—A Ferroelectric with a Diffused Phase Transition." Ferroelectrics, 3, 3-9 (1973).
"M. Kuwabara, K. Goda, and K. Oshima, "Coexistence of Normal and Diffuse Ferroelectric-Paraelectric Phase Transitions in (Pb,La)TiO, Ceramics." Phys. Rev. B42 [16] 10012-15 (1990).
"N. D.S. Mohallem and M. A. Aegerter, "Sol-Gel Processed BaTiO,," Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 121, 515-18 (1988).
"J. Grindlay, An Introduction to the Phenomenological Theory of Ferroelectricity, p. (98). Pergamon Press., Oxford, U.K., 1970.
"R. L. Moreira and R. P. S. M. Lobo, "Phenomenological Study of Diffuse Phase Transitions," J. Phys. Soc. Jpn., 61 (61) (1992-95 (1992).
"R. P. M. Lobo, R. L. Moreira, and N. D. S. Mohallem, "Macroscopic Behaviour of the Diffuse Phase Transitions in Ferroelectric Relaxors," Ferroelectrics, 133, 169-74 (1992).

Behaviour of the Diffuse Phase Transitions in Perroelectric Relaxors, Perroelectrics, 133, 169-74 (1992), "R. L. Moreira, R. Almairac, and M. Latour, "Anchoring, Memory and Relaxation Phenomena in the Phase Transition of Poly(vinylidene duoride-tnfluoroethylene) Copolymers," J. Phys.: Condens. Matter, 1 [27] 4273-82 (1990). (1989).

³³C. J. Johnson. "Some Dielectric and Electro-Optic Properties of BaTiO₃ Single Crystals," Appl. Phys. Lett., 7 [8] 221-23 (1965).

A.2 Decoupling Excitations in the Far-Infrared Spectra of c-axis $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Single Crystal

R. P. S. M. Lobo, F. J. Gotor, P. Odier, and F. Gervais Phys. Rev. B 53, 410 (1996).

S'ajoute à leur physique peu conventionnelle, la complication que dans les cuprates supraconducteurs les excitations importantes (phonons, gap, pseudogap, etc.) se trouvent toutes plus ou moins à la même énergie. Dans l'article suivant, nous partons d'un modèle général pour la fonction diélectrique afin de découpler les réponses des diverses excitations. Particulièrement intéressant est le poids du condensat superfluide vu selon l'axe c. Pour mettre cet article à jour nous devons remplacer sa Fig. 4 par la Fig. 1.4 (page 12).

Decoupling excitations in the far-infrared spectra of a c-axis YBa₂Cu₃O_{7- δ} single crystal

Ricardo P. S. M. Lobo, Francisco J. Gotor, Philippe Odier, and François Gervais Centre de Recherches sur la Physique des Hautes Températures, CNRS, 45071 Orléans, Cedex 2, France (Received 10 July 1995; revised manuscript received 14 August 1995)

The infrared reflection spectra of a YBa₂Cu₃O_{7- δ} single-crystal 5×7-mm² surface containing the *c* axis have been recorded from 4 K to room temperature. The spectra obtained for different values of δ with the same sample show unambiguously that an extra band, coupled with phonons, appears at low frequencies in the superconducting phase. By decoupling this excitation from the other contributions to the dielectric function, we show that the thermal evolution of the extra band follows the expected behavior for the superconducting order parameter. The excitation energy is characteristic of Cooper pairs formation. The residual low-frequency optical conductivity in the superconducting state is discussed.

I. INTRODUCTION

Parallel to the c axis, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ has a behavior significantly different from several other high- T_c oxide superconductors which show stronger two-dimensional character of the electronic properties. Recent reports^{1,2} complemented previous analyses 3^{-9} to indicate that the *c*-axis behavior evolves with δ considerably more than the *ab*-plane behavior.^{3–5,10–21} The purpose of this paper is twofold: (i) to report reflectivity data obtained with a large single-crystal surface containing the c axis at three different degrees of oxygen reduction, and (ii) to detail an analysis of data which complements the usual Kramers-Kronig transformations. This analysis exploits a fit to the data with a general-but very little employed-form of the dielectric response. It will be shown to allow the extraction of relevant parameters such as the energy of Cooper pair breaking (formation) and the plasma frequency of remaining unpaired charge carriers in the superconducting phase. As the obtaining of YBa₂Cu₃O_{7- δ} single crystals having a large enough surface containing the c axis is difficult, the majority of infrared measurements on YBa₂Cu₃O_{7- δ} have been done on the *ab* plane. The main problem in analyzing *ab*-plane spectra is that, due to a high concentration of unpaired charge carriers in the normal state, the reflectivity level is already above 90% at low frequencies. Thus a quantitative analysis of the temperature dependence in the far infrared is often inaccurate. Along the c axis the situation is quite different. There is an enormous anisotropy of the charge carrier response and the analysis of the overall reflectivity along the c axis is much more straightforward and accurate than on the ab plane.

II. EXPERIMENT

Our single crystal has been obtained by melt-textured growth (MTG).^{22,23} This technique consists in the peritectic melting of the YBa₂Cu₃O_{7- δ} phase into a solid phase Y₂BaCuO₅ plus a (Ba,Cu)-rich liquid phase, followed by a very slow cooling (1 °C per hour) through the peritectic temperature. A nonreactive MgO substrate has been used in order to avoid chemical interaction with the liquid, allowing us to obtain samples with a very low Y₂BaCuO₅ content, lower

0163-1829/96/53(1)/410(5)/\$06.00

<u>53</u> 410

than 1 wt %. After orientation and polishing, the sample had the dimensions $7 \times 3 \times 5$ mm³ having a surface of 7×5 mm² containing the c axis. Thermal treatment of the sample, which did not alter the surface quality, allowed us to obtain different oxygen contents. The critical temperatures have been determined by four-probe resistivity measures. Superconducting transitions show up with onset at $T_c = 91.3, 88.0,$ and 80.5 K. For the highest T_c , this value has also been confirmed by susceptibility measurements. Transition widths ΔT_c were 1.0, 4.6, and 6.4 K, respectively. The infrared spectra have been recorded by means of an IFS 307 Bruker spectrometer. Measurements have been done between 30 and 5000 cm⁻¹ from 4 K up to room temperature. Our data for the most oxygenated sample agree reasonably well with those of most recent papers obtained with single crystals of quality similar to ours.^{1,2} Small differences between the present data and spectra presented in Refs. 1 and 2 are consistent with different phonon screening by charge carriers related to slight differences in oxygen stoichiometry of the studied samples.

III. DATA ANALYSIS

A. Kramers-Kronig transformation

A Kramers-Kronig (KK) analysis of the most characteristic spectra is shown in Fig. 1. Such results confirm previous ones 1-3,5-9 to lead to the conclusion of a strong suppression of the conductivity below T_c , but not down to zero. However, this kind of analysis is questionable because KK transformations depend on spectra from zero to infinity, a condition that is never achieved in experiments. So KK-obtained data depend on the extrapolation adopted. In Fig. 1(a), we show the real part of the conductivity. We have checked that different low-frequency extrapolations (constant reflectivity and a simple Drude extension) change the KK data by up to 10% at frequencies lower than 100 cm^{-1} . Thus we have simply discarded KK-transformed data below 100 cm⁻¹. In Fig. 1(b) we have subtracted from the conductivity the sixphonon response (obtained from the fit we will show below). The remaining response is the unpaired charge carrier contribution. We see that below T_c this contribution diminishes for frequencies lower than \sim 500 cm⁻¹. This is characteristic of nondamped pair formation with the transfer of the "lost"

© 1996 The American Physical Society



FIG. 1. (a) Kramers-Kronig obtained real part of optical conductivity for data of Fig. 2(a) below and (b) unpaired charge carrier response to optical conductivity obtained by subtracting fitted phonon response from data of panel (a).

spectral weight to an $\omega=0$ centered δ function (infinite dc conductivity). From the spectra, it is clear that a residual low-frequency conductivity persists in the superconducting phase, which means that unpaired charge carriers coexist with Cooper pairs within an energy $\pm \Delta$ (2Δ =energy of pair formation) measured from the Fermi level.

B. Reflectivity data fitting

A more useful and accurate way to complement the analysis is to parametrize the spectra for comparison to current theories. This implies to decouple the various excitations, phonons, unpaired charge carriers, and superconducting condensate. Each of them—considered alone—is a complex zero of the real part of the dielectric response, but whose zero is shifted in the presence of the others. The decoupling can be achieved by appropriate data fitting. It is known that the usual Drude term does not properly fit the data in any direction of polarization. The model that has been shown most useful to fit the reflectivity of any—insulating or conducting—oxide^{24–32} is the factorized form of the dieletric function. To decouple electronic excitations in this specific case, the following (original) form is the most adequate:

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_{\infty}} = \prod_{j=1}^{n} \frac{\Omega_{\text{LO}j}^{2} - \omega^{2} + i \gamma_{\text{LO}j}\omega}{\Omega_{\text{TO}j}^{2} - \omega^{2} + i \gamma_{\text{TO}j}\omega} - \frac{\Omega_{Pu}^{2} + i (\gamma_{Pu} - \gamma_{0u})\omega}{\omega(\omega - i \gamma_{0u})} - \left[\frac{\Omega_{\text{sc}}^{2}}{\omega^{2}} + i \frac{\pi \Omega_{\text{sc}}^{2}}{4\omega} \,\delta(\omega)\right].$$
(1)

The right-hand side of Eq. (1) has three different contributions. The first term is the usual factorized form of the dielectric function for phonon contributions.^{32,33} Transverse (TO) and longitudinal (LO) optical frequencies for each oscillator j are represented by Ω and their respective damping terms are represented by γ . The second term represents the response of unpaired charge carriers characterized by a plasma frequency Ω_{Pu} and the inverse lifetime of quasiparticles evaluated at the static limit (γ_{0u}) and at $\Omega_{Pu}(\gamma_{Pu})$. In other words, this plasma response allows a frequency dependence of damping. Note that we arrive at the usual Drude term on setting $\gamma_{Pu} = \gamma_{0u}$. This "extended Drude model" is extremely useful in describing the infrared response of any conducting system. A more complete discussion of it and its applications can be found in Refs. 24-32. Finally, the last two terms in square brackets in Eq. (1) represent the response of the superconducting condensate. Ω_{sc} is a cutoff frequency which equals 2Δ , the energy to break (or to create) a Cooper pair, for the direction of polarization considered. The imaginary term has no influence in the infrared response and accounts for a δ function centered at $\omega = 0$ in the real part of the conductivity (infinite dc conductivity).

Reflectivity data for the $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ c axis are shown in Figs. 2(a)-2(c). Broken lines are the experimental data and solid lines the best fits using Eq. (1). The general behavior of the temperature evolution for any oxygen concentration is the same. At room temperature, the spectrum consists of a six-phonon and an overdamped plasmon response. At 4 K, besides these two contributions, an extra low-frequency response must be added. The manifestation of this extra band is the appearance of a high reflectivity level below ~ 100 cm^{-1} . In the inset of Figs. 2(a)-2(c), low-frequency feature disappears above T_c and, thus, is assigned to the Cooper pair formation. At all oxygen concentrations the fit is poor in the region around 500 cm^{-1} at low temperatures. The addition of a seventh (highly overdamped) oscillator in Eq. (1) would be able to overcome this problem. On the other hand, the physical meaning of such an oscillator is unclear and we preferred not to include it. Figure 3 shows the individual (decoupled) contributions to fitted reflectivity (continuous line) of 4 K spectrum for the highest oxygen concentration. An important point shown in Fig. 3 is that the reflectivity edge due to the superconducting condensate, found at $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ in Fig. 2(a), is actually at 390 cm⁻¹ after decoupling from phonons. The coupling of superconducting condensate and phonon responses shifts this reflectivity edge downwards. This decoupled reflectance edge is the actual signature of the Cooper pair breaking (formation) energy.

IV. DISCUSSION

The energy of pair breaking (formation) is proportional to the order parameter of the superconducting transition. BCS theory predicts

$$\frac{\Delta}{\Delta_0} = \tanh\left(\frac{T_c \Delta}{T \Delta_0}\right) \tag{2}$$

below T_c and zero above. Δ_0 is its value at T=0 K. By a reflectivity data fit with Eq. (1), we have obtained the temperature evolution of the Cooper pair formation energy $(2\Delta = \hbar \Omega_{sc})$ in our sample with three different oxygen con-

411



FIG. 2. (a) Infrared reflection spectra along c axis of fully oxygenated YBa₂Cu₃O_{7- δ} (T_c =91.3 K) at 4 K and room temperature. Solid lines are best fits obtained by Eq. (1) and broken lines are experimental data. The inset details the thermal evolution of farinfrared spectra for several temperatures. Curves labeled S are spectra obtained in the superconducting phase at 4 K (solid line), 50 K (dashed line), 65 K (dots), and 80 K (dash-dotted line). Curves labeled N are measures in the normal state at 100 K (dashed line) and 150 K (solid line). Note the huge evolution of the lowestfrequency reflection band in the superconducting phase and its disappearance at the phase transition. Both effects are evidence of the coupling of the Cooper pair response (390 cm^{-1} at 4 K for this sample) with phonon modes. (b) The same as (a) for $T_c = 88.0$ K. The spectra in the inset have been obtained at 4, 50, 60, 70, and 80 K (superconducting phase) and at 90 and 150 K (normal state). (c) The same as previous panels for $T_c = 80.5$ K. In the inset measurements in the superconducting state (4, 50, 60, and 70 K) and in the normal phase (90 and 100 K) are presented.



FIG. 3. Reflectivity for 4 K data of Fig. 2(a) obtained by fitting with Eq. (1) (continuous line). The overall reflectivity is composed of coupled responses from the superconducting condensate (dashdot), an overdamped plasmon (dashes), and phonons (dots). Individual decoupled responses show that (i) the pair formation energy which gives the plasma edge at $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ is actually at 390 cm⁻¹ and (ii) an unpaired charge carrier low-frequency response is still present in the superconducting state.

tents (δ). Figure 4 shows that for any value of δ the correlation between the expected law for the order parameter and the thermal evolution of the measured pair formation energy ($\hbar\Omega_{\rm sc}$) is excellent. However, contrary to the BCS prediction of 3.52, the ratio $\hbar\Omega_{\rm sc}/k_BT_c$ here varies from 3.9 when T_c =80.5 K, to 5.2 when T_c =88 K, up to 6.1 when T_c =91.3 K. The point to emphasize is that, while we observe a nice scaling of all our data as shown in Fig. 4, the level of these ratios seems to be beyond the weak-coupling limit of the BCS context. If, nevertheless, we keep the BCS context, our results indicate a change of regime from strong coupling for T_c =80.5 K up to very strong coupling for the compound with the highest T_c , which goes in the right direction. We recall that our results, are consistent with very recent reports



FIG. 4. Temperature evolution of pair breaking energy along *c* axis in a YBa₂Cu₃O_{7- δ} single crystal for three different oxygen concentrations. Squares, circles, and triangles are values obtained from infrared spectra by decoupling responses with Eq. (1) for superconducting transitions at 91.3, 88.0, and 80.5 K, respectively. Solid line is the BCS behavior expected for the superconducting order parameter $[\Omega/\Omega_0=\tanh(T_c\Omega/T\Omega_0)]$.

in Refs. 34-37 based on tunneling, angle-resolved photoemission spectroscopy, and thermopower measurements. We also emphasize that experimental data obtained for the same polarization by other groups¹⁻⁹ would give similar results if they were analyzed in terms of decoupled excitations.

For the most oxygenated sample, if we compare this value of $6.1k_BT_c$ obtained along the *c* axis to the measured pair formation energy on the *ab* plane $[(6-8)k_BT_c]$,^{14,38-42} we find a small anisotropy. Along the *c* axis and at 4 K, the remaining unpaired charges give a plasma frequency $\Omega_{Pu}(4$ K) of 380 cm⁻¹ (instead of 700 cm⁻¹ at room temperature). If we compare this value to the *ab*-plane behavior, where $\Omega_{Pu}(4 \text{ K}) \sim 9000 \text{ cm}^{-1}$, the anisotropy of the unpaired charge carriers reaches a factor of about 24. The Cooper pair formation energy is nearly isotropic whereas the unpaired charge carrier properties are almost bidimensional.

- ¹J. Schützmann, S. Tajima, S. Miyamoto, and S. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **73**, 174 (1994).
- ²J. Schützmann, S. Tajima, S. Miyamoto, Y. Sato, and T. Terasaki, Solid State Commun. **94**, 293 (1995).
- ³R. T. Collins, Z. Schlesinger, F. Holtzberg, and C. Feild, Phys. Rev. Lett. 63, 422 (1989).
- ⁴F. Gervais, P. Echegut, P. Simon, J. M. Bassat, M. Gervais, K. Dembinski, L. Pintschovius, B. Hennion, and W. Reichardt, Ferroelectrics **105**, 75 (1990).
- ⁵Z. Schlesinger, R. T. Collins, F. Holtzberg, C. Feild, G. Koren, and A. Gupta, Phys. Rev. B 41, 11 237 (1990).
- ⁶S. L. Cooper, D. Reznik, A. Kotz, M. A. Karlow, R. Liu, M. V. Klein, W. C. Lee, J. Giapintzakis, D. M. Ginsberg, B. W. Veal, and A. P. Paulikas, Phys. Rev. B 47, 8233 (1993).
- ⁷R. Gajic, E. K. H. Salje, Z. V. Popovic, and H. L. Dewing, J. Phys. Condens. Matter 4, 9643 (1992).
- ⁸S. L. Cooper, P. Nyhus, D. Reznik, V. M. Klein, W. C. Lee, D. M. Ginsberg, B. W. Veal, A. P. Paulikas, and B. Dabrowski, Phys. Rev. Lett. **70**, 1533 (1993).
- ⁹C. C. Homes, T. Timusk, R. Liang, D. A. Bonn, and W. N. Hardy, Phys. Rev. Lett. **71**, 1645 (1993).
- ¹⁰G. A. Thomas, J. Orenstein, D. H. Rapkine, M. Capizzi, A. J. Millis, R. N. Bhatt, L. F. Schnemeyer, and J. V. Waszczak, Phys. Rev. Lett. **61**, 1313 (1988).
- ¹¹T. Timusk, S. L. Herr, K. Kamarás, C. D. Porter, D. B. Tanner, D. A. Bonn, J. D. Garrett, C. V. Stager, J. E. Greedan, and M. Reedyk, Phys. Rev. B **38**, 6683 (1988).
- ¹²R. T. Collins, Z. Schlesinger, F. Heoltzberg, P. Chaudhari, and C. Feild, Phys. Rev. B **39**, 6571 (1989).
- ¹³K. Kamarás, S. L. Herr, C. D. Porter, N. Tache, D. B. Tanner, S. Etemad, T. Venkatesan, E. Chase, A. Inam, X. D. Wu, M. S. Hedge, and B. Dutta, Phys. Rev. Lett. **64**, 84 (1990).
- ¹⁴Z. Schlesinger, R. T. Collins, F. Holtzberg, C. Feild, S. H. Blanton, U. Welp, G. W. Crabtree, Y. Fang, and J. Z. Liu, Phys. Rev. Lett. 65, 801 (1990).
- ¹⁵J. Orenstein, G. A. Thomas, A. J. Millis, S. L. Cooper, D. H. Rapkine, T. Timusk, L. F. Schneemeyer, and J. V. Waszczak, Phys. Rev. B **42**, 6342 (1990).
- ¹⁶D. van der Marel, M. Bauer, E. H. Brandt, H. U. Habermeier, D. Heitmann, W. König, and A. Wittlin, Phys. Rev. B **43**, 8606 (1991).

In summary, along the *c* axis of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, the contribution of the Cooper pairs to the dielectric function is strongly coupled with phonons. We have presented a model which allows decoupling. Remarkably, the temperature dependence of the superconducting order parameter, which is extracted with this method, follows a conventional behavior. The anisotropy of the pair formation energy between *c* axis and *ab* plane is found relatively small, especially when compared with the anisotropy observed for the unpaired charge carriers.

ACKNOWLEDGMENTS

R.P.S.M.L. thanks the Brazilian agency CNPq and F.J.G. thanks the European Union (Human Capital and Mobility) for financial support. The authors acknowledge the aid of Dr. J. M. Bassat in resistivity measurements.

- ¹⁷F. Gao, G. L. Carr, C. D. Porter, D. B. Tanner, S. Etemad, T. Venkatesan, A. Inam, B. Dutta, W. D. Wu, G. P. Williams, and C. J. Hirschmugl, Phys. Rev. B **43**, 10 383 (1991).
- ¹⁸J. Schützmann, B. Gorshunov, K. F. Renk, J. Münzel, A. Zibold, H. P. Geserich, A. Erb, and G. Müller-Vogt, Phys. Rev. B 46, 512 (1992).
- ¹⁹ M. I. Flik, Z. M. Zhang, K. E. Goodson, M. P. Siegal, and J. M. Phillips, Phys. Rev. B 46, 5606 (1992).
- ²⁰A. El Azrak, R. Nahoum, N. Bontemps, M. Guilloux-Viry, C. Thivet, A. Perrin, S. Labdi, Z. Z. Li, and H. Raffy, Phys. Rev. B 49, 9846 (1994).
- ²¹D. N. Basov, A. V. Pushkov, R. A. Hughes, T. Stratch, J. Preston, T. Timusk, D. A. Bonn, R. Liang, and W. N. Hardy, Phys. Rev. B 49, 12165 (1994).
- ²²K. Salama and D. F. Lee, Supercond. Sci. Technol. 7, 177 (1994).
- ²³N. Pellerin, P. Odier, P. Simon, and D. Chateigner, Physica C 222, 133 (1994).
- ²⁴J. F. Baumard and F. Gervais, Phys. Rev. B 15, 2316 (1977).
- ²⁵F. Gervais, Phys. Rev. B **23**, 6580 (1981).
- ²⁶J. M. Bassat, P. Odier, and F. Gervais, Phys. Rev. B 35, 7126 (1987).
- ²⁷F. Gervais, P. Echegut, J. M. Bassat, and P. Odier, Phys. Rev. B 37, 9364 (1988).
- ²⁸F. Gervais, R. P. S. M. Lobo, C. Allançon, N. Pellerin, J. M. Bassat, J. P. Loup, and P. Odier, Solid State Commun. **88**, 245 (1993).
- ²⁹F. Gervais, J. L. Servoin, A. Baratoff, J. G. Bednorz, and G. Binnig, Phys. Rev. B 47, 8187 (1993).
- ³⁰M. Licheron and F. Gervais, Phys. Rev. B 47, 8008 (1993).
- ³¹R. P. S. M. Lobo, F. Gervais, C. Champeaux, P. Marchet, and A. Catherinot, Mater. Sci. Eng. B **34**, 74 (1995).
- ³²F. Gervais, in *Infrared and Millimeter Waves*, edited by K. J. Button (Academic, New York, 1983), Vol. 8, pp. 279–339.
- ³³T. Kurosawa, J. Phys. Soc. Jpn. 16, 1298 (1961).
- ³⁴ Y. G. Ponomarev, N. Brandt, C. S. Khi, S. V. Tchesnokov, E. B. Tsokur, A. V. Yarygin, K. T. Yusupov, B. A. Aminov, M. A. Hein, G. Müller, H. Piel, D. Wehler, V. Z. Krezin, K. Rosner, K. Winzer, and T. Wolf, Phys. Rev. B **52**, 1352 (1995).
- ³⁵ T. Matsumoto, S. Choopun, and T. Kawai, Phys. Rev. B 52, 591 (1995).

- ³⁶M. R. Norman, M. Randeria, H. Ding, and J. C. Campazano, Phys. Rev. B 52, 615 (1995).
- ³⁷E. C. Jones, D. P. Norton, B. C. Sales, D. H. Lowndes, and R. Feenstra, Phys. Rev. B **52**, R743 (1995).
- ³⁸ W. W. Warren, Jr., R. E. Walstedt, G. F. Brennert, G. P. Espinosa, and J. P. Remeika, Phys. Rev. Lett. **59**, 1860 (1987).
- ³⁹D. Brinkmann, Physica C 153-155, 75 (1988).
- ⁴⁰J. M. Imer, F. Patthey, B. Dardel, W. D. Schneider, Y. Baer, Y. Petroff, and A. Zettl, Phys. Rev. Lett. **62**, 336 (1989).
- ⁴¹A. Zettl, Solid State Commun. **70**, 1055 (1989).
- ⁴²B. Friedl, C. Thomsen, and M. Cardona, Phys. Rev. Lett. **65**, 915 (1990).

A.3 Bismuth Disproportionation in BaBiO₃ Studied by Infrared and Visible Reflectance Spectra

R. P. S. M. Lobo, and F. Gervais

Phys. Rev. B **52**, 13294 (1995).

Le BaBiO₃ est le composé à l'origine de deux familles supraconductrices. La supraconductivité peut être produite par substitution de soit Ba par K soit Bi par Pb. Dans la nature nous trouvons du Bi³⁺ et du Bi⁵⁺. Dans le BaBiO₃ le Bi devrait être 4+! Pour contourner ce problème fâcheux, BaBiO₃ sépare le Bi dans deux sites, un 3+ et un 5+. Les conséquences en sont un dedoublement de la maille élémentaire, la formation d'une onde de densité de charge, un repliement de la zone de Brillouin et l'ouverture d'un gap. Tous ces phénomènes produisent des effets sur les spectres optiques. C'est cela que nous discutons dans le tiré à part qui suit.
Bismuth disproportionation in BaBiO₃ studied by infrared and visible reflectance spectra

Ricardo P. S. M. Lobo and François Gervais

Centre de Recherches sur la Physique des Hautes Températures, CNRS, 45071 Orléans Cedex 2, France

(Received 18 April 1995)

 $BaBiO_3$, the end member of the system $(Ba,K)(Pb,Bi)O_3$, raises a number of problems that are interesting to study as a step towards the understanding of superconductivity in certain compounds of the series. Using infrared and visible reflectivity spectroscopy, the thermal evolution of the reflectance of a $BaBiO_3$ single crystal is reported, analyzed, and compared to an oxygen-deficient sample. Oxygen effective charges are also evaluated. The results are discussed within the framework of possible bismuth disproportionation and its consequences in terms of bismuth-oxygen distances, crystal symmetry, oxygen breathing mode, charge density wave, opening of a gap at the Fermi energy, or polaron formation.

INTRODUCTION

With the discovery of high- T_c superconductivity in copper oxides by Bednorz and Müller,¹ the interest in conducting and superconducting oxides has been renewed. Among these materials, BaBiO3 and its related compounds with doping of K in Ba sites and Pb in Bi sites is the object of a long-standing controversy. One of the most attracting features of this family is the existence of the highest T_c for noncopper (and more generally nonmagnetic ion) based superconductors $[T_c = 30 \text{ K in } Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3 \text{ (Refs. 2 and 3)]}.$ This is also-with certain alkali-doped fullerenes-the highest T_c in nonlayered structures. It seems that a fundamental point to help the comprehension of superconductivity in these compounds passes through the understanding of the semiconducting origins of the end member BaBiO₃. In this material, bismuth atoms are sitting at a +4 site. The electronic configuration of Bi^{4+} would be $5d^{10}6s^{1}$. With its unpaired s electron, such an ion would be expected to be magnetic and the compound to be metallic due to the halffilled conduction band. But, experimentally, the compound is not magnetic. On the other hand, whereas band structure calculations did predict a metallic behavior for BaBiO₃,⁴⁻⁶ (except Ref. 7), experimental works^{8,9} show that the material is a semiconductor. One possibility would be to consider the chemical composition BaBi^{III}O_{2.5}, but the oxygen stoichiometry has been studied by several authors and the actual oxygen composition has been checked to be O3. To solve this problem, a charge disproportionation

2
$$Bi^{4+} \rightarrow Bi^{3+} + Bi^{5+}$$

is generally considered, based on the aversion of bismuth for the +4 valence. Indeed, while Bi_2O_3 and Bi_2O_5 compounds do exist, BiO_2 does not exist. If this situation prevails, several properties are expected to derive from the disproportionation. (i) Since Bi^{3+} and Bi^{5+} have different ionic radii (1.03 and 0.76 Å, respectively, in octahedral configuration),¹⁰ two different Bi-O distances are expected. (ii) The opening of a gap at the Fermi energy is also expected. (iii) Photoelectron spectroscopy should provide a signature of both bismuth ionization states. (iv) Structural distortions with respect to the simple perovskite structure are expected to occur due to both

0163-1829/95/52(18)/13294(6)/\$06.00

52 13 294

© 1995 The American Physical Society

Bi-O distances. (v) The actual crystalline structure should have several consequences in terms of lowering of symmetry and lifting of degeneracies of certain excitations, phonons, for example.

In the literature of the last decade, the bismuth disproportionation has been discussed in terms of a charge-density-wave (CDW) instability by many authors.^{9,11} The CDW may open a gap at the Fermi surface, consistent with the semiconducting character of BaBiO₃. But other experimental data seem to be contradictory. X-ray diffraction indicates a monoclinic distortion with respect to the simple cubic perovskite. Neutron diffraction experiments¹² reported different Bi-O distances, viz., 2.28 and 2.12 Å, results conformed by Thornton and Jacobson.¹³ Later, a more detailed study performed by Chaillout and Santoro¹⁴ showed that, depending on previous thermal treatments undergone by the sample, the Bi(1)-O distance ranges from 2.20 to 2.26 Å with a Bi(1) "effective valence" which varies from +3.9 down to +3.5, while the Bi(2)-O distance ranges from 2.19 to 2.13 Å [with Bi(2) effective valence varying from +4 to +4.4, respectively]. More recent extended x-ray-absorption fine structure (EXAFS) measurements give Bi(1)-O=2.11 Å and Bi(2)-O=2.29 Å.¹⁵ The differences of bond lengths are thus found to be smaller than what would be expected from the sum of ionic radii. For example, in the cubic double perovskite compound $Ba_2(Ba_{2/3}Bi_{1/3}^{III})Bi^VO_6$, where the complete disproportionation is effective (the compound is an insulator), the Bi^V-O distance is only 1.89 Å.¹⁶ The Bi^{III}-O reaches 2.5 Å. However, the latter value should be regarded as an upper limit because in this compound the Bi^{III} ion shares the site with barium which has a larger ionic radius (1.35 Å in octahedral coordination). In BaBiO3, one may of course consider (i) possible incomplete disproportionation as suggested by the effective valences which fit powder neutron diffraction data, and (ii) possible partial Bi-O hybridization which would also minimize the charge transfer. Note, however, that photoemission measurements hardly found a Bi5+ signature.¹⁷⁻¹⁹ Only a broadening of the 4f peak has been reported. Another question to be raised is whether the charge disproportionation is static or dynamic, or part of each. By "dynamic," we consider the vibrational motion within an oxygen breathing mode pattern which would significantly renormalize the local chemical bonding, at the time scale of

atomic vibrations. This renormalization can happen even at a lower frequency if the motion is highly anharmonic because instantaneous ${\rm Bi}^{3\,+}$ and ${\rm Bi}^{5\,+}$ configurations are more stable than the ion ionized four times.^{20,21}

Infrared reflectivity spectroscopy has been used by several authors to try to conclude about the points summarized above. For example, de Hair and Blasse²² claimed there is no bismuth disproportionation. Conversely, Tajima and co-workers^{9,11} concluded to two signatures of bismuth disproportionation in the reflection spectrum, one as a "forbidden" mode in the infrared, and another near 2 eV. In addition to giving information about the symmetry of the structure, infrared reflectivity spectroscopy also allows one to deduce the ionic effective charges, a key point in the discussion above. The temperature dependence (4 K up to room temperature) of the infrared and visible reflection spectra of BaBiO₃ is reported here and analyzed within the framework of the controversy raised by this compound. We also present the effect of reducing the sample (BaBiO_{2.91}) in the spectra and analyze its consequences.

EXPERIMENTAL

A BaBiO₃ single crystal has been obtained by progressive crystallization of molten BaO and Bi2O3. Samples obtained in this way present a monoclinic distortion of the simple cubic perovskite structure. Reduction to BaBiO_{2.91} is obtained by treating the sample for 3 h at 750 K under an atmosphere of Ar with 5% hydrogen. Loss of oxygen was verified by thermogravimetric analysis (TGA) measurements. Reflection spectra have been recorded by means of a Bruker IFS 307 spectrometer which consists of two Michelson interferometers working in tandem and covering the spectral ranges 10-15 000 and 3000-42 000 cm⁻¹. The liquid helium cryostat has been equipped with polyethylene, KRS5, and Suprasil 300 windows covering energy intervals up to 500, $400-8500 \text{ cm}^{-1}$, and above 8000 cm^{-1} , respectively. Temperature control accuracy of 0.5 K has been obtained. With this apparatus, we have obtained reflectance spectra ranging from 20 to 22 000 cm⁻¹ between 4 K and room temperature.

MODELING INFRARED AND VISIBLE SPECTRA

In order to fit the data, we have used the factorized form of the dielectric response.²³ This model is based on the fact that, from Maxwell equations, transverse (TO) and longitudinal (LO) optical modes are complex poles and zeros of the dielectric function, respectively. Writing this factorized form of the dielectric function in terms of TO and LO frequencies (Ω) and dampings (γ), one obtains

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\infty}} = \prod_{j} \frac{\Omega_{\text{LO}j}^{2} - \omega^{2} + i \gamma_{\text{LO}j} \omega}{\Omega_{\text{TO}j}^{2} - \omega^{2} + i \gamma_{\text{TO}j} \omega}.$$
 (1)

Reflectivity near normal incidence is related to the dielectric response via

$$R = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon} - 1}{\sqrt{\varepsilon} + 1} \right|^2.$$
 (2)

An advantage of Eq. (1) when compared to the more commonly used Lorentz oscillator formula is that Eq. (1) is phenomenological and thus can be used to fit any excitation which contributes to the dielectric response. As an example, we can set $\Omega_{TO}=0$ and $\Omega_{LO}=\Omega_{plasma}$ and arrive at an extended Drude model which has shown to be very useful in conducting and superconducting oxides.^{23–25} One can also relate dampings to the interactions of elementary excitations.²³ The most simple version of the anharmonic model states that the relaxation time of an excitation can be understood, at first order, by means of interaction of this excitation with other excitations, with energy and momentum conservation:

$$\omega_0 = \omega_1 \pm \omega_2, \qquad (3a)$$

$$\mathbf{k}_0 = \mathbf{k}_1 \pm \mathbf{k}_2 \,. \tag{3b}$$

Equation (3a) represents the energy conservation where ω_0 is the excitation frequency and ω_1 and ω_2 are the excitations with which ω_0 interacts in a third-order anharmonic process. Equation (3b) represents the conservation of momentum. Positive signs stand for additive processes, and negative for subtractive. For acoustic phonons, by lack of lower energy excitations, subtractive processes are dominant but for higher energy excitations additive processes contribute more, statistically. Evaluation of the thermal behavior of the damping function with bosonlike excitations yields

$$\gamma = |V^{(3)}|^2 (n_1 + n_2 + 1), \tag{4}$$

where $V^{(3)}$ is an interaction potential and n_1 and n_2 are Bose-Einstein population factors. In Eq. (4) only additive processes are considered. It can be rewritten as

$$\gamma = |V^{(3)}|^2 \left(\frac{1}{e^{\hbar \omega_1 / kT} - 1} + \frac{1}{e^{\hbar (\omega_0 - \omega_1) / kT} - 1} + 1 \right).$$
(5)

In Eq. (5), ω_0 and ω_1 are those of Eq. (3a).

ANALYSIS OF REFLECTIVITY SPECTRA

Figures 1 and 2 show infrared and visible reflectivity spectra obtained for BaBiO₃ between 4 and 300 K. The spectra consist of two parts: (i) phonons at low frequencies and (ii) a reflection band near 15 800 cm⁻¹ (\sim 1.96 eV).

A. Low frequencies

The far-infrared response ($\omega < 1000 \text{ cm}^{-1}$) of BaBiO₃ is presented in Fig. 1. As already reported in the literature, at room temperature, it is typical of insulator (or semiconducting with low charge carrier concentration) spectra at any temperature from 4 up to 300 K. The expected three main bands corresponding to the F_{1u} -type modes of the simple perovskite structure are complemented by several additional modes, consistent with the noncubic actual structure: a fourth strong mode at low frequency plus a number of very weak additional modes that are most clearly resolved at 4 K. Pei *et al.*²⁶ refined the structure of BaBiO₃ and obtained the space group *I2/m* between 150 K and room temperature and a slightly modified group *P2/m* below 150 K. Both space groups have most symmetry elements in common, since their



FIG. 1. Far-infrared spectra of $BaBiO_3$ between 4 and 300 K. Symbols are experimental data and solid line best fits obtained via Eqs. (1) and (2).

point group is 2/m in both cases (C_{2h} in Schoenflies notation). For this point symmetry, Sugai *et al.*²⁷ calculated by group theory the number of vibrational modes and obtained

$$7A_{g} \oplus 5A_{u} \oplus 7B_{g} \oplus 11B_{u}$$
.

Excluding the acoustic (translational) modes— $1A_u \oplus 2B_u$ —one is left with 15 possible infrared active modes $(6A_u \oplus 9B_u)$. As a result, all the peaks present in the low-frequency region could be attributed to normal mode



FIG. 2. Temperature dependence of 2 eV excitation in $BaBiO_3$. Solid lines are best fits to experimental data (symbols).



FIG. 3. Thermal evolution of relaxation time of 2 eV excitation in BaBiO₃. Symbols are dampings obtained from fitted spectra. The solid line is the behavior expected from an anharmonic coupling of this 2 eV excitation with a phonon-type mode (possibly oxygen breathing mode).

vibrations. One remaining open question, however, is why the oscillator strength of the main additional low-frequency mode is of the same order of magnitude as that of the strongest modes deriving from the F_{1u} -type modes.

B. Visible spectra

Figure 2 shows the visible part of the spectra with a reflection band observed near 2 eV (symbols are experimental data and the full curve is the best fit to them). This band has been attributed to a gap opened by the CDW instability. However, the origin of this CDW is controversial. On one hand, if it is very tempting to assign the origin of the CDW to a charge disproportionation of $Ba_2(Bi^{3+}Bi^{5+})O_6$, on the other hand, many attempts in measuring both Bi valence states failed.^{17-19,22} The thermal evolution of damping for this band (linewidths of the TO and LO components were found to be equal at each temperature) is shown in Fig. 3. It is found that the temperature dependence can be fitted by means of Eq. (5). Taking $\omega_0 = 16000 \text{ cm}^{-1}$ and $\omega_1 = 410$ cm⁻¹, one obtains the solid curve of Fig. 3 (the fitted value for the interaction potential is $|V^{(3)}|^2 = 4670$ cm⁻¹). This result means that the 2 eV (ω_0) excitation is relaxed via an anharmonic process involving phonons with an average frequency centered at about 410 cm⁻¹, not very far from the oxygen breathing mode near the Brillouin zone boundary.² In other words, we interpret the origin of the linewidth via an anharmonic coupling between two bosonic excitations, ω_0 - ω_1 presumably belonging to the same dispersion branch as ω_0 , and a lattice vibrational mode ω_1 .

C. Oxygen effective charge

Effective charges can be evaluated from the splitting of polar vibrational optical modes into TO and LO components via

$$\sum_{j} (\Omega_{j\mathrm{LO}}^2 - \Omega_{j\mathrm{TO}}^2) = \frac{1}{\varepsilon_v V} \sum_{k} \frac{(Ze)_k^2}{m_k}, \tag{6}$$

where the sum in the left-hand side of the equation is over all atoms k of mass m_k contained in the elementary volume V.²⁰ ε_v is the dielectric constant of vacuum. Equation (6) together with charge neutrality $\Sigma_k(Ze)_k=0$ can be used to determine effective charges in a diatomic system. For compounds with three different atoms, we need an estimate of the effective charge of one of them. Note that each term in the right-hand side of Eq. (6) is proportional to the inverse of the mass of the atoms. Thus, the determination of the effective charge of lighter atoms is more accurate.

Using this procedure we have calculated the average oxygen effective charge. The result $(Ze)_0 = -1.11e$ is found to be practically independent of the values attributed to the effective charge of the barium ion allowed to vary between +1and +2. This confirms the earlier evaluation $(Ze)_0 = -1.18e$ by Uchida *et al.*²⁹ This result means that the Bi-O bond is partly hybridized and that charge disproportionation should be considered with a factor which should not exceed 0.55 times an electron charge. This result parenthetically is consistent with the "effective valence" reported by Chaillout and Santoro¹⁴ from their Rietveld refinements of neutron diffraction data.

INFRARED REFLECTIVITY OF REDUCED BaBiO₃ AND DISCUSSION

Another way to interpret the peaks in excess of the three expected F_{1u} -type modes derived from the cubic perovskite structure is based upon the interpretation proposed by Calvani et al.³⁰ of infrared spectra in the Nd_2CuO_{4-y} family. The intensities of extra peaks appearing in the far infrared are both temperature and doping dependent, whereas peaks attributed to phonons are less dependent on these external parameters. Based on an electron-phonon interaction, they have interpreted these extra peaks as the signature of trapped electrons (polarons, and more precisely small polarons). Sugai³¹ also argued for a small polaron scenario in Ba(Pb, Bi)O₃ compounds, based on an analysis of Raman measurements. He also claimed that the absence of isolated spins was a signature of bipolarons rather than single polarons. Polarons are electrons or holes trapped by the ionic lattice, and interact strongly with the lattice. Rüscher, Heinrich, and Urland³² also proposed a bipolaron absorption in this system, but in their work, the polaronic signature is attributed to the 2 eV band.

Oxygen nonstoichiometry is expected to create holes and, therefore, to increase the number of polarons. In Fig. 4 we compare the phonon spectra of reduced $BaBiO_{2,91}$ obtained at 77 K to that of stoichiometric $BaBiO_3$ measured at 75 K. The comparison is made on the same sample before and after the thermal treatment. The sum of oscillator strengths of extra peaks (all but four main modes) from the stoichiometric to the nonstoichiometric sample decreases slightly, by 10% at most. The signature of polarons as additional peaks observed in the same region as phonons, according to the scenario of Calvani *et al.*, is therefore not substantiated here. We rather suggest that the polaronic signature is expected at higher frequency (0.3–0.5 eV) together with the appearance of a phenomenological plasmon which corresponds to the motion of polarons above the mobility edge. This latter scenario applies well to rare-earth nickelates,³³ and presumably



FIG. 4. Far-infrared spectra of BaBiO₃ (as grown) and reduced BaBiO_{2.91} samples at 75 and 77 K, respectively. The slight change observed in some modes (indicated by arrows) can be attributed to a variation in the rate Bi^{3+}/Bi^{5+} .

cuprates too, but is not observed in BaBiO₃.

If this decreasing of the intensities of the small peaks cannot be attributed to small polarons, it can be well described by the effect on phonons of a diminution of the disproportionated bismuth. Reducing the sample yields an increase of the rate Bi³⁺/Bi⁵⁺. For BaBiO_{2.91} the expected number of disproportionated bismuth is about 9% lower than in BaBiO₃. Thus, this less disproportionated sample is expected to have a slightly smaller monoclinic distortion, which decreases the intensities of the weaker peaks. Another effect that corroborates this idea of diminishing the disproportionation of the sample is observed in the 2 eV band. Figure 5 shows the near-infrared and visible spectra at room temperature for stoichiometric and reduced samples. We observe a clear diminution of the reflectivity level in the reduced sample. The oscillator strength of this excitation is 10% smaller in $BaBiO_{2,91}$ when compared to $BaBiO_3$. On the other hand, its energy is practically unchanged. Then we can say that we still have a CDW gap originated by the bismuth disproportionation, and the lower intensity of this band in the reduced sample would be explained by the smaller population of disproportionated bismuth.

To finish with the information that may be extracted from infrared and visible spectra, we are left with the problem of the fourth main infrared mode. The question is why the oscillator of this extra mode is the only one to be so strong. Uchida *et al.*²⁹ proposed a realistic explanation for this situation. They showed how the bismuth disproportionation is able to activate the zone boundary acoustic mode of the cubic perovskite structure. In this mode, first-neighbor bismuth ions move in antiphase, and one of both against all oxygen atoms. Schematically, the motion may be viewed as that of bismuth against neighbor octahedral. The effective mass is near that of bismuth and the frequency is expected, therefore,



FIG. 5. Oxygen stoichiometry dependence of the 2 eV excitation at room temperature. The CDW gap energy remains unchanged but its intensity decreases with the increase of Bi^{3+} with respect to Bi^{5+} .

to be low. This description is substantiated by the progressive increase of the oscillator strength of the mode at 141 cm⁻¹, the second lowest-frequency one, with bismuth concentration in the system BaPb_{1-x}Bi_xO₃. Note that the oscillator strength of this mode decreases slightly (about 3%) in the nonstoichiometric sample compared to the stoichiometric one. In BaBiO_{2.91}, the expected number of disproportionated bismuth is only 9% lower than in BaBiO₃, consistent with the present observation.

Finally, we want to suggest that a part of the bismuth disproportionation is definitely static in view of the set of the experiments which could not be understood within any other framework: Bi-O double distance as seen by both neutron diffraction and EXAFS, the fourth strong infrared mode, the 2 eV gap, the absence of magnetic properties. At least one

- ¹J. G. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
- ²L. F. Mattheis, E. M. Gyorgy, and D. W. Johnson, Jr., Phys. Rev. B **37**, 3745 (1988).
- ³R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, R. C. Farrow, R. W. Rupp, Jr., A. E. White, K. T. Short, W. F. Peck, Jr., and T. Y. Kometami, Nature **332**, 814 (1988).
- ⁴L. F. Mattheis and D. F. Haman, Phys. Rev. B 28, 4227 (1983).
- ⁵N. Hamada, S. Massida, A. J. Freeman, and J. Redinger, Phys. Rev. B 40, 4442 (1989).
- ⁶D. A. Papaconstantopoulos, A. Pasturel, J. P. Julien, and F. Cyrot-Lackmann, Phys. Rev. B **40**, 8844 (1989).
- ⁷Z. Zhang, Y. Shen, and M. Huang, Chin. Phys. Lett. **10**, 371 (1993).
- ⁸A. W. Sleight, J. L. Gillson, and P. E. Bierstedt, Solid State Commun. **17**, 27 (1975).
- ⁹S. Tajima, S. Uchida, A. Masaki, T. Takagi, K. Kitazawa, S. Tanaka, and S. Sugai, Phys. Rev. B 35, 696 (1987).
- ¹⁰R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A 32, 751 (1976).
- ¹¹H. Sato, S. Tajima, H. Takagi, and S. Uchida, Nature **338**, 241 (1989).

point remains quantitatively unclear: is there an additional dynamic bismuth disproportionation related to the oxygen breathing mode? This would explain why the difference between both Bi-O distances is minimized with respect to (i) the difference of ionic radii of Bi^{3+} and Bi^{5+} in octahedral configuration and (ii) the larger distance difference observed in $Ba_2(Ba_{2/3}Bi_{1/3}^{II})Bi^VO_6$.

CONCLUSIONS

By comparison with previous infrared reflection studies of barium bismuth oxide, the present study shows that the small extra modes related to the lattice distortion are present at all temperatures, even if the evaluation of their oscillator strength is more accurate at the lowest temperatures, and that their oscillator strengths do not vary significantly with temperature. The small change in the infrared and visible spectra due to the reduction of the sample is consistent with a slight decrease of bismuth disproportionation. The evaluation of the average oxygen effective charge confirms that Bi-O bonds remain slightly more ionic than covalent, contrary to the general belief reported in the literature, mainly based upon band structure calculations. The 2 eV CDW gap can be attributed to the Bi³⁺-Bi⁵⁺ disproportionation and its optical response intensity is related to the amount of disproportionated bismuth. Finally, we suggest that the difference of both Bi-O bonds found to be smaller than what is expected either from the difference of Bi^{III} and Bi^V ionic radii or from the larger distance difference observed in Ba₂(Ba_{2/3}Bi^{III}_{1/3})Bi^VO₆ may result from a partial dynamic disproportionation.

ACKNOWLEDGMENTS

R.P.S.M.L. thanks the Brazilian agency CNPq for support towards this work. The sample has been grown by K. Dembinski. The helpful assistance of Dr. J.M. Bassat in the TGA measurements and reducing process of the sample is acknowledged.

- ¹²D. E. Cox and A. W. Sleight, Solid State Commun. **19**, 969 (1976).
- ¹³G. Thornton and A. J. Jacobson, Acta. Crystallogr. B 34, 351 (1978).
- ¹⁴C. Chaillout and A. Santoro, Solid State Commun. 65, 1363 (1988).
- ¹⁵J. B. Boyce, F. G. Bridges, T. Claeson, T. H. Geballe, G. G. Li, and A. W. Sleight, Phys. Rev. B 44, 6961 (1991).
- ¹⁶M. Licheron, F. Gervais, J. Coutures, and J. Choisnet, Solid State Commun. **75**, 759 (1990).
- ¹⁷M. S. Hedge, P. Barboux, C. C. Chang, J. M. Tarascon, T. Venkatesan, X. D. Wu, and A. Inam, Phys. Rev. B **39**, 4752 (1989).
- ¹⁸Z. X. Shen, P. A. P. Lindberg, B. O. Wells, D. S. Dessau, A. Borg, I. Lindau, W. E. Spicer, W. P. Ellis, G. H. Kwei, K. C. Ott, J. S. Kang, and J. W. Allen, Phys. Rev. B **40**, 6912 (1989).
- ¹⁹G. K. Wertheim, J. P. Remeika, and D. N. E. Buchanan, Phys. Rev. B 26, 2120 (1982).
- ²⁰F. Gervais, Mater. Sci. Eng. B 8, 71 (1991); Ferroelectrics 130, 117 (1992).
- ²¹M. Licheron and F. Gervais, Phys. Rev. B 47, 8008 (1993).

- ²² J. T. W. de Hair and G. Blasse, Solid State Commun. **12**, 727 (1973).
- ²³F. Gervais, in *Infrared and Millimeter Waves*, edited by K. J. Button (Academic, New York, 1983), pp. 279–339.
- ²⁴F. Gervais, J. L. Servoin, A. Baratoff, J. G. Bednorz, and G. Binnig, Phys. Rev. B 47, 8187 (1993).
- ²⁵ R. P. S. M. Lobo, F. Gervais, C. Champeaux, P. Marchet, and A. Catherinot, Mater. Sci. Eng. B (to be published).
- ²⁶S. Pei, J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, D. G. Hinks, D. R. Richards, A. W. Mitchell, J. M. Newsam, S. K. Sinha, D. Vaknin, and A. J. Jacobson, Phys. Rev. B **41**, 4126 (1990).
- ²⁷S. Sugai, S. Uchida, K. Kitazawa, S. Tanaka, and A. Katsui, Phys.

Rev. Lett. 55, 426 (1985).

- ²⁸ W. Reichardt and W. Weber, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 1121 (1987).
- ²⁹S. Uchida, S. Tajima, A. Masaki, S. Sugai, K. Kitazawa, and S. Tanaka, J. Phys. Soc. Jpn. 54, 4395 (1985).
- ³⁰ P. Calvani, M. Capizzi, S. Lupi, P. Maselli, A. Paolone, P. Roy, S. W. Cheong, W. Sadowski, and E. Walker, Solid State Commun. **91**, 113 (1994).
- ³¹S. Sugai, Solid State Commun. **72**, 1187 (1989).
- ³²C. H. Rüscher, A. Heinrich, and W. Urland, Physica C 219, 471 (1994).
- ³³D. M. Eagles, R. P. S. M. Lobo, and F. Gervais, Phys. Rev. B **52** (to be published).

ţ

A.4 Absence of a loss of in-plane infrared spectral weight in the pseudo-gap regime of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$

A. F. Santander-Syro, R. P. S. M. Lobo, N. Bontemps,
Z. Konstantinovic, Z. Z. Li, and H. Raffy
Phys. Rev. Letters 88, 097005 (2002).

L'origine du pseudogap observé dans les cuprates dopés trous dans le régime sousdopé reste encore un des problèmes le plus spéculatifs de la physique des supraconducteurs à haute température critique. En principe ce pseudogap devrait se manifester comme une perte de poids spectral dans la conductivité infrarouge. Dans cet article nous montrons que, contrairement à toute attente, le poids spectral de la conductivité infrarouge en fait *augmente* avec le développement du pseudogap. Nous expliquons cet effet par une conductivité qui serait plus sensible aux directions de la surface de Fermi dans lesquelles le pseudogap n'est pas présent.

Absence of a Loss of In-Plane Infrared Spectral Weight in the Pseudogap Regime of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$

A. F. Santander-Syro,¹ R. P. S. M. Lobo,¹ N. Bontemps,¹ Z. Konstantinovic,² Z. Li,² and H. Raffy²

¹Laboratoire de Physique du Solide, Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de la Ville de Paris, CNRS UPR 5,

75231 Paris Cedex 5, France

²Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud, 91405 Orsay cedex, France

(Received 6 July 2001; published 19 February 2002)

The *ab*-plane reflectance of Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ} (Bi-2212) thin films was measured in the 30–25 000 cm⁻¹ range for one underdoped ($T_c = 70$ K), and one overdoped sample ($T_c = 63$ K) down to 10 K. We find similar behaviors in the temperature dependence of the normal-state infrared response of both samples. Above T_c , the effective spectral weight, obtained from the integrated conductivity, does not decrease when T decreases, so that no opening of an optical pseudogap is seen. We suggest that these are consequences of the pseudogap opening in the $\mathbf{k} = (0, \pi)$ direction and of the in-plane infrared conductivity being mostly sensitive to the $\mathbf{k} = (\pi, \pi)$ direction.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.097005

PACS numbers: 74.25.Gz, 72.15.-v, 74.72.Hs

The normal state of high- T_c superconductors, in particular the pseudogap state, is highly debated [1]. A number of experiments in underdoped samples (nuclear magnetic resonance (NMR) [2-4], specific heat [5], uniform susceptibility [6]) show the opening of a gap in the density of states at some temperature $T > T_c$. Similarly, Raman spectroscopy points to a depletion of scattered intensity at low energy [7]. Nevertheless, the very existence of T is disputed [4]. Tunneling data exhibit a broad dip above T_c [8], over the same energy range of the superconducting gap. Angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) measurements display a shift of the leading edge of the energy dispersion curve spectrum in the $(0, \pi)$ direction [9]. They also show that significant arcs of the Fermi surface are still present in the (π, π) direction down to T_c [10].

The in-plane dc resistivity in underdoped cuprates shows a deviation from the high temperature linear behavior. In Bi-2212, the temperature where this deviation occurs agrees with T as determined by other techniques (NMR, ARPES) [11,12]. The real part $\sigma_1(\omega, T)$ of the *ab*-plane infrared (IR) conductivity of underdoped samples exhibits a depression developing as $T (> T_c)$ decreases within an energy range extending typically from 200 to 1500 cm⁻¹ for the YBCO, Bi-2212, and Tl-2201 compounds [13]. This loss of spectral weight (SW) was assigned either to the pseudogap opening or to a shift of SW towards very low frequencies [13]. It is obviously difficult to discriminate between these two approaches due to experimental limitations in the low frequency part of the spectrum (usually restricted to $\omega \gtrsim 30 \text{ cm}^{-1}$). A suppression of the optical scattering rate $1/\tau(\omega)$ in underdoped samples below a typical constant energy scale \sim 700 cm⁻¹, irrespective of temperature and doping, was suggested to be the infrared signature of the pseudogap state [13-15]. None of these IR data convincingly defines a T due to the small number of experimentally available temperatures [16].

Indeed, to the best of our knowledge, no systematic study of the detailed temperature dependence of the *in-plane* optical conductivity has been performed to date. In this work, we report such a study in Bi-2212 thin films for a set of 15 temperatures. Thanks to their highly reflective surface and their large area (typically $\geq 5 \times 5 \text{ mm}^2$), thin films allow to resolve *reliably* relative changes in reflectance as small as 0.2%. This unprecedented accuracy allows us to look for the opening of a pseudogap by tracking a *transfer of spectral weight* from *low to high energies*, possibly occurring below $T > T_c$. Our data rule out such a direct signature of a pseudogap in the IR response, as they show the *opposite behavior*, namely spectral weight is collected at low energies as temperature decreases.

Thin films of Bi-2212 were epitaxially grown by RF magnetron sputtering onto SrTiO3 substrates. As the temperature is decreased from room temperature, their in-plane resistivity ρ_{ab} departs from an initial T-linear variation, developing a slight positive curvature in the overdoped case, and a negative one in the underdoped states. The latter behavior occurs below a temperature T, commonly assigned to the onset of a pseudogap. The phase diagram thus derived was entirely compatible with the one obtained from, e.g., ARPES measurements in single crystals and similar films [17,18]. Our spectra were recorded in (i) an underdoped (UD) film (thickness 2400 Å), with $T_c(\mathbf{R} = 0) = 70$ K, and a relatively broad (onset-offset) transition width (~15 K), and $T \sim 170$ K, according to the resisitivity curve, and (ii) an overdoped (OD) film (thickness 3000 Å), with $T_c(R = 0) = 63$ K, and a transition width \sim 5 K.

Our data were collected with a Bruker IFS 66v interferometer $(30-7000 \text{ cm}^{-1})$. Near-infrared and visible data $(4000-25\,000 \text{ cm}^{-1})$ were measured in a Cary 5E grating spectrometer. In the overlapping spectral range, measurements agree within 1.5%. The spectra were measured for 15 temperatures between 300 and 10 K. A He gas flow

097005-1 0031-9007/02/88(9)/097005(4)\$20.00

© 2002 The American Physical Society 097005-1

cryostat allows to stabilize the temperature within ± 0.2 K. Figure 1 shows the reflectivity of the two samples, for a restricted set of temperatures, up to 1500 cm⁻¹.

Studying thin films precludes the use of the Kramers-Kronig (KK) transform to obtain the conductivity, due to the contribution of the substrate to the experimentally measured reflectivity. Therefore, in order to derive the optical conductivity of the films, we fit the reflectance of the film on top of a substrate using an attempt dielectric function for the film, and the optical constants of SrTiO₃ that we have experimentally determined for each temperature. The model dielectric function that fits the reflectance involves Lorentz and Drude oscillators, thus warranting causality. The procedure is described in detail elsewhere [19,20]. An interesting outcome of this approach is that it provides what can be considered our best guess for the extrapolation of the dielectric function in the energy range which is not available experimentally, i.e., $\omega \leq 30$ cm⁻¹.

A systematic error in the absolute value of the reflectivity ($\pm 0.5\%$) is irrelevant since we are only interested in its relative changes with temperature. The change of a spectrum versus temperature is defined within $\Delta_T \mathcal{R} \le 0.2\%$, and the accuracy of the fit is $\Delta_F \mathcal{R} \le 0.5\%$. This results in a typical error of 5% in the conductivity [21]. After completing the fitting procedure, we obtain all the relevant spectral functions for the film. We show in Fig. 2(a) the real part of the conductivity $\sigma_1(\omega, T)$ for the UD sample, at the same temperatures as in Fig. 1. Figure 2(b) displays similar results for the OD sample. The dc resisitivity derived from our $\sigma_1(\omega, T)$ data are consistent with dc transport measurements on similar films. The so-called pseudogap effect shows up in the UD sample [Fig. 2(a)] as a depression in the conductivity above T_c , in the range $\sim 200-1500 \text{ cm}^{-1}$, as observed previously in single crystals. In the OD sample, a similar depletion of the conductivity occurs above T_c in the same spectral range. The question is whether the observed loss is balanced by the increase of spectral weight at low energy.

Before we address this point, we touch upon the scattering rate, defined as

$$\frac{1}{\tau(\omega)} = \frac{2\pi}{Z_0} \Omega_p^2 \operatorname{Re}\left[\frac{1}{\sigma(\omega)}\right].$$
 (1)

The plasma frequency Ω_p (in cm⁻¹) was obtained by integrating $\sigma_1(\omega)$ up to 1 eV. $Z_0 = 377 \ \Omega$ is the vacuum impedance. Taking $\sigma(\omega)$ in Ω^{-1} cm⁻¹, one gets $1/\tau(\omega)$ in cm⁻¹. $1/\tau(\omega)$ is shown in the insets of Figs. 2(a) and 2(b). As we are focusing on the normal state, we have only plotted $1/\tau(\omega)$ above T_c . In the UD sample, when the temperature decreases, a gradual depletion of $1/\tau(\omega)$ below ~700 cm⁻¹ is observed [inset of Fig. 2(a)]. A similar, less pronounced, depletion below the same energy is also observed in the OD sample already above T_c [inset of Fig. 2(b)]. This fact can already be traced in those single crystals where doping was changed only by varying the amount of oxygen, and has been ascribed in the underdoped regime to the opening of an optical pseudogap [13].

Our data show distinctly the connection between the increase of the conductivity and the depression of the low energy scattering rate in *both samples*. The most striking result is the narrowing and increase of the low frequency



FIG. 1. Reflectivity of (a) the underdoped and (b) the overdoped film. The sharp peaks at 550, 120, and below 100 cm⁻¹, especially visible in the underdoped sample, are the phonon modes of the substrate.

097005-2



FIG. 2. Real part of the conductivity (from fit) of (a) the underdoped and (b) the overdoped film. The insets show the scattering rate for $T > T_c$ (see text), using $\Omega_p = 16\,000$ and $16\,600 \text{ cm}^{-1}$, respectively. The line types refer to the same temperatures as in Fig. 1. The conductivity extrapolated from 30 cm⁻¹ down to zero results from the fit (see text).

097005-2

Drude-like peak in the UD sample conductivity occuring *in* the superconducting state, with no obvious loss of spectral weight associated with the formation of the condensate. In contrast, in the OD sample, the conductivity drops below T_c , and the missing area is clearly visible. The superconducting state is discussed elsewhere [22].

Since a set of 15 temperatures is available, we can look for a loss of spectral weight as the temperature is lowered. This would be the *actual signature of a pseudogap* opening in the vicinity of the Fermi level. We have therefore integrated the conductivity in order to derive an effective carrier density up to ω_M , according to

$$V_{\rm eff} \propto \int_{0^+}^{\omega_M} \sigma_1(\omega) \, d\omega \,. \tag{2}$$

In order to display the thermal evolution starting from room temperature for various ω_M in a single plot, we have normalized $N_{\rm eff}(\omega_M, T)$ with respect to $N_{\rm eff}(\omega_M, 300 \text{ K})$. We show in Fig. 3, for both samples, the temperature variation of this normalized effective carrier density (equivalent to a normalized SW) for a set of ω_M values spanning the full experimental frequency range. When $\omega_M = 100 \text{ cm}^{-1}$, the SW *increases* sharply as the temperature decreases down to T_c , showing that spectral weight is collected at low frequency in the normal state. As ω_M is increased, the transfer of SW becomes less apparent. The data for $\omega_M = 5000$ and $10\,000 \text{ cm}^{-1}$ (not shown) can hardly be distinguished from those for



FIG. 3. Spectral weight versus temperature for (a) the underdoped and (b) the overdoped film. Different symbols refer to different cutoff frequencies ω_M . The inset shows the effect of starting the integration from 0, 30, and 50 cm⁻¹ (up to $\omega_M = 1000$ cm⁻¹).

097005-3

20 000 cm⁻¹. This shows that SW going to low frequency $(\omega_M < 100 \text{ cm}^{-1})$ comes mostly from the midinfrared range. The most important conclusion is that, for decreasing *T*, and for all ω_M values considered (up to 20 000 cm⁻¹), there is a systematic *increase of the spectral weight*, both in the UD and OD samples. This observation is at odds with the opening of a pseudogap which would yield a *decrease* of SW. Note that a break in this trend of increasing SW as *T* decreases is seen only at the superconducting transition, where the SW hardly decreases in the UD sample, and drops sharply in the OD sample (Fig. 3) [22].

So far, we have integrated Eq. (2) starting at zero frequency, using the computed $\sigma_1(\omega)$ for $\omega < 30$ cm⁻¹. In order to check the sensitivity of our results to a low frequency cutoff, we have done a similar calculation, starting the integration from 30 and from 50 cm^{-1} . The result for the UD case is shown for $\omega_M = 1000 \text{ cm}^{-1}$ in the inset of Fig. 3. Introducing a low frequency cutoff results in a decrease of SW already at $T \leq 100$ K, and a broad maximum develops in temperature as the cutoff is increased. A similar behavior is observed for the overdoped sample. This being an artifact, confirms that no detectable loss of SW is seen, making it impossible to locate T from the thermal evolution of the effective carrier density. Actually, from all the observations described above, it is clear that there is enough room in the low frequency part of the spectrum to balance the small depression of spectral weight observed in the conductivity data. Our data strongly suggest that the pseudogap has no clear-cut signature in the infrared conductivity. Both the depletion in the scattering rate and the occurrence of a narrow peak in the real part of the conductivity are settling gradually as the temperature is decreased.

Since the existence of a pseudogap is established through a variety of experimental techniques, in both the spin and the charge channels, why does the optical conductivity appear not to display this phenomenon? One logical hypothesis is that the conductivity probes mostly the quasiparticles (QP's) along the (π, π) direction, where no pseudogap opens [9,10]. Indeed, recent ARPES experiments on *optimally* doped Bi-2212 suggest that, as single-particle scattering rates near the nodes and transport rates exhibit similar energy and temperature dependencies, the in-plane transport might be dominated by nodal excitations [23,24].

One may explore how reasonable the above hypothesis is in a simple framework. In the semiclassical approximation, the finite-frequency conductivity is [25]:

$$\mathbf{r}(\boldsymbol{\omega}) \propto \int \frac{v_{\mathbf{k}}^2}{\tau^{-1}(\varepsilon_{\mathbf{k}}) - i\boldsymbol{\omega}} \left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right)_{\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}} d^2 k \,, \quad (3)$$

 $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$ and $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ are the carrier bare (band-structural) velocity and energy, respectively. $\tau^{-1}(\varepsilon_{\mathbf{k}})$ is the transport scattering rate, and *f* is the Fermi distribution function. As the derivative of *f* is peaked at the Fermi energy,

097005-3

the integration in Eq. (3) over the direction perpendicular to the Fermi surface (FS) shows that a critical weighting factor is the bare Fermi velocity \mathbf{v}_F , which—due to the anisotropy of the FS—is smaller in the $\mathbf{k} = (0, \pi)$ than in the $\mathbf{k} = (\pi, \pi)$ direction. Simple calculations yield $v_F(\pi, \pi)/v_F(0, \pi) \sim 5$ [26,27]. As a consequence, $\sigma_1(\omega)$ should be mostly sensitive to the nodal QP's, and no pseudogap can be seen. Furthermore, as the anisotropy of the FS holds in a sizable doping range, the trends in the *T* dependence of the normal-state $\sigma_1(\omega)$ should not strongly depend on doping. This is indeed what our data show (Figs. 2 and 3).

Within this framework, the low-frequency narrowing of $\sigma_1(\omega)$ when temperature decreases can be assigned to the scattering of nodal QP's (through coupling to low-energy excitations) becoming less efficient. An indirect contribution of the pseudogap may arise because fewer states are available for scattering in the "pseudogapped" regions, thus enhancing the QP's relaxation time. In the dc limit, this would imply a downward deviation of the resistivity from its high-temperature behavior.

Up to now, ARPES measurements of the *renormalized* Fermi velocity \mathbf{v}_F in optimally doped Bi-2212 have reported an anisotropy of $v_F(\pi, \pi)/v_F(0, \pi) \sim 3-4$ in the superconducting state [24]. Our results call for a deeper study of \mathbf{v}_F as a function of doping and temperature, and of the relevance of the bare and renormalized Fermi velocities in the determination of the optical conductivity.

Among other interpretations, a gain in the low-frequency $\sigma_1(\omega)$ can be also regarded as a precursor of the coherent $\delta(\omega)$ peak in the superconducting state, coming from either collective excitations [28] or phase fluctuations of the superconducting gap [29]. However, these models neglect the strong **k** dependence of the electronic structure, of the gap, and of the interactions in real materials. As our results demonstrate, these are crucial issues in the detailed understanding of transport phenomena in high- T_c materials.

In summary, we showed that, at $T > T_c$, the in-plane IR response of overdoped and underdoped Bi-2212 are qualitatively the same. In particular, no loss of spectral weight, therefore no pseudogap signature, is seen in the normal state conductivity. We suggest that these are consequences of the anisotropy of the Fermi velocity.

The authors are grateful to E. Andrei, J. C. Campuzano, R. Combescot, G. Deutscher, A. Millis, M. Randeria, E. Ya. Sherman, and C. Varma for illuminating comments. RPSML and AFSS acknowledge the financial support of CNRS-ESPCI, and Colciencias and the French Ministry of Foreign Affairs, respectively.

- For a review, see T. Timusk and B. Statt, Rep. Prog. Phys. 62, 61 (1999).
- [2] H. Alloul, T. Ohno, and P. Mendels, Phys. Rev. Lett. 63, 1700 (1989).
- [3] K. Ishida et al., Phys. Rev. B 58, R5960 (1998).
- [4] G. V. M. Williams, J. L. Tallon, and J. W. Loram, Phys. Rev. B 58, 15053 (1998).
- [5] J. W. Loram *et al.*, Physica (Amsterdam) 341C-348C, 831 (2000), and references therein.
- [6] T. Watanabe, T. Fujii, and A. Matsuda, Phys. Rev. Lett. 84, 5848 (2000); 79, 2113 (1997).
- [7] G. Blumberg et al., Science 278, 1427 (1997).
- [8] C. Renner et al., Phys. Rev. Lett. 80, 149 (1998).
- [9] H. Ding et al., Nature (London) 382, 51 (1996).
- [10] M. Norman et al., Nature (London) 392, 157 (1998).
- [11] X. H. Chen et al., Phys. Rev. B 58, 14219 (1998).
- [12] K. Ishida *et al.*, Phys. Rev. B 58, R5960 (1998), and references therein.
- [13] A. V. Puchkov, D. N. Basov, and T. Timusk, J. Phys. Condens. Matter 8, 10049 (1996).
- [14] D.N. Basov et al., Phys. Rev. Lett. 77, 4090 (1996).
- [15] N.L. Wang et al., Phys. Rev. B 59, 576 (1999).
- [16] D. Mihailovic, T. Mertelj, and K. A. Müller, Phys. Rev. B 57, 6116 (1998).
- [17] Z. Konstantinovic, Z. Z. Li, and H. Raffy, Physica (Amsterdam) 259B-261B, 567 (1999).
- [18] J.C. Campuzano et al., Phys. Rev. Lett. 83, 3709 (1999).
- [19] A. F. Santander-Syro, Ph.D. thesis, 2001. Provided that the model accounting for propagation through the film/ substrate is correct, any dielectric function obeying causality that fits the reflectance spectrum over the whole experimental spectral range is the one which would have come out through KK transform of the reflectivity of the bulk material.
- [20] As the film thickness is much smaller than the wavelength, we must consider coherent propagation of light in the film. We checked that our data are best described by assuming no reflection from the rear of the substrate, and multiple reflections within the film.
- [21] The magnitudes of the error bars given in this work arise from various numerical simulations of generic reflectivity spectra of cuprates.
- [22] A.F. Santander-Syro et al., cond-mat/0111539.
- [23] A. Kaminski et al., Phys. Rev. Lett. 84, 1788 (2000).
- [24] T. Valla et al., Phys. Rev. Lett. 85, 828 (2000).
- [25] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, Solid State Physics (Saunders College, Philadelphia, 1976), p. 252.
- [26] J. Bouvier and J. Bok, J. Supercond. 13, 995 (2000).
- [27] E. Ya. Sherman (private communication).
- [28] M. Randeria, cond-mat/9710223; Varenna Lectures, 1997.
- [29] V. Emery and S. Kivelson, Nature (London) 374, 434 (1995).

A.5 Infrared Signature of the Superconducting State in $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$

A. Zimmers, R. P. S. M. Lobo, N. Bontemps, C. C. Homes, M. C. Barr, Y. Dagan, and R. L. Greene Phys. Rev. B 70, 132502 (2004).

La communauté infrarouge, depuis les toutes premières mesures sur les cuprates, se bat au couteau sur le point de savoir comment le gap supraconducteur se manifeste dans les spectres de réflectivité ou conductivité. Deux camps se sont opposés. D'un coté ceux qui interprétait une augmentation de la réflectivité dans l'infrarouge lointain comme la manifestation du gap dans une variation des attentes BCS. De l'autre ceux qui argumentait que cette augmentation était due au superfluide, certes, mais que la gamme d'énergie n'était pas reliée au gap. Leur argument de base était que les cuprates sont dans la limite propre ce qui rend l'observation du gap très difficile. Finalement cette guerre a été gagnée par la deuxième faction. Dans cet article nous re-ouvrons cette boîte à Pandore. Nous argumentons que dans le $(Pr,Ce)_2CuO_4$ la spectroscopie infrarouge montre clairement l'ouverture d'un gap supraconducteur.

Infrared signature of the superconducting state in Pr_{2-x}Ce_xCuO₄

A. Zimmers, R. P. S. M. Lobo,* and N. Bontemps

Laboratoire de Physique du Solide (UPR 5 CNRS) ESPCI, 10 Rue Vauquelin 75231 Paris, France

C. C. Homes

Department of Physics, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973, USA

M. C. Barr, Y. Dagan, and R. L. Greene

Center for Superconductivity Research, Department of Physics, University of Maryland, College Park, Maryland 20742, USA (Received 14 May 2004; revised manuscript received 9 July 2004; published 26 October 2004)

We measured the far infrared reflectivity of two superconducting $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$ films above and below T_c . The reflectivity in the superconducting state increases and the optical conductivity drops at low energies, in agreement with the opening of a (possibly) anisotropic superconducting gap. The maximum energy of the gap scales roughly with T_c as $2\Delta_{max}/k_BT_c \approx 4.7$. We determined absolute values of the penetration depth at 5 K as $\lambda_{ab} = (3300 \pm 700)$ Å for x = 0.15 and $\lambda_{ab} = (2000 \pm 300)$ Å for x = 0.17. A spectral weight analysis shows that the Ferrell-Glover-Tinkham sum rule is satisfied at conventional low energy scales $\sim 4\Delta_{max}$.

DOI: 10.1103/PhysRevB.70.132502

PACS number(s): 74.25.Gz, 74.72.Jt

Since the discovery of high- T_c superconductivity, considerable efforts have been made to describe and understand the response of the superconducting phase. Over the years, measurements have been carried out in larger temperature and doping ranges, hoping to gain new insight into the problem.

The discovery of electron-doped cuprates^{1,2} gave access to the mirror image of the hole doped phase diagram with respect to the Mott insulator state. Since then, significant work has been made looking for the differences and similarities in systems with either type of carrier.³ The general phase diagram presents global symmetry, yet the magnetic properties show clear differences, the most obvious being the much broader antiferromagnetic phase on the electron doped side.

On the hole-doped side the main results from infrared spectroscopy can be summarized as: (i) in the normal state, indirect evidence of the pseudogap phase has come from analysis of the inverse quasiparticle lifetime $1/\tau(\omega)$, which is depleted over a range $\approx 100 \text{ meV}$;⁴ (ii) the system evolves smoothly from the normal state into the superconducting state with no typical energy scaling with T_c ;⁵ (iii) for most dopings these materials are in the clean limit;⁶ and (iv) a nonconventional pairing mechanism is supported by some evidence that high energy states contribute to the formation of the condensate in the underdoped regime.^{7–9}

Recent studies above T_c , in the electron-doped side, have concluded through direct spectral weight analysis that a high energy partial gap opened in the normal state.^{10–12} However very little is known about the optical properties in the superconducting state, most likely due to the low energy associated with the superconducting gap.^{13–15} Indeed, most studies rely on the Raman scattering of Nd_{2-x}Ce_xCuO₄ (NCCO) and Pr_{2-x}Ce_xCuO₄ (PCCO) at optimal doping (maximum T_c) x=0.15.^{17–19}

In this paper, we take advantage of the large surface and good homogeneity of PCCO films to explore the changes induced by superconductivity in the far-infrared spectra. Our data show an enhanced reflectivity at low frequencies when going into the superconducting state, on an energy scale entirely different from that of the normal state gap.^{10–12} This feature is translated as a spectral weight loss in the real part of the optical conductivity. Comparing one overdoped to one optimally doped sample we show that the energy scale associated with the superconducting gap roughly scales with T_c .

Two PCCO films were epitaxially grown by pulsed-laser deposition on SrTiO₃ and annealed in reducing atmosphere.²⁰ The optimally doped sample is obtained with x=0.15, has $T_c=21$ K and is 3780 Å thick. The sample with x=0.17 is in the overdoped regime, has $T_c=15$ K and a thickness of 3750 Å. The critical temperatures were obtained by electrical transport and are defined by the zero resistance. Thin films are extremely homogeneous in the Ce concentration and their large surface to volume ratio makes them easy to anneal.

Near normal incidence infrared and visible reflectivity spectra were taken between 60 and 21000 cm⁻¹ in a Bruker IFS 66v interferometer at ESPCI. These data were extended to the very far-infrared (10–200 cm⁻¹) at Brookhaven National Laboratory utilizing a Bruker IFS 113v interferometer. The films had an exposed area to the infrared light of about 5 mm in diameter. At ESPCI, gold mirrors were used as a reference below 10000 cm⁻¹ and silver mirrors above 8000 cm⁻¹. The data are corrected for the absolute reflectivity of Au and Ag. The reflectivity measured at BNL uses an *in situ* overcoating of the sample by gold as a reference.¹⁶ Measurements taken at ESPCI and at BNL agree within 0.2%, giving a rough estimate of the error in the reflectivity. The relative accuracy of the measurement (between two consecutive temperatures, for instance) is estimated to be better than 0.1%.

Data were taken at several temperatures in the whole spectral range but in this paper we are only going to compare the far-infrared spectrum (below 500 cm⁻¹) just above T_c to the one at 5 K. The normal state properties and the full spectral range are discussed elsewhere.¹⁰

To account for the substrate contributions we measured the reflectivity of $SrTiO_3$ at the same temperatures as those

70 132502-1

©2004 The American Physical Society

BRIEF REPORTS

selected to measure our samples. We then searched for a dielectric function for the film that describes the reflectivity of the whole system using a standard thin film model. This procedure has been successfully used to account for the temperature dependence of the substrate phonons (in particular the SrTiO₃ soft mode) and far infrared properties.²¹ We fitted both films normal state reflectivities in the whole spectral range $(20-21000 \text{ cm}^{-1})$ within 0.2%. The dielectric function thus obtained was utilized to generate the bulk reflectivities of PCCO above T_c . In both samples, it turns out that below 200 cm⁻¹ the normal state bulk response is the same as the experimentally determined film reflectivity (within 0.2%) meaning that the substrate contribution is negligible in this low frequency range. As we discuss further, the superconducting transition is characterized by an increase of the low frequency reflectivity. The shape of this extra reflectivity is not trivial to simulate. However, as the superconducting state is more reflective than the normal state, it is safe to assume that the low frequency bulk and measured reflectivity are also identical in the superconducting state. In each film, beyond 100 cm⁻¹, the reflectivities of the normal and the superconducting state are identical, within the accuracy of the measurement, from 25 K, just above T_c , down to the lowest temperature.

The overall bulk reflectivity of PCCO can then be obtained by combining the measured data below 200 cm⁻¹ to the bulk simulation above 100 cm⁻¹. Finally, we applied standard Kramers-Kronig analysis to such reconstructed spectra in order to extract the optical conductivity of PCCO. Below 20 cm⁻¹ we used a Hagen-Rubens $(1-a\sqrt{\omega})$ extrapolation for the normal state reflectivity and a superconductor extrapolation $(1-b\omega^4)$ below T_c . Above 21000 cm⁻¹ we used a constant up to 10^6 cm⁻¹ followed by a free electron $1/\omega^4$ termination.

Figure 1 shows the real part of the optical conductivity (σ_1) for x=0.15 (top panel) and 0.17 (bottom panel). The insets in this figure show the measured far-infrared reflectivity. In all panels the dashed line is taken just above T_c and the solid line at 5 K. In both compounds the far infrared reflectivity increases, corresponding to a depletion in the superconducting σ_1 at low frequencies.

In Fig. 2 we plot the ratio between superconducting and normal reflectivity (left panel) and conductivity (right panel) for the x=0.15 (dashed line) and x=0.17 (solid line) samples. We note that there is an increase in the low energy reflectivity at 70 cm⁻¹ for x=0.15 and 50 cm⁻¹ for x=0.17. The corresponding decreases in the optical conductivity occurs at 90 cm⁻¹ and 60 cm⁻¹.

In a s-wave BCS superconductor a rise in the low frequency reflectivity is associated with an isotropic superconducting gap (2Δ) . However the BCS reflectivity is much flatter and closer to unity than what is seen in our data. Nevertheless, the reflectivity rise is compatible with the onset of an anisotropic gap. Indeed, the two strongest arguments against the observation of the gap in cuprates are (i) the energy range where the reflectivity increases does not vary with doping and (ii) cuprates are thought to be in the clean limit making the observation of a gap difficult. The first argument is clearly not applicable to our data. To



FIG. 1. Real part of the optical conductivity for the optimally (top panel) and overdoped (bottom panel) $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$. The insets show the far-infrared reflectivity for the respective samples. In all panels the dashed line corresponds to a temperature just above T_c and the solid line to 5 K.

counter the second point we can look at the low frequency scattering rate just above T_c . In the optimally doped sample we have $1/\tau(0) \approx 85 \text{ cm}^{-1}$ and in the overdoped material $1/\tau(0) \approx 30 \text{ cm}^{-1}$. These values are of the same order of the frequency where the reflectivity increases. It is then reasonable to assign the reflectivity rise and the conductivity drop to the superconducting gap. In the absence of a specific model for such a gap, we can only estimate the maximum gap value from the frequencies where the low energy reflectivity or conductivity in the superconducting state differs from the ones above T_c . If we use the values obtained from σ_1 we have a $2\Delta_{\rm max}/k_BT_c$ ratio of 6 for x=0.15 and 5.6 for x=0.17. This value is probably an overestimate of the gap energy. Considering the frequencies obtained from the reflectivity, the $2\Delta_{\text{max}}/k_BT_c$ ratio is 4.7 for both samples, in closer agreement to the values inferred from the Raman B_{2g} symmetry in NCCO samples.¹⁷⁻¹⁹



FIG. 2. Superconducting to normal state ratio of the reflectivity (left panel) and optical conductivity (right panel) in PCCO. The dashed line is for x=0.15 and the solid line for x=0.17. The dotted straight lines are guides for the eye representing the average high frequency behavior. The arrows indicate the frequency where this linear behavior breaks down.



FIG. 3. Superconducting plasma frequency extracted from the $1/\omega$ component of σ_2 in the superconducting state. The dotted lines are the average values for Ω_{sc} between 20 and 500 cm⁻¹.

To further quantify the superconducting properties of PCCO, we looked at the f-sum rule. It follows from charge conservation and states that

$$\int_{0} \sigma_1(\omega') d\omega' = \frac{\pi^2}{Z_0} \frac{ne^2}{m},$$
(1)

where $Z_0 \approx 377 \ \Omega$ is the vacuum impedance, *n* the charge density, and *e* and *m* the electronic charge and mass, respectively.

Infinite conductivity in the superconducting state is represented by a $\delta(\omega)$ peak at the origin in σ_1 . The *f*-sum rule then implies that the spectral weight of the $\delta(\omega)$ peak must come from finite frequencies, hence the decrease in σ_1 . In fact, Ferrell, Glover, and Tinkham (FGT) (Refs. 22 and 23) have shown that the spectral weight lost at finites frequencies of σ_1 in the superconducting state is recovered in the superfluid weight.

To verify the FGT sum rule we need to determine the superfluid weight. One way to calculate it is to use the imaginary part σ_2 of the optical conductivity.²⁴ In the superconducting state one can write σ_1 as

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\pi^2}{Z_0} \Omega_{\rm sc}^2 \delta(\omega) + \sigma_1'(\omega), \qquad (2)$$

where $\Omega_{\rm sc}$ is the superconducting plasma frequency. σ_2 then follows from Kramers-Kronig as

$$\sigma_2(\omega) = \frac{2\pi}{Z_0 \omega} \Omega_{\rm sc}^2 - \frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\sigma_1'(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$
(3)

and we define σ_2^{sc} as the first term on the right-hand side of Eq. (3).

Kramers-Kronig of the reflectivity data yield directly σ_1 and σ_2 . Because σ_1 is obtained only for finite frequencies, it has no information on the $\delta(\omega)$ function and therefore equals σ'_1 . We can thus apply Eq. (3) and calculate σ_2^{sc} .

Figure 3 shows that $\sqrt{\omega \sigma_2^{sc}}$ for both samples is indeed fairly constant below 500 cm⁻¹ and corresponds to $\Omega_{sc} = (4800 \pm 1000) \text{ cm}^{-1}$ for x = 0.15 and $\Omega_{sc} = (7900 \pm 750)$



PHYSICAL REVIEW B 70, 132502 (2004)

FIG. 4. Partial differential sum rule for optimally and overdoped PCCO calculated using Eq. (4). The dashed lines are the superconducting plasma frequencies calculated from Fig. 3. The shaded areas indicate the error in these values.

cm⁻¹ for *x*=0.17. The contributions to errors in $\Omega_{\rm sc}$ come from (i) the uncertainties in fitting the low frequency $\omega \sigma_2^{\rm sc}$ to a constant value; and (ii) different extrapolations used in the Kramers-Kronig calculations. The absolute value of the superconducting penetration depth at 5K can be calculated using $\lambda_{ab} = (1/2 \pi) \Omega_{\rm sc}^{-1}$ and yield $\lambda_{ab} = (3300 \pm 700)$ Å for *x* = 0.15 and $\lambda_{ab} = (2000 \pm 300)$ Å for *x*=0.17. These values are in good agreement with the ones obtained by microwave absorption.^{25,26}

We can now verify the FGT sum rule by comparing the spectral weight lost in σ_1 to the superfluid weight calculated above. To do so, we define a partial differential sum rule

$$\Lambda^{2}(\omega) = \frac{Z_{0}}{\pi^{2}} \int_{0^{+}}^{\omega} \left[\sigma_{1}^{N}(\omega') - \sigma_{1}^{S}(\omega')\right] d\omega', \qquad (4)$$

where the superscripts *N* and *S* refer to the normal and superconducting states, respectively. One should read $\Lambda(\omega)$ as the contribution from states up to ω to the superconducting plasma frequency, i.e., $\Omega_{\rm sc} = \Lambda(\omega \rightarrow \infty)$.

Figure 4 shows $\Lambda(\omega)$ for both films. To correctly obtain $\Lambda(\omega)$, one must integrate from 0⁺ but our data only go down to 20 cm⁻¹. To get the area between 0 and 20 cm⁻¹, we fitted the normal state σ_1 using a Drude peak. For lack of a good extrapolation, the superconducting σ_1 was set to 0 below 20 cm⁻¹. Inspection of Fig. 1 shows that this approximation is reasonable for the overdoped sample. However it will largely overestimate $\Lambda(\omega)$ in the optimally doped compound. In that case we used a constant extrapolation to zero frequency. The dashed lines in Fig. 4 are the superconducting plasma frequencies calculated from Fig. 3. The shaded areas indicate the error in these values.

Figure 4 is showing how far one must integrate the conductivity to obtain Ω_{sc} from $\Lambda(\omega)$. Within error bars the FGT sum rule is fulfilled in both samples below 200 cm⁻¹ (25 meV). A similar analysis in underdoped Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8- δ} shows that one must integrate Eq. (4) to very high energies (2 eV) in order to recover the spectral weight of the condensate.^{7,8} A similar effect was also seen in

BRIEF REPORTS

 $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ where the integration must be carried up to 0.5 eV to satisfy the FGT sum rule.⁹ This energy range is characteristic of the boson spectrum responsible for the pairing mechanism, which led to the conclusion that the pairing mechanism was unconventional.^{27–32} In our PCCO samples, Fig. 4 shows that the states contributing to the formation of the superfluid lie at energies comparable to the phonon spectrum.

The energy scale over which the condensate is recovered as well as the superconducting gap value are much smaller than the magnitude of the normal state (pseudo) gap observed around 100 meV.^{10–12} This is in striking contrast with hole doped cuprates where the area loss in the real part of the conductivity, due to superconductivity, occurs over an energy scale which is similar to the one associated with the pseudogap state. This might imply that the normal state gap in electron doped cuprates has a different microscopic origin from the pseudogap in hole doped cuprates. In conclusion, we have measured the optical conductivity of one optimally doped and one overdoped $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$ film. The reflectivity increase at low frequencies can be associated with the superconducting gap maximum and its value scales with T_c as $2\Delta_{max} \approx 4.7k_BT_c$. The superconducting penetration depth at 5 K was determined to be λ_{ab} = (3300±700) Å for the optimally doped sample and λ_{ab} = (2000±300) Å for the overdoped one. The partial differential sum rule shows that the superfluid condensate is built from states below 25 meV compatible with a more conventional low energy pairing mechanism.

The authors thank Dr. V.N. Kulkarni for RBS/Channeling measurements and C.P. Hill for help in the sample preparation. The work at University of Maryland was supported by NSF Grant No. DMR-0102350. The work at Brookhaven National Laboratory was supported by DOE under Contract No. DE-AC02-98CH10886.

- *Electronic address: lobo@espci.fr
- ¹Y. Tokura, H. Takagi, and S. Uchida, Nature (London) **337**, 345 (1989).
- ²H. Takagi, S. Uchida, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **62**, 1197 (1989).
- ³P. Fournier, E. Maiser, and R.L. Greene, in *The Gap Symmetry and Fluctuations in High-Tc Superconductors*, Series B: Physics, Vol. 371, NATO ASI Series, edited by J. Bok (Springer, Berlin, 1998).
- ⁴T. Timusk and B. Statt, Rep. Prog. Phys. 62, 61 (1999).
- ⁵J. Orenstein, G.A. Thomas, A.J. Millis, S.L. Cooper, D.H. Rapkine, T. Timusk, L.F. Schneemeyer, and J.V. Waszczak, Phys. Rev. B **42**, 6342 (1990).
- ⁶A.V. Puchkov, D.N. Basov, and T. Timusk, J. Phys.: Condens. Matter 8, 10049 (1996).
- ⁷A.F. Santander-Syro, R.P.S.M. Lobo, N. Bontemps, Z. Konstantinovic, Z.Z. Li, and H. Raffy, Europhys. Lett. **62**, 568 (2003).
- ⁸H.J.A. Molegraaf, C. Presura, D. van der Marel, P.H. Kes, and M. Li, Science **295**, 2239 (2002).
- ⁹C.C. Homes, S.V. Dordevic, D.A. Bonn, R. Liang, and W.N. Hardy, Phys. Rev. B **69**, 024514 (2004).
- ¹⁰A. Zimmers, J.M. Tomczak, R.P.S.M. Lobo, N. Bontemps, C.P. Hill, M.C. Barr, Y. Dagan, R.L. Greene, A.J. Millis, and C.C. Homes, cond-mat/0406204 (unpublished).
- ¹¹ Y. Onose, Y. Taguchi, K. Ishizaka, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. 87, 217001 (2001).
- ¹² Y. Onose, Y. Taguchi, K. Ishizaka, and Y. Tokura, Phys. Rev. B 69, 024504 (2004).
- ¹³C.C. Homes, B.P. Clayman, J.L. Peng, and R.L. Greene, Phys. Rev. B 56, 5525 (1997).
- ¹⁴S. Lupi, P. Maselli, M. Capizzi, P. Calvani, P. Giura, and P. Roy, Phys. Rev. Lett. **83**, 4852 (1999).
- ¹⁵E.J. Singley, D.N. Basov, K. Kurahashi, T. Uefuji, and K. Yamada, Phys. Rev. B **64**, 224503 (2001).

- ¹⁶C.C. Homes, M. Reedyk, D.A. Cradles, and T. Timusk, Appl. Opt. **32**, 2976 (1993).
- ¹⁷C. Kendziora, D. Pelloquin, A. Daignere, P. Fournier, Z.Y. Li, R.L. Greene, A.F. Goncharov, V.V. Struzhkin, R.J. Hemley, and H.K. Mao, Physica C **341–348**, 2189 (2000).
- ¹⁸C. Kendziora, B. Nachumia, P. Fournier, Z.Y. Li, R.L. Greene, and D.G. Hinks, Physica C 364-365, 541 (2001).
- ¹⁹G. Blumberg, A. Koitzsch, A. Gozar, B.S. Dennis, C. Kendziora, P. Fournier, and R.L. Greene, Phys. Rev. Lett. 88, 107002 (2002).
- ²⁰E. Maiser, P. Fournier, J.L. Peng, F.M. Araujo-Moreira, T. Venkatesan, R.L. Greene, and G. Czjzek, Physica C 297, 15 (1998).
- ²¹A.F. Santander-Syro, R.P.S.M. Lobo, N. Bontemps, W. Lopera, D. Girata, Z. Konstantinovic, Z.Z. Li, and H. Raffy, Phys. Rev. B 13, 134504 (2004).
- ²²R.A. Ferrell and R.E. Glover, Phys. Rev. **109**, 1398 (1958).
- ²³M. Tinkham and R.A. Ferrell, Phys. Rev. Lett. 2, 331 (1959).
- ²⁴S.V. Dordevic, E.J. Singley, D.N. Basov, S. Komiya, Y. Ando, E. Bucher, C.C. Homes, and M. Strongin, Phys. Rev. B 65, 134511 (2002).
- ²⁵J.D. Kokales, P. Fournier, L.V. Mercaldo, V.V. Talanov, R.L. Greene, and S.M. Anlage, Phys. Rev. Lett. 85, 3696 (2000).
- ²⁶A. Snezhko, R. Prozorov, D.D. Lawrie, R.W. Giannetta, J. Gauthier, J. Renaud, and P. Fournier, Phys. Rev. Lett. **92**, 157005 (2004).
- ²⁷M.R. Norman and C. Pépin, Phys. Rev. B 66, 100506(R) (2002).
- ²⁸J.E. Hirsch and F. Marsiglio, Phys. Rev. B **62**, 15131 (2000).
- ²⁹L. Benfatto, S.G. Sharapov, and H. Beck, Eur. Phys. J. B **39**, 469 (2004).
- ³⁰T. Stanescu and P. Phillips, Phys. Rev. B **69**, 245104 (2004).
- ³¹J. Ashkenazi, J. Phys. Chem. Solids 65, 1461 (2004).
- ³²J.P. Carbotte and E. Schachinger, Phys. Rev. B **69**, 224501 (2004).

A.6 Infrared Properties of Electron Doped Cuprates : Tracking Normal State Gaps and Quantum Critical Behavior in $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$

A. Zimmers, J. M. Tomczak, R. P. S. M. Lobo, N. Bontemps,
C. P. Hill, M.C. Barr, Y. Dagan, R. L. Greene,
A.J. Millis, and C.C. Homes
Europhys. Lett. 70, 225 (2005).

N'importe quel texte sur la spectroscopie infrarouge dira que l'interaction lumièrematière se passe entre le champ électrique de la première et les charges de la deuxième. La réponse des phénomènes magnétiques est plusieurs ordres de grandeurs plus faible. Cependant, un ordre magnétique peut entraîner un gap dans les excitations électroniques. Ce gap est alors visible par l'optique. C'est justement ce que nous croyons observer dans le $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$, avec une onde de densité de spins qui crée un gap dans la surface de Fermi. Si cette interprétation est correcte, nous avons en bonus un point quantique critique à l'intérieur du dôme supraconducteur de cette famille. C'est la trame du tiré à part qui suit.

15 April 2005

EUROPHYSICS LETTERS

Europhys. Lett., **70** (2), pp. 225–231 (2005) DOI: 10.1209/ep1/i2004-10480-2

Infrared properties of electron-doped cuprates: Tracking normal-state gaps and quantum critical behavior in $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$

A. ZIMMERS¹, J. M. TOMCZAK¹, R. P. S. M. LOBO¹(*), N. BONTEMPS¹, C. P. HILL², M. C. BARR², Y. DAGAN², R. L. GREENE², A. J. MILLIS³ and C. C. HOMES⁴

¹ Laboratoire de Physique du Solide (UPR 5 CNRS) ESPCI
 ¹⁰ rue Vauquelin, 75005 Paris, France
 ² Center for Superconductivity Research, Department of Physics
 ³ University of Maryland - College Park, MD 20742, USA
 ³ Physics Department, Columbia University - New York, NY 10027, USA
 ⁴ Department of Physics, Brookhaven National Laboratory
 ⁴ Upton, NY 11973, USA

received 30 November 2004; accepted in final form 25 February 2005 published online 18 March 2005

PACS. 74.25.Gz – Optical properties. PACS. 74.72.Jt – Other cuprates, including Tl and Hg-based cuprates. PACS. 75.30.Fv – Spin-density waves.

Abstract. – We report the temperature dependence of the infrared-visible conductivity of $\Pr_{2-x}\operatorname{Ce}_x\operatorname{CuO}_4$ thin films. When varying the doping from a non-superconducting film (x = 0.11) to a superconducting overdoped film (x = 0.17), we observe, up to optimal doping (x = 0.15), a *partial* gap opening. The magnitude of this gap extrapolates to zero for $x \sim 0.17$. A model combining a spin density wave gap and a frequency- and temperature-dependent self-energy reproduces our data reasonably well, suggesting the coexistence of magnetism and superconductivity in this material and the existence of a quantum critical point at this Ce concentration.

Over the last 15 years, significant work has been done on the differences and similarities between electron- and hole-doped cuprates. The two material families share a structure with CuO_2 planes, both exhibit superconductivity in a moderate doping range and both exhibit anomalous "normal" (non-superconducting) states characterized in some doping and temperature ranges by a normal-state gap.

In hole-doped materials early evidence for a normal-state gap ("pseudogap") came from nuclear magnetic resonance experiments [1, 2]. Angle-resolved photoemission (ARPES) experiments performed on the Bi-2212 material show that the pseudogap opens along the $(0, \pi)$ direction in k space [3] and evolves smoothly into the superconducting gap as the temperature T is lowered. However, in the hole-doped materials gap-like features do not appear in

^(*) E-mail: lobo@espci.fr

[©] EDP Sciences

the in-plane optical conductivity. The pseudogap is only observed as a decrease in the optically defined scattering rate [4, 5] instead of the suppression of low-frequency spectral weight observed in conventional density wave systems [6, 7].

On the electron-doped side, the most studied material is $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ (NCCO) [8,9]. The optical conductivity of non-superconducting single crystals (x = 0 to 0.125) shows a temperature-dependent high-energy feature which Onose *et al.* [10] associate with antiferromagnetic order or correlation (other authors have different interpretations [9, 11]). This compound is known to have commensurate (π, π) antiferromagnetic order for a wide range of doping from x = 0 to approximately 0.15. In this material, it is believed that superconductivity and magnetism do not coexist. ARPES measurements mapping the Fermi surface at low temperature find that intensity is suppressed where the nominal Fermi surface crosses the magnetic Brillouin zone boundary [12], also indicating a coupling of magnetism and electronic degrees of freedom.

In this letter we report measurements of the temperature evolution of the optical conductivity in a set of $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$ (PCCO) thin films. The PCCO material has a wider superconducting range than does NCCO. The magnetic phase diagram of $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$ has not been determined but in the related material $Pr_{1-x}LaCe_xCuO_4$, Fujita *et al.* [13] have found a transition from magnetism to superconductivity at $x \approx 0.1$. Thin films are extremely homogeneous in the Ce concentration and are easier to anneal than crystals. Most important, they can be made superconducting in the underdoped regime, whereas this seems difficult for crystals [10]. Our new generation of films are large enough to allow accurate optical studies, enabling us to track the optical behavior to low-energy scales ($\sim 2 \,\mathrm{meV}$) and into the superconducting state [14]. Our data reveals the onset of a "high energy" partial gap below a characteristic temperature T_W which evolves smoothly with doping. The gap is directly evident in the measured optical conductivity for x = 0.11 and 0.13, it is absent down to 5 K for x = 0.17 and it has a subtle signature for x = 0.15 (optimal doping). It is present in two of our superconducting samples (0.13 and 0.15) in contrast to ref. [10] in which a gap feature was observed only in non-superconducting samples. The closure of the gap suggests a quantum critical point (QCP) around x = 0.17, consistent with transport evidence on similar samples [15]. We suggest that this gap originates from a spin density wave (SDW), consistent with ARPES [12], and that the QCP is an antiferromagnetic-paramagnetic one. We present arguments that this is not due to a two-phase coexistence.

The thin films studied in this work were epitaxially grown by pulsed-laser deposition on a SrTiO₃ substrate [16]. The samples studied are i) x = 0.11, not superconducting down to 4 K (thickness 2890 Å), ii) x = 0.13 (underdoped), $T_c = 15$ K (thickness 3070 Å), iii) x =0.15 (optimally doped), $T_c = 21$ K (thickness 3780 Å), iv) x = 0.17 (overdoped); $T_c = 15$ K (thickness 3750 Å). T_c for all the films were obtained by electrical resistance measurements (zero resistivity). Infrared-visible reflectivity spectra were measured for all samples in the 25–21000 cm⁻¹ spectral range with a Bruker IFS 66 v Fourier Transform spectrometer within an accuracy of 0.2%. Data were taken at typically 12 temperatures (controlled better than 0.2 K) between 25 K and 300 K. The far-infrared (10–100 cm⁻¹) was measured for samples iii) and iv), utilizing a Bruker IFS 113 v at Brookhaven National Laboratory.

Figure 1 shows the raw reflectivity from 25 to 5000 cm^{-1} for a set of selected temperatures. As the temperature decreases, a suppression of R becomes conspicuous for x = 0.11 and 0.13 and is visible for x = 0.15 as a bending of the lowest temperature curve. Conversely, the reflectivity of the x = 0.17 sample increases monotonically with decreasing temperature over the whole spectral range shown. We applied a standard thin film fitting procedure to extract the optical conductivity from this data set [5, 17]. The real part $\sigma_1(\omega)$ of the optical



Fig. 1 – Raw infrared reflectivity of x = 0.11, 0.13, 0.15 and 0.17 samples. Curves for different concentrations are shifted from one another by 0.1 for clarity.

conductivity is plotted in fig. 2 (left panels). At low energy, for all concentrations, there is a Drude-like contribution which narrows as the temperature is lowered in the normal state from 300 K to 25 K. This implies a transfer of spectral weight, from higher (*e.g.*, $\geq 1700 \text{ cm}^{-1}$ for x = 0.13) to lower frequencies. Above 1000 cm^{-1} , the feature noticed in the raw reflectivity



Fig. 2 – Left panels: real part of the optical conductivity from 400 to $6000 \,\mathrm{cm}^{-1}$. The inset in each panel shows the normalized spectral weight $RSW(0, 2000 \,\mathrm{cm}^{-1}, T)/RSW(0, 2000 \,\mathrm{cm}^{-1}, 300 \,\mathrm{K})$ plotted vs. temperature for upper cut-off frequency $\omega_H = 2000 \,\mathrm{cm}^{-1}$. Right panels (a) and (b): Effective medium approximation (EMA) simulations of conductivity. Panel (a): attempts to simulate conductivity of x = 0.13 sample by combinations of x = 0.11 and x = 0.17. Panel (b): attempts to simulate x = 0.11 crystal by combinations of non-doped and x = 0.17 conductivities. The proportions of each phase were chosen so that the average Ce concentration is the nominal one.

for x = 0.11 and 0.13 produces a dip/hump structure. $\sigma_1(\omega)$ peaks around $\Omega_{Max} = 2750 \text{ cm}^{-1}$ for x = 0.11 and around $\Omega_{Max} = 1500 \text{ cm}^{-1}$ for x = 0.13. A similar feature was observed in NCCO single crystals only for doping levels where such crystals are *not superconducting* [10], in contrast to our observation in the x = 0.13 sample.

Homogeneity issues are a key question in cuprates [18]. We investigated the homogeneity of our samples in several ways. Using the X-ray analysis of an EDAX system, we verified that the x = 0.15 sample did not present any trace of inhomogeneity on the micron scale in the Pr, Ce or Cu concentrations. We also used the standard Bruggeman effective medium approximation [19] (valid for inhomogeneities smaller than the wavelength but larger than the mean free path of ≤ 50 Å) to investigate the possibility that the gap features observed in one concentration could arise from an inhomogeneous mixture of two different concentrations. The panel (b) of fig. 2 shows results of an attempt to simulate the optical conductivity of the x = 0.11 sample as a combination of 35% x = 0 [20] and 65% x = 0.17, as suggested in ref. [21]. The failure to describe the spectral-weight shift and peak development is evident. The panel (a) of fig. 2 shows results of an attempt to simulate the x = 0.13 sample from the x = 0.11 and x = 0.17 ones. For no parameters were we able to place the peak in σ_1 at the correct location. These, and other simulations (not shown) lead us to believe that the structures we observe are intrinsic.

We now present a spectral-weight analysis which shows that the features seen in σ_1 and R are due to the opening of a partial gap. We define the restricted spectral weight $RSW(\omega_L, \omega_H, T)$ via

$$RSW(\omega_L, \omega_H, T) = \frac{2}{\pi} \int_{\omega_L}^{\omega_H} \sigma_1(\omega, T) d\omega.$$
(1)

The familiar f-sum rule implies $RSW(0, \infty, T) = ne^2/m$; the partial integrals provide insight into the rearrangement of the conductivity with temperature. In a conventional metal the conductivity is described by a "Drude peak" centered at $\omega = 0$ and with half width Γ decreasing as T is lowered. In this case, spectral weight is transferred from high to low energies as T decreases. On the other hand, the opening of a density wave gap leads to a transfer of spectral weight to higher energies, beyond the gap edge.

In all of our samples, $RSW(0, 20000 \text{ cm}^{-1}, T)$ is temperature independent within 3%; however, the partial integrals display an informative *T*-dependence. The insets to fig. 2 display $RSW(0, 2000 \text{ cm}^{-1}, T)$ normalized to the T = 300 K values. The presence of a narrow Drude peak ($\leq 100 \text{ cm}^{-1}$) implies that accurate low-frequency data (measured down to 10 cm^{-1}) is important in order to get reliable zero-frequency extrapolations. The x = 0.17 curves display the steady increase in the normalized spectral weight expected of a Drude metal. On the other hand, both the x = 0.11 and x = 0.13 samples display a non-monotonic behavior indicating an upward shift of spectral weight beginning below $T \approx 225 \text{ K}$ (x = 0.11) and $T \approx 150 \text{ K}$ (x = 0.13); however, we note that all samples remain metallic at low temperatures as indicated by the presence of a Drude peak. In drawing this conclusion, it is important to integrate down to zero to insure that the weight is not transferred downwards into a narrow Drude peak. We believe that the only consistent interpretation of these data is that as *T* is lowered a gap appears on *part* of the Fermi surface. In particular, simulations of two component (Drude and mid-infrared) models, such as the polaron model of Lupi *et al.* [11] leads to negligible upwards transfer of spectral weight (~ 5% of observed values).

To address the issue of the existence of a partial gap in the x = 0.15 (optimally doped) sample we compare in fig. 3 the RSW of x = 0.13, 0.15 and 0.17 in two frequency ranges. For clarity, each curve is normalized to its value at 300 K. In both panels, the x = 0.17 sample displays a monotonic evolution, as expected from the temperature dependence of its scattering



Fig. 3 – Temperature evolution of the restricted spectral weight. The integration boundaries $\omega_L - \omega_H$ are indicated in each panel. The inset shows the dc extrapolation for the scattering rate for the x = 0.15 and 0.17 samples.

rate shown in the inset. The x = 0.13 sample displays a non-monotonic behavior in both frequency ranges. In panel (a) the increase of spectral weight due to the Drude narrowing is overcome at low temperatures by the gap opening. As expected, this trend is reversed in panel (b). For the x = 0.15 sample, the low ωRSW (panel (a)) shows at low $T (\leq 100 \text{ K})$ a pronounced flattening relative to the x = 0.17 sample. The high ωRSW (panel (b)) shows the complementary effect: the decrease with decreasing T is halted below $T \approx 100 \text{ K}$. On the other hand, the free-carrier scattering rate (inset) shows a smooth decrease over the whole temperature regime. This, combined with the clearly interpretable behavior of the x = 0.13 and 0.17 compounds, strongly suggests that a small gap opens below 100 K for x = 0.15. The experimental data show the presence of a normal-state partial gap in the materials with Ce concentration up to 0.15. To push our analysis further, a model to describe this gapped phase is necessary.

A natural interpretation is that the observed optical gap arises from commensurate (π, π) magnetic order. Neutron scattering consistent with this order has been unambiguously observed at lower dopings [22-24], but whether the order exists at superconducting concentrations is not yet settled. To investigate whether this physics can lead to the gap observed in our experiments, we have calculated the optical conductivity of a theoretical model of electrons moving in a band structure defined by the tight-binding dispersion appropriate to the cuprates [25, 26] along with a (π,π) density wave gap of magnitude $2\Delta_{SDW}$ (corresponding to the photoemission band splitting) and mean-field T-dependence. To calculate the conductivity, we evaluate the standard Kubo formula using the optical matrix elements appropriate to the tight-binding model and including in the electron propagators a frequencyand temperature-dependent self-energy with imaginary part increasing from a T-dependent dc limit (chosen to roughly reproduce $\rho(T)$ at $T < T_W$) to a weakly T-dependent high ω limit. The specific form chosen is $\Sigma(\omega, T) = i\gamma_0 + i\gamma_1[1 - \lambda(T)\omega_c(\omega_c - i\omega)/(\omega_c^2 + \omega^2)] - Z\omega$ with $\gamma_0 = 0.01 \text{ eV}$, $\gamma_1 = 1.1 \text{ eV}$, Z = 0.4, ω_c ranges from 0.15 eV at 300 K to 0.22 eV at low T and λ varies from 0.83 to 0.98 in the same temperature range. (A "marginal Fermi liquid" self-energy would have described the data almost as well, and leads to results very similar to those presented here.) As discussed in [26], we also included frequency and matrix element rescalings, by factors ~ 0.6 to account for high-energy (Mott) physics. Thus, the absolute values of σ should be regarded as estimates, but the relative frequency and temperature dependence as well as spectral-weight trends are expected to be reliable. The x = 0.13 calculated conductivities at 300 K and 25 K are compared to the measured values in the left panel of fig. 4. The calculation assuming a gap which opens at 170 K and saturates at a T = 0 value



Fig. 4 – Panel (a): The symbols are the measured optical conductivity for x = 0.13 and the lines the spin density wave model calculation. Panels (b) and (c): RSW calculated for different dopings from the spin density wave model as described in the text. Panel (d): T_c and T_W , the temperature at which the optically defined gap opens (see text), vs. x. Open symbols are for NCCO from ref. [10], deduced from the maximum in $\sigma_1(\omega)$, and using the relation $\Omega_{Max}/k_BT_W = 14$. The dashed line shows T_N for NCCO from ref. [29].

 $2\Delta_{SDW} = 0.25 \text{ eV}$ is shown in the left panel of fig. 4 and resembles the measured conductivity. The two middle panels of fig. 4 show representative results of the modified spectral-weight analysis for three dopings (x = 0.13, x = 0.15 ($T_W = 70 \text{ K}$, $2\Delta_{SDW} = 0.13 \text{ eV}$) and x = 0.175($2\Delta_{SDW} = T_W = 0$)). It is evident that the calculation reproduces the different qualitative behaviors of the restricted spectral weight. In particular, the minimum in the high-frequency RSW(T) curve corresponds to the opening of a gap. These curves therefore support the notion that the x = 0.15 sample in fact has a small density wave gap, although this is not directly visible in the measured optical spectrum, and further supports that the temperature at which the gap opens may be inferred from the position of the minimum or saturation in the RSW.

Detection of the gap by other means, especially via a low-energy spectroscopy which can probe the behavior as $\Delta \rightarrow 0$ in the x = 0.15-0.17 range, would be very desirable. Intriguing tunneling measurements [27,28] suggest the presence of a gap which is, however, much smaller and closes at much lower temperature than the one we find.

Figure 4(d) shows the gap onset temperature T_W obtained from the breakpoints in figs. 2 and 3, along with those extracted from optical measurements of NCCO by Onose *et al.* [10]. Also shown are the Néel temperature obtained from magnetic measurements on NCCO [29] and the superconducting transition temperature of the PCCO material studied here. The optically defined temperatures T_W are systematically higher than the magnetically defined T_N ; we believe that this is a consequence of the very weak interplane coupling, which leads to a relatively wide "renormalized classical" regime in which two-dimensional thermal fluctuations suppress long-ranged magnetic order, but the spin correlation length and time are long enough for the fluctuations to produce a gap-like feature in the electronic spectrum.

The results reported here cover a large doping range up to the overdoped regime and strongly suggest that the T_W line ends at a critical concentration of $x \sim 0.17$ well inside the superconducting phase. Our interpretation implies the existence of two phases —a SDW and a Fermi liquid— and strongly suggests a QCP of magnetic origin, consistent with an interpretation based on dc transport in similar samples [15].

In conclusion, we have measured with great accuracy the reflectivity of electron-doped $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$ at various Ce doping levels (x). A careful optical conductivity spectral-weight analysis shows that a partial gap opens below a temperature T_W up to Ce concentrations of

x = 0.15. A spin density wave model reproduces satisfactorily the data where the gap has a clear spectral signature (for example, x = 0.13). The gap magnitude $2\Delta_{SDW}$ relates to T_W through $2\Delta_{SDW}/k_BT_W \sim 18$. T_W extrapolates to zero for $x \sim 0.17$, suggesting the presence of a quantum critical point inside the superconducting dome. We propose that, in at least one class of high- T_c superconductors, a normal-state gap is associated with an an ordered phase terminating in a QCP at approximately optimal doping. We hope these results will provide a point of reference which will help to resolve similar issues arising in the hole-doped materials.

* * *

The authors thank Dr. V. N. KULKARNI for RBS/Channeling measurements and Dr. P. BASSOUL for electronic microcopy studies. The work at University of Maryland was supported by NSF grant DMR-0102350. The work at Columbia was supported by NSF contract DMR-0338376. The Work at Brookhaven National Laboratory was supported by DOE under contract DE-AC02-98CH10886.

REFERENCES

- [1] ALLOUL H., OHNO T. and MENDELS P., Phys. Rev. Lett., 63 (1989) 1700.
- [2] TAKIGAWA M. et al., Phys. Rev. B, 43 (1991) 247.
- [3] NORMAN M. N. et al., Nature, **392** (1998) 157.
- [4] PUCHKOV A. V., BASOV D. N. and TIMUSK T., J. Phys. Condens. Matter, 8 (1996) 10049.
- [5] SANTANDER-SYRO A. F. et al., Phys. Rev. Lett., 88 (2002) 097005.
- [6] RICE T. M. et al., J. Appl. Phys., 40 (1969) 1337.
- [7] GRÜNER G., Rev. Mod. Phys., 66 (1994) 1.
- [8] HOMES C. C. et al., Phys. Rev. B, 56 (1997) 5525.
- [9] SINGLEY E. J. et al., Phys. Rev. B, 64 (2001) 224503.
- [10] ONOSE Y. et al., Phys. Rev. B, 69 (2004) 024504.
- [11] LUPI S. et al., Phys. Rev. Lett., 83 (1999) 4852.
- [12] ARMITAGE N. P. et al., Phys. Rev. Lett., 88 (2002) 257001.
- [13] FUJITA M., Phys. Rev. B, 67 (2003) 014514.
- [14] ZIMMERS A. et al., Phys. Rev. B, 70 (2004) 132502.
- [15] DAGAN Y. et al., Phys. Rev. Lett., 92 (2004) 167001.
- [16] MAISER E. et al., Physica C, **297** (1998) 15.
- [17] SANTANDER-SYRO A. F. et al., Phys. Rev. B, 70 (2004) 134504.
- [18] MCELROY K. et al., Nature, **413** (2001) 282.
- [19] WISSMANN P. and HUMMEL R. E., Handbook of Optical Properties, Vol. 2 (CRC Press) 1997.
- [20] HOMES C. C. et al., Phys. Rev. B, 66 (2002) 144511.
- [21] UEFUJI T. et al., Physica C, 392-396 (2003) 189.
- [22] THURSTON T. R. et al., Phys. Rev. Lett., 65 (1990) 263.
- [23] MATSUDA M. et al., Phys. Rev. B, 45 (1992) 12548.
- [24] YAMADA K. et al., J. Phys. Chem. Solids, 60 (1999) 1025.
- [25] ANDERSEN O. K. et al., J. Phys. Chem. Solids, 56 (1995) 1573.
- [26] MILLIS A. J. and DREW H. D., Phys. Rev. B, 67 (2003) 214517.
- [27] BISWAS A. et al., Phys. Rev. B, 64 (2001) 104519.
- [28] ALFF L. et al., Nature, 422 (2003) 698.
- [29] MANG P. K. et al., Phys. Rev. Lett., 93 (2004) 027002 and references therein.

A.7 Sub nanosecond time resolved broad band infrared spectroscopy using synchrotron radiation

R. P. S. M. Lobo, J. D. LaVeigne, D. H. Reitze, D. B. Tanner, and G. L. Carr Rev. Sci. Instrum. 73, 1 (2002).

Un spectromètre infrarouge par transformée de Fourier divise un faisceau de lumière en deux, met un délai dans une des branches et recombine les faisceaux. Même dans des machines commerciales, ce délai peut atteindre plusieurs nanosecondes. Pouvons nous toujours résoudre un spectre infrarouge dans une échelle de temps inférieure à la nanoseconde dans une telle machine? Et dans ce cas, est-ce que la séparation des faisceaux introduit un élargissement de la résolution temporelle? Quels sont les modes d'opération de la ligne de lumière U12IR à Brookhaven? A quel degré pouvons nous synchroniser un laser à l'émission synchrotron? Les réponses à ces questions (et quelques autres) se trouvent dans l'article des pages suivantes. REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS

VOLUME 73, NUMBER 1

Subnanosecond, time-resolved, broadband infrared spectroscopy using synchrotron radiation

R. P. S. M. Lobo^{a)}

National Synchrotron Light Source, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973-5000 and Department of Physics, University of Florida, Gainesville, Florida 32611

J. D. LaVeigne, D. H. Reitze, and D. B. Tanner

Department of Physics, University of Florida, Gainesville, Florida 32611

G. L. Carr

National Synchrotron Light Source, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973-5000

(Received 2 July 2001; accepted for publication 17 September 2001)

A facility for subnanosecond time-resolved (pump-probe) infrared spectroscopy has been developed at the National Synchrotron Light Source of Brookhaven National Laboratory. A mode-locked Ti:sapphire laser produces 2 ps duration, tunable near-infrared pump pulses synchronized to probe pulses from a synchrotron storage ring. The facility is unique on account of the broadband infrared from the synchrotron, which allows the entire spectral range from 2 cm⁻¹ (0.25 meV) to 20 000 cm⁻¹ (2.5 eV) to be probed. A temporal resolution of 100 ps, limited by the infrared synchrotron-pulse duration (full width at half maximum), is achievable. A maximum time delay of 170 ns is available without gating the infrared detector. To illustrate the performance of the facility, a measurement of electron-hole recombination dynamics for an HgCdTe semiconductor film in the far- and mid-infrared range is presented. © 2002 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1416111]

I. INTRODUCTION

Synchrotron radiation is the light emitted by highly relativistic electrons (or other charged particles) as they transit the magnetic fields used to guide them along a closed orbit. The emitted radiation extends from microwaves to the hard x-ray region, and therefore includes the entire spectral range conventionally used for studies of the optical properties of solids. Numerous beamlines that are dedicated to infrared spectroscopy have been developed at synchrotron radiation facilities throughout the world.¹⁻⁴ Most were designed to exploit the very high brightness of infrared synchrotron radiation for microscopy and other throughput-limited techniques. A few have been instrumented for the far infrared, where the synchrotron source offers both a brightness and power advantage over alternative spectroscopic sources.⁵ Until recently, most studies with infrared synchrotron radiation utilized the high brightness of the source. Grazing incidence methods (such as for surface science studies),⁶ infrared microscopy,^{7,8} and ellipsometry⁹ are examples of techniques that substantially benefit from the brightness of infrared synchrotron radiation.

A key difference between the synchrotron infrared source and a conventional thermal source is that the light is pulsed, with typically subnanosecond duration. These pulses are a direct consequence of the manner in which a synchrotron operates. The accelerating fields inside a radio frequency (rf) cavity restore the energy lost by the orbiting electrons through radiation emission. Because the rf field oscillates, only electrons arriving at a particular time receive the proper acceleration, leading to electron bunching. A typical bunch length is a few cm, leading to full width at half maximum (FWHM) pulse durations of about 100 ps.

This temporal structure of the light pulses is widely underutilized, despite the fact that there are many phenomena to be investigated with time-resolved infrared spectroscopy in the nanosecond range. Recombination dynamics of the photogenerated electron-hole plasma in semiconductors can have characteristic time scales of tens of nanoseconds^{10,11} as do some intersubband excitations in quantum wells.¹² In conventional superconductors, Cooper pairs can be broken by light absorption,¹³ with the subsequent recombination into pairs occurring relatively slowly (~ns) for some materials.¹⁴ In the high- T_c superconductors, pair-recombination dynamics may reveal information about the nature of the superconducting state. In addition, contradictory results have been obtained by infrared spectroscopy for the quasiparticle recombination time, with values ranging from picoseconds¹⁵ to milliseconds16 reported. Broadband, time-dependent measurements might resolve these differences. In the underdoped cuprates, pair breaking studies may provide fundamental information on the nature of the pseudogap state. The insulating phases of high- T_c superconductors show photoinduced conductivity effects.¹⁷ The dynamics of this excitation may help understand the mechanism of the normal state conductivity. As an alternative to chemical doping, conducting polymers can be photodoped, creating polaron and soliton states.18 In most cases, the decay from the excited state occurs on picosecond scales.¹⁹ However, in some cases, a slower response in the nanosecond range is present. $^{\rm 20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathchar`20\mathc$

0034-6748/2002/73(1)/1/10/\$19.00

© 2002 American Institute of Physics

a)Electronic mail: lobo@lure.u-psud.fr

Measurements using infrared synchrotron radiation to investigate the time dependence of photoexcitations in GaAs,² $Hg_xCd_{1-x}Te$, ^{10,24} and superconducting Pb (Ref. 25) have already proven the value of broadband infrared pump-probe measurements in the subnanosecond range. Here we provide a detailed discussion of the newly developed subnanosecond time-resolved spectroscopy facility at the National Synchrotron Light Source (NSLS) of Brookhaven National Laboratory. The facility makes use of the broadband infrared pulses from the vacuum ultraviolet (VUV) ring, spans the spectral range from 2 cm⁻¹ (250 μ eV, 5 mm) to 20 000 cm⁻¹ (2.5 eV, 500 Å), and achieves a FWHM time resolution approaching 100 ps.

In Sec. II of this article we describe the pump-probe technique and survey pulsed sources of infrared. We also discuss the special considerations that are required for the implementation of pump-probe, far infrared spectroscopy. In Sec. III we describe details of the laser synchronization, the optical delivery system, and the spectrometers. Section IV addresses the collection of photoinduced spectra. In Sec. V we present a study of the dynamics of electron-hole recombination in $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (MCT) films in the far- and midinfrared regions to illustrate the capabilities of our system.

II. PUMP-PROBE

A. The technique

Time-resolved spectroscopy determines a material's spectral properties at various instants of time after some stimulus has been applied. There are two common approaches for achieving time resolution: (i) signal gating by sampling the output of a fast responding photodetector or (ii) probing with a short duration pulse of light. Although detectors with a fast response exist for many portions of the spectrum, few are available that operate at long wavelengths.^{26,27} For example, the most sensitive bolometric detectors for the far infrared have response times of about 1 ms. Consequently, achieving high temporal resolution by gating the detector is simply unworkable. Even when fast detectors are available, the detector noise increases as $(B)^{1/2}$ where B is the detector's response bandwidth. Thus the signal-to-noise ratio for a detector with B = 1 GHz (for achieving 1 ns time resolution) will be 100 times poorer than for a similar detector having B = 100 kHz (as is typical for infrared spectrometers).

Pump-probe spectroscopy, an established technique for obtaining high temporal resolution of repeatable, photostimulated events,²⁸ can overcome these limitations. As illustrated in Fig. 1, a pump pulse excites the sample and a probe pulse, arriving at a time Δt after the pump, analyzes the sample's response at a time Δt into its relaxation process. The combination of pump-and-probe can be repeated at a high rate, and as long as a constant delay time Δt is maintained, the probe queries the system in the same state every time. A complete spectrum can be measured for this particular delay, representing a "snapshot" of the sample's state. This process is repeated for a wide range of Δt values to build up a complete time history of the sample's relaxation dynamics.





FIG. 1. Schematics of pump-probe experiments. The pump pulse (Ti:sapphire laser at U12IR) excites the sample, the probe pulses (synchrotron at U12IR) arriving a certain time (Δt) later analyzes the sample sending to the detector a snapshot of the system as it was Δt after the excitation.

The duration of the pump and probe pulses, along with the impulse response function of the sample, determine the measured temporal response $S(\Delta t)$ in a pump-probe experiment. When the sample's response is linear:

$$S(\Delta t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' I_{\text{probe}}(t' + \Delta t) I_{\text{pump}}(t'') G(t''),$$
(1)

where $I_{pump}(t)$ and $I_{probe}(t)$ are, respectively, the temporal intensity profiles of the pump and probe pulses and G(t) is the sample's impulse response function (the quantity of interest). Setting $G(t) = \delta(t)$ yields the cross correlation of the pump and probe pulses, which defines the minimum temporal resolution. Note that achieving a high temporal resolution is independent of the sensitivity and response time of the spectrometer and detector. Also, Eq. (1) assumes sample excitation only by the pump pulse. Typically, this is achieved by selecting the probe pulse to be much less intense than the pump pulse, but may also be achieved by limiting the probe to a spectral range below some photon energy threshold.

B. Pulsed IR sources

Pump-probe measurements can be performed using a variety of excitation methods, including electrical current, electric field, magnetic field, or (most commonly) a light pulse. An ideal facility for studying all potentially interesting scientific problems would have a completely tunable pump source that provides adequate energy density (fluence) to create the desired density of excitations in the sample. Pulse

Rev. Sci. Instrum., Vol. 73, No. 1, January 2002

duration and repetition frequencies (PRFs) would also be variable to match a specimen's relaxation time. The probe would be suitable for high-performance spectroscopy over a broad spectral range. Such features are never realized in one single facility, and concessions are always made. Most facilities use lasers for both the pump and probe sources. Many types of tunable pulsed lasers are available for the near-IR, visible, and near UV. Optical parametric oscillators (OPOs), which utilize laser mixing in nonlinear crystals, provide tunable, high-brightness, pulses spanning much of the infrared. However, they do not reach into the far-infrared region due to limitations imposed by absorption and phase matching in the nonlinear mixing crystal. Their output can be parametrically amplified (OPA) to provide more power, but at much lower PRFs. Free-electron lasers (FELs) are moderately tunable and have high power and brightness, but tend to have poor stability. Most have been built for the spectral range above 250 cm⁻¹ (wavelengths smaller than 40 μ m). Femtosecond lasers can be used to produce coherent THz pulses through the rapid acceleration of photocarriers in a biased semiconductor. Such THz pulses are useful as the probe in a pump-probe experiment, and provide high spectroscopic signal-to-noise ratios. However, because the rate of change in the generated photocurrent is limited to about 30 fs, the upper frequency limit for this method is about 100 cm^{-1.29} Recently, electro-optic rectification in thin chalcogenides crystals has been shown to increase the spectral range to above 1500 cm⁻¹, but the spectral coverage at lower frequencies is not complete.³⁰⁻³²

From the foregoing, we see that a common limitation of most pump-probe arrangements is a restricted spectral range. This restriction is particularly onerous if the system under study relaxes through a wide range of energies. Synchrotron radiation, a pulsed continuum source spanning the spectral regions from microwaves to x rays, completely relieves the constraint on the spectral range, although at the expense of temporal resolution. Whereas FELs, OPOs, and THz emitters can have subpicoseconds pulse widths, synchrotron pulse durations are typically from tens of picoseconds up to about 1 nanosecond, depending on the synchrotron facility and its mode of operation.

C. Pump-probe and interferometry

Most infrared spectrometry is accomplished by interferometric techniques. In a Michelson interferometer, the incoming light is divided into two beams with a variable optical delay (or retardation) introduced into one of the beams by a movable mirror. The beams are recombined, producing interference, and detected. The detected signal as a function of (optical) path difference, known as an "interferogram" is the Fourier transform of the incident light power spectrum. Thus an inverse Fourier transform of this signal yields the spectral content of the light. When used with a single element infrared detector, this Fourier-transform infrared (FTIR) spectrometer (or interferometer) has significant multiplex and throughput advantages over diffraction grating or prism spectrometers, allowing high signal-to-noise (S/N) ratio spectra to be acquired in short periods of time. A considerable portion of the infrared flux reaching the detector is from the 300 K environment. Because this flux is approximately constant with time, FTIR spectrometers modulate the desired signal so that ac detection can be employed and the background signal rejected. There are two methods for achieving this modulation. One method, known as "rapid scan," moves the mirror at a constant velocity through the complete optical path difference range. A typical velocity has the optical path changing at about 1 cm/s. A broadband ac signal results, which for the mid-IR spectral range ($600-4000 \text{ cm}^{-1}$) spans 600 Hz to 4 kHz, compatible with typical infrared detector response times (bandwidth), low-noise amplifiers, and high-resolution digitizers.

The other method, referred to as step-scan, sequentially positions the movable mirror at discrete intervals, pausing at each step to acquire the signal (often integrated for a few seconds to improve the S/N ratio). A chopper modulates the beam signal, allowing lock-in detector methods. This technique is used in very far-infrared spectrometers where it is difficult to move large mirrors at the velocities needed to bring modulation frequencies out from the detector's l/f noise regime. Step-scan is also used in modulation-type experiments and a class of time-resolved measurements employing a fast (gated) detector.

The sample to be investigated is usually placed between the interferometer and the detector to minimize false signals from modulation of the sample's own thermal emission. This situation raises an interesting question for the case of a pulsed light source. The interferometer necessarily delays one of the beams in time with respect to the other, so that the light traveling toward the sample and detector consists of two pulses for every pulse incident on the beam splitter. If the delay is short the pulses overlap temporally, but if the delay is sufficiently long, the two pulses may not overlap. Although this situation might lead to concern about the interference process and the possible loss of time resolution, it should not. The interference process for a pulsed source is no different than for a continuous source. Consider a spectrometer system with a continuous, spectrally smooth source limited to the spectral range below a high frequency cutoff ν_0 . Assuming that the spectrometer optics do not impart any sharp spectral structure, the coherence length for this system is $l_0 = c/\nu_0$, which is the maximum optical path difference for which the interferometer will produce measurable interference. Placing an object with a narrow spectral feature into the optical system changes the coherence length. If the feature has a width $\delta \nu < \nu_0$, then the coherence length increases to $l = c/\delta \nu > l_0$ and observable interference occurs out to a greater optical path difference. In particular, l is the interferometer path difference necessary to yield a spectral resolution of δv . Now consider a pulsed source with pulse length *L*. When L > l (where $l = c/\delta v$ and δv is the narrowest spectral feature to be detected) the situation is clearly the same as for the continuous source. The optical path difference needed to resolve the spectral feature is less than the pulse length, so the light from the two arms of the interferometer readily overlap in time, producing interference as required. But when l exceeds L, it might seem impossible to achieve the interference necessary for resolving a narrow feature, since

the two light pulses (produced by the interferometer), no longer overlap when brought back together. Fortunately this is not the case, since a proper treatment of the sample's response requires expressing the infrared pulse as the superposition of spectrally narrow Fourier components. These components normally cancel each other beyond the extent of the pulse, but when separated out by a sample having narrow (δv) spectral response, they persist over a length scale $l = c/\delta v$ that can be much greater than *L*. Therefore interference continues out to the optical path difference necessary for resolving a spectral feature even when it exceeds the pulse length. High-resolution spectroscopic measurements performed at the NSLS, at MAXLAB (Lund), and at LURE (Orsay) synchrotron facilities confirm the presence of interference under such circumstances.

The other concern is the potential loss in temporal resolution due to the time-separated pulses from the interferometer. Again, we consider a spectral feature having width δv . The transform-limited relaxation time for such a spectral feature is $\delta \tau = 1/\delta v$. This relaxation time sets the highest time resolution for which meaningful information can be obtained. To resolve such a feature, the interferogram must be sampled to an optical path difference of $l = c/\delta v$, imparting a time delay between the two probe pulses (split by the interferometer) of $\delta t = 1/\delta v$. Thus the uncertainty of the probe arrival time is the same as the transform-limited minimum relaxation time, and the loss of temporal resolution is insignificant.

Lastly, we note that the pump and probe repetition frequencies (PRFs) should be greater than the IR detector system bandwidth (and the FTIR spectrometer's modulation frequency). This restriction ensures that the arrival of a probe pulse, and not the instant of time when the detector is sampled, determines the delay time and is equivalent to having the detector sample (average) over many pump-probe cycles. Typical rapid-scan modulation frequencies are in the 100 kHz range, whereas PRFs for synchrotrons are tens of MHz, at least two orders of magnitude higher. Thus, in normal conditions, each position of the scanning mirror averages over a few hundred to a few thousands pump-probe events. Since most FTIR systems allow for a choice of modulation frequencies, it is not difficult to meet this requirement, even if a pump-probe experiment is performed at a very low repetition rate. The rather low modulation (chopping) frequency in a step-scan system avoids this problem in all practical situations.

III. INSTRUMENTATION

A. Pump-probe pulses and synchronization

Figure 2 shows schematically the pump-probe setup at NSLS. Our pump-probe apparatus utilizes a mode-locked Ti:sapphire laser as the excitation source and the synchrotron light as the probe. Here, we elucidate system details. The VUV ring at the NSLS operates with a 52.9 MHz rf accelerating system. Thus the minimum spacing between electron bunches is 18.9 ns. The revolution period (time for one full orbit) for a single bunch around the VUV ring's 51 m circumference is 170 ns, or nine times the minimum bunch



FIG. 2. Block diagram showing the pump-probe infrared facility at NSLS.

separation. Thus the ring can simultaneously support a maximum of nine equally spaced electron bunches, in which case synchrotron radiation is emitted at a 52.9 MHz PRF. Each position where a bunch of electrons can be maintained is referred to as an "rf bucket." The ring can be operated with specific rf buckets filled and others left empty. Symmetric bunch patterns, having filled buckets at equally spaced intervals, are convenient for synchronizing with a laser. The NSLS VUV ring has three such patterns; one-bunch (a single bucket filled and the remaining eight buckets empty), threebunch (every third bucket filled), and nine bunch, yielding PRFs of 5.88, 17.6, and 52.9 MHz, respectively.33 For normal operations, a second higher frequency rf system stretches the bunches (to increase the on-orbit lifetime of the electrons), resulting in a synchrotron emission pulse length in the nanosecond range. When this bunch stretching is disabled, the typical FWHM bunch length is between 500 ps and 1 ns. This second rf system can also be used in special operations to compress the electron bunches and achieve FWHM pulse durations of 400 ps or less. In general, the pulse length varies with electron beam current in the storage ring, but can be held reasonably constant over a modest range of currents by adjusting the degree of bunch compression from the second rf system. Additional reductions in bunch length can be attained through adjustments of the storage ring magnet system³⁴ or lowering the electron beam energy. The latter method reduces the high-energy cutoff for synchrotron radiation (in the soft x-ray region) and shifts the output wavelength for undulators, so is typically not employed. Presently, the shortest available synchrotron pulses, without seriously degrading overall storage ring operation, are near 300 ps FWHM. Efforts to reduce this value to 100 ps are in progress. Pulse widths for two operation modes of the VUV ring at NSLS are shown in Fig. 3. The pulses were detected with a Si photodiode and a 1 GHz digital oscilloscope (electronics rise/fall time of 400 ps) with the VUV ring in normal operations.

The pulsed pump source is a custom-engineered Ti:sapphire mode-locked laser (Coherent Laser Group Mira 900P) producing 2 ps duration pulses at a repetition rate of 105.8 MHz, twice the VUV ring rf system fundamental frequency (attempts to produce a longer cavity laser producing stable



FIG. 3. Synchrotron pulse widths for normal operations with stretched bunches (top) and special rf cavity detuned operations that produce unstretched bunches (bottom). Obtained widths are an upper limit of their real value due to the 400 ps rise and fall time of the electronics used.

pulses at 52.9 MHz were unsuccessful). The laser is tunable from 700 to 1000 nm and delivers an average power of nearly 1 W. A Coherent "Synchro-lock" system (also modified by the manufacturer for operation with a 52.9 MHz reference signal) is used to synchronize the laser's output pulse train to the VUV ring's pulses. For the latter we derive a reference signal directly from the storage ring's rf cavity. This source of synchronization signal is preferable to the use of the rf system drive electronics because the phase relationship of the latter with the electron bunches may vary with the degree of beam loading. The synchro-lock system mixes the pulsed laser output signal with the reference signal (doubled to produce 105.8 MHz), producing an error signal that is used to correct the Mira cavity length. When the error signal is driven to zero, the laser is synchronized to the rf reference, in this case the VUV ring pulse train, but at a frequency of 105.8 MHz, twice the VUV ring PRF of 52.9 MHz. To reduce the laser repetition rate, a tuned electro-optic modulator (EOM, ConOptics model 360-40) rejects every other laser pulse. The laser power output is recovered by collecting the rejected pulse, delaying it by 9.45 ns (to fall in step with the next laser pulse in the stream), sending it through a $\frac{1}{2}$ -wave plate (to bring the polarization back to the original orientation) and inserting it back into the pulse stream. Measurements with a fast photodiode show that the pulses can be made coincident to within 10 ps.

A second "divide by n" EOM (ConOptics model 350-60) follows the first EOM to enable matching the laser PRF to the symmetric three-bunch and one-bunch patterns of the VUV ring. Thus the operating PRFs for our pump source are 52.9, 17.6, and 5.88 MHz.

An adjustable delay between the pump and probe is necessary to carry out a time-resolved measurement. Since we desire delay times up to 170 ns, optical techniques are not practical. Instead, we employ an electronic delay on the laser, taking the VUV ring pulses as a fixed reference. In the present configuration, a voltage controlled phase shifter on the rf reference signal provides for a continuously adjustable delay up to 9.45 ns. Alternatively, a dc signal can be fed into the synchro-lock mixer circuit, providing a comparable range of pulse delay settings. Since the laser pulse period is 9.45



FIG. 4. (a) Synchronization between laser and synchrotron pulses for a 4 ns delay. As the synchrotron light also covers the near-infrared and visible part of the spectrum, the same detector can see both the laser and synchrotron pulses. (b) From top to bottom 105.9 MHz laser repetition rate; 52.88 MHz repetition rates obtained with divide-by-two EOM; and 17.63 and 5.88 MHz repetition rates obtained with simultaneous use of divide-by-two and divide-by-n EOMs. (c) The amount of scatter is a measure of the synchronization of laser pulses to the storage ring pulses. The asterisks correspond to using just the fundamental loop of the synchro-lock system. The open circles are for the harmonic loop puls high bandwidth.

ns, larger delays can be obtained by switching the EOM to select a different pulse. Figure 4(a) shows the laser pulses and their synchronization to the VUV ring light. Note that the normal multibunch operation of the VUV ring leaves two buckets empty. This detail does not give rise to any detrimental effect in the pump-probe measurements, although two out of nine laser pulses are not useful for the measurement. Figure 4(b) shows the pulse repetition rate from the laser (top curve) and in nine, three, and one bunch operation modes when the laser beam passes through the EOMs.

A final important issue to consider is the accuracy of the laser synchronization to the storage ring pulses. Figure 4(c) shows the measured width and jitter of the laser pulses using the synchrotron rf cavity signal as a reference. The sampling oscilloscope requires many pulses to record data at each time point and produce the entire pulse shape. Timing jitter between the laser and the synchrotron reference can be detected as scatter along the horizontal (time) axis. The asterisks correspond to using just the fundamental loop of the synchrolock system leading to a rms jitter of about 150 ps. The open circles are for the harmonic loop, and the closed circles are for harmonic loop plus high bandwidth where the jitter is well under 50 ps.

B. Pulse delivery

Because the laser is physically separated from the infrared beamlines and their spectrometers, the laser light is transported to a given spectrometer using a 30 m length of multimode, graded-index optical fiber. An advantage of fiber delivery is the ease by which laser pulses can be fed to other beamlines at the NSLS. For 2 ps pulses at 800 nm (the fundamental of the Ti:sapphire laser), the intrinsic dispersion due to the variation of the refractive index in glass is 0.12 ps/m resulting in a pulse broadening of approximately 4 ps; this value does not require any dispersion compensation. Because our synchrotron pulses are not likely to be less than 100 ps long, this broadening can be neglected. The situation is different for a Ti:sapphire laser producing transform limited 100 fs pulses. In this case 30 m of single mode fiber broadens the pulse to about 30 ps. This broadening rises to about 80 ps if the pulses are frequency doubled to produce light at 400 nm. In fact, as we use the laser with its picosecond optics, the temporal resolution of our complete system is determined entirely by the duration of the synchrotron pulse. Thus we can take $I_{\text{pump}}(t'') = I_0 \delta(t'')$ and rewrite Eq. (1) as

$$S(\Delta t) = I_0 \int_{-\infty}^{+\infty} dt' I_{\text{probe}}(t' + \Delta t) G(t'), \qquad (2)$$

showing that the measured response is a convolution of the synchrotron pulse shape with the sample's intrinsic response. The nature of damping in a storage ring leads to a Gaussian-shaped electron bunch and probe intensity profile.

Due to coupling losses, the output power from the optical fiber is reduced to approximately 70% of the input value. The maximum average power that can be delivered to a specimen is 500 mW, corresponding to 10 nJ/pulse, or about 4×10^{10} photons/pulse. At the sample location, temporal coincidence between the pump and probe can be determined using a high-speed photodiode (150 ps rise time) and fast oscilloscope. Since the synchrotron output spans the near infrared and visible, a single detector can be used to monitor both pump and probe pulses. An example of this is shown in Fig. 4(a) for a pump-probe delay of 4 ns.

C. Spectrometry: Infrared beamlines U12IR and U10A

Before describing the particular techniques used for collecting time-resolved spectra, we briefly describe two of the NSLS infrared beamlines (designed for solid state physics investigations) and their respectively spectrometers. U10A extracts synchrotron radiation over the spectral range from about 50 up to 40 000 cm^{-1} , and is instrumented with a Bruker IFS66v/S FTIR spectrometer that operates in either rapid scan or step scan modes. U12IR is capable of similar spectra coverage, but is optimized for long wavelengths. The originally installed spectrometers (a Bruker IFS113v and lamellar grating interferometer) have been replaced by a single step-scan instrument: a Sciencetech SPS-200 polarizing interferometer. The primary spectra range extends from about 500 cm⁻¹ down to about 2 cm⁻¹. Thus, between U12IR and U10A, time resolved spectroscopy can be performed for photon energies from 250 μ eV up to several eV. In addition, both beamlines maintain the high-brightness of the synchrotron source, enabling small regions (limited only by diffraction) to be probed. Though most experiments are performed using pulse fluencies of less than 1 μ J/cm², an excitation fluence of 100 μ J/cm² per pulse can be achieved when the pump beam is focused to a 100 μ m diameter spot, compatible with optimally focused synchrotron radiation out to wavelengths of 50 μ m.

IV. PHOTOINDUCED SPECTROSCOPIC METHODS

Pump-probe measurements can be performed by a variety of techniques. The basic approach is to set a particular pump-probe delay and then measure the specimen's spectral response (e.g., transmission or reflection) with the pump source "on" and "off"; the difference being the photoinduced signal, ΔT or ΔR . Generally one plots $\Delta T/T$ or $\Delta R/R$ as a function of frequency. The transmission or reflection can of course be used to compute an intrinsic response function (such as the optical conductivity), which is now also a function of time [cf., G(t) in Eq. (1)]. The measurement is repeated for other delay times until a complete picture of the decay has been built-up. As with conventional photoinduced spectroscopic changes, and high-sensitivity differential methods are employed whenever possible.

Because the particular changes of interest are those that occur as a function of time, we employ a differential technique that varies only the time difference between the pump and probe pulses. The pump-probe delay is modulated by a small amount δt around a particular delay time Δt using a sine or square wave signal. Thus $\delta S(\Delta t)$, the change in response $S(\Delta t)$ due to modulation δt , is given by the time derivative of Eq. (2).

$$\delta S(\Delta t) = I_0 \frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{+\infty} dt' I_{\text{probe}}(t' + \Delta t) G(t') \,\delta t.$$
(3)

When the amplitude of the temporal modulation δt is small, this measurement essentially gives the derivative of the photoinduced signal with respect to time.

In our setup, the synchro-lock electronics system provides a signal input for this purpose, but a voltage-controlled phase shifter on the rf reference signal works equally well. The modulation signal serves as a reference for lock-in detection, with the detected signal being the difference in the system's response between delay times Δt_1 and Δt_2 . We typically use a temporal modulation of a few hundred picoseconds. In general, one may dither either the laser (pump) pulse or the infrared (probe) pulse, but varying the arrival times of electron bunches in the storage ring is not practical.

A key benefit of this differential technique is the rejection of false thermal signals. Though the properties of some mounted specimens can lead to thermal time constants of a few nanoseconds, longer thermal decay times (larger than 20 ns) are more common. In these situations, laser excitation using a 50 MHz PRF causes sample heating until a new equilibrium temperature is achieved. If the sample's optical properties are a function of temperature, then a measurement comparing the optical response between laser "off" and laser "on" will have a significant thermal contribution that may
dominate over the photoexcitation signal of interest. In the differential technique, the laser is always illuminating the sample, maintaining a thermal steady state. The measurement is only sensitive to those optical properties changing on the nanosecond time scale. This situation is in contrast to the case where the photoinduced signal is obtained by mechanically chopping the laser beam; the latter directly modulates the thermal signal as well.

Limitations in the response time of the laser system limit the dithering frequency to a few hundred Hz (depending on amplitude and choice of square wave or sinusoidal modulation). Such low frequencies are compatible with essentially all infrared detectors of interest (including high sensitivity bolometers for the far IR), but are not suitable for rapid-scan FTIR spectrometers. For this reason, step-scan interferometers (typical of most spectrometers for the very far IR³⁵) are used in this differential technique. A different procedure is needed to perform a differential pump-probe measure with a rapid-scan interferometer. For this situation a number of interferometer scans (one scan contains the full infrared spectral response) are collected and averaged for a particular pump-probe delay Δt . The time difference is set to $\Delta t + \delta t$ and another set of scans is taken. The delay is set back to Δt , and the entire procedure is repeated a number of times, resulting in an interleaved set of spectra for times Δt and Δt $+ \delta t$. The difference between the two sets of data is equivalent to the difference in the spectral response obtained by the lock-in differential measurement. The guiding principle is to prevent the various modulation frequencies from overlapping and mixing. The laser and synchrotron PRFs are greater than 5 MHz; well above the sampling frequencies for any interferometric technique. In the lock-in differential method, the dither modulation frequency is ~ 100 Hz while the interferogram sampling frequency for a step-scan instrument is usually on the order of 1 Hz (or less). In the rapid scan method, the interferogram sampling frequency is between 10 Hz and 100 kHz. By collecting interferogram scans over a minimum period of 5 s before switching to the other time delay, an effective dither modulation frequency below 0.1 Hz is achieved.

V. ELECTRON-HOLE RECOMBINATION IN Hg_{1-x}Cd_xTe

As an example of the measurement capabilities of our system, we have investigated the dynamical response of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (MCT). The infrared and electrical properties of this semiconductor, an important infrared detector material, have been widely investigated and are very well known.^{36–38} In this experiment we monitored the response of photogenerated free carriers in the MCT film. Pumping $Hg_{1-x}Cd_xTe$ using light with photon energies greater than its band gap creates mobile electrons and holes. Although photocarrier lifetimes for this material are nominally microseconds (for *n* type) or hundreds of nanoseconds (for *p* type), the lifetime can be much shorter in the presence of defects or a large surface recombination rate. Such photocarriers dynamics, in this and other semiconductors, is intrinsically related to the operation of fast infrared detectors.

A. Experimental details

The sample consisted of an approximately 10 μ m thick layer of MCT grown epitaxially on a Cd(Zn)Te substrate. The specimen studied had no special surface preparation (i.e., was unpassivated) and the surface had been left unprotected and exposed for some time; thus a fast carrier relaxation could be expected due to a high surface recombination rate. At the laser wavelength (800 nm), MCT has a penetration depth of about 1 μ m, much less than the MCT film thickness. Therefore the laser creates no photocarriers in the substrate. 300 mW of laser power was delivered to the sample. The far-infrared measurement (below 50 cm⁻¹) was performed in the lamellar grating step-scan spectrometer. The mid-infrared measurements (near the MCT band gap), employed the Bruker 113v fast-scan interferometer with a Ge/KBr beamsplitter. The transmission of the sample was measured at several fixed temperatures between 4 and 300 K in a flow cryostat. Polyethylene and KRS-5 windows were used for the far- and mid-infrared, respectively. A liquid-He cooled silicon bolometer (response time around 0.5 ms) was used in the far infrared; a liquid nitrogen cooled InSb photodiode (response time of 1 μ s including its amplifier) was used for the mid-infrared measurements. The measurements were taken during normal operations of the synchrotron ring.

The pump-probe measurement requires that the probe create a negligible excitation in the sample relative to the pump pulse. Since the synchrotron provides light over a very broad spectral range, the integrated intensity can be substantial (close to 50 mW across the entire infrared) and may create a significant population of excitations. Fortunately, the various optical elements (e.g., the interferometer's beam-splitter and vacuum windows) reduce the intensity and limit the spectral range sufficiently to alleviate this problem in most cases. For those where it does not, spectral bandpass filters can be used to constrain the spectral range to the region of interest and eliminate the problem.

To determine the overall time decay of the sample we first do a spectrally integrated measurement. The interferometer modulator is left at a fixed position [preferably at the zero path difference (ZPD)] and the detector signal is monitored for changes as the pump-to-probe delay time is varied around coincidence (zero relative delay time). The resulting signal represents the photoexcited response averaged across the entire spectral range of the experiment. From this we can determine the total time range and interval for collecting specific photoinduced spectra.

B. Results

In Fig. 5 the sample transmission is shown at room temperature and at 77 K. Cooling the sample sharpens the phonons, reduces multiphonon absorption processes, and freezes out thermally generated carriers, all of which increase the low frequency transmission. The CdTe substrate phonons dominate the response between 100 and 400 cm⁻¹. The MCT band gap can be observed at room temperature at 3250 cm^{-1} , shifting to about 3000 cm^{-1} when the sample is cooled.

8



FIG. 5. Transmission of the MCT sample at 77 (solid line) and 300 K (dashed line). The low frequency spectrum is dominated by the CdTe substrate phonons. At room temperature the band gap is located at about 3250 cm⁻¹ and it softens to 3000 cm⁻¹ at lower temperatures.

Figure 6 shows a typical measurement of the spectrally averaged response at a temperature of 100 K. The spectral range was limited to the far infrared (frequencies below 100 cm⁻¹) by the detector (a *l*He cooled bolometer with integral filter) for which the absorption is linear in the free carrier density. Following Eq. (3) we integrated the differential signal to produce the response $S(\Delta t)$. This signal is a convolution of the intrinsic response $G(\Delta t)$ with the probe pulse shape. The latter can be described by a Gaussian and the former by a single exponential decay, i.e., $A \exp(-t/\tau_R)$. The solid line in Fig. 6 shows this convolution. The dashed line is the deconvolved decay. The full width at half maximum of the Gaussian used is 960 ps, a value consistent with the synchrotron bunch width when no bunch stretching is employed.

In Fig. 7 we show the time dependence of the spectrally averaged signal for our sample at various temperatures as measured by the far-infrared bolometer detector. As noted above, this signal is proportional to the number of photocarriers produced; obviously, it is the greatest when both pump and probe arrive at the sample simultaneously. A rapid decay in the nanosecond time range is observed. The points are the



FIG. 6. Typical time-resolved measurement. The inset shows the raw differential data with error bars. The main panel shows the signal integrated to produce the actual photoinduced transmission $-\Delta T/T$ (open circles) as a function of pump-probe delay time. The data was fitted (solid line) to an exponential decay, convolved with a 960 ps wide Gaussian that accounts for the probe pulse shape. The dashed line shows the exponential decay without the convolution.



FIG. 7. Far IR absorption signal (spectrally integrated) for several temperatures. The solid lines are fits using a convolution of a Gaussian peak to a simple exponential decay. The inset shows the thermal evolution of the decay time. The full width at half maximum of the Gaussian in all fits is 0.96 ns.

measured values and the solid lines are fits using the method described above. In the inset we show the values obtained for the recombination time τ_R as a function of temperature. This behavior is not unreasonable for *n*-type MCT with a substantial defect density.¹⁰ The signal magnitude also varies with temperature due to substrate absorption.

Figures 8(a) and 8(b) show the photoexcited transmission change, $-\Delta T/T = -(T_{\rm on} - T_{\rm off})/T_{\rm off}$ for various probeto-pump delays in the far- and mid-infrared regions, respectively. Data are shown in the frequency ranges where photoinduced effects were observed. Time dependent photo-induced signals are only observed when the laser is on and the pump-probe delay is less than 12 ns. No photoinduced signals are observed in the intermediate frequency range. Since the spectra were collected in a differential manner, the spectra shown in Fig. 8 were reconstructed by adding each differential spectrum to the previous one, beginning with the maximum pump-probe delay spectrum (for which the signal was zero). Figure 8(a) also shows a fit to the data using a Drude model described below.

C. Discussion

The presence of the mobile electrons and holes can be detected by their absorption in the very far infrared. The electrons are more readily observed due to their smaller mass and longer mean free path (for phonon scattering). The absorption by free carriers manifests itself as an optical conductivity described by a Lorentzian function centered at zero frequency, the so-called Drude model:



FIG. 8. Panel (a) shows the far-infrared time-resolved spectra of photoexcited MCT at 5 K. The solid lines represent Drude curves with parameters (from top to bottom) $\Delta \sigma_0 = 0.07$, 0.045, 0.04, 0.02, and 0.0085 Ω^{-1} cm⁻¹. For all curves $\Gamma = 16 \text{ cm}^{-1}$. (b) Time-resolved mid-infrared spectra near the MCT band gap at 5 K. Here an absorption decrease (bleaching) is observed, in contrast to the absorption increase observed for the far infrared. No response was observed for the spectral region in between.

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega\tau)^2} = \frac{\sigma_0}{1 + [\bar{\nu}/\Gamma]^2},\tag{4}$$

where σ_0 is the dc conductivity, ω is the angular frequency, and τ is the carrier scattering time. Equation (4) also includes a more convenient expression in terms of wave number $\bar{\nu} = 1/\lambda$ and a Drude width $\Gamma = (2 \pi c \tau)^{-1}$, both in units of cm⁻¹. The fits shown in Fig. 8(a) all use the same $\Gamma = 16$ cm⁻¹ value for the scattering rate (a typical value for electrons in MCT). The only parameter that changes in these fits is σ_0 , which incorporates the number of photoexcited pairs. That Γ is quite small illustrates the need to work at very long wavelengths if one is to observe absorption by photoexcited carriers in this material.

The ability to cover a wide spectral range allows one to follow time-dependent processes that involve large shifts in optical absorption. An important sum rule that derives from the Kramers–Kronig relations for the optical response functions, known as the oscillator strength sum rule,³⁹ states that

$$\int_0^\infty \sigma_1(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \frac{ne^2}{m},\tag{5}$$

where $\sigma_1(\omega)$ is the real part of the frequency dependent optical conductivity and *n* is the number density of particles with charge *e* and effective mass *m*. The optical conductivity is related to other response functions through

$$\sigma_1 = \varepsilon_v \varepsilon'' \omega = 2\varepsilon_v n \kappa \omega, \tag{6}$$

where ε_v is the permittivity of free space, ε'' is the imaginary (absorptive) part of the material's dielectric response func-





FIG. 9. Integrated $-\Delta T/T$ in far and mid infrared. According to the sum rule the total integral under the $-\Delta T/T$ curve is a constant. The spectral weight created at low frequencies is subtracted from the band-gap edge. The slight difference in the magnitude of two curves can be attributed to the different laser illuminated areas in the two measurements.

tion, ω is the angular frequency of the light, and *n* and κ are, respectively, the real and imaginary parts of the material's complex refractive index.

Exposing a system to light cannot change the number of charged particles in it; thus a change in the absorption (conductivity) in one spectral region must be compensated by an opposite change elsewhere. In the limit of small transmission changes in a reasonably transparent material, the photoinduced signal (defined as $-\Delta T/T$) is proportional to the photoinduced change in the optical conductivity, $\Delta\sigma$. Thus the oscillator strength sum rule implies that

$$\int_{0}^{\infty} \frac{-\Delta T(\omega)}{T(\omega)} d\omega = 0.$$
⁽⁷⁾

This demonstrates that $-\Delta T/T$ must have an opposite behavior in another spectral range. In the case of a semiconductor, this opposite behavior occurs for frequencies near the interband absorption edge, which for this sample is near 3000 cm⁻¹.

This effect can be thought of as a time-dependent Burstein–Moss shift⁴⁰ (a shift of the interband absorption edge with carrier density). Finally, one can confirm that the oscillator strength sum rule holds as a function of time by integrating each $-\Delta T/T$ curve of Fig. 8. The results are shown in Fig. 9 for both the far and mid IR measurements. The two curves are indeed opposite in sign. We attribute the small difference (less than 10%) in their magnitudes to unequal illumination intensity at the sample, which differed for the two spectrometers used in the measurements.

We have presented the characterization of a subnanosecond infrared time-resolved pump-probe facility using synchrotron light. Our facility can obtain time-resolved data as a function of temperature and frequency. A mode-locked Ti:sapphire tunable laser (700-1000 nm) is used as the pump. The spectral range covered by the probe spectrometers spans 2 cm⁻¹ (0.25 meV) to 20 000 cm⁻¹ (2.5 eV). The capability to perform pump-probe measurements with either a step-scan or a fast-scan spectrometer has been demonstrated. A time resolution of 300 ps FWHM is achieved and a window for phenomena decaying as slowly as 170 ns is available at present. The time resolution in this technique is independent of the intrinsic detector response time. The facility is demonstrated in a measurement of photocarrier relaxation dynamics for an MCT film, where decay times in the order of 1 ns were observed.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by the U.S. Department of Energy through Contract No. DE-AC02-98CH10886 at the NSLS and No. DE-FG02-96ER45584 at the University of Florida.

- ¹G. P. Williams, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 291, 8 (1990).
- ² P. Roy, Y. L. Mathis, A. Gerschel, J. P. Marx, J. Michaut, B. Lagarde, and
- P. Calvani, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 325, 568 (1993). ³A. Marcelli, E. Burattini, C. Mencuccini, A. Nucara, P. Calvani, S. Lupi,
- and M. Sanchez del Rio, Proc. SPIE 3153, 21 (1997) ⁴R. P. S. M. Lobo, J. D. LaVeigne, D. H. Reitze, D. B. Tanner, and G. L. Carr, Rev. Sci. Instrum. **70**, 2899 (1999).
- ⁵W. D. Duncan and G. P. Williams, Appl. Opt. 22, 2914 (1983).
- ⁶C. J. Hirschmugl, G. P. Williams, F. M. Hoffmann, and Y. J. Chabal, Phys. Rev. Lett. 65, 480 (1990).
- ⁷G. L. Carr, J. A. Reffner, and G. P. Williams, Rev. Sci. Instrum. 66, 1490 (1995).
- ⁸A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, M. S. Somayazulu, R. J. Hemley, and H. K. Mao, Science 273, 218 (1996).
- ⁹J. Kircher, R. Henn, M. Cardona, P. L. Richards, and G. P. Williams, J. Opt. Soc. Am. B 14, 705 (1997).
- ¹⁰G. L. Carr, J. Reichman, D. DiMarzio, M. B. Lee, D. L. Ederer, K. E. Miyano, D. R. Mueller, A. Vasilakis, and W. L. O'Brien, Semicond. Sci. Technol. 8, 922 (1993).
- ¹¹J. A. Mroczkowski, J. F. Shanley, M. B. Reine, P. LoVecchio, and D. L. Polla, Appl. Phys. Lett. 38, 261 (1981).
- ¹²D. Y. Oberli, D. R. Wake, M. V. Klein, J. Klem, T. Henderson, and H. Morçok, Phys. Rev. Lett. 59, 696 (1987)
- ¹³L. R. Testardi, Phys. Rev. B 4, 2189 (1971).
- ¹⁴M. Johnson, Phys. Rev. Lett. 67, 374 (1991).

- ¹⁵C. J. Stevens, D. Smith, C. Chen, J. F. Ryan, B. Podobnik, D. Mihailovic, G. A. Wagner, and J. E. Evetts, Phys. Rev. Lett. 78, 2212 (1997).
- ¹⁶B. J. Feenstra, J. Schützmann, D. van der Marel, R. Pérez Pinaya, and M. Decroux, Phys. Rev. Lett. 79, 4890 (1997).
- ¹⁷D. Mihailovic, C. M. Foster, K. Voss, and A. J. Heeger, Phys. Rev. B 42, 7989 (1990).
- ¹⁸J. Orenstein and G. L. Baker, Phys. Rev. Lett. 49, 1043 (1982).
- ¹⁹Z. Vardeny, J. Strait, D. Moses, T. C. Chung, and A. J. Heeger, Phys. Rev. Lett. 49, 1657 (1982).
- ²⁰G. P. Kelly, P. A. Leicester, F. Wilkinson, D. R. Worrall, L. F. Vieira-Ferreira, R. Chittock, and W. Toner, Spectrochim. Acta, Part A 46, 975 (1990).
- ⁽¹⁷⁵⁰⁾.
 ²¹J. H. Lim, O. V. Przhonska, S. Khodja, S. Yang, T. S. Ross, D. J. Hagan, E. W. van Stryland, M. V. Bondar, and U. Slominsky, Chem. Phys. 245, 79 (1999).
- ²²S. C. J. Meskers, P. A. van Hal, A. J. H. Spiering, J. C. Hummelen, A. F. G. van der Meer, and R. A. J. Janssen, Phys. Rev. B 61, 9917 (2000).
- 23 G. L. Carr (unpublished).
- ²⁴G. L. Carr, Vib. Spectrosc. 19, 53 (1999).
- ²⁵G. L. Carr, R. P. S. M. Lobo, J. D. LaVeigne, D. H. Reitze, and D. B. Tanner, Phys. Rev. Lett. 85, 3001 (2000).
- ²⁶G. L. Carr, M. Quijada, D. B. Tanner, C. J. Hirschmugl, G. P. Williams, S. Etemad, B. Dutta, F. DeRosa, A. Inam, T. Venkatesan, and X. Xi, Appl. Phys. Lett. 57, 2725 (1990).
- ²⁷ W. Z. Shen and A. G. U. Perera, Infrared Phys. Technol. **39**, 329 (1998).
- ²⁸See, e.g., Ultrashort Laser Pulses: Generation and Applications, edited by W. Kaiser (Springer-Verlag, Berlin, 1993).
- ²⁹N. Katzenellenbogen and D. Grischkowsky, Appl. Phys. Lett. 58, 222 (1991)
- ³⁰P. Y. Han, G. C. Cho, and X. C. Zhang, J. Nonlinear Opt. Phys. Mater. 8, 89 (1999)
- ³¹S. Kono, M. Tani, P. Gu, and K. Sakai, Appl. Phys. Lett. **77**, 4104 (2000). ³²R. Huber, A. Brodschelm, F. Tauser, and A. Leitenstorfer, Appl. Phys. Lett.
- 76, 3191 (2000). ³³In fact the VUV ring normally operates within a seven-bunch mode, giving the same time spacing as the nine-bunch mode (the pattern contains
- two empty bunches). This is not detrimental to pump-probe measurements, although two out of nine laser pulses are not useful.
- ³⁴S. L. Kramer and J. B. Murphy, Proc. 1999 Particle Accelerator Conference 1 140 (1999)
- ³⁵ R. L. Henry and D. B. Tanner, Infrared Phys. **19**, 163 (1979).
- ³⁶M. W. Scott, J. Appl. Phys. **40**, 4077 (1969).
- ³⁷E. Finkman and Y. Nemirovsky, J. Appl. Phys. 50, 4356 (1978).
- ³⁸J. A. Mroczkowski, D. A. Nelson, R. Murosako, and P. H. Zimmerman, J. Vac. Sci. Technol. A 1, 1756 (1983).
- ³⁹See, e.g., F. Wooten, Optical Properties of Solids (Academic, New York, 1972).
- ⁴⁰O. L. Doyle, J. A. Mroczkowshi, and J. A. Stanley, J. Vac. Sci. Technol. A 3, 259 (1985).

A.8 Exploring the dynamics of superconductors by time-resolved far-infrared spectroscopy

G. L. Carr, R. P. S. M. Lobo, J. D. LaVeigne, D. H. Reitze, and D. B. Tanner Phys. Rev. Letters 85, 3001 (2000).

Comment se recombinent les paires de Cooper dans un supraconducteur? Une fois créé l'état hors-équilibre avec des paires brisées par les photons de notre laser, le problème devient une compétition subtile entre électrons non appariés qui veulent se recombiner et les phonons de basse énergie qui veulent briser des paires. À la fin de la journée ce sont les phonons qui lâchent prise et laissent le système relaxer. L'article suivant décrit ce processus dans des termes plus adéquats.

Exploring the Dynamics of Superconductors by Time-Resolved Far-Infrared Spectroscopy

G.L. Carr*

National Synchrotron Light Source, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973

R. P. S. M. Lobo, J. LaVeigne, D. H. Reitze, and D. B. Tanner Department of Physics, University of Florida, Gainesville, Florida 32611 (Received 27 January 2000)

(Received 27 January 2000)

We have examined the recombination of excess quasiparticles in superconducting Pb by time-resolved far-infrared spectroscopy using a pulsed synchrotron source. The energy gap shift calculated by Owen and Scalapino [Phys. Rev. Lett. **28**, 1559 (1972)] is directly observed, as is the associated reduction in the Cooper pair density. The relaxation process involves a two-component decay; the faster (~200 ps) is associated with the actual (effective) recombination process, while the slower (~10 to 100 ns) is due to heat transport across the film/substrate interface. The temperature dependence of the recombination process between $0.5T_c$ and $0.85T_c$ is in good agreement with theory.

PACS numbers: 74.40.+k, 74.25.Gz, 78.47.+p

When excess unpaired electrons are injected into a superconductor, they appear in excited states (quasiparticle excitations) that eventually relax by emitting a phonon (or other excitation) and forming pairs. BCS calculations by Schrieffer and Ginsberg [1] and by Rothwarf and Cohen [2] took into account the electron-phonon interaction and the availability of quasiparticles to determine a temperaturedependent recombination time valid for temperatures well below the critical temperature T_c . For metallic superconductors such as Sn and Pb, the typical time scale is ~100 ps for $T \sim T_c/2$. Subsequently, Rothwarf and Taylor [3] showed that the measured (or effective) lifetime was longer than the "bare" or intrinsic recombination time, due to phonon trapping effects. Kaplan et al. [4] calculated the various scattering and relaxation times for both quasiparticles and phonons in a number of elemental superconductors, including strong-coupling effects in Pb and Hg.

Exposure to light produces an excess (nonequilibrium) population of quasiparticles with each photon breaking one or more Cooper pairs, depending on the photon energy. As first shown by Testardi [5], light of sufficient intensity can actually destroy the superconducting state. This effect is not due to heating to a temperature above the critical temperature T_c . Instead, as Owen and Scalapino showed [6], an excess quasiparticle population reduces the superconductor's order parameter (the energy gap) to the point that it collapses to zero, even though the lattice temperature is still below T_c . A number of photoinduced pair-breaking experiments have been conducted since the 1970s. The change in the energy gap and strength of the pair condensate were explored in quasistatic measurements [7,8] that confirmed the Owen and Scalapino result for low fluences and indirectly gave a magnitude for the pair recombination time. At higher fluences, the system reverted gradually to the normal state, in contradiction to the abrupt first-order transition predicted by theory. The inferred lifetimes from these measurements were consistent with theory when phonon-trapping effects were included.

The majority of the time-resolved studies have been performed for $T \ll T_c$, where lifetimes are typically much greater than 1 ns. Hu, Dynes, and Narayanamurti [9] carried out direct time-resolved studies, though resolution was tens of nanoseconds at best. The more recent transient electrical photoresponse measurement by Johnson [10] was the first direct time-dependent study to achieve a time resolution of 100 ps. The observed relaxation consisted of a two-component decay, suggested as being intrinsic. Unfortunately, the observed electrical response was limited to temperatures near T_c and little information on the nature of the excited state could be extracted. One of the first time-resolved spectroscopy studies [11] made use of the newly developed coherent terahertz laser spectroscopy technique [12], and determined that the superconducting state could be completely destroyed in less than 1 ps. This time scale is consistent with theories for electron-electron and electron-phonon scattering of hot electrons. The recombination process was not explored. Similar techniques have been applied to high- T_c cuprate superconductors, detecting picosecond and even femtosecond relaxation times [13].

In this Letter, we report a pump-probe, far-infrared study of the time-dependent relaxation and recombination of excess quasiparticles in superconducting Pb films. We directly observe the reduction in the pair condensate and a concomitant drop in the energy gap, in accord with the theory of Owen and Scalapino [6]. A two-component decay is found, similar to the results of Johnson [10]. We identify the two components as excess quasiparticle recombination followed by heat flow, and extract the temperature dependence of the recombination time for a moderate range of temperatures. The results are in good agreement with the calculations of Kaplan *et al.* [4].

The detailed process through which excess quasiparticles are produced, following absorption of a light pulse, is quite complex. High-energy quasiparticles produced by photon absorption quickly relax by e-e and e-ph

© 2000 The American Physical Society

scattering, creating additional quasiparticles and resulting in an excess population of low-energy ($\sim \Delta$) quasiparticles and phonons. The recombination of quasiparticles into Cooper pairs produces phonons of energy 2Δ ; those phonons that do not decay anharmonically or escape the superconductor are destined to break other pairs. These two excess populations equilibrate on a time scale $\tau_{\rm eq} = (1/\tau_R + 1/\tau_B)^{-1} (\le 50 \text{ ps for Pb})$, where τ_R is the intrinsic quasiparticle recombination time and τ_B is the time for a 2Δ phonon to break a pair. From energy conservation, one can write the temperature-dependent fraction of quasiparticles as $n_{qp}(T)/n_0 = [\Delta_0/\Delta(T)]/[1 + 2\tau_B/\tau_R]$ where n_0 is the number density when the excess population is all quasiparticles. The expected temperature dependence for τ_R and τ_B implies that the absorbed energy resides mostly in excess 2Δ phonons for T near T_c , changing over to predominantly excess quasiparticles for $T \ll T_c$. In the limit of T = 0 K, the energy is entirely in the excess quasiparticles, i.e., $n_{qp}(0) = n_0$. This combined system then relaxes with an effective lifetime $\tau_{\rm eff} = \tau_{\gamma} + (1/2)\tau_R(1 + \tau_{\gamma}/\tau_B)$ where τ_{γ} is the time for a phonon to become unavailable for pair-breaking. Note that $1/\tau_R$ is defined as the rate for quasiparticle *re*combination, and that each recombination event removes two quasiparticles. At low temperatures τ_R is typically large compared to τ_{γ} and the effective lifetime becomes $(1/2)\tau_R(1 + \tau_\gamma/\tau_B) \simeq \tau_R \tau_\gamma/2\tau_B$ when $\tau_\gamma \gg \tau_B$. At higher temperatures τ_R becomes small and the effective lifetime approaches τ_{γ} .

Our experiment uses the standard time-resolved technique of pump-probe spectroscopy. The Pb films were probed using infrared pulses of a few hundred picoseconds duration produced as synchrotron radiation at the U12IR far-infrared beam line of the National Synchrotron Light Source (NSLS) VUV ring [14]. A lamellar grating interferometer [15] in conjunction with a He cooled bolometer detector were used for the probe spectroscopy. The films were pumped (to break Cooper pairs) using a Ti:sapphire laser that produced near infrared picosecond-duration pulses synchronized to the infrared synchrotron radiation. The time resolution for the experiment was determined by the duration of the synchrotron pulses.

The superconducting Pb films were evaporated onto sapphire substrates held at T = 80 K. The film thicknesses were estimated from prior experience to be ~5 to 10 nm. The films were cooled to 20 K immediately after deposition and maintained at that temperature, or lower, throughout the course of the measurement. A 6 mm diameter circular aperture restricted the illuminated area to the central portion of the film for both the far-infrared probe and laser pump sources. The far-infrared transmission through the films was measured for both the normal and superconducting states to characterize the films. Behavior typical of Pb was generally observed (e.g., $T_c \sim 7.2$ K; $2\Delta_0/hc = 22$ cm⁻¹; strong coupling). Figure 1 shows T_s/T_N , the ratio of the transmission at several temperatures below T_c (superconducting state) to that at 10 K



FIG. 1. Measured ratio of $\mathcal{T}_S/\mathcal{T}_N$ for a Pb film at four temperatures below T_c (symbols), and fits (solid curves) using the Mattis and Bardeen calculation plus a correction for strong coupling [17].

(normal state), for a 50 $\Omega/$, ~10% transmitting film. Also shown is the BCS prediction including a first-order strong-coupling correction [16]. The agreement is generally very good.

Our system (film, substrate, and copper clamp) has at least one thermal time constant larger than the 18.9 ns laser pulse separation, causing the train of laser pulses to heat the film (compared to the copper cold finger where the temperature sensor is located). The film's transmission is very temperature dependent and, when accurately measured, serves as an excellent thermometer. We used this transmission value to determine the temperature of the film just prior to the arrival of a laser pulse by setting the probe pulses to arrive just before the pump pulses, and then measuring the transmission with laser off and with laser on. The difference is compared to the T-dependent transmission to determine an average temperature rise of the film. Most of our time-resolved measurements were performed using 15 mW of laser power, which caused a temperature increase of 0.1 K at 4.5 K.

At the 15 mW power level, the laser delivered 0.3 nJ per pulse, about $\frac{1}{4}$ of which we expect to be absorbed in the film. If half eventually appears as excess low-energy quasiparticles, then about 10¹¹ pairs are broken, resulting in a quasiparticle density of about 6×10^{17} cm⁻³ for a 10 nm thick film. This nonequilibrium density can be compared with the density of electrons strongly affected by entering the paired state, $n_{\text{pairs}} \approx 4N(0)\Delta_0 = 5 \times 10^{19}$ cm⁻³ where N(0) is the single spin density of states. The expected result is an excess quasiparticle density of about 1% of the "pair density." This is comparable to the thermal quasiparticle density for T = 4 K. Therefore, we always checked that our response was linear in excitation power, and reduced it when necessary to remain in the weak perturbation (linear) limit.

We used several different techniques to collect data on the pair-breaking and recombination process. When the shortest possible probe pulses (\sim 300 ps) were used, our time-dependent transmission signal just began to resolve the recombination process. This signal is shown in Fig. 2 for T = 3.7 K, along with a fit to a two-component exponential decay. (The fit is convolved with a Gaussian to account for the width of the probe pulse.) The faster component has a lifetime of \sim 250 ps, with an uncertainty of ± 100 ps. This value is consistent with $\tau_{\rm eff}$ for a Pb film on sapphire. As the temperature increased toward T_c , the decay time remained approximately constant (perhaps decreasing slightly), but the amplitude of the fast component decreased rapidly; it was barely detectable for temperatures greater than T = 6 K. The slow component is well described by an exponential with decay time ~ 20 ns and little dependence on temperature below T_c . Neither signal component was observed above T_c .

In Fig. 3 we show the photoinduced signal, $-\delta T / T$ for T = 3.7 K, where δT is the change in the infrared transmission of the film at the instant a laser pulse is incident. Results for two laser fluences are shown, along with BCS fits using the same parameters as for $\mathcal{T}_S/\mathcal{T}_N$ (see Fig. 1). In making the fits, we assumed a fixed temperature and allowed the gap to be reduced by a small amount $\delta \Delta$. Note that changes in the energy gap $\delta \Delta$ can be related to the excess quasiparticle density n_{qp} through $\delta \Delta / \Delta \approx n_{\rm qp} / 2N(0) \Delta_0 = 2n_{\rm qp} / n_{\rm pairs}$ (for weak perturbation and temperatures not near to T_c) [6,7]. A gap reduction of 0.1 cm^{-1} fits the 0.3 nJ pulse data, indicating that approximately 0.25% of the superconducting pairs were broken, in rough agreement with the estimate based on the photon fluence. This confirms our association of the fast decay process with the recombination of excess quasiparticles. The slow decay process is most likely thermal relaxation of the film where a portion of the deposited light energy, having fully thermalized, escapes as heat into the underlying substrate. We will return to this subject later.

Time-dependent decay measurements were performed at selected temperatures and fitted to a two-exponential decay for two Pb films. As mentioned above, a lifetime of 250 \pm 100 ps is observed for all temperatures. Kaplan et al. [4] calculate $\tau_R < 20$ ps and $\tau_B > 40$ ps for most of this temperature range, so that $(1/2)\tau_R(1 + \tau_\gamma/\tau_B) < 50$ ps, implying that $\tau_{\rm eff} \sim \tau_\gamma \sim 200$ ps. The magnitude of the decay signal is determined by the number density of excess quasiparticles. This depends on the laser pulse fluence and the fraction of laser energy in the form of quasiparticles, i.e., $n_{qp}(T)/n_0 = [\Delta_0/\Delta(T)]/[1 + 2\tau_B(T)/\tau_R(T)].$ Results for the signal magnitude at selected temperatures are shown in Fig. 4 (open and solid circles). Also shown is the calculated fraction of quasiparticles (solid curve) using theoretical results [4] for $\tau_R(T)$ and $\tau_R(T)$. The constant of proportionality between signal amplitude and quasiparticle fraction is not known, so the data were scaled until one point fell on the theoretical curve. We also used probe pulses much longer than the fast decay time, sensing only the average signal for the first ~ 1 ns. Such measurements could be performed while continuously sweeping the sample temperature. Though not temporally resolved, this signal is still proportional to the fast signal amplitude (since the lifetime is approximately constant). The results (again using a common factor to adjust the overall scale) are shown in Fig. 4, and are in good agreement with the calculated quasiparticle fraction.

The temperature-dependent, excess quasiparticle density results reported here suggest future experiments for testing theoretical calculations more directly. For example,



FIG. 2. Time-dependent far-infrared response of a Pb film at 3.8 K to a 0.4 nJ laser pulse. The solid curve is a fit using the convolution of a Gaussian (the synchrotron probe pulse) with the sum of two simple exponential decays.



FIG. 3. Photoinduced spectral changes for two samples. The laser pulse energies were 1.8 nJ (solid circles) and 0.4 nJ (open circles). Also shown are fits (solid curves) assuming an $\sim 3\%$ and 0.6% reduction in the energy gap, respectively. All other parameters were held fixed at the values determined from the temperature-dependent T_S/T_N fits.



FIG. 4. The photoinduced signal magnitude as a function of temperature, determined by fitting individual time-dependent decay (open and solid circles) and from the signal averaged over the first nanosecond (solid triangles; see text). Also shown is the temperature-dependent excess quasiparticle fraction calculated from theory (solid line, right axis).

the excess quasiparticle density should saturate at low temperatures when $\tau_R \gg \tau_B$ and the energy resides entirely in the quasiparticle system. If S_0 is the signal magnitude for this situation, then $S(T)/S_0 = [\Delta_0/\Delta(T)]/[1 + n_{\rm ph}(T)/n_{\rm qp}(T)] = [\Delta_0/\Delta(T)]/[1 + 2\tau_B(T)/\tau_R(T)]$ (it is assumed that the excess quasiparticles and phonons have equilibrated) and the ratio τ_B/τ_R can be directly extracted from the temperature-dependent signal amplitude. In conjunction with accurate measurements of the temperaturedependent effective lifetime $\tau_{\rm eff} = \tau_{\gamma} + (1/2)\tau_R + \tau_{\gamma}\tau_R/2\tau_B$, it may prove possible to determine individual values for τ_R , τ_B , and τ_{γ} in some situations.

The two-component decay we observe for Pb is similar to that seen in the transient electrical response of Nb [10]. We interpret the slow decay component as thermal relaxation where heat flows from the film into the substrate. Such a process occurs by phonon transport across the film/ substrate boundary with a lifetime $\tau_{\rm th} = C/G$ where C is the film heat capacity and G_{bd} is the thermal conductance across the boundary. Acoustic mismatch theory [17] predicts $G_{bd} = AT^3$ where the coefficient A is determined by material properties, such as the relative sound velocity between the metal film and substrate. Lead has a low Debye temperature ($\theta_D = 100$ K) such that the film's heat capacity continues to have a dominant phonon (T^3) contribution for this temperature range. Thus, the thermal relaxation time $\tau_{\rm th}$ for a Pb film should be more or less independent of temperature, as observed. The same two-component decay should apply to other film systems. In the case of Nb on sapphire, the higher Debye temperature ($\theta_D = 275$ K) implies a heat capacity falling exponentially with temperature in the superconducting state, due to the more important contribution of electrons over phonons. In addition, the

thermal boundary resistance for Nb should be less than for Pb on sapphire, leading to shorter, temperature-dependent decay times, as reported [10].

In conclusion, we have used time-resolved far-infrared spectroscopy to explore, for the first time, the relaxation of excess quasiparticles in a metallic superconductor. Fits to the far-infrared transmission change allow us to observe directly the associated energy gap shift and to extract a value for the fraction of broken pairs. This quantity can be compared with the thermal population of quasiparticles to provide definitive information on whether we are in the weak or strong perturbation regimes. Indeed, for higher fluences, where the light-induced quasiparticle population exceeded the thermal population, our signal amplitude showed signs of saturation indicating that the intrinsic recombination rate was becoming insensitive to the temperature and increasing with light intensity. In the low fluence, linear regime, the measured transient signal magnitude was found to vary with temperature, in good agreement with theoretical expectations based on the relative populations of excess quasiparticles and phonons. A method for determining the temperature-dependent ratio τ_R/τ_B was described. Such measurements should provide a more stringent test of theory.

This work was performed with the support of the U.S. Department of Energy through Contracts No. DE-FG02-96ER45584 at the University of Florida and No. DE-AC02-98CH10886 at the NSLS. We are grateful to P.B. Allen and M. Strongin for useful conversations.

*Electronic address: carr@bnl.gov

- [1] J. R. Schrieffer and D. M. Ginsberg, Phys. Rev. Lett. 8, 207 (1962).
- [2] A. Rothwarf and M. Cohen, Phys. Rev. 130, 1401 (1963).
- [3] A. Rothwarf and B.N. Taylor, Phys. Rev. Lett. 19, 27
- (1967).[4] S. B. Kaplan *et al.*, Phys. Rev. B 14, 4854 (1976).
- [5] L. R. Testardi, Phys. Rev. B 4, 2189 (1971).
- [6] C. S. Owen and D. J. Scalapino, Phys. Rev. Lett. 28, 1559 (1972).
- [7] W. H. Parker and W. D. Williams, Phys. Rev. Lett. 29, 924 (1972).
- [8] G.A. Sai-Halasz et al., Phys. Rev. Lett. 33, 215 (1974).
- [9] P. Hu, R.C. Dynes, and V. Narayanamurti, Phys. Rev. B 10, 2786 (1974).
- [10] M. Johnson, Phys. Rev. Lett. 67, 374 (1991).
- [11] J. F. Federici et al., Phys. Rev. B 46, 11 153 (1992).
- [12] N. Katzenellenbogen and D. Grischkowsky, Appl. Phys. Lett. 58, 222 (1991).
- [13] See, for example, R.A. Kaindl *et al.*, Science **287**, 470 (2000); C.J. Stevens *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78**, 2212 (1997); V. V. Kabanov *et al.*, Phys. Rev. B **59**, 1497 (1999).
- [14] R.P.S.M. Lobo *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **70**, 2899 (1999).
- [15] R. L. Henry and D. B. Tanner, Infrared Phys. 19, 163 (1979).
- [16] D. M. Ginsberg, R. E. Harris, and R. C. Dynes, Phys. Rev. B 14, 990 (1976).
- [17] W.A. Little, Can. J. Phys. 37, 334 (1959).

3004

A.9 Interband Scattering in Superconducting MgB₂ probed by Transient Far-Infrared Spectroscopy

R. P. S. M. Lobo, J. J. Tu, Eun-Mi Choi, Hyeong-Jin Kim,

W. N. Kang, Sung-Ik Lee, and G.L. Carr

Soumis

 MgB_2 est un matériau qui ne finit pas de nous surprendre. D'abord sa capacité calorifique est mesurée en 1957 à basse température et personne ne voit rien d'anormal. 40 ans plus tard, sa supraconductivité est découverte par hasard. Et finalement il devient l'exemple majeur du supraconducteur "deux-en-un". Deux bandes métalliques qui deviennent deux bandes supraconductrices à la même température. Et "même" est justement le mot clef de ce matériau. Parce que T_c des deux bandes est le même, ces deux bandes doivent se parler entre elles. C'est ce canal de communication que nous regardons par notre méthode pompe-sonde comme expliqué dans l'article des pages suivantes.

Interband Scattering in Superconducting MgB₂ probed by Transient Far-Infrared Spectroscopy

R.P.S.M. Lobo,^{1,*} J.J. Tu,² Eun-Mi Choi,³ Hyeong-Jin Kim,³ W.N. Kang,³ Sung-Ik Lee,³ and G.L. Carr⁴

¹Laboratoire de Physique du Solide (UPR 5 CNRS) ESPCI, 10 rue Vauquelin 75231 Paris, France.

²Department of Physics, The City College of New York, New York, NY 10031.

³National Creative Research Initiative Center for Superconductivity, Department of Physics,

Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784, Korea

⁴National Synchrotron Light Source, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY 11973.

(Dated: August 30, 2004)

We studied the far-infrared response of a MgB₂ film. The equilibrium data are dominated by a gap around 50 cm⁻¹ but the broadening of the reflectivity edge suggests a second gap around 30 cm⁻¹. A laser pulse generates an excess quasiparticle (QP) population with depleted gap(s). The temperature dependence of this number of excess QPs is described by a single gap at 30 cm⁻¹. The photo-induced reflectance spectrum shows the presence of two gaps but only the smaller weakens. These observations indicate that excited QPs relax to the lowest gap edge before recombining into pairs.

PACS numbers: 74.40.+k, 74.25.Gz, 78.47.+p, 74.70.Ad

Superconductivity in MgB₂ occurs at a remarkably high critical temperature [1] for a system showing a classical electron-phonon coupling mechanism. The calculated Fermi surface for MgB₂ has two separate pieces — a 2D (σ) and a 3D (π) bands [2]. Liu *et al.* [3] propose that two energy gaps (Δ_{π} and Δ_{σ}) exist for these two portions of the Fermi surface and predicted that $\Delta_{\sigma} \approx 3\Delta_{\pi}$. This picture is supported by experiments such as tunneling [4], Raman spectroscopy [5], heat capacity [6] and angleresolved photo-emission [7]. Tunneling data also shows that T_c is the same for the two bands [4].

Two-band superconductivity is an interesting problem that has been addressed by Suhl *et al.* [8]. They showed that for non-interacting bands two critical temperatures exist. If a very small interaction between the bands is turned on, the whole system shows a superconducting transition at the highest T_c while preserving the two gaps. Recent calculations [9] showed that this weakly interaction scenario applies to MgB₂. However the interaction mechanism remains speculative. Infrared spectroscopy [10–14] did not provide any clear cut picture about the presence of two bands in MgB₂ although the data does not follow strictly the BCS theory.

In this letter we report an infrared study of a MgB₂ thin film, including the transient change in reflectance that results when a laser pulse produces excess quasiparticles (QPs) in the film. We find that the conventional infrared spectrum shows a reflectivity edge characteristic of a gap around 50 cm⁻¹. However, the broadening of this edge suggests the presence of a second gap at lower energies. The transient photo-reflectance technique senses how the gap changes due to an excess QPs population. The temperature evolution of this excess QP signal obtained from the time dependent changes in the photo-induced measurements is fully described by a single gap at 30 cm⁻¹. This behavior is explained by the

photo-reflectance spectrum that indicates the presence of at least two energy gaps in the system with the nonequilibrium dynamics dominated by the smaller gap.

Our sample was a c-axis oriented thin film of MgB₂ (about 30 nm thick) on a sapphire substrate [15]. Typical of many thin superconducting films, the T_c of 30 K is suppressed compared to bulk material ($T_c = 39$ K) [10, 11]. Standard reflectance measurements were performed using a Bruker IFS 66v FTIR spectrometer at beamline U10A of the NSLS, with synchrotron radiation as the IR source. The specimen was solidly clamped with indium gaskets to the copper cold-finger of a heli-tran cryostat, leaving a 3 mm diameter aperture exposed for the IR measurement. The remaining 80% of the sample's surface was available for thermal conduction into the cold finger. The far-infrared reflectance from the film was measured at a variety of temperatures in the superconducting state and at T = 35 K (normal state).

The ratio of the normal state to the superconducting reflectivity at 6 K, $\mathcal{R}_S/\mathcal{R}_N$, is shown as open circles in Fig. 1. The data are characterized by a reflectivity edge around 50 cm⁻¹. The reflectance of a thin film on a transparent substrate is

$$\mathcal{R} = \frac{(n-1+y_1)^2 + y_2^2}{(n+1+y_1)^2 + y_2^2},\tag{1}$$

where *n* is the substrate refractive index and $y = y_1 + iy_2 = (4\pi/c)\hat{\sigma}d$ is the film dimensionless admittance. The film thickness is given by *d* and $\hat{\sigma} = \sigma_1 + i\sigma_2$ is its optical conductivity [16].

The dashed line uses Eq. 1 and the expressions of Zimmermann *et al.* [17] in an attempt to fit the minimum in $\mathcal{R}_S/\mathcal{R}_N$. It assumes a single gap $2\Delta = 48 \text{ cm}^{-1}$ but it is unable to describe the low energy part of the spectrum. Morever, it requires a sheet resistance $R_{\Box} = [\sigma_1(0)d]^{-1} = 14 \Omega$ instead of the value determined



FIG. 1: Measured ratio $\Re(6 \text{ K}) / \Re(35 \text{ K})$ (open circles). $R_{\Box} = 18 \ \Omega \text{ and } \tau^{-1} = 300 \text{ cm}^{-1}$ are obtained from the normal state reflectivity. The solid line assumes a two gap model with $2\Delta_{\pi} = 30 \text{ cm}^{-1}$ (55 %) and $2\Delta_{\pi} = 56 \text{ cm}^{-1}$ (45 %). The dotted line uses a single average gap at $2\Delta_{\pi} = 43 \text{ cm}^{-1}$. So does the dashed line fit ($2\Delta = 48 \text{ cm}^{-1}$), but here one must set $R_{\Box} = 14 \ \Omega$ to fit the minimum in \Re . The refraction index for the sapphire substrate is 3.05.

from the normal state reflectivity of $R_{\Box} = 18 \ \Omega$. The dotted line $(2\Delta = 43 \ \mathrm{cm}^{-1})$ is a compromise between low frequencies and the minimum in $\mathcal{R}_S/\mathcal{R}_N$. Although the overall shape is correct, this fit fails in describing the data qualitatively. To fit the whole spectral range (solid line), one has to assume the existence of two gaps $2\Delta_{\pi} = 30 \ \mathrm{cm}^{-1}$ and $2\Delta_{\sigma} = 56 \ \mathrm{cm}^{-1}$. Here, the optical conductivity is calculated using $\hat{\sigma} = f\hat{\sigma}_{\pi} + (1-f)\hat{\sigma}_{\sigma}$ where $\hat{\sigma}_{\pi}$ and $\hat{\sigma}_{\sigma}$ are the optical conductivities for superconductors having energy gaps $2\Delta_{\pi}$ and $2\Delta_{\sigma}$, and f is the spectral weight of the π (3D) band.

Although the two gap model better describes the data, the very nature of BCS electrondynamics makes it difficult to conclude that two gaps exist. In a BCS superconductor, for $\omega \lesssim 2\Delta$, one has $\sigma_2 \sim 1/\omega$ making $\sigma_2 \gg \sigma_1$. Equation 1 then implies that the reflectivity is dominated by σ_2 . In a two gap system, the σ_2 contribution from the largest gap survives to higher frequencies and consequently dominates the reflectivity. A smaller gap will not produce a second reflectivity edge, but will rather broaden the larger gap edge.

We also measured the MgB₂ transient far-infrared photo-reflectance using the same spectrometer and beamline. Here, we determined the reflectance change due to illuminating the MgB₂ film with 2 ps near-infrared ($\lambda = 760$ nm) pulses from a Ti:sapphire laser. The laser pulses break pairs and weaken the superconducting state for a brief amount of time (~ 1 ns) [18]. The resulting change in reflectance is sensed with the ~ 1 ns infrared pulses from the synchrotron in a pump-probe configuration, described in detail in Ref. [19]. The average laser power was 20 to 50 mW (0.4 to 1 nJ per pulse) in a spot



FIG. 2: Spectrally averaged reflectance change vs. pump and probe delay. The average laser power used was 20 mW corresponding to 0.4 nJ per pulse. 'A' marks the moment just prior to the pulse (no excess QPs) and 'B' the peak signal (end of laser pulse, maximum excess QP density). The inset shows the same data in a semi-log plot. Within experimental error only a single exponential decay is resolved.

filling the whole 3 mm sample aperture. The pulse repetition frequency was 53 MHz, matching the pulsed IR output from the synchrotron. For time-dependent studies, the broadband probe pulses were not spectrally resolved, and the response is an average of the reflectance across the 10 to 100 $\,\mathrm{cm}^{-1}$ spectral range. An analysis of the time dependent transient photo-reflectance gives us a good estimate of the relaxation rate [20]. Figure 2 shows the average reflectance change as a function of the delay between pump and probe pulses at 6 K. In accordance with other BCS superconductors [18, 20] the relaxation time is found to be a few nanoseconds. For comparison, high- T_c materials have a much faster dynamics, lying in the picosecond range [21]. One important remark is that, within the experimental time resolution, no evidence of multiple decays is found. In fact, ultra-fast pump-probe measurements on MgB_2 [22–24] do not find any evidence for more than one relaxation time related to superconductivity down to the ps regime.

The amplitude of the time resolved signal is proportional to the number of excess quasiparticles in the system N_{qp} . Its thermal dependence is shown in Fig. 3. Assuming a single gap in the system, we can calculate $N_{qp}(T)$ from energy conservation considerations obtaining $N_{qp}(T)/N_{qp}(0) = [\Delta(0)/\Delta(T)]/(1+2\tau_B/\tau_R)$ [20]. We utilized the expressions from Kaplan *et al.* [25] to calculate the pair recombination time τ_R and the pair breaking time by phonons τ_B . In Kaplan's formalism, τ_R and τ_B are calculated from the density of states at the Fermi level N(0), the ion density N, the electron-phonon renormalization parameter $Z_1(0)$ and the the Eliashberg $\alpha^2 F(\Omega)$ function. Only its frequency averaged value $\langle \alpha^2 \rangle$ and low frequency $b\Omega^2$ quadratic behavior are necessary. These



FIG. 3: Temperature dependence of the peak photo-induced signal of Fig. 2 (point B). The signal is approximately proportional to the number of excess QPs. Also shown are calculations of the excess QP fraction determined using the following parameters: $N(0) = 24 \times 10^{21} \text{ eV}^{-1}$; $N = 11 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$; $10^3b = 0.044 \text{ meV}^{-2}$; and $\langle \alpha^2 \rangle = 0.56 \text{ meV}$. For $2\Delta_{\pi} = 30 \text{ cm}^{-1}$ we used $Z_1(0) = 1.45$; for $2\Delta_{\sigma} = 56 \text{ cm}^{-1}$ we used $Z_1(0) = 2.1$ and for $2\Delta = 43$ or 48 cm^{-1} we used the average value $Z_1(0) = 1.78$.

parameters were determined from ref. [3] and were not allowed to vary. This single gap picture describes very accurately the data as far as we use the small gap value obtained in the two component fit for the reflectivity. For comparison, this figure also shows calculations with other gaps used in Fig. 1. If one allows the parameters to vary, the experimental data can be fitted with $2\Delta = 56 \text{ cm}^{-1}$ as far as one, unrealistically, decreases N(0) by a factor of 6 or increases N by a similar amount.

It is important to note that the equilibrium reflectivity is dominated by a gap around 50 cm⁻¹ whereas only a single gap at 30 cm⁻¹ describes $N_{qp}(T)$. To address this problem we looked into the photo-induced spectra, shown in Fig. 4. Measurements were made with the laser and synchrotron pulses in coincidence and again with the pulses 17 ns away from coincidence. From these we calculated the transient photo-reflectance as $-\Delta \mathcal{R}/\mathcal{R} = -(\mathcal{R}_{ONS} - \mathcal{R}_{17NS})/\mathcal{R}_{17NS}$, which essentially eliminates any overall thermal effects from laser heating. The degree of laser heating could be estimated by measuring the reflectance change between laser on and off, and compared with measurements of the actual temperature-dependent reflectance. The average temperature rise was less than 1 K.

The consequence of pairs broken by a laser pulse, with the creation of excess QPs, is a weakening of the superconducting state [26] which can be spectroscopically detected and resolved as a slightly reduced energy gap [20]. The transient photo-reflectance data is then described by same expressions used in the equilibrium reflectance with $\Delta \mathcal{R} = \mathcal{R}(\sigma_{\sigma} + \delta \sigma_{\sigma}, \sigma_{\pi} + \delta \sigma_{\pi}) - \mathcal{R}(\sigma_{\sigma}, \sigma_{\pi})$ where $\delta \sigma_k = \sigma_k(\Delta_k + \delta \Delta_k) - \sigma_k(\Delta_k), \ k = \sigma, \pi$ (and



FIG. 4: Photo-induced change in reflectance due to pair breaking by a 1 nJ laser pulse (circles). The data is taken between points A and B in Fig. 2. The same parameters values from the fits in Fig. 1 are used here. The dashed line assumes a single gap $2\Delta = 48 \text{ cm}^{-1}$ that shifts by -0.17 cm^{-1} in the photoexcited state. The dotted line is a simulation for a two gap system where both gaps shrink in the photoexcited state. We used -0.2 cm^{-1} and -0.38 cm^{-1} for the shifts in $2\Delta_{\pi}$ and $2\Delta_{\sigma}$, respectively (corresponding to a 0.7 % gap shift in each electron system). The solid line also uses two gaps but assumes that only the π gap shifts (by -0.65 cm^{-1}).

similar expressions for a single band). The dashed curve in Fig. 4 assumes that the system has a single gap at 48 cm^{-1} which is decreased by photo-excitation. Although the amplitude and overall shape of the signal are reproduced by this simulation, quantitative agreement is not achieved. The dotted line assumes that the system has the same two gaps used in the equilibrium reflectance fit and that in the photo-excited state both gaps shrink $(\delta \Delta_{\sigma} \text{ and } \delta \Delta_{\pi} < 0)$ by an amount consistent with a small raise in the electronic temperature. The introduction of this second gap does not improve the data description and, actually, introduces new features absent from the data. Our third approach (solid line) assumes that the system does have two gaps but that only the smaller energy gap shrinks in the photo-excited state, *i. e.* $\delta \Delta_{\sigma} = 0$ and $\delta \Delta_{\pi} < 0$. This is the behavior one would expect if, after the laser breaks pairs, the excess QPs are left primarily in the system having the smaller energy gap: QPs are "transferred" from the σ band (larger gap) to the π band (smaller gap) before the recombination is completed. Such a picture reconciles completely the whole set of data, equilibrium and non equilibrium.

We can imagine two qualitatively different processes that allow for the recombination to occur within the lowest gap band only: (i) a transfer of the actual quasiparticles (scattering) or (ii) a transfer of energy from the σ to the π band. In the following we discuss such processes.

When talking about transfer of QPs one could argue for impurity scattering diffusing the QPs between the bands. The π band, having a smaller gap is energetically favorable and QPs settling to its gap edge would be incapable of returning to the σ band. Impurity scattering, however, implies a very large connection between the bands. In this case, MgB₂ should show only an average gap in the equilibrium measurements in disagreement with STM data, for instance [4].

An alternative is to think in terms of energy transfer instead of quasiparticle transfer between the bands. The near-IR laser pulse creates QP excitations in both bands. These high energy excitations relax by creating lower energy QPs and phonons. Looking at the Fermi surfaces, we note that whereas the π bands span most of the Brillouin zone, the σ bands are confined to cylinders around the $\Gamma - A$ direction. Therefore, only umklapp processes and phonons with momentum along $\Gamma - A$ will be able to break other pairs in the σ band. We can safely assume that phonons created in the relaxation to the gap edge will most likely generate unpaired QPs in the π band. Those QPs that relax to the σ band gap edge will recombine and create $2\Delta_\sigma$ phonons that, once again, can readily break pairs in the π band. The resulting QPs can scatter and settle to an energy Δ_{π} and recombine. In addition to the restricted Brillouin zone access to the σ band, phonons produced by recombination in the π band lack energy to break pairs in the σ band. All in all, both intraband relaxation and QP recombination in the σ band contribute to increase the π population but the opposite process does not happen. Therefore the phonon bottle-neck to recombination only occurs for the smallest gap in the system, and the excess QPs quickly settle to this gap edge while the QP density in the larger gap band returns to its equilibrium value. The very presence of two different energy gaps implies that an excess QP density in one system will preferentially weaken that system over the other. Thus we expect that only the smallest energy gap in the system will experience the gap reduction described by Owen and Scalapino [26].

The absence of a two-component decay in the time dependent photo-induced signal can be explained by the small amount of QPs recombining in the σ band. In a cascading process, each QP excited by the laser photons (energy $h\nu$) creates $h\nu/2\Delta$ QPs at the gap edge. The "energy transfer" model proposes that most QPs created by the cascading appear at the π band. This yields 500 times more QPs in the π than in the σ band at the beginning of the recombination making it very unlikely to see a fast relaxation due to the σ band pair recombination.

Recent inelastic x-ray scattering data [28] shows that the E_{2g} phonon is anomalously broadened along the $\Gamma - A$ direction in the Brillouin zone, the same direction of the σ bands. The origin of this broadening is related to a strong coupling between this phonon and σ electrons [29]. Recent calculations show the importance of band coupling through phonons [30, 31] and we propose the E_{2g} phonon to be the natural candidate for the mediator of the energy transfer processes described above. Although our data favors the "energy transfer" process as the main MgB₂ interband communication channel, we cannot completely rule out a direct QP transfer. This issue may be settled by selectively pumping in the σ or then π bands, an experiment that will become possible with further development of high power THz sources [32].

In this letter we showed static and photo-induced far infrared measurements on a MgB₂ film. The equilibrium spectrum indicates the presence of an optical gap around $2\Delta \approx 50 \text{ cm}^{-1}$. The broadening of the reflectivity edge suggests the presence of a smaller gap. This gap is revealed by the non equilibrium dynamics at $2\Delta = 30 \text{ cm}^{-1}$. The two sets of data are compatible if one considers the picture where excited quasiparticles created by the laser impulse relax to the lowest gap band before recombining into Cooper pairs. This can be achieved by phonon scattering considering that the π band covers a much larger volume of the Brillouin zone than the σ band. We propose to assign the E_{2g} phonon as the mediator of this process.

This work was supported by DOE through contract DE-ACO2-98CH10886 at the NSLS. DOE also supported the operation of the synchronized laser through contract DE-FG02-02ER45984 with the University of Florida. We are grateful to P.B. Allen, J. Carbotte, T. Devereaux, M.V. Klein, I.I. Mazin, A.J. Millis, P. Monod, M.R. Norman, E. Nicol and D.B. Tanner, for useful discussions.

- * Electronic address: lobo@espci.fr
- [1] J. Nagamatsu *et al.*, Nature 410, **63** (2001).
- [2] J. Kortus et al., Phys. Rev. Lett. 86, 4656 (2001).
- [3] A.Y. Liu, I.I. Mazin, and J. Kortus, Phys. Rev. Lett. 87, 087005 (2001).
- [4] F. Giubileo et al., Phys. Rev. Lett. 87, 177008 (2001).
- [5] J.W. Quilty et al., Phys. Rev. Lett. 90, 207006 (2003).
- [6] F. Bouquet et al., Phys. Rev. Lett. 87, 047001 (2001).
- [7] S. Souma *et al.*, Nature **423**, 65 (2003).
- [8] H. Suhl, B.T. Matthias, and L.R. Walker, Phys. Rev. Lett. 3, 552 (1959).
- [9] H.J. Choi et al., Nature 418, 758 (2002).
- [10] J.H. Jung et al., Phys. Rev. B 65, 052413 (2002).
- [11] J.J. Tu et al., Phys. Rev. Lett. 87, 277001 (2001).
- [12] A. Pimenov, A. Loidl, and S.I. Krasnosvobodtsev, Phys. Rev. B 65, 172502 (2002).
- [13] R.A. Kaindl et al., Phys. Rev. Lett. 88, 027003 (2002).
- [14] A. Perucchi et al., Phys. Rev. Lett. 89, 097001 (2002).
- [15] W.N. Kang et al., Science 292, 1521 (2001).
- [16] F. Gao et al., Phys. Rev. B 43, 10383 (1991)
- [17] W. Zimmermann et al., Physica C 183, 99 (1991).
- [18] M. Johnson, Phys. Rev. Lett. **67**, 374 (1991).
- [19] R.P.S.M. Lobo *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **73**, 1 (2002).
- [20] G.L. Carr *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85**, 3001 (2000).
- [21] R. A. Kaindl *et al.*, Science **287**, 470 (2000).
- [22] Y. Xu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **91**, 197004 (2003)
- [23] J. Demsar et al., Phys. Rev. Lett. 91, 267002 (2003).
- [24] J. Demsar, R.D. Averitt, and A.J. Taylor, J. Supercond. 17, 143 (2004).

A.10 Observation of Coherent Synchrotron Radiation from the NSLS VUV Ring

G. L. Carr, S. L. Kramer, J. B. Murphy, **R. P. S. M. Lobo**, and D. B. Tanner
Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A 463, 387 (2001).

Le dernier article de ce mémoire est celui du phénomène que nous avons trouvé sans l'avoir cherché. Quels sont les facteurs qui permettent l'obtention d'une source de lumière infrarouge lointain (ou dans des termes plus modernes THz) avec une intensité gigantesque? Quels sont les caractéristiques de la lumière THz émise à l'unisson par les électrons dans un anneau synchrotron? La radiation synchrotron, à son départ une nuisance pour les accélérateurs de particules, est devenue un des outils le plus puissants pour l'analyse de matériaux. L'émission infrarouge cohérente a été observée comme une source de bruit dans les anneaux de stockage. Aujourd'hui on pense à faire de machines dédiées à ce rayonnement cohérent. L'histoire se répète...



Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 463 (2001) 387-392



www.elsevier.nl/locate/nima

Observation of coherent synchrotron radiation from the NSLS VUV ring

G.L. Carr^{a,*}, S.L. Kramer^a, J.B. Murphy^a, R.P.S.M. Lobo^b, D.B. Tanner^b

^a National Synchrotron Light Source, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY 11973, USA ^b Department of Physics, University of Florida, Gainesville, FL 32611, USA

Received 20 October 2000; received in revised form 3 January 2001; accepted 7 January 2001

Abstract

We report the observation of multiparticle coherent emission in the very far infrared from bunched electrons in an electron storage ring. The emission occurs in quasi-periodic bursts, and only when the electron beam current exceeds a threshold value, suggesting an instability-driven modulation of the electron bunch density. For the operating conditions reported, the spectral content of the coherent emission is peaked near a wavelength of 7 mm. This wavelength is much shorter than the nominal electron bunch length, indicating the presence of a density modulation within the bunch. \bigcirc 2001 Published by Elsevier Science B.V.

PACS: 29.27.Bd; 29.20.Dh; 41.60.Ap

Keywords: Coherent emission; Synchrotron radiation; Far-infrared source

1. Introduction

Synchrotron radiation is produced when electron bunches traverse the magnetic guide field of a storage ring. So long as the size of the bunch (which generally contains of order $10^{10}-10^{12}$ electrons) is larger than the wavelength, the radiation from these bunches is incoherent: the total radiated intensity is the sum of the radiated intensities of the individual electrons. At long wavelengths, in contrast, the electric fields generated by each electron superimpose coherently, making the intensities. In this article we report

*Corresponding author. Tel.: +1-631-344-2237; fax: +1-631-344-3238.

the observation of coherent far-infrared synchrotron radiation at wavelengths much shorter than the bunch length. Characteristics of the radiation indicate it results from a longitudinal instability of the electron bunch. Instabilities of this type are of great concern for light sources that rely on extremely short-duration electron bunches. On the other hand, coherent emission from electron storage rings may become a valuable source for millimeter wave spectroscopy.

The radiation intensity produced by multiple identical particles in a bunch emitting synchrotron radiation can be written as [1,2]

$$\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}\omega_{\mathrm{multiparticle}}} = [N + N(N-1)f(\omega)]\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}\omega_{\mathrm{oneparticle}}}$$
$$\equiv P(\omega)_{\mathrm{incoherent}} + P(\omega)_{\mathrm{coherent}} \qquad (1)$$

E-mail address: carr@bnl.gov (G.L. Carr).

^{0168-9002/01/\$ -} see front matter \odot 2001 Published by Elsevier Science B.V. PII: S 0 1 6 8 - 9 0 0 2 (0 1) 0 0 5 2 1 - 6

where *N* is the number of particles in the bunch, $dI/d\omega_{oneparticle}$ is the far-field intensity per spectral bandwidth produced by a single particle and

$$f(\omega) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega\hat{n}\cdot z/c} S(z) \, dz \right|^2 \tag{2}$$

is the Fourier transform of the (normalized) longitudinal electron density S(z). For spectral ranges where $f(\omega)$ is effectively zero, Eq. (1) gives an intensity that scales linearly with the number of particles. This is standard incoherent synchrotron radiation emission. But for spectral ranges where $f(\omega)$ is not zero, $dI/d\omega$ has a *coherent* term that scales as N^2 . Since N is typically very large $(\sim 10^{11})$, the coherent part easily dominates over the incoherent term when $f(\omega) > 0$. For a typical electron bunch where the longitudinal density function is Gaussian, the spectral range for coherent emission also has a Gaussian dependence (centered at zero frequency) of width $\sigma_{\omega} = c/2\pi\sigma_{\rm L}$ where $\sigma_{\rm L}$ is the bunch length. An electron bunch with $\sigma_{\rm L} = 5 \, {\rm cm}$, therefore, emits coherently for frequencies up to $\sim 1 \text{ GHz}$. However, such emission can be difficult to observe [3] since the waveguide cutoff frequency for the storage ring's metallic vacuum chamber is typically around 10 GHz. If the electron bunch is short enough (i.e., ≤ 10 ps duration), or a short period modulation of the bunch density can be imposed, coherent emission at observable frequencies can occur. From Eq. (1), the ratio of the coherent to incoherent radiated intensity is

$$\frac{P(\omega)_{\text{coherent}}}{P(\omega)_{\text{incoherent}}} \cong Nf(\omega)$$
(3)

so that a measure of this ratio can be used to extract information on the longitudinal particle density function through Eq. (2) (the precise density can not be determined without phase information). This effect has been previously observed and utilized in linac-driven systems [4–6].

In addition to intentional modifications of the electron bunch, instabilities can lead to variations in the bunch shape and density, which in turn may lead to coherent emission. This paper presents evidence for the emission of coherent synchrotron radiation from the NSLS VUV ring. The radiation occurs in less than 1 ms duration bursts at millimeter wavelengths; much shorter than the nominal electron bunch length of $\sigma_L \sim 5$ cm. This and other evidence suggest that the emission is a consequence of micro-bunching (a density modulation within a bunch) that is characteristic of the microwave instability [7]. The details of this emission process are of interest both as a potential source of electromagnetic radiation and its relevance to the operation of high-energy accelerators and short wavelength FELs.

2. Experimental details

Our measurements were conducted using the VUV ring at the National Synchrotron Light Source (NSLS/BNL). This storage ring has a double-bend achromat lattice with four superperiods and operates as a dedicated synchrotron radiation source. The bending radius is 1.91 m in each of the eight dipole magnets. The RF accelerating system operates at 52.9 MHz and the ring orbit frequency is 5.9 MHz. Though the ring energy can be varied from below 500 MeV up to 800 MeV, we conducted most of our studies at the injection energy of 737 MeV. A single bunch of electrons was used for all of our measurements to avoid any complications stemming from coupledbunch dynamics. The ring supports up to 400 mA beam current (average value) in one-bunch mode, corresponding to 4×10^{11} electrons. Because we do not have accurate bunch length measurements for all conditions, we report average current values rather than peak currents. The lattice used for normal operations as a synchrotron radiation source (i.e., dispersion-free straight sections for insertion devices) has a momentum compaction α_0 = 0.0235 and yields a synchrotron tune near 11.7 kHz. Modifying the ring lattice allows the momentum compaction to be varied by more than two orders of magnitude, including both positive and negative values [8].

The presence of short wavelength coherent emission is detected at beamline U12IR [9]. This beamline extracts dipole bending magnet radiation through a 6 cm square aperture $(90 \times 90 \text{ mrad of}$ collection angle), which is comparable to the interior dimension of the storage ring vacuum

chamber. Mirror and waveguide optics transport the long-wavelength infrared to a lamellar grating interferometer [10] and ℓ He cooled bolometric detector. The longest detectable wavelength for this system is ~10 mm (frequency of 1 cm⁻¹ or 30 GHz). The short wavelength limit is about 100 µm, determined by filters. The detector has a thermal time constant of about 200 µs.

3. Results

During normal operations of the VUV ring, the far IR power is temporally smooth on time scales longer than the detector response time (i.e., we do not detect the passage of individual electron bunches). The power varies linearly with beam current per bunch up to a certain threshold, above which bursts of radiation are emitted [11]. An example of these bursts is shown in Fig. 1. The time structure is rather complex, and (along with the beam current threshold value) varies with operating conditions. Typically, bursts occur with varying amplitude, and at time intervals ranging from $\sim 1 - \sim 10 \text{ ms}$ (increasing to >1 s when the beam current is close to threshold). The signal rise time provides a measure of the burst duration down to the detector's amplifier limit of $\sim 1 \,\mu s$. For $\alpha = \alpha_0$ (the normal momentum compaction), the signal rise time is found to be a few tens of



Fig. 1. Far infrared detector output versus time showing emission bursts for $I > I_{th}$.



389

Fig. 2. Measured output power versus average beam current in a single bunch, showing the onset of coherent emission at $I_{\rm th} = 100 \,\text{mA}$ where the dependence of signal S on current I begins its changeover from I to I^2 .

microseconds. As the current is increased beyond the threshold value, the magnitude of a typical burst also increases. We measured the timeaveraged power output as a function of beam current for the nominal momentum compaction α_0 , with the results shown in Fig. 2. The average power first increases linearly with beam current, as expected for normal incoherent emission. When the current exceeds the threshold value $(I > I_{\text{th}} = 100 \text{ mA} \text{ for this set of conditions})$, emission bursts appear. At this point, the average power increases at a rate greater than linear, tending toward the square of the *excess* beam current [i.e., as $(I - I_{\text{th}})^2$].

We measured the spectral content of both the coherent and incoherent emission using the U12IR lamellar grating interferometer. Results for each are shown in Fig. 3. The sampling time for each point was a few seconds, thus the coherent spectrum represents the time-average over many bursts. Note that both the coherent and incoherent signals show considerable spectral structure due to the propagation of light inside the storage ring dipole vacuum chamber.¹ Despite this structure, we were able to calculate a ratio, thus eliminating most of the spectral characteristics associated with

¹This structure is due to interference between the directly observed source and an upstream image, reflected from the outer wall of the dipole chamber [12].



Fig. 3. Spectral signal for both incoherent (dashed line, right axis) and coherent (solid line, left axis) synchrotron radiation emission. The complex structure of both spectra is due to interference between two source points, the second from an upstream tangent point reflected in the outer wall of the storage ring chamber.



Fig. 4. (Symbols and solid line): measured spectral content of the coherent emission, relative to the incoherent synchrotron spectrum (ratio of spectra shown in Fig. 3). The small peak near 0.8 cm^{-1} is probably due to poor S/N for the incoherent spectrum. Dotted line: modeled spectral content, including a non-observable Gaussian component, centered at zero frequency, for the overall bunch shape.

the spectrometer and beamline, as well as the intrinsic content of incoherent synchrotron radiation. The result, shown in Fig. 4, is peaked at approximately 7 mm wavelength (42 GHz). This spectral content can be used to estimate the



Fig. 5. Real Fourier transform of the modeled spectral content of Fig. 3. The relative phase of the modulation (with respect to the overall bunch envelope) is unknown, but was assumed to be symmetric for the calculation.

electron bunch profile by means of Eq. (2). To facilitate the analysis, we modeled the observed spectral content plus a Gaussian to account for the (non-observable) coherent emission from the overall electron bunch profile. The model function is also shown in Fig. 4, along with the actual spectral content. A Fourier transform then yields a plausible electron-bunch density function, shown in Fig. 5. Note that we cannot determine a precise density profile due to a lack of phase information. In addition, the relative magnitude of the bunch modulation is only a rough order-of-magnitude estimate because it occurs in bursts that vary with the amount of current over threshold and other operating parameters. Lastly, we should note that the spectral content reported here was observed for one particular set of operating conditions. More recent measurements suggest the spectral content is variable, depending on parameters such as the amount the beam current is above threshold.

4. Discussion

The wavelength of the emission bursts and the unusual time-structure suggest a process related to

the so-called microwave instability [7]. This particular type of longitudinal instability results when electrons interact with each other through a short-range wake field. The strength of this interaction is characterized by a complex, broadband impedance determined by the materials and dimensions of the beampipe, RF cavities, and other structures such as beam ports and bellows. The threshold condition for this instability has been given by a number of authors. For unbunched (coasting) beams, the Keil–Schnell criterion for stability [13] gives

$$eI\frac{Z_n}{n} \leqslant 2\pi\alpha E\sigma_E^2 \tag{4}$$

where *I* is the average beam current, Z_n is the impedance for disturbance with mode number n, α is the momentum compaction, *E* is the electron energy and σ_E is the normalized energy spread. For constant electron energy (and energy spread), Eq. (4) implies a threshold current scaling linearly with momentum compaction, or as the synchrotron frequency f_{s0} squared (the subscript indicates a value in the limit of zero beam current).

$$I_{\rm th} \propto \alpha \propto f_{\rm s0}^2$$
 (unbunched beam). (5)

For a bunched beam, the current in Eq. 5 can be replaced with its peak value I_{peak} [14]. However, accurate measurements of the beam current are usually a time-average over many orbits (I_{ave}), rather than the instantaneous peak value. We therefore, make use of $I_{\text{peak}} = I_{\text{ave}}S/\sigma_{\text{L}}$, where S is bunch separation and σ_{L} is the bunch length. Neglecting bunch lengthening due to RF potential well distortion and assuming other parameters are fixed, σ_{L} varies as $\alpha^{1/2}$. The resulting threshold current (time average) for a bunched beam becomes

$$I_{\rm th} \propto \alpha^{3/2} \propto f_{\rm s0}^3$$
 (bunched beam). (6)

We checked for this dependence by measuring the single bunch threshold current while the momentum compaction was varied over a wide range $(-\alpha_0 \le \alpha \le + 2\alpha_0)$. The ring's energy and RF cavity voltage (either of which affects the electron bunch length) were kept fixed. The measured threshold current behavior is shown in Fig. 6, which gives a log-log plot of $I_{\rm th}$ versus $f_{\rm s0}$ for both



Fig. 6. Measured threshold current (time average) versus synchrotron frequency for both positive (solid circles) and negative (open circles) momentum compaction. The dashed lines indicate $I_{th} \sim f_{s0}^3$ when the synchrotron frequency and I_{th} are small, changing over to $I_{th} \sim f_{s0}^2$ at higher values.

positive and negative α . A single power law is not observed but rather a changeover from a cubic to a quadratic dependence as the synchrotron frequency and threshold current increase. This changeover may be due to RF potential well distortion, which increases with beam current and eventually leads to a bunch length that no longer scales like $\alpha^{1/2}$. The results for low threshold current are less susceptible to this effect. Thus the results are consistent with Eq. (6), supporting our notion that the coherent emission results from a longitudinal instability driven by wake-field interactions.

As noted above, the rate at which the instability grows and decays is typically faster than our detector can resolve. However, we did observe longer duration bursts as f_{s0} (i.e., α) was reduced. In particular, for $f_{s0} \sim 1$ kHz the bolometer signal risetime was > 100 µs. While the detailed rates for the instability to grow and decay were never resolved, we know that the process occurs in less than 200 µs, which is more than an order of magnitude shorter than the synchrotron damping time (~10 ms). Thus, the decay cannot be attributed to synchrotron radiation damping alone. At present we do not understand what determines the time structure of the bursts.

5. Conclusions

In summary, the NSLS VUV ring produces coherent emission with a wavelength of $\sim 7 \,\mathrm{mm}$. The emission appears in short ($<100 \,\mu s$) duration bursts at intervals of a few milliseconds, but only when the beam current exceeds a threshold value. The dependence of this threshold on momentum compaction is consistent with a longitudinal instability that is driven by wake-field mediated electron-electron interactions. The resulting density modulation of the electron bunch produces coherent emission at millimeter wavelengths. The detailed beam impedance and physical structures leading to this particular instability are not known. We note that our analysis does not include the effects of electron-beam induced potential well distortions to the RF cavity voltage. Such distortions may account for the change over from bunched to "coasting beam" behavior in the dependence of threshold current on synchrotron frequency. Finally, we note that bursts of coherent microwave emission have been observed at SURF II (NIST) [15], apparently due to variations in the entire bunch length. Emission bursts have been observed recently at MAX-II (Lund) [16] and BESSY II [17], but the spectral content (ratio of coherent to incoherent emission) was not reported.

Acknowledgements

We are grateful for assistance from J.D. LaVeigne, G. Ramirez and the NSLS operations staff, plus beneficial conversations with D.H. Reitze (U. Florida), J.-M. Wang, N. Towne, S. Krinsky, and G.P. Williams (NSLS). This work

was supported by the U.S. Department of Energy through Contracts DE-AC02-98CH10886 at the NSLS and DE-FG02-96ER45584 at the University of Florida.

References

- [1] L.I. Schiff, Rev. Sci. Instrum. 17 (1946) 6.
- [2] S. Nodvick, D.S. Saxon, Phys. Rev. 96 (1954) 180.
- [3] G.P. Williams, C.J. Hirschmugl, E.M. Kneedler, P.Z. Takacs, M. Shleifer, Y.J. Chabal, F.M. Hoffmann, Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 261; C.J. Hirschmugl, M. Sagurton, G.P. Williams, Phys. Rev. A 44 (1991) 1316.
- [4] E.B. Blum, U. Happek, A.J. Sievers, Nucl. Instr. and Meth. A 307 (1991) 568.
- [5] R. Lai, A.J. Sievers, AIP Conf. Proc. 367 (1996) 312.
- [6] T. Nakazato, M. Oyamada, N. Niimura, S. Urasawa, O. Konno, A. Kagaya, R. Kato, T. Kamiyama, Y. Torizuka, T. Nanba, Y. Kondo, Y. Shibata, K. Ishi, T. Ohsaka, M. Ikezawa, Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 1245.
- [7] J.-M. Wang, C. Pellegrini, BNL 51236, 1979; J.-M. Wang, Phys. Rev. E 58 (1998) 984.
- [8] S.L. Kramer, J.B. Murphy, Proceedings of the 1999 Particle Accelerator Conference, IEEE, New York, 1999, p. 140.
- [9] R.P.S.M. Lobo, J.D. LaVeigne, D.H. Reitze, D.B. Tanner, G.L. Carr, Rev. Sci. Instrum. 70 (1999) 2899.
- [10] R.L. Henry, D.B. Tanner, Infrared Phys. 19 (1979) 163.
- [11] G.L. Carr, S.L. Kramer, J.B. Murphy, J. LaVeigne, R.P.S.M. Lobo, D.H. Reitze, D.B. Tanner, Proceedings of the 1999 Particle Accelerator Conference, New York, 1999, p. 134.
- [12] G.L. Carr et al, in preparation.
- [13] E. Keil, W. Schnell, CERN-ISR-TH-RF/69-48, 1969.
- [14] D. Boussard, CERN LABII/RF/INT/75-2, 1975.
- [15] A.R. Hight-Walker, U. Arp, G.T. Fraser, T.B. Lucatorto, Proc. SPIE 3153 (1997) 42.
- [16] Å. Andersson, M.S. Johnson, B. Nelander, Proc. SPIE 3775 (1999) 77.
- [17] M. Abo-Bakr, J. Feikes, K. Holldack, D. Ponwitz, G. Wüstefeld, Proceedings of the 2000 European Particle Accelerator Conference, Vienna, Austria, 2000, p. 720.