

*A mis Viejitos,
que han llenado de amor mi vida ;
a Viviana, mi Vivi amada,
que del amor ha hecho luz y armonía.*

Remerciements

Chronologiquement, la première moitié de ce travail de thèse fut réalisée au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'Ecole Normale Supérieure. Je remercie Michel Voos et Claude Delalande de leur accueil et de leur support. La deuxième moitié se déroula au Laboratoire de Spectroscopie en Lumière Polarisée de l'Ecole de Physique et Chimie Industrielles de la Ville de Paris. J'exprime ici ma gratitude à Claude Boccara pour son aimable soutien.

Mon séjour en France débuta en septembre 1997, avec le DEA de Physique Quantique. Sur le plan personnel, ce fut une année dure. Mais également, ce fut une année remplie de beaux cours et de discussions enrichissantes avec les enseignants et chercheurs, durant lesquelles j'ai appris à apprécier la physique expérimentale et l'équilibre entre expérience et théorie. Je suis profondément reconnaissant à Jean Dalibard de m'avoir accepté au DEA de Physique Quantique, de son ouverture d'esprit, de ses encouragements pendant les moments difficiles, et de son accueil chaleureux. Je suis ravi qu'il ait accepté d'être membre invité du jury de cette thèse. Je veux lui témoigner ici mon admiration pour ses grandes qualités humaines et scientifiques.

Je remercie Juan Carlos Campuzano et Dirk van der Marel d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Outre avoir lu avec enthousiasme un texte dans une langue qui leur est étrangère, ils m'ont apporté des critiques et commentaires très constructifs à propos des recherches ici exposées. Je remercie Juan Carlos Campuzano des nombreuses discussions que nous avons eues sur la physique dans l'état normal des cuprates, discussions dont se sont en partie inspirées les idées développées ici sur la réponse optique de ces matériaux dans le régime du pseudogap. Je remercie Dirk van der Marel pour ses remarques profondes et pédagogiques sur certains points importants du manuscrit. Je le remercie également pour le vif intérêt, accompagné de multiples observations et éclaircissements, qu'il a porté aux résultats sur l'électrodynamique dans l'état supraconducteur.

L'objet d'étude de ce travail, les couches minces de "Bi-2212", est l'œuvre d'art de l'équipe d'Hélène Raffy : Zhizhong Li, Zorica Konstantinovic et elle-

même. Leur maîtrise dans la fabrication des couches minces épitaxiées de haute qualité optique a ouvert la voie aux études de ces années de thèse. De même, leur esprit critique et leur toujours bienveillante disposition à vérifier pour la 2212-ème fois la résistance ou l'épaisseur d'un échantillon, à changer son niveau de dopage, ou à faire un nouvel échantillon, ont été décisifs pour la consolidation des résultats. Je leur en suis très reconnaissant. Je remercie également Hélène Raffy de l'amabilité avec laquelle elle a acceptée les discussions concernant les échantillons, ainsi que d'avoir accepté de faire partie du jury.

Mon choix pour une thèse en supraconductivité a été en grande partie stimulé par le cours de Roland Combescot au DEA de Physique Quantique. Je lui suis reconnaissant pour la sympathie, la pédagogie, et le sens critique pénétrant avec lesquelles il a, d'abord répondu dans son bureau à la liste interminable de mes questions après chaque cours du DEA, et puis participé à plusieurs discussions sur nos résultats. Je suis très content qu'il ait accepté de présider le jury de cette thèse.

Je remercie Michel Héritier de l'enthousiasme qu'il a exprimé à propos des résultats de ce travail. Je suis honoré par sa présence au sein du jury de thèse.

Ces trois années de thèse ont été des années heureuses. Une partie de ce bonheur vient du fait d'avoir travaillé dans l'équipe de Nicole Bontemps, Philippe Monod et Alain Sacuto. Nicole a encadré mon travail avec une énergie, un investissement personnel et une chaleur incomparables. J'ai pu profiter et apprendre sans restriction de ses qualités de physicienne à la réflexion profonde, d'expérimentatrice au sens aigu, et de personne montrant des valeurs éthiques et humaines élevées. Je remercie Nicole de ce cadre merveilleux. Je la remercie aussi de sa participation enthousiaste aux collaborations scientifiques avec la Colombie.

Je remercie Philippe pour sa pédagogie sans égal : il m'a appris à la fois des concepts profonds de la physique du solide —qui semblaient, avant son explication, insaisissables— et des techniques expérimentales et astuces brillantes pour le contrôle et le bon déroulement des expériences —ainsi que pour la compréhension des pannes, qui sont, je l'ai appris de lui, l'une des meilleures écoles pour l'expérimentateur. Je le remercie pour ses critiques constructives et également pédagogiques tout le long de mon travail de thèse.

Je suis reconnaissant à Alain pour l'amitié, l'encouragement, et les discussions des résultats dont il m'a entouré lors du temps partagé en salle des manip.

J'ai eu la grande joie de pouvoir travailler presque tout ce temps à côté de Ricardo Lobo. Ricardo est un expérimentateur inventif, un infrarouge hors-série, un programmeur doué et un grand rigoleur (ceci est une belle vertu

dans notre culture latino-américaine). Il m’a appris des nombreux détails expérimentaux fins de la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier. Il m’a appris à utiliser le spectromètre visible. Il a écrit, et puis m’a expliqué leur utilisation, les codes numériques pour la simulation de nos spectres des couches minces. Et puis, il a toujours rempli la salle des manip d’un mélange équilibré d’efficacité et de détente. Pour tout cela, je lui suis reconnaissant.

Je remercie aussi Yannick de Wilde, qui avec grande sympathie et esprit didactique a guidé mes premiers pas dans la spectroscopie infrarouge et la cryogénie, dans un temps où chaque petite ampoule rouge et verte, chaque interrupteur et chaque tuyau du montage, me faisaient la même sensation bizarre (et un peu peur) comme celle que l’on doit ressentir si un jour on se trouve dans le cockpit d’une navette spatiale que l’on doit démarrer, sans jamais avoir mis les pieds avant dans un tel appareil.

Les études en microscopie infrarouge des échantillons ont été possibles grâce à Paul Dumas, responsable de la ligne MIRAGE-SA5 au LURE, qui m’a appris à me servir du microscope et nous a donné beaucoup de temps pour l’utiliser pendant les périodes d’arrêt du synchrotron. Je lui en suis vivement reconnaissant. La détermination directe de l’épaisseur des échantillons par la méthode de rétrodiffusion de Rutherford est le travail de François Lahu, ingénieur au CSNSM, que je remercie.

L’analyse des résultats de ce travail s’est nourri des apports, commentaires et observations de plusieurs personnes. Je remercie particulièrement Eva Andrei, Julien Bok, Jaqueline Bouvier, Guy Deutscher, Jorge Hirsch, Evgenii Maksimov, Mike Norman, Cathérine Pépin, Arlette Trokiner et Evgenii Sherman pour les discussions enrichissantes et les idées solides qu’ils ont apportées à l’éclaircissement de la physique qui se cachait derrière nos spectres infrarouges.

Le beau cadeau de l’amitié de Bruno, Jean-Philippe, Catherine, Bruno H. (dit “le Petit”), Sara, Soazig, et des camarades du “Thesarium” —Gianrico, Dalil, Sébastien, Alexandre et Yann (insoumis au Thesarium)—, ont adouci mon séjour en France et mon insertion dans cette culture, et ont fait aussi partie du bonheur de ces années. Je les en remercie. Je suis aussi reconnaissant envers toutes les personnes au Laboratoire de Physique du Solide de l’ESPCI, par leur sympathie et accueil chaleureux.

Les conditions économiques indispensables pour assurer mon séjour en France et le bon déroulement de ce travail ont été garanties dans un premier temps par COLCIENCIAS (gouvernement colombien), et par la suite par le gouvernement français à travers une Bourse d’Excellence “Eiffel” du Ministère des Affaires Etrangères. Je remercie le programme Eiffel pour cet encadrement de première catégorie et pour le support financier de plusieurs de mes déplacements en mission scientifique à l’étranger. Je tiens enfin à re-

mercier Annie Chauvelier, responsable (adjointe) du Service d'Enseignement Supérieur à EGIDE, pour son constant et amical soutien.

Table des matières

1	Introduction	1
I	Propriétés physiques des cuprates, optique du solide, résultats expérimentaux et analyse	4
2	Les cuprates : propriétés électroniques générales	5
2.1	Structure cristalline	5
2.1.1	La structure cristalline du Bi-2212	7
2.2	Diagramme de phase	8
2.2.1	Région antiferromagnétique	8
2.2.2	Etat supraconducteur	11
2.2.3	Etat normal	16
2.3	Les cuprates vus par la spectroscopie optique	25
2.3.1	Réponse optique des porteurs des plans CuO_2	26
2.3.2	Réponse optique des porteurs suivant l'axe \mathbf{c}	31
2.4	Approche théorique de la structure électronique des cuprates	34
3	Echantillons et Instrumentation	40
3.1	Les couches minces de Bi-2212	41
3.2	Echantillons	45
3.2.1	Caractérisation par μIR des échantillons	45
3.2.2	Choix des échantillons	48
3.3	Instrumentation et techniques expérimentales	52
3.3.1	Spectromètres	53
3.3.2	Mesure de la réflectivité absolue	56
4	Spectroscopie de réflexion, propriétés optiques des solides, causalité et règles de somme	59
4.1	Description macroscopique de l'interaction lumière-matière	61
4.1.1	Equations de Maxwell macroscopiques	61

4.1.2	Propriétés du milieu	61
4.1.3	Interaction de la lumière avec le milieu	63
4.1.4	Détermination de $\epsilon(\omega)$ à partir de la réflectivité mesurée	66
4.2	Quelques modèles microscopiques simples pour $\epsilon(\omega)$	67
4.2.1	Réponse des charges liées — Le modèle de Lorentz	69
4.2.2	Réponse des charges libres — Le modèle de Drude	73
4.2.3	Réponse des électrons de Bloch — La bande de conduction et le modèle semi-classique	76
4.2.4	Réponse infrarouge des paires de Cooper — Les modèles de London et Mattis-Bardeen	83
4.3	La fonction diélectrique complète des cuprates	91
4.4	Causalité, relations de Kramers-Kronig et règles de somme	92
4.4.1	Causalité	92
4.4.2	Relations de Kramers-Kronig	93
4.4.3	Règles de somme	95
5	Electrodynamique infrarouge-visible du Bi-2212 : Resultats et analyse	99
5.1	La réflectivité des couches minces	99
5.2	Un cas pathologique : localisation électronique ou modèle non approprié?	105
5.3	Absence du pseudogap dans la réponse infrarouge des plans CuO_2 du Bi-2212	110
5.4	Contributions électroniques à l'appariement dans les cuprates	122
5.4.1	Règle de somme FGT suivant ab pour le Bi-2212	124
5.4.2	Violation de la règle de somme, changement d'énergie cinétique et mécanisme d'appariement	129
II	Analyse mathématique des incertitudes et du modèle de bicouche	131
6	Les transformées de Kramers-Kronig et l'analyse des spectres de réflectivité et des incertitudes	132
6.1	Introduction - Enoncé du problème	132
6.2	Lemme fondamental pour l'analyse des spectres de réflectivité	134
6.3	Détermination des incertitudes attendues dans les fonctions optiques à partir de $\tilde{r}(\omega)$ et $\Delta r/r$	138
6.4	L'incertitude dans la mesure absolue de la réflectivité et ses effets dans la détermination des fonctions optiques	144

6.5	Propagation de $\xi(\omega)$ vers $\omega' \neq \omega$ — Effet des extrapolations basse et haute fréquence	145
6.5.1	Cas de $\omega_0 > [\omega_1, \omega_2]$: Etendue spectrale des erreurs liées aux extrapolations basse-fréquence	148
6.5.2	Cas de $\omega_0 < [\omega_1, \omega_2]$: Etendue spectrale des erreurs liées aux extrapolations haute-fréquence	149
6.6	Effets de $\xi(\omega)$ à l'intérieur de son étendue de propagation – Incertitudes liées aux ajustements de la réflectivité	150
6.7	Conclusions	152
7	Couches minces : extraction des spectres du dépôt	155
7.1	Modèle de couches minces	155
7.2	Fonctions optiques du SrTiO ₃	157
8	Conclusions et perspectives	159

Chapitre 1

Introduction

La conduction métallique était le thème central de la Quatrième Conférence Solvay, à Bruxelles, en 1924. Kamerlingh Onnes y participa, présentant ses derniers résultats expérimentaux sur les supraconducteurs, ainsi que l'ensemble des matériaux qui, à cette date, présentaient cette propriété [1]. Ça n'est peut être pas la contribution d'Onnes à cette conférence qui restera la plus connue, mais la discussion qui s'ensuivit. Lors de cette discussion, Marie Curie fit remarquer ce qui, aujourd'hui nous le savons, est l'un des indices le plus frappant de que la supraconductivité met en jeu un mécanisme fondamentalement différent de la conductivité ordinaire : les bons métaux ne deviennent pas de supraconducteurs à basse température [2].

Pour les cuprates supraconducteurs, les indices expérimentaux montrent une physique qui s'écarte sur plusieurs aspects fondamentaux de celle des métaux simples. Les corrélations électroniques, par exemple, y jouent un rôle important : à la stœchiométrie exacte, les cuprates sont des isolants antiferromagnétiques, alors que leur bande "de conduction" devrait être à moitié pleine. En dopant, on obtient non seulement un matériau supraconducteur à basse température, mais aussi un conducteur aux propriétés difficiles à comprendre dans le cadre de la conduction métallique ordinaire.

Cette thèse est consacrée à l'étude des propriétés infrarouges-optiques d'un des cuprates : le $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (où δ quantifie le dopage). La technique utilisée est la mesure de la réflectivité.

La spectroscopie infrarouge-optique est une sonde de la fonction de distribution (en énergie) de la densité de charge dans un matériau. Couplée à la cryogénie et à des expérimentateurs attentifs et curieux, cette technique permet un suivi thermique de l'électrodynamique de basse énergie d'un matériau. Nous avons utilisé des couches minces, qui présentent une large surface de haute qualité optique, et permettent donc une grande précision dans les mesures. Quant au $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, c'est l'un des cuprates le plus étudié, en

particulier avec une autre technique complémentaire à la spectroscopie infrarouge : la photoémission. Ceci permet des comparaisons utiles quantitatives et qualitatives.

Nous nous sommes focalisés sur deux problèmes fondamentaux qui peuvent être très bien ciblés par la spectroscopie infrarouge : la manifestation d'un "pseudogap" dans la réponse optique de l'état normal suivant les plans CuO_2 , et l'échelle d'énergie des excitations modifiées par l'apparition du condensat superfluide (donc d'un poids spectral à fréquence nulle). Ces deux problèmes peuvent être traités en partant de l'analyse du *poids spectral* des excitations optiques. Nous nous sommes concentrés alors sur cette quantité tout le long de notre travail. Nous ne nous intéresserons pas, par conséquent, aux structures précises dans les spectres (qui sont, par ailleurs, largement dominées par la réponse électronique).

Cette thèse est divisée en deux parties. La première partie est le cœur de ce travail. Le chapitre 2 introduit les propriétés de base des cuprates, et décrit quelques résultats expérimentaux concernant les états normal et supraconducteur des cuprates dopés. Nous avons choisi ceux qui permettent des comparaisons directes avec l'optique. A la fin de ce chapitre, une approche théorique simple à la physique des cuprates est présentée, avec une orientation entièrement utilitaire visant à une possible interprétation de nos données. Le chapitre 3 présente les échantillons utilisés lors de notre travail, ainsi que leurs différentes caractérisations, et une brève discussion des techniques de spectroscopie infrarouge-optique. Il détaille aussi la procédure de sélection d'échantillons et le *modus operandi* pour l'obtention des spectres. L'optique des solides n'est pas nécessairement familière au lecteur qui par ailleurs s'intéresse à la physique que nous discutons. C'est pourquoi nous avons consacré un chapitre, à un niveau élémentaire, pour introduire les notions nécessaires à la compréhension de l'analyse de nos résultats. C'est le chapitre 4. Enfin, le chapitre 5 présente nos résultats expérimentaux et leur analyse. A la fin de ce chapitre, le lecteur trouvera trois petites étoiles¹ qu'il pourra interpréter comme "fin", et sauter aux conclusions.

Bien que la réflectivité soit une fonction optique qui contient une information physique équivalente à celle fournie par toute autre fonction optique, elle est néanmoins peu facile à analyser. La conductivité est, à ce propos, plus directe. Le passage de la réflectivité à la conductivité comporte des erreurs dont l'analyse a été à notre avis minimisée dans la littérature, en grande partie parce qu'une transformation intégrale facile à programmer permet de calculer l'une à partir de l'autre en quelques millièmes de seconde, sans trop se poser des questions sur l'effet des extrapolations nécessaires pour la transforma-

¹Hommage à Julio Cortázar.

tion (sauf de vérifier que deux extrapolations légèrement différentes affectent de façon négligeable la conductivité résultante dans la gamme spectrale mesurée). Dans notre cas, l'étude de telles erreurs s'est vite révélée importante. D'une part, parce que l'analyse du poids spectral infrarouge reste incomplète sans une connaissance du poids spectral à des fréquences situées en dehors de la fenêtre expérimentale. D'autre part, parce que nous ne pouvons pas utiliser ladite transformation intégrale (à cause du substrat de la couche, qui fournit aussi une réponse sur la réflectivité mesurée), mais nous devons ajuster les courbes de réflectivité, en introduisant éventuellement une nouvelle erreur à cause des incertitudes dans l'ajustement. La deuxième partie de cette thèse aborde l'étude de ces erreurs (chapitre 6), et décrit le modèle que nous avons finalement choisi pour traiter la réflectivité d'une couche mince (chapitre 7). Cette partie peut être laissée de côté par le lecteur non intéressé par les détails techniques de la spectroscopie infrarouge.

Si nous avons essayé d'être pédagogiques, spécialement vis-à-vis du lecteur non expert en spectroscopie infrarouge et en propriétés optiques des solides, nous sommes partis du principe que le lecteur qui aura ouvert cette thèse connaît déjà les résultats essentiels de la théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS — la théorie microscopique de la supraconductivité conventionnelle). De toute façon, les résultats BCS pertinents pour l'optique sont rappelés le long de la discussion.

Dans ce manuscrit, les unités utilisées pour écrire les équations sont celles du SI. L'habitude veut que les unités utilisées pour exposer les spectres, en optique des solides, soient les "unités de spectroscopiste", où l'énergie est écrite en $[\text{cm}^{-1}]$ et la conductivité en $[\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$. Le pense-bête suivant peut aider le lecteur souhaitant raisonner dans d'autres unités :

$$\begin{aligned} 1 \text{ eV} &\approx 8000 \text{ cm}^{-1} \\ \omega[\text{rad/s}] &= 2\pi c[\text{cm/s}] \times w[\text{cm}^{-1}] \\ Z_0 &= \frac{1}{c\epsilon_v} \approx 377 \Omega. \end{aligned}$$

Z_0 est l'impédance du vide, et ϵ_v sa constante diélectrique.

Première partie

Propriétés physiques des
cuprates, optique du solide,
résultats expérimentaux et
analyse

Chapitre 2

Les cuprates : propriétés électroniques générales

Le but de ce chapitre est d'introduire certaines des propriétés électroniques générales les plus marquantes des cuprates, tels que l'on peut les trouver dans la littérature. Le choix de cette présentation a été fait dans la perspective de pouvoir faciliter plus tard la comparaison avec nos résultats. Toujours dans la même perspective, une approche modeste de certaines des modélisations théoriques des propriétés électroniques est présentée à la fin du chapitre.

2.1 Structure cristalline

Depuis la découverte de la supraconductivité à 30 K dans un oxyde à base de baryum, lanthane et cuivre $[(\text{La},\text{Ba})_2\text{CuO}_4]$ en 1986 [3], le nombre de composés appartenant à la famille des cuprates à haute température critique est devenu très important. La motivation principale au départ a été la quête de températures de transition de plus en plus élevées, dont le record (134 K) est actuellement détenu par le composé au mercure $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$. Sous pression, des températures critiques de l'ordre de 160 K sont atteintes [4, 5, 6, 7]. Ces composés se subdivisent en familles classées par rapport aux structures cationiques intervenant dans leur composition. Les cinq types de cuprates les plus étudiés sont les composés au lanthane ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$, ou LSCO-214), à l'yttrium ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [8, 9], ou YBCO-123), au bismuth ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ [10], ou Bi-2201, 2212 et 2223 pour $n = 1, 2$ et 3), au thallium [11] et au mercure.

Les structures cristallines des cuprates supraconducteurs présentent toutes un ou plusieurs blocs de type pérovskite, où un atome de cuivre est au centre d'un octaèdre CuO_6 aux sommets duquel se trouvent des atomes

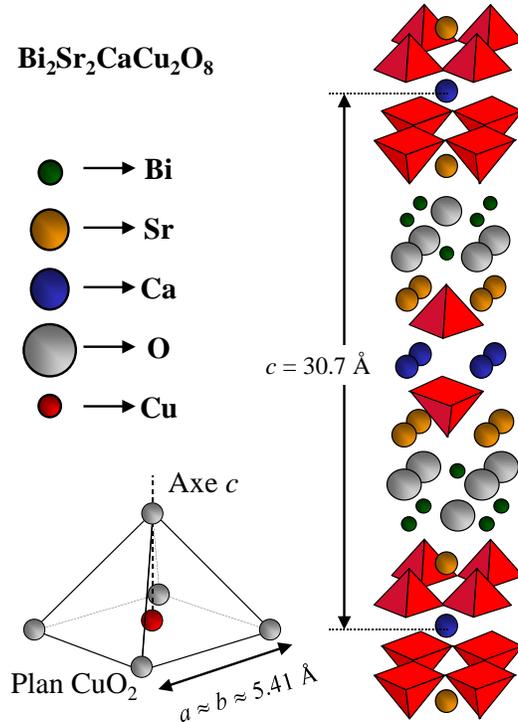


FIG. 2.1 – Structure cristallographique du composé Bi-2212. L’atome de cuivre est montré dans son environnement pyramidal à gauche en bas.

d’oxygène [12, 13]. Le plan CuO_2 est le plan qui contient les atomes de cuivre du bloc pérovskite. Les octaèdres forment un réseau en général carré partageant leurs sommets, donnant lieu à une symétrie tétragonale. Dans certains matériaux (YBCO-123, Bi-2212), on observe une distorsion orthorhombique.

L’ingrédient principal commun à tous les cuprates est donc la présence de “plans cuivre-oxygène CuO_2 ” séparés par des blocs à caractère en général isolant.¹

Le caractère quasi-bidimensionnel des cuprates se traduit par des différences substantielles (anisotropie) entre la réponse électronique suivant les plans CuO_2 et perpendiculairement aux plans. De plus, les propriétés électroniques de presque tous les cuprates peuvent être radicalement modifiées — d’isolant antiferromagnétique à métal supraconducteur — en changeant la concentration des porteurs de charge dans les plans CuO_2 . Nous reviendrons sur cette

¹De ce point de vue là, le composé YBCO-123 est un cas particulier. En effet, dans ce composé les blocs entre les plans CuO_2 comportent des chaînes conductrices CuO , propriété que l’on retrouve en spectroscopie infrarouge [14].

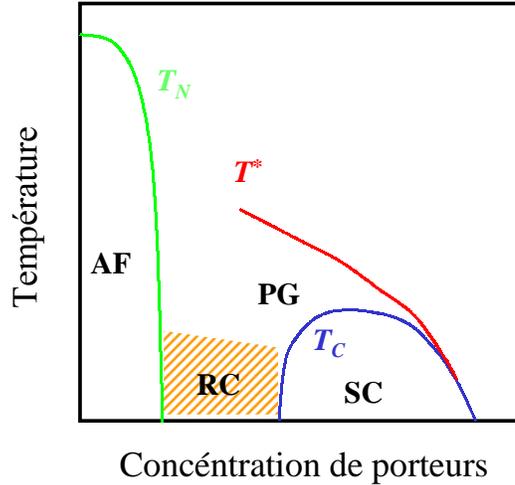


FIG. 2.2 – Représentation schématisée du diagramme de phase pour les cuprates. AF antiferromagnétique (en dessous de T_N), PG pseudogap (introduit plus loin, en dessous de T^*), SC supraconducteur (en dessous de T_C). La région hachurée représente la phase des rubans de charge RC (“stripes”). Cette phase n’a pas été observée pour le Bi-2212.

question un peu plus loin.

2.1.1 La structure cristalline du Bi-2212

Cette thèse se focalise sur le composé Bi-2212. Dans ce composé (Fig. 2.1), les octaèdres CuO_6 sont disjoints en deux pyramides CuO_5 par intercalation d’un plan d’atomes de Ca. La structure cristalline du Bi-2212 est orthorhombique, avec des paramètres cristallins a et b très proches, et un paramètre suivant c qui varie avec le dopage en oxygène. Pour le dopage optimal (celui qui maximise la température critique), les paramètres de maille sont $(a, b, c) = (5.414, 5.418, 30.7)$ Å. Les plans CuO_2 sont les responsables des propriétés (supra)conductrices, les doubles plans BiO jouent le rôle de réservoir de charges (comme on le voit plus bas), et les plans supplémentaires de SrO assurent la stabilité de la structure. Les blocs réservoirs et conducteurs sont empilés alternativement suivant l’axe c .

Le dopage en trous des plans CuO_2 est obtenu par l’introduction d’oxygène en excès qui se place dans les plans BiO, et qui pompe alors des électrons du plan CuO_2 . Ainsi, les blocs réservoirs assurent un transfert de charges (trous) vers les plans CuO_2 , qui acquièrent alors des propriétés métalliques et supraconductrices.

2.2 Diagramme de phase

En faisant varier le nombre de porteurs de charges dans les plans CuO_2 , on arrive au diagramme de phase (général pour tous les cuprates) de la Figure 2.2. Pour un dopage nul ou très faible, et à des températures $T < T_N$ (la température de Néel) les cuprates sont des isolants antiferromagnétiques (réseau de spins localisés sur les ions Cu^{2+}). Lorsqu'on augmente le nombre de trous dans les plans CuO_2 , les trous peuvent se déplacer et détruire l'ordre à longue portée. Si le nombre de trous est suffisant, le système change d'état fondamental et passe d'un état isolant à un état supraconducteur à basse température. A dopage suffisamment élevé, on retrouve un "métal" non supraconducteur à basse température. Pour certains composés (non observé pour le Bi-2212), à des dopages intermédiaires entre la phase isolante antiferromagnétique et la phase supraconductrice, on trouve, selon certains auteurs, une phase de "rubans de charge" (ou "stripes", voir [15, 16, 17]), dans laquelle les trous s'agglomèrent pour former des régions riches en trous qui séparent des régions antiferromagnétiques.²

La température de transition supraconductrice passe par un maximum bien que le nombre de porteurs de charge continue à augmenter. Pour le Bi-2212, cette T_c^{max} s'obtient pour un dopage $p_{\text{max}} = 0.16$ par cuivre par plan CuO_2 , et sa valeur est comprise entre ~ 80 K (couches minces) et ~ 93 K (monocristaux). Elle correspond au dopage optimal séparant les régimes sous-dopé et sur-dopé. Enfin, pour les composés sous-dopés dans l'état normal, apparaît une ligne T^* qui signale l'ouverture d'un "gap partiel" au voisinage de la surface de Fermi [18] dit *pseudogap*. La nature microscopique du pseudogap résiste encore aux interprétations, et même sa définition expérimentale reste vague. La recherche précise des signatures du pseudogap dans la réponse optique du Bi-2212 a été l'un des sujets principaux de ce travail, et sera discutée en détail dans les chapitres suivants. Pour l'instant, nous allons décrire brièvement chacune des régions du diagramme de phase.

2.2.1 Région antiferromagnétique

Les propriétés magnétiques des cuprates proviennent des électrons d des atomes de cuivre des plans CuO_2 , et de la façon dont les atomes de cuivre et d'oxygène sont ordonnés dans les plans CuO_2 de la structure pérovskite.

Un décompte simple des valences formelles des composés "parents" (*i.e.*, non dopés) montre que toutes les couches atomiques de tous les atomes sont remplies, avec comme seule exception les neuf électrons de la couche

²Dans cette thèse, nous laisserons de côté toute autre considération de la phase de rubans de charge.

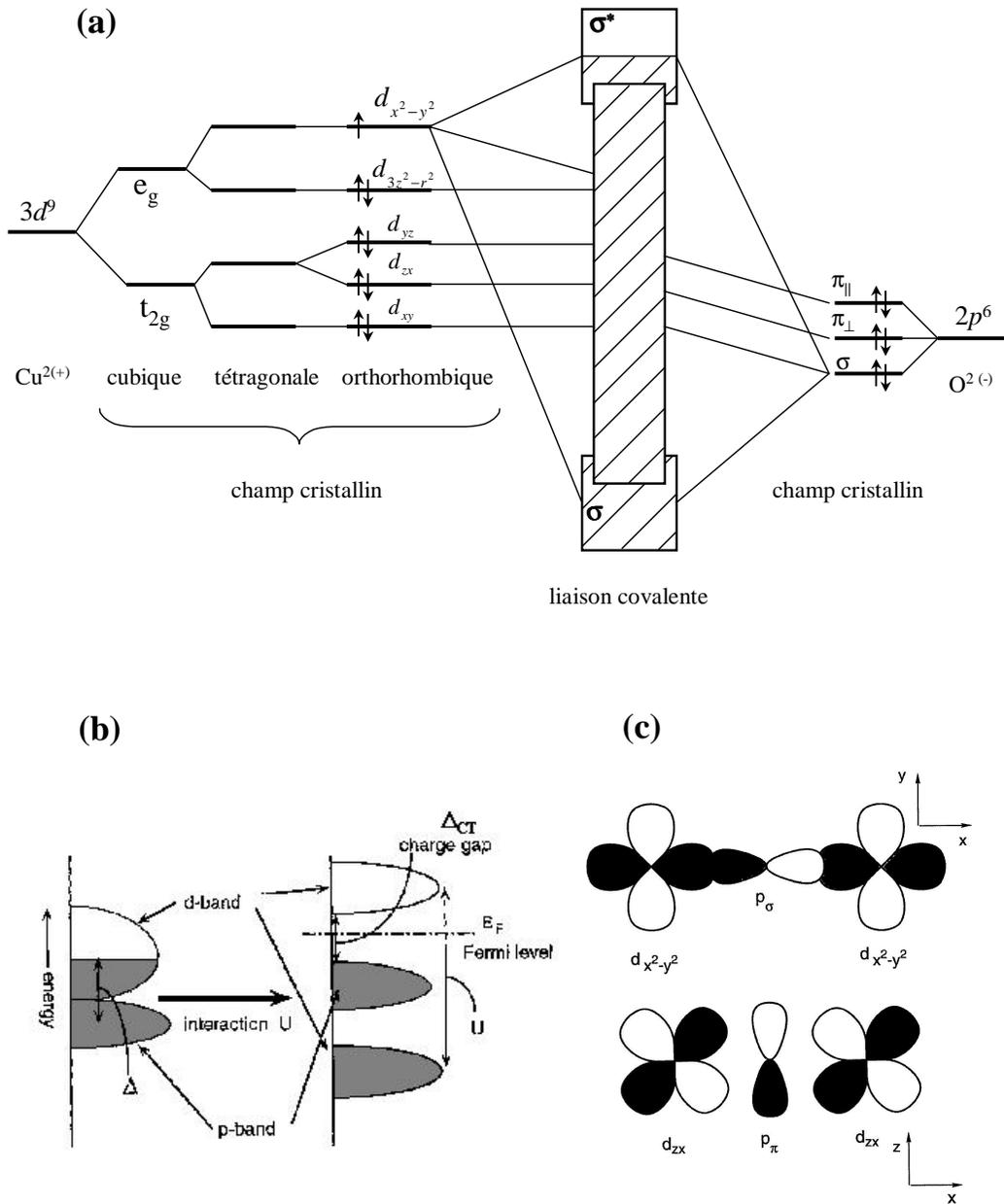


FIG. 2.3 – Représentation schématique de la structure de bandes [(a) et (b)] et des orbitales (c) des cuprates. Dans (a) les niveaux d'énergie des atomes libres d'un plan CuO_2 sont séparés sous l'influence du champ cristallin [19]; (b) montre comment la répulsion sur site crée un gap à transfert de charges [20], de telle sorte que le matériau devient isolant; enfin (c) montre les orbitales atomiques les plus pertinentes pour la compréhension des excitations de basse énergie.

$3d$ du Cu^{2+} . La dégénérescence orbitale d'ordre 5 de la couche $3d$ des atomes de cuivre est levée par le champ cristallin anisotrope [Fig. 2.3-(a)]. Pour une symétrie tétragonale ou orthorhombique du réseau cristallin, et avec l'atome de cuivre au milieu d'un octaèdre d'atomes d'oxygène, cette levée de dégénérescence se traduit par l'apparition des orbitales (par ordre décroissant d'énergie) $d_{x^2-y^2}$ et $d_{3z^2-r^2}$ pointant vers les oxygènes voisins dans le plan CuO_2 , et des trois orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{zx} pointant vers des directions autres que les directions Cu–O. L'orbitale $d_{x^2-y^2}$ se trouve donc avec un électron non apparié de spin $1/2$ (un trou par site de cuivre). Le champ cristallin sépare aussi les trois orbitales $2p$ des oxygènes du plan, donnant lieu (par ordre décroissant d'énergie) à une orbitale π_{\parallel} parallèle au plan CuO_2 , une orbitale π_{\perp} , et une orbitale σ pointant vers les cuivres voisins, tels que l'énergie de l'orbitale $2p_{\sigma}$ est très proche de celle de l'orbitale $3d_{x^2-y^2}$ du cuivre [19, 21]. Ce fait, plus le recouvrement géométrique de ces deux orbitales [Fig. 2.3-(c)], causerait une forte hybridation entre eux. Ainsi, en absence de dopage, la physique de basse énergie des cuprates devrait être dominée par les bandes anti-liantes $\text{Cu}(3d_{x^2-y^2})\text{-O}(2p_{\sigma})$, qui se trouvent à moitié pleines (à cause de l'électron célibataire qui vient du cuivre). La théorie de bandes prédit alors un état métallique non magnétique [19], en contraste sévère avec les faits expérimentaux et, en particulier, avec le gap isolant de l'ordre de $1 - 2$ eV observé dans les spectres optiques [22, 23, 24] (Fig. 2.13, section 2.3).

Cette défaillance de la théorie de bandes est due à la forte répulsion coulombienne entre deux électrons sur un même site de cuivre, qui les force alors à rester le plus éloignés possible l'un de l'autre. La solution la plus favorable est d'avoir un électron localisé sur chaque site : la répulsion coulombienne sépare la bande $3d_{x^2-y^2}$ du cuivre en deux niveaux [dits *de Hubbard*, Fig. 2.3-(b)], dont le niveau bas est occupé par l'électron célibataire, et le niveau haut est vide. La bande $2p_{\sigma}$ de l'oxygène se trouve entre les deux niveaux de Hubbard [20], séparée de la bande supérieure de Hubbard (la bande de conduction) par un gap Δ_{CT} de *transfert de charge*. On a donc affaire à un isolant.

Les cuivres, bien que porteurs d'un moment magnétique de spin électronique, n'interagissent directement que de façon très faible, à cause de la grande distance entre leurs nuages électroniques. Toutefois, la disposition particulière des liaisons Cu–O–Cu dans le plan pérovskite (180°) favorise l'interaction d'échange entre les moments magnétiques de deux cuivres voisins *via* les électrons des orbitales $2p$ de l'oxygène intermédiaire, par un mécanisme de *superéchange* d'Anderson [25]. L'interaction de superéchange est négative dans cette géométrie, donnant lieu ainsi au couplage anti-parallèle des spins du cuivre, et donc à un ordre *antiferromagnétique*.

Finalement, à cause du fort caractère 2D des cuprates, et donc des fortes

fluctuations quantiques, la température de Néel est réduite de la valeur ~ 1500 K prévue pour un couplage entre les spins premiers voisins à ~ 300 K à dopage nul [26].

Quand le dopage en trous est augmenté à partir de zéro, la température de Néel diminue très rapidement jusqu'à la disparition complète de l'ordre magnétique à grande distance. Vers la valeur du dopage $p \sim 0.05$ trous par cuivre par plan CuO_2 , la phase supraconductrice (à $T < T_c$) apparaît.³

En optique, l'effet du dopage se traduit par un décalage vers les basses fréquences de l'intensité spectrale associée aux porteurs de charge. Ceci est bien illustré par des mesures d'absorption optique [via la conductivité a.c. $\sigma_1(\omega)$, Fig. 2.13, section 2.3], qui permettent d'avoir une vision d'ensemble dans la gamme spectrale $0 \rightarrow \Delta_{\text{CT}}$, et même au-delà. Le résultat est que le système répond, à $T > T_c$, comme un mauvais métal,⁴ et non plus comme un isolant.

2.2.2 Etat supraconducteur

Dès les premiers temps, plusieurs expériences ont montré l'existence de paires de Cooper dans l'état supraconducteur des cuprates : par observation de la fréquence habituelle $2eV/h$ de l'effet Josephson a.c. [30] ou par observation de la quantification du flux magnétique avec le quantum $\phi_0 = h/2e$ [31]. Toutefois, la nature de l'interaction attractive entre les porteurs, ainsi que de la formation du superfluide (c'est à dire, la cohérence globale de phase entre les paires) restent à ce jour des problèmes non résolus. Dans cette thèse, nous aborderons partiellement la première de ces questions, en repérant l'évolution du poids spectral optique quand le Bi-2212 passe de l'état normal à l'état supraconducteur.

L'anisotropie structurale des cuprates se traduit par des fortes différences, entre les plans ab et l'axe c , des masses effectives des porteurs de charge, des longueurs de pénétration du champ magnétique, et des longueurs de cohérence (tableau 2.1). A ceci s'ajoute le fait que les cuprates, contrairement aux supraconducteurs conventionnels, ont des longueurs de cohérence extrêmement courtes : beaucoup plus courtes que la longueur de pénétration magnétique, et aussi, en général, que le libre parcours moyen des porteurs (même à des dopages faibles, où l'on a un "mauvais métal"). La première

³La valeur de p est délicate à mesurer (voir, *e.g.*, la référence [27]). Une méthode pour la déterminer est, par exemple, la titration chimique [28]. Une autre méthode, moyennant une modélisation des spectres obtenus, est la spectroscopie d'absorption X [29].

⁴Dans le sens qu'il y a une réponse imputable à des porteurs "libres". Cette réponse n'est pas du tout pareille à celle d'un véritable métal "à la Drude", comme nous le verrons plus tard.

	Bi-2212 dopage optimal ($T_c \sim 90$ K)	Supraconducteurs BCS Exemple : Nb ($T_c = 9.2$ K)
Energie de condensation	~ 0.08 meV par Cu [32]	$\lesssim 1$ μ eV par électron
Gap supraconducteur $\Delta(0)$	$\Delta_{\max}(0) \sim 25$ meV (Raman, [33]) $\Delta_{\max}(0) \sim 35$ meV (ARPES, [34])	$\Delta(0) \sim 1.5$ meV [35]
Longueur de cohérence $\xi(0)$	$\xi_{ab} \sim 10 - 20$ Å $\xi_c < 1$ Å [36]	$\xi \sim 400$ Å
Longueur de pénétration $\lambda(0)$	$\lambda_{ab} \sim 2000$ Å [37] $\lambda_c \sim 50 - 150$ μ m [37, 38]	$\lambda \sim 4500$ Å
Paramètre d'anisotropie ($\gamma = \xi_{ab}/\xi_c = \lambda_c/\lambda_{ab}$)	$\gamma \gtrsim 200$	$\gamma = 1$
Paramètre de Ginzburg-Landau ($\kappa = \lambda/\xi$)	$\kappa = \lambda_{ab}/\xi_{ab} \sim 100$	$\kappa \sim 11$

TAB. 2.1 – Grandeurs typiques caractérisant l'état supraconducteur du Bi-2212, et comparaison avec des matériaux BCS.

condition signifie que les cuprates sont des supraconducteurs de type II, qui admettent, sous application d'un champ magnétique externe suffisamment grand ($H_{c1} < H < H_{c2}$), une phase mixte avec des vortex. La deuxième implique que les cuprates sont des supraconducteurs "propres", ce qui rend difficile l'observation expérimentale de l'ouverture d'un gap, lié à la transition supraconductrice, dans le spectre des excitations optiques [39] (voir chapitre 4).

Tandis que le paramètre d'ordre des supraconducteurs classiques est isotrope vis-à-vis du vecteur d'onde des porteurs (gap de symétrie s), dans les cuprates le gap présente des nœuds, *i.e.* des régions autour de la surface de Fermi où le paramètre d'ordre s'annule. L'une des preuves de ce phénomène est fournie par des expériences de spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES — Fig. 2.4 [40]), qui montrent aussi que la symétrie du paramètre d'ordre, du moins pour le Bi-2212 optimalement dopé, est de type d .⁵ La présence de nœuds dans le gap implique l'existence d'excitations de basse énergie même à température nulle. Dans les spectres optiques, ceci se traduit par un abaissement du niveau de réflectivité (réflectivité < 1) à des fréquences inférieures à la fréquence du gap optique supraconducteur 2Δ (l'énergie nécessaire pour briser une paire de Cooper), contrairement au cas

⁵Les mesures d'ARPES n'ont pas accès à la phase du paramètre d'ordre. D'autres expériences, sensibles à ladite phase, ont montré que le gap supraconducteur est du type $d_{x^2-y^2}$. Un bel exemple est l'expérience du "tricristal" [41, 42], où un film de Bi-2212 réalisé par l'équipe d'Hélène Raffy a été épitaxié sur un substrat composé de trois monocristaux de SrTiO₃ avec une géométrie telle que les trois jonctions Josephson au point "tricristal" ont des orientations bien définies. Si le gap du paramètre d'ordre a la symétrie $d_{x^2-y^2}$, alors la phase doit varier de π radians autour du point tricristal, et l'on doit obtenir, en champ magnétique nul, un *demi*-quantum de flux spontanément généré sur ce point, tel que le confirment les données.

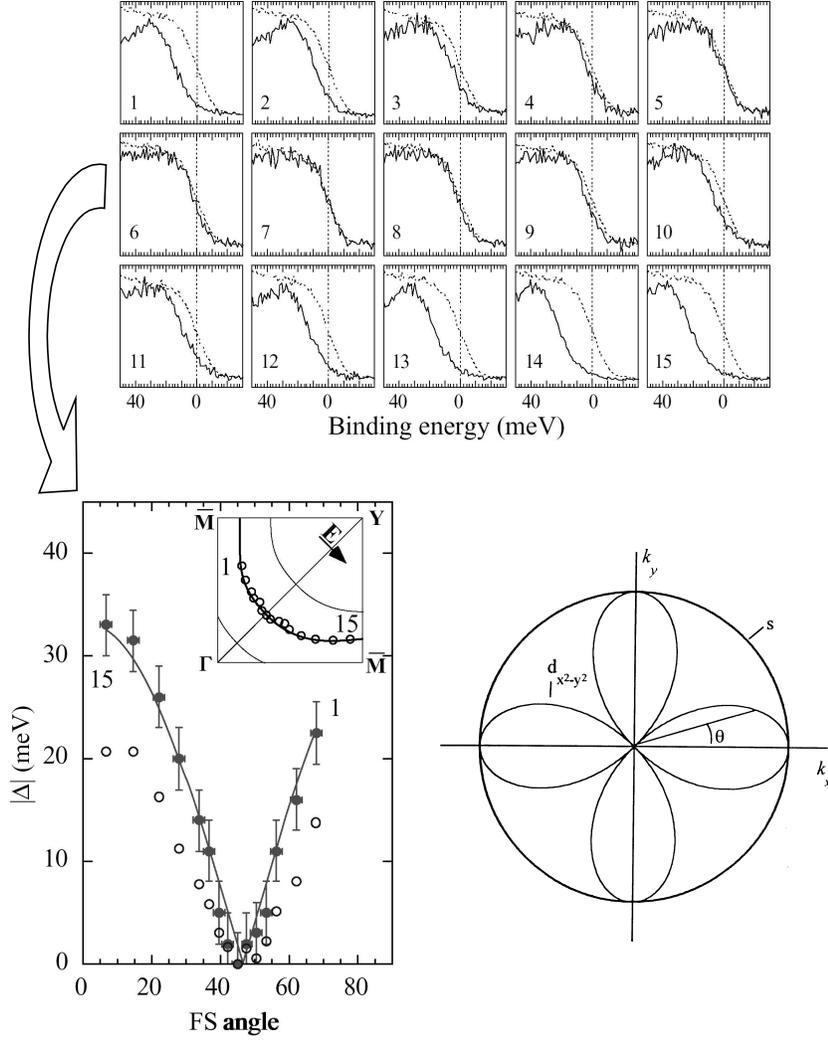


FIG. 2.4 – Symétrie du gap supraconducteur dans les cuprates, d’après des mesures d’ARPES sur Bi-2212 optimalement dopé [34]. En haut, les spectres de photoémission à $T = 13$ K, pour différents points autour de la surface de Fermi (FS), d’un échantillon de Bi-2212 quasi-optimal ($T_c = 87$ K, traits continus) et d’un échantillon témoin de Pt (traits pointillés) en fonction de l’énergie de liaison du photoélectron arraché. La polarisation du photon incident et les localisations dans la zone de Brillouin des points $1 \rightarrow 15$ sont montrées dans l’encadré de la figure en bas, à gauche. A mesure que l’on se rapproche de la direction ΓY , le gap dans le spectre d’excitations du Bi-2212 diminue, comme le montrent les symboles dans cette figure (symboles ouverts = “leading edge shift” ; symboles pleins = d’après des ajustements aux spectres ; trait continu = ajustement “d-wave” aux symboles pleins). L’amplitude du gap supraconducteur aurait donc la forme montrée dans la figure en bas, à droite, où le gap de type s pour les supraconducteurs classiques est aussi présenté. Les spectres en haut n’ont pas la résolution suffisante pour dévoiler l’existence des quasiparticules dans l’état supraconducteur (voir plus loin dans le texte).

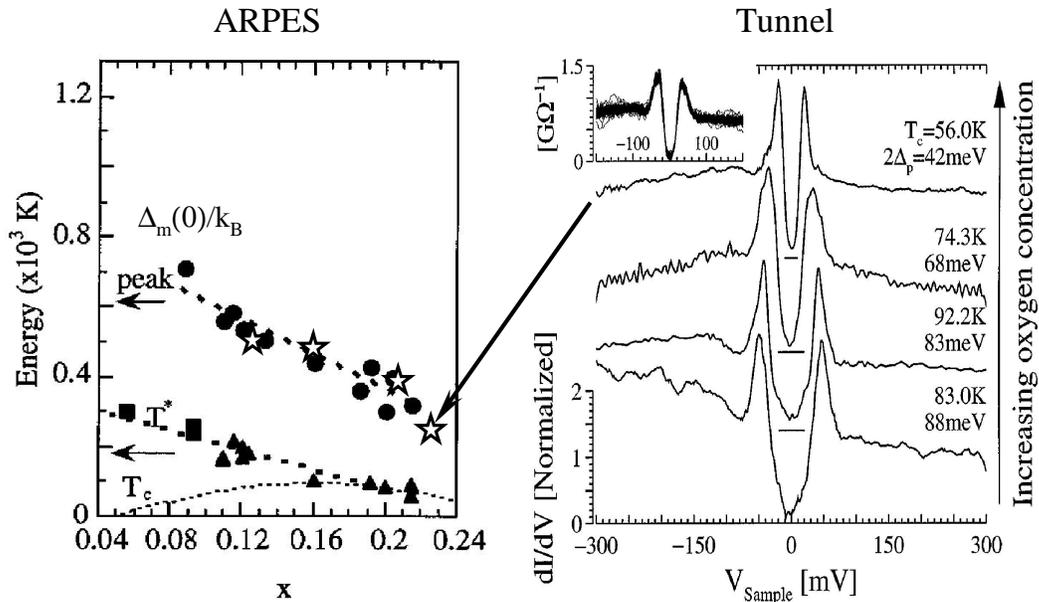


FIG. 2.5 – Variation avec le dopage de l’amplitude du gap supraconducteur (cercles et étoiles) et du pseudogap (triangles et carrés, voir la section 2.2.3) pour Bi-2212. Les cercles (issus de la position en énergie des *pics* des spectres d’ARPES), triangles et carrés ont été déterminés à partir de mesures de photoémission [44], et les étoiles à partir de mesures d’effet tunnel [45], dont les spectres à $T = 4.2$ K sont montrés dans la figure à droite. L’encadré dans cette figure montre 200 spectres superposés, mesurés sur des points différents d’un même échantillon, pour prouver la reproductibilité spatiale.

BCS où la réflectivité à $T = 0$ est unitaire jusqu’au gap optique. Nous discuterons plus en détail les données optiques des cuprates plus tard dans ce chapitre.

L’amplitude du gap *maximum* observé dans le spectre des excitations électroniques varie en fonction du dopage, ce qui a été établi à partir de différentes expériences. La photoémission [43, 44], l’effet tunnel [45, 46], et la chaleur spécifique [47], par exemple, montrent que le gap supraconducteur est une fonction décroissante du dopage en trous, l’amplitude du gap étant jusqu’à ~ 6 fois plus grande que la “température” critique $k_B T_c$ en régime sous-dopé —voir la Figure 2.5. Ce comportement est fort différent du cas BCS, où la relation $2\Delta/k_B T_c$ est une constante indépendante de la densité de porteurs.

En régime *sous-dopé*, la longueur de pénétration de London λ_L est aussi une fonction décroissante du dopage en trous, ce qui signifie que le *poids spectral superfluide* ρ_s ($1/\lambda_L^2 \sim \rho_s \sim n_s/m^*$, n_s étant la densité de superélectrons et m^* leur masse effective) augmente avec le nombre de porteurs de charge.

Ceci a été observé par différentes techniques, comme par exemple la relaxation des spins de muons (μ SR, références [48, 49, 50, 51, 52, 53]),⁶ et la susceptibilité magnétique [54]. Les études de μ SR ont montré en plus que T_c suit ρ_s , ce qui a été interprété par certains auteurs comme étant une indication d’une condensation du type “Bose-Einstein” en quasi-2D [50]. En régimes *optimal* et *sur-dopé*, la relation entre T_c et ρ_s est plus compliquée : en général T_c n’augmente plus ni avec le dopage, ni avec ρ_s .

La *valeur absolue* de λ_L est parmi les grandeurs les plus difficiles (techniquement) à mesurer (pour une revue, voir [55]). La plupart des expériences sensibles à l’expulsion du champ (électro-)magnétique dans l’état supraconducteur nécessitent, pour extraire la valeur de λ_L , des hypothèses supplémentaires parfois peu faciles à justifier. La spectroscopie optique est, à cet égard, une technique privilégiée. En effet, à $T < T_c$ l’existence d’un fluide supraconducteur implique (gaz d’électrons libres sans amortissement, chapitre 4) que la constante diélectrique du système se comporte, en fonction de la fréquence du champ incident, comme ρ_s/ω^2 , d’où la longueur de pénétration peut être déduite immédiatement. Dans cette thèse, nous allons nous servir de ce fait pour étudier quelques aspects de l’électrodynamique du Bi-2212 dans l’état supraconducteur.

Une autre grandeur physique à laquelle nous ferons appel est l’énergie de condensation. En réalité, pour les cuprates, et en particulier pour les composés sous-dopés, la définition expérimentale correcte d’une énergie de condensation est une question délicate. En effet, en régime très sous-dopé, la chaleur spécifique présente un comportement qui ne ressemble pas à celui du type “champ moyen” des supraconducteurs BCS.⁷ Si l’on définit toutefois l’énergie de condensation dans le sens thermodynamique usuel (intégrale en température de la chaleur spécifique mesurée), alors cette grandeur varie aussi en fonction du dopage, mais de façon non monotone (Figure 2.6 [32]) : elle montre un maximum au voisinage de l’état optimal (du côté surdopé, pour $p \sim 0.19$), et une décroissance rapide en allant vers la région sous-dopée. Nous ne garderons à l’esprit que sa valeur au dopage optimal, où le comportement de la chaleur spécifique est raisonnablement du type champ-moyen, avec un accident bien défini à T_c .

⁶La μ SR mesure le taux de dépolariation, causée par la présence des vortex, des spins d’un faisceau de muons arrêtés dans l’échantillon. L’échantillon se trouve plongé dans un faible champ magnétique à $T < T_c$.

⁷Pour le Bi-2212 près du dopage optimal, la valeur très élevée du champ critique ($H_{c2} > 100$ T) fait impraticable tout mesure “magnétique” de l’énergie de condensation.

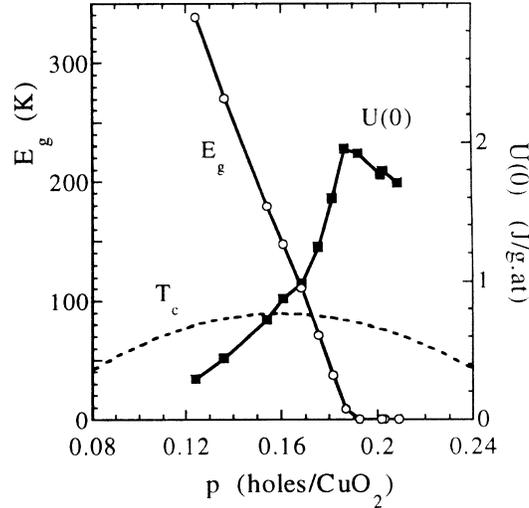


FIG. 2.6 – Variation avec le dopage de l’énergie de condensation $U(0)$ et de l’énergie du “gap normal” E_g (discuté plus loin dans le texte), à partir de mesures de chaleur spécifique sur Bi-2212 [32]. Les unités pour l’énergie de condensation sont des “Joules par gramme-atome” (J/g-at). Comme une cellule unitaire de Bi-2212 possède 30 atomes (dont 4 de Cu), 1 g-at de Bi-2212 = (1/30) de mole de cellules unitaires de Bi-2212, d’où l’énergie de condensation à dopage optimal est $U(0) \approx 80 \mu\text{eV}$ par Cu.

2.2.3 Etat normal

The Caterpillar and Alice looked at each other for some time in silence : at last the Caterpillar took the hookah out of its mouth, and addressed her in a languid, sleepy voice.

“Who are *you*?” said the Caterpillar.

This was not an encouraging opening for a conversation. Alice replied, rather shyly, “I—I hardly know, sir, just at present...”

Lewis Carroll, Alice in Wonderland.

La physique des cuprates au-dessus de la température critique est peu être plus surprenante que celle de l’état supraconducteur, et c’est l’un des sujets le plus intensément débattus dans la recherche actuelle sur ces matériaux.

Dans l’état normal, les cuprates supraconducteurs possèdent une surface de Fermi, ainsi que l’ont prouvé des expériences d’ARPES en étudiant les courbes de distribution de l’énergie de liaison du photoélectron arraché (“energy distribution curves”, ou EDC’s) en fonction du vecteur d’onde sur la zone de Brillouin [57, 58, 59, 56, 60, 61]. Ces expériences ont réussi à isoler des bandes électroniques dispersant vers le niveau de Fermi.⁸ Les auteurs

⁸Une bande “dispersant vers le niveau de Fermi” est une bande $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ dont l’énergie ε

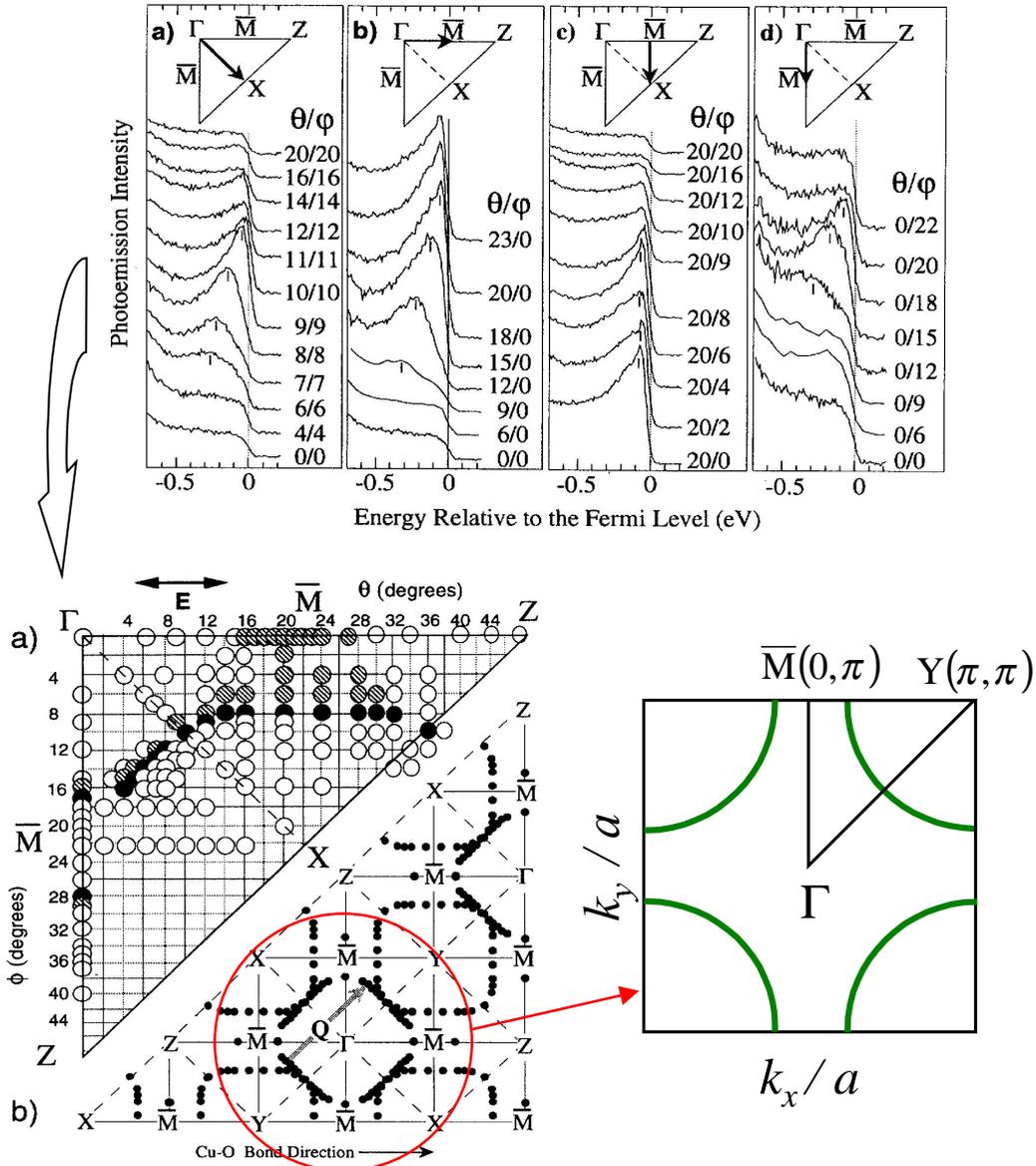


FIG. 2.7 – Surface de Fermi des cuprates. En haut, des spectres de photoémission du Bi-2212 ($T_c = 85$ K) à $T = 100$ K sur des bandes dispersant vers le niveau de Fermi, le long des différents directions dans la zone de Brillouin. Dans (a), par exemple, la bande croise le niveau de Fermi à $\theta = \phi \approx 11^\circ$. En bas, à gauche, la surface de Fermi ainsi obtenue. Chaque cercle représente un point de mesure. Les cercles pleins sont des points où la courbe de dispersion croise le niveau de Fermi. A droite, un représentation schématique de la surface de Fermi sur la première zone de Brillouin. A noter la présence d'une singularité de van Hove étendue autour du point $(0, \pi)$. D'après la référence [56].

ont ainsi déterminé le point dans la zone de Brillouin où une bande donnée finit par croiser le niveau de Fermi, c'est-à-dire, où le pic de quasi-particules liées de la courbe EDC disparaît (Fig. 2.7). L'ensemble de ces points constitue donc la surface de Fermi du matériau, dont la projection sur le plan réciproque au plan CuO_2 est schématisée aussi sur la Figure 2.7.

L'existence d'une surface de Fermi, et le fait qu'elle est fortement anisotrope, jouent un rôle important dans la compréhension des propriétés optiques et de transport. Ceci sera à nouveau souligné lors de la discussion de nos résultats, au Chapitre 5.

Si l'existence d'une surface de Fermi est bien établie, les résultats d'ARPES semblent montrer aussi que, dans l'état normal, et pour des composés optimalement et même légèrement sur-dopés, les quasiparticules au niveau de Fermi ne sont pas, en fait, bien définies. En effet, même à basse température, la largeur typique en énergie (~ 100 meV, Figure 2.8) du pic de quasi-particule des courbes EDC sur toute la surface de Fermi correspond à des temps de vie ($\tau \sim 7 \times 10^{-15}$ s) du même ordre de grandeur que l'échelle de temps de l'interaction électron-électron dans les cuprates (donnée par la fréquence de plasma $\hbar\Omega_p \sim 1$ eV comme $\tau_{ee} \approx 2\pi/\Omega_p \sim 4 \times 10^{-15}$ s) [62].⁹ Par contre, dans l'état supraconducteur, les mêmes expériences ont mis en évidence l'existence de quasi-particules mieux définies à toutes les valeurs du vecteur d'onde de Fermi.

En dépit de l'existence d'une surface de Fermi, certaines propriétés des cuprates sont non conventionnelles dans l'état métallique. Ainsi, les cuprates sous-dopés (jusqu'à légèrement surdopés) montrent l'existence d'un "gap partiel", ou *pseudogap*, dans le spectre d'excitations électroniques de spin et de charge *au-dessus de T_c* .¹⁰ Le mot "pseudogap" veut dire ici une suppression importante de la densité d'états (*i.e.*, du poids spectral) à basse fréquence (en contraste avec un "véritable gap", qui signifie une suppression complète de la densité d'états). Nous passerons brièvement en revue quelques uns des résultats concernant le pseudogap dans l'état normal des cuprates, tout en gardant les mesures d'optique pour la section suivante.

s'approche de l'énergie de Fermi quand le vecteur d'onde \mathbf{k} varie le long d'une direction donnée. Le niveau de Fermi est repéré par une référence de Pt connectée électriquement au matériau étudié.

⁹A noter que dans un metal simple, où la fréquence de plasma est ~ 10 eV, on a un temps d'interaction électron-électron au moins cent fois inférieur au temps de vie des quasiparticules ($\sim 10^{-14}$ s).

¹⁰Pour une revue récente sur le pseudogap, voir la référence [18]

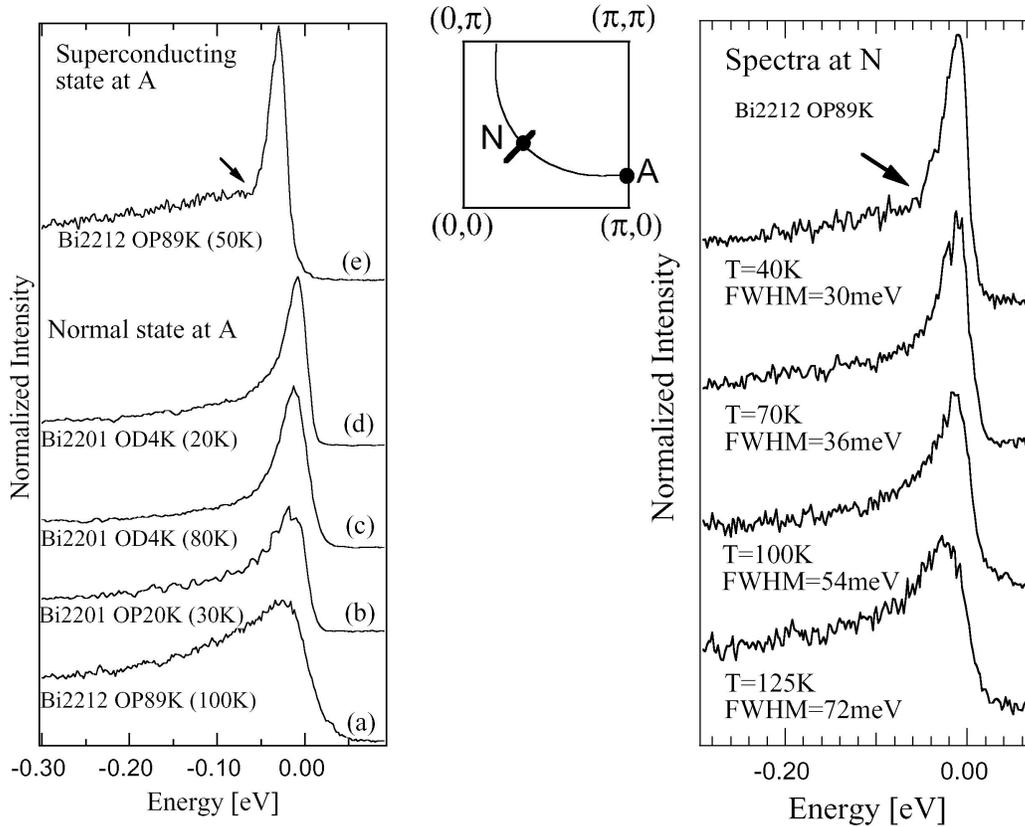


FIG. 2.8 – A gauche, spectres ARPES au point A (“anti-nœud”) de la zone de Brillouin. Les spectres sont étiquetés par rapport à leur dopage (OP = optimal, OD = sur-dopé) et température critique. La température de mesure est entre parenthèse. La flèche indique le point de “rupture” du spectre, dans l’état supraconducteur, due à l’apparition d’un pic de quasiparticule de largeur limitée par la résolution. Dans l’état normal, ce pic n’est pas observé. A droite, dépendance en température des spectres au point N (“nœud”) pour un Bi-2212 optimalement dopé. D’après la référence [62].

Dynamique de spin

Les premières évidences de la suppression de la densité d’états à basse fréquence et à $T > T_c$ ont été fournies par des expériences de résonance magnétique nucléaire (RMN) [63, 64, 65].

La RMN sonde le spin électronique (*via* l’interaction hyperfine) sur des sites différents du réseau ionique et aussi pour des vecteurs d’onde électroniques \mathbf{q} différents : comme les moments nucléaires sont plusieurs ordres de grandeur plus petits que le magnéton de Bohr, les noyaux sont des sondes très bien adaptées pour étudier l’état de spin électronique. Deux grandeurs peuvent

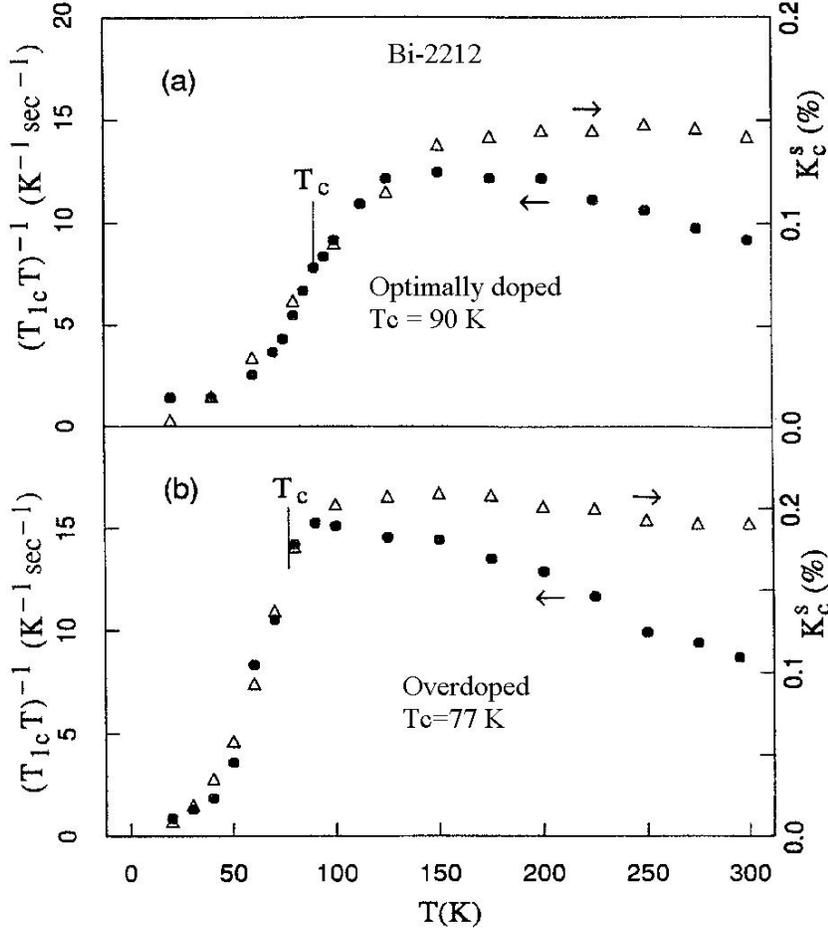


FIG. 2.9 – Variation en fonction de la température du taux de relaxation $1/^{63}T_1T$ et du déplacement de Knight K_S , en champ parallèle à l’axe c , sur un échantillon de Bi-2212 optimalement dopé (a) et surdopé (b). D’après la référence [66].

être tirées des mesures RMN : le “déplacement de Knight” K_S , qui mesure la polarisabilité des électrons par le champ magnétique appliqué [$K_S \sim \chi'(\mathbf{q} = \mathbf{0}, \omega)$], et le taux de relaxation $1/T_1$ des spins des noyaux après une perturbation radio-fréquence, qui les fait précesser autour du champ appliqué [$1/T_1 \sim (T/\omega) \sum_{\mathbf{q}} |F(\mathbf{q})|^2 \chi''(\mathbf{q}, \omega)$, $F(\mathbf{q})$ étant le facteur de forme pour le noyau en question]. Dans un gaz d’électrons libres (et dans les métaux simples), K_S et $1/T_1T$ sont des grandeurs indépendantes de la température (pour des températures petites devant ε_F/k_B), et K_S est proportionnel à la densité d’états au niveau de Fermi.

Au contraire, dans les cuprates, on observe une diminution de la susceptibilité statique $\chi'_{ab}(\mathbf{q} = \mathbf{0}, \omega)$ quand la température diminue. La température

à partir de laquelle cette diminution se manifeste semble augmenter quand le dopage diminue (Figure 2.9). De même, le taux de relaxation $1/T_1T$ de la réponse *planaire* sur les noyaux de ^{17}O [64] et de ^{89}Y [65] dans YBCO-123 (où les facteurs de forme filtrent les contributions antiferromagnétiques) dépendent de la température et du dopage de forme qualitativement similaire au déplacement de Knight. Pour le noyau de ^{63}Cu , le taux de relaxation $1/T_1T$ sonde préférentiellement les excitations avec $\mathbf{q} = (\pi, \pi)$, et présente un comportement non monotone avec la température. Quand la température diminue, $1/^{63}T_1T$ augmente, et puis diminue, montrant que le pseudogap s’ouvre même pour les excitations sondées par les noyaux de Cu (Fig. 2.9).

Ces anomalies ont été appelées initialement “gap de spin”.

Dynamique de charge

Le phénomène du pseudogap se manifeste non seulement pour les degrés de liberté de spin, mais aussi quand l’on sonde la réponse des *charges* des cuprates sous-dopés jusqu’à légèrement sur-dopés. A ce propos, nous parlerons ici de deux types d’expériences plus ou moins complémentaires, à savoir, L’ARPES et la résistivité. La conductivité optique (Section 2.3) se trouve exceptionnellement bien placée entre les deux : la réponse optique d’un système est une moyenne à une particule sur la première zone de Brillouin des excitations électroniques, et, à la limite $\omega \rightarrow 0$, la conductivité optique donne la conductivité DC.

Les études d’ARPES dans l’état normal des cuprates ont trouvé une suppression (suppression \neq annulation) du poids spectral autour de l’énergie de Fermi [40, 68]. Cette suppression, qui persiste jusqu’à des températures plus grandes que T_c , est anisotrope (dépendant du vecteur d’onde des quasiparticules), maximale autour de la direction $(\pi, 0)$ et nulle le long des diagonales de la zone de Brillouin. Toutefois, à différence du gap d supraconducteur, qui se ferme simultanément partout autour de la surface de Fermi à T_c , le pseudogap se ferme à des températures différentes sur des régions différentes de la surface de Fermi [67] (Fig. 2.10). Quand la température augmente en-dessus de T_c , le nœud du gap d supraconducteur se transforme progressivement en arc de la surface de Fermi, se développant vers les directions antinodales. Au-dessus d’une température T^* , le pseudogap se ferme partout, et l’on retrouve la surface de Fermi entière. La température T^* augmente quand la concentration de porteurs de charge diminue [40], comme le montre la Figure 2.5. Il est important de mentionner ici deux choses. Premièrement, cette température T^* est très mal définie expérimentalement (absence de changements physiques brusques lors du passage au régime “pseudogap”). Deuxièmement, (mais en partie pour la même raison) les températures T^* à partir desquelles le pseudo-

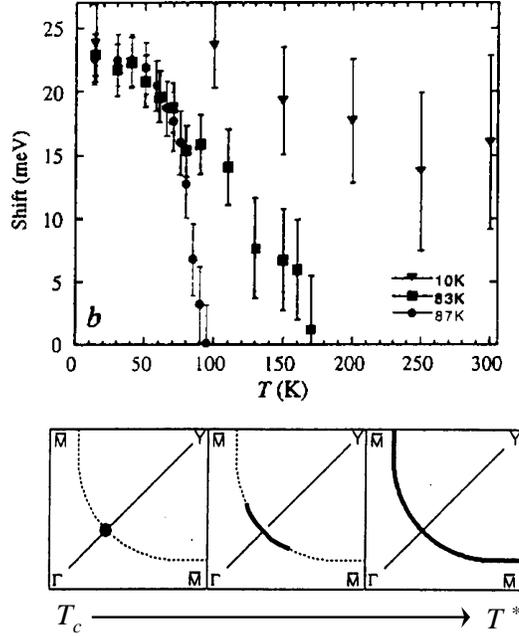


FIG. 2.10 – En haut, variation en fonction de la température du gap dans l’énergie de liaison (“midpoint of leading edge”) près du point $(\pi, 0)$ pour trois échantillons de Bi-2212 [deux sous-dopés ($T_c = 10$ K et $T_c = 83$ K) et un légèrement sur-dopé $T_c = 87$ K]. Noter l’évolution progressive du gap supraconducteur vers le pseudogap en traversant T_c [40]. En bas, représentation schématique de l’évolution de la surface de Fermi avec la température dans les cuprates sous-dopés [67].

gap semble se manifester ne sont pas égales pour toutes les différentes sondes expérimentales.

A cause de la largeur des raies EDC à $T > T_c$, le poids spectral s’étend jusqu’au niveau de Fermi, d’où le terme “pseudogap”. En fait, la largeur des raies augmente quand la concentration de porteurs diminue [69].

Les progrès techniques accomplis au cours des dernières années pour améliorer la résolution des expériences d’ARPES (qui atteint aujourd’hui 0.2° en angle et 10 meV en intervalle d’énergie) commencent à permettre l’utilisation des données de photoémission pour étudier la self-énergie $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ des excitations à une particule. La self-énergie renseigne sur l’interaction de l’excitation élémentaire avec son environnement local : sa partie réelle décrit le déplacement en énergie de l’excitation causé par les interactions, et sa partie imaginaire décrit le taux de diffusion (temps de vie inverse) de la particule. La partie imaginaire de Σ peut être déduite aussi bien de la largeur du pic EDC à $\mathbf{k} = \text{const}$ que de la largeur du pic correspondant de la courbe de distribution des vecteurs d’onde (“momentum distribution curve”),

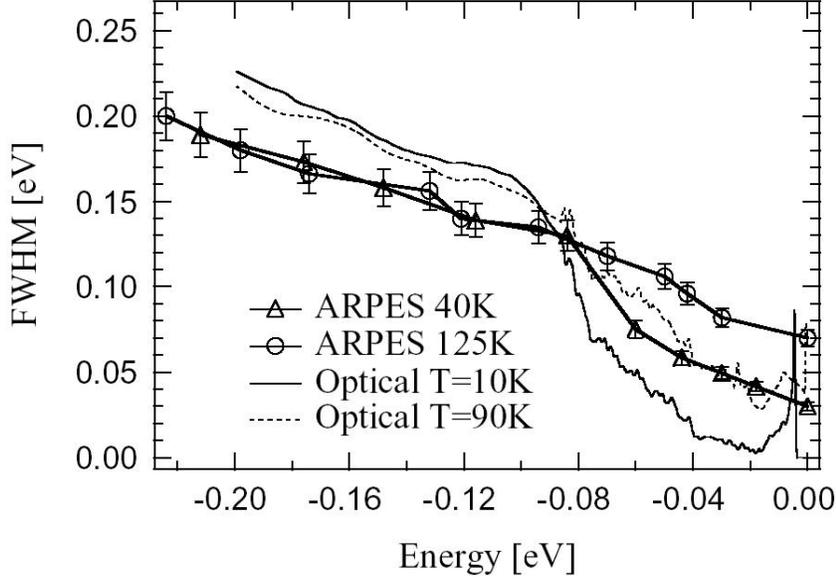


FIG. 2.11 – Comparaison (pour Bi-2212 près du dopage optimal) entre le taux de diffusion dépendant de l'énergie issu des expériences d'ARPES le long des directions nodales de la zone de Brillouin (symboles + traits) [62], et le taux de diffusion issu des expériences de spectroscopie infrarouge (ligne continue et ligne en tirets) [70]. Le taux de diffusion ARPES est donné par la largeur à mi-hauteur des pics des spectres EDC. Le taux de diffusion optique est calculé à partir de la conductivité complexe, comme expliqué plus loin dans le texte. D'après la référence [62].

ou MDC) à énergie de liaison constante. Dans les deux cas, des expériences récentes sur Bi-2212 optimalement dopé [71, 72] ont trouvé que, *au niveau de Fermi*, le taux de diffusion des quasiparticules de vecteur d'onde proche de $(0, \pi)$ est $\sim 2 - 3$ fois plus grand que celui proche de (π, π) . De plus, le long des directions nodales de la zone de Brillouin $[(0, 0) \leftrightarrow (\pi, \pi)]$, et à $T > T_c$, la dépendance en énergie de liaison et en température de $\text{Im}\Sigma$ suit approximativement le comportement du taux de diffusion *optique* observé par des expériences de spectroscopie infrarouge et de transport DC [62, 71] (voir la Fig. 2.11). Les auteurs notent que ces résultats signifieraient que les propriétés optiques et de transport des cuprates sont dominés par les excitations nodales. Nos propres résultats (Chapitre 5) vont dans cette direction. Ici, un mot de précaution s'impose : le taux de diffusion à une particule associé à la conductivité optique (et au transport DC) est celui de Boltzmann. En principe, il n'est pas nécessairement égal au taux de diffusion issu de la self-énergie des quasiparticules, qui est celui mesuré par la photoémission.

Passons maintenant à la résistivité. Pour une concentration donnée des

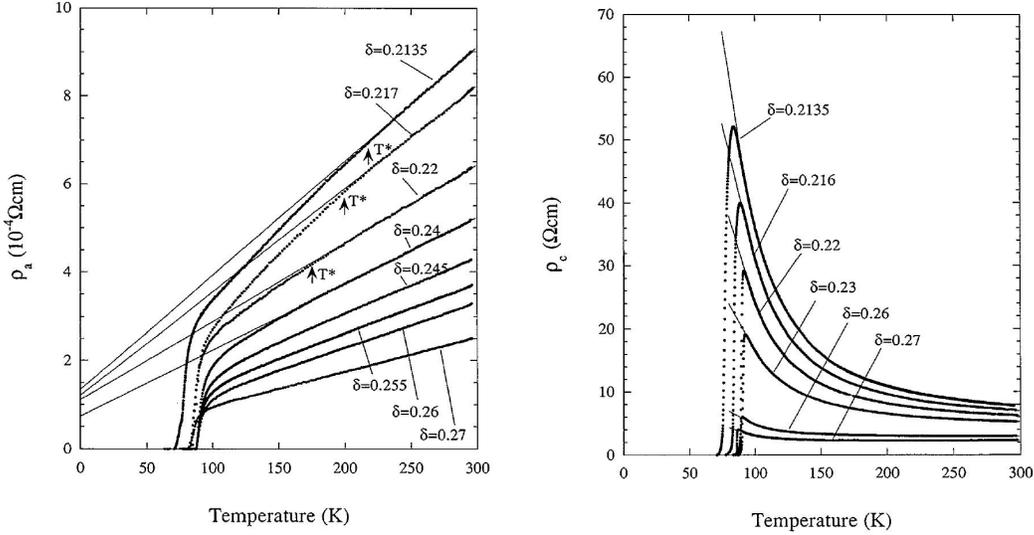


FIG. 2.12 – Résistivités selon l’axe **a** (à gauche) et l’axe **c** (à droite) en fonction de la température, pour Bi-2212 à différents degrés de dopage. Ici, le dopage optimal correspond à $\delta \approx 0.24$. Les températures T^* à partir desquelles ρ_a dévie du comportement linéaire, en régime sous-dopé, sont aussi indiquées. Noter la différence d’échelle verticale entre les panneaux gauche et droit. Dans le panneau droit, les traits pleins sont des ajustements phénoménologiques. D’après la référence [73].

porteurs, les résistivités $\rho_{ab}(T)$ et $\rho_c(T)$ des cuprates présentent des comportements complètement différents, reflétant l’anisotropie structurale et électronique de ces matériaux (Fig. 2.12).

La dépendance en température et dopage de ρ_{ab} est assez intéressante (Fig. 2.12, à gauche). Le “comportement linéaire” en température si souvent cité est observé seulement autour du dopage optimal. Toutefois, la large plage de températures où ce comportement se présente (7–700 K pour Bi-2201 [74], 40–1000 K pour LSCO-214 [75]), et l’absence de tout signe de saturation de la résistivité à haute température sont remarquables. En effet, dans les métaux simples, la résistivité suit en général la loi de Bloch-Grüneisen, étant linéaire seulement dans une gamme limitée des températures (typiquement, entre $\Theta_D/5 \lesssim T \lesssim \Theta_D/2$, Θ_D étant la température de Debye [76, 77]), et présente un intercept négatif très grand (pour les cuprates, l’intercept est positif ou très proche de zéro). Pour certains métaux, la résistivité sature quand le libre parcours moyen inélastique des électrons devient du même ordre de grandeur que la séparation inter-atomique des ions du réseau.¹¹

En régime sous-dopé, ρ_{ab} est linéaire à haute température, mais développe

¹¹A condition, bien sûr, que le point de fusion ne soit pas atteint.

une courbure négative quand la température diminue. Ce comportement est souvent interprété comme une manifestation de la réduction du *taux de diffusion* causée par l’ouverture du pseudogap.¹² Comme pour le gap de spin vu par la RMN, la température T^* à partir de laquelle la courbe $\rho_{ab}(T)$ semble dévier du “comportement linéaire” augmente quand la concentration de charge diminue.

Le comportement de ρ_c est également remarquable (Fig. 2.12, à droite). En général, $\rho_c(T) \gg \rho_{ab}(T)$. De plus, la résistivité selon l’axe \mathbf{c} présente un comportement de type semi-conducteur [78, 79]. Nous faisons remarquer que, ici, il semblerait que c’est le pseudogap lui-même qui gouverne la réponse des porteurs.

Des études systématiques récents de la résistivité ρ_{ab} en fonction du dopage sur des couches minces du Bi-2201 et Bi-2212 (fabriquées dans l’équipe d’Hélène Raffy, référence [80]) ont montré que, pour des échantillon surdopés, $\rho_{ab}(T > T_c) \sim a + bT^m$, avec l’exposant m augmentant de façon monotone de $m = 1$ (dopage optimal) vers $m \approx 1.3$ (pour un dopage tel que $T_c \approx 0$). Dans la région sous-dopée, la résistivité présente une forme *universelle* : les courbes $[\rho_{ab}(T) - \rho(0)]/[\rho_{ab}(T^*) - \rho(0)]$ vs T/T^* se mettent les unes sur les autres pour $T \gtrsim 0.3T^*$. Les auteurs ont trouvé que la résistivité donnée par le modèle “ $t - J$ ” (discuté plus loin) et aussi une résistivité activée ajustaient très bien leurs données.

2.3 Les cuprates vus par la spectroscopie optique

La spectroscopie optique-infrarouge est la technique expérimentale utilisée dans ce travail. Elle permet de sonder la *réponse électromagnétique passive macroscopique et massive* des porteurs de charge dans le matériau. Cette réponse électromagnétique est exprimée en termes d’une *fonction optique complexe* quelconque. Le plus souvent, la fonction optique utilisée pour analyser la structure électronique des matériaux conducteurs est la conductivité complexe $\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega)$, mais d’autres fonctions optiques qui donnent des renseignements *complètement équivalents* peuvent être aussi utilisées pour étudier plus clairement un aspect de l’électrodynamique difficile à saisir avec la conductivité. Si les fonctions optiques sont des grandeurs caractérisant la réponse macroscopique du solide, elles sont reliées aux

¹²A noter qu’une réduction du poids spectral à basses fréquences — comme celle vue pour le gap de spin par la RMN — ou la perte des états au niveau de Fermi — comme vue par l’ARPES — devrait causer plutôt une augmentation de la résistivité.

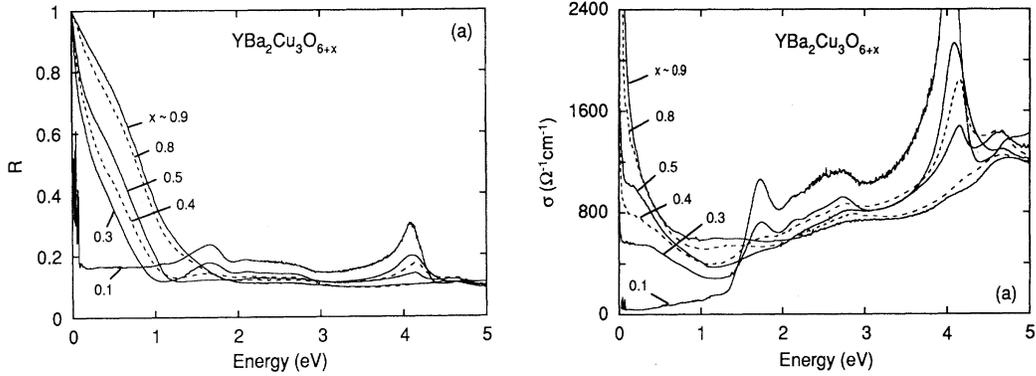


FIG. 2.13 – Réflectivité et conductivité optique des plans CuO_2 du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ maclé (possibilité d’interversion des axes **a** et **b**), pour différents niveaux de dopage, à $T \approx 300$ K [81]. A dopage très faible ($x = 0.1$), la réflectivité et conductivité sont celles d’un isolant, avec des phonons bien visibles à basse fréquence. Le gap de transfert de charge (CT) est évident. A fur et à mesure que le dopage en trous augmente, l’absorption d’énergie électromagnétique à basse fréquence augmente, au détriment de l’absorption à des fréquences au delà du gap CT. C’est à dire, du *poils spectral* (aire sous la conductivité) est transféré vers la région du gap CT, et le système devient un mauvais métal, avec un seuil de réflectivité à $\hbar\omega \sim 1$ eV.

propriétés microscopiques du système électronique. En termes généraux, la réponse infrarouge-optique d’un solide est une moyenne sur la première zone de Brillouin de toutes les transitions dipolaires *verticales*¹³ possibles. Une discussion plus détaillée des propriétés optiques des solides sera donnée au Chapitre 4.

Dans cette section, nous allons nous concentrer sur les aspects les plus généraux des propriétés infrarouges-optiques des cuprates dans la région du diagramme de phase normal-supraconducteur. Les revues le plus “récentes” sur les propriétés optiques des cuprates se trouvent dans les références [18, 22, 23]. Un travail important sur le sujet est celui de la référence [70].

2.3.1 Réponse optique des porteurs des plans CuO_2

La plupart des expériences d’optique sur les cuprates ont été des études de réflectivité. Cette technique est en tout cas celle qui permet d’accéder le plus facilement (en termes techniques) à la gamme spectrale allant de l’infrarouge lointain (FIR, quelques meV à quelques dizaines de meV) au visible et ultraviolet (quelques eV), en passant par l’infrarouge moyen (MIR, quelques centaines de meV). L’expérience de réflectivité la plus simple (et

¹³Changement de vecteur d’onde négligeable vis-à-vis de la taille de la zone de Brillouin.

peut être la plus simple de toutes les expériences possibles) que l'on peut faire sur un cuprate est de le regarder à l'œil nu : il est noir. Un cuprate absorbe donc la lumière visible, contrairement aux bons métaux qui la réfléchissent. Ceci veut dire que le "seuil de réflectivité" des cuprates (la fréquence de plasma) se situe au-dessous des fréquences visibles. Un cuprate possède donc une faible concentration de porteurs libres (~ 10 fois moins qu'un métal conventionnel).

Dans cette thèse, toutes les expériences ont été faites de façon à mesurer la réflectivité des plans CuO_2 du Bi-2212. La Figure 2.13 montre les spectres de réflectivité "typiques" d'un cuprate, à $T \approx 300$ K et pour plusieurs niveaux de dopage, avec le champ électrique incident parallèle aux plans. Sur cette figure, on voit que, dans la gamme spectrale visible, la réflectivité est en effet basse (~ 10 à 20%). On voit aussi, dans cette même gamme, quelques structures très larges, qui "modulent" la réflectivité : il s'agit des transitions inter-bande, qui créent des petites plages de réflectivité accrue. La réflectivité commence à augmenter en-dessous de ~ 1 eV (~ 8000 cm^{-1}). Ceci est donc l'ordre de grandeur de la fréquence de plasma. Toutefois, à la différence des métaux simples, la réflectivité en-dessous de ce seuil n'augmente pas abruptement, mais progressivement (comportement quasi-linéaire), pour tendre vers 1 à fréquence nulle.¹⁴ Phénoménologiquement, on peut reproduire plus ou moins bien cette forme de réflectivité avec un plasmon (*i.e.*, un gaz d'électrons libres) de faible concentration de porteurs, et un ou quelques oscillateurs très intenses et anormalement larges (largeur \gtrsim fréquence centrale) décrivant une forte absorption dans le MIR. Ces oscillateurs sont souvent appelés "bandes d'infrarouge moyen" (MIB's). Si l'on veut que cette phénoménologie représente des propriétés physiques, la nature précise des bandes d'infrarouge moyen est un sujet d'intense recherche et débat. Plusieurs interprétations et modèles existent : absorption d'origine polaronique¹⁵ (auto-piégage de l'électron dans la perturbation du potentiel du réseau créé par lui-même), bipolaronique (deux électrons piégés dans le même puits), magnons¹⁶ (des électrons bloqués par des distorsions du réseau créés par des états (antiferro)magnétiques). L'intérêt suscité par le comportement dans l'infrarouge moyen est lié à la compréhension de la nature des excitations électroniques dans l'état normal des cuprates : fortes interactions électron-phonon, ou corrélations antiferromagnétiques, par exemple [22, 23].

¹⁴La réflectivité de tout composé avec des porteurs de charge mobiles est identiquement unitaire à fréquence zéro.

¹⁵Pour des approches complètes et nombreuses références à propos des polarons dans les cuprates, voir par exemple les thèses de Ricardo Lobo [82] et de Paola Giura [83].

¹⁶Pour des nombreuses références à propos des magnons dans les cuprates, voir par exemple la thèse de Markus Grüninger [84], en particulier le Chapitre 5.

Nous ne chercherons, dans cette thèse, aucune analyse et interprétation de ces structures. Nous allons nous intéresser aux renseignements généraux fournis par les spectres optiques dans leur ensemble.

A des fréquences dans le FIR, et pour des composés avec une concentration faible des porteurs (par exemple, en régime très sous-dopé), la réponse électronique n'écrante pas totalement les excitations dues aux phonons actifs dans l'infrarouge. Ceux-ci sont alors bien visibles dans les spectres de réflectivité. Indépendamment du modèle choisi, le comportement des phonons dans les cuprates est raisonnablement bien compris¹⁷

Quand la température diminue en-dessous de T_c (Figure 2.14), un coude à $\hbar\omega \sim 100$ meV est clairement visible dans les spectres de réflectivité des cuprates. Il est associé avec l'augmentation de la réflectivité à plus basses fréquences induite par l'apparition du fluide supraconducteur. L'énergie de ce coude ne change pratiquement pas ni avec la température, ni avec le dopage, ce qui n'est pas encore bien compris. Pour les composés sous-dopés, le même coude, à pratiquement la même énergie, et avec la même "absence d'évolution", commence à se développer à des températures plus hautes que T_c . Il serait associé avec l'apparition du pseudogap, vraisemblablement *via* la diminution du taux de diffusion des quasiparticules. A très basse température ($T \ll T_c$), et à des fréquences en-dessous du gap optique présumé $2\Delta(0)$, la réflectivité des composés sous-dopés jusqu'à légèrement sur-dopés n'est pas unitaire, en raison des excitations nodales qui sont toujours présentes. La réflectivité des composés très sur-dopés (qui ont par ailleurs été très peu étudiés en optique) est déjà très élevée dans l'état normal. A cause des incertitudes (de l'ordre de 1%) dans la détermination de la valeur absolue de la réflectivité, il est alors difficile de savoir si la réflectivité en régime très sur-dopé atteint le seuil de réflectivité unitaire à une fréquence finie (ce qui signifierait l'absence des nœuds dans le gap du côté sur-dopé du diagramme de phase) [87, 88].

A part ces observations très générales, il est difficile (et souvent trompeur) d'essayer d'analyser les propriétés électroniques des cuprates seulement à partir des spectres de réflectivité. En effet, la réflectivité englobe à la fois l'absorption et la dispersion des porteurs de charge. Il est donc convenable de "changer" de fonction optique. Passons alors à la conductivité complexe.

Dans un métal conventionnel, la partie réelle de la conductivité à basse fréquence (en-dessous de la fréquence de plasma) présente un comportement $\sigma(\omega) \sim 1/\omega^2$; *i.e.*, un comportement du type "Drude". Dans les cuprates, à des températures bien supérieures à la température où le pseudogap se

¹⁷Des nombreuses références à propos des phonons dans les cuprates sont citées dans la thèse de Ricardo Lobo [82], Section 3.4.

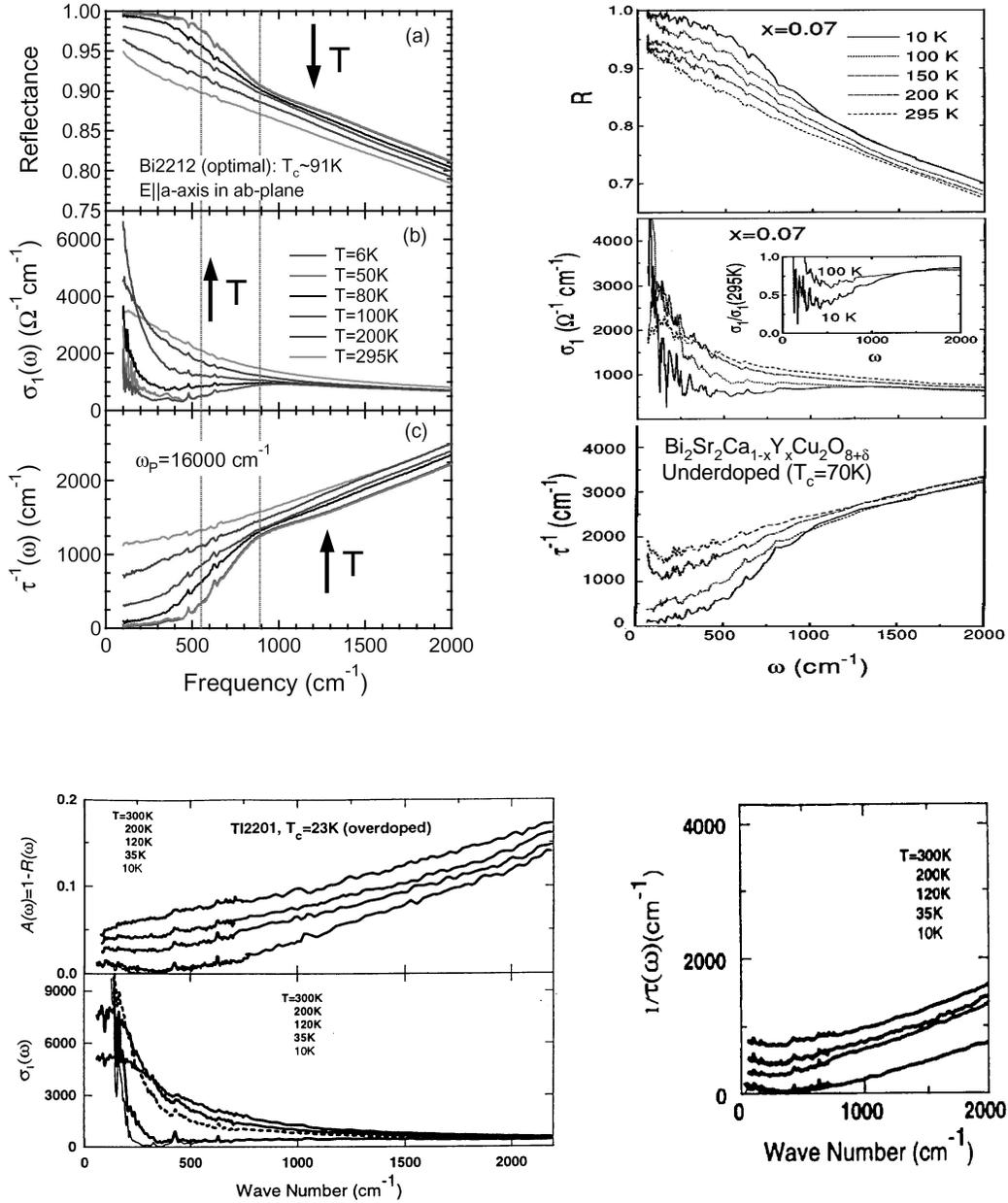


FIG. 2.14 – Evolution en fréquence, température et dopage de la réflectivité, conductivité réelle et taux de diffusion optique [Eqn. (2.1)] des plans ab . En haut à gauche, pour Bi-2212 optimalement dopé (référence [85]), à droite pour Bi-2212 sous-dopé (référence [86]). En bas, pour Tl-2201 très sur-dopé (noter que, au lieu de la réflectivité R , c'est l'absorption $A = 1 - R$ qui est représentée; référence [70]).

manifeste, la conductivité des plans diminue plus lentement, comme $\sigma_{ab}(\omega) \sim \omega^{-\alpha}$; $0.7 \lesssim \alpha < 2$ [89]. La Figure 2.14 montre un ensemble de courbes de conductivité, à différentes températures, pour trois échantillons avec trois niveaux de dopage différents.

L'évidence d'un gap "normal" (pseudogap à basse fréquence) dans la conductivité des plans CuO_2 est un sujet délicat, auquel nous nous sommes intéressés dans cette thèse. Quand la température diminue, la conductivité développe graduellement (vers ~ 100 meV pour le Bi-2212) une dépression, puis d'un pic, maladroitement appelé de "Drude" dans la littérature, qui devient plus étroit quand la température diminue. Ce comportement est compatible avec la résistivité des plans, qui diminue quand la température diminue. Ce qui n'a pas été éclairci jusqu'à maintenant, c'est si une perte *nette* du poids spectral¹⁸ a lieu à basse fréquence, et si oui, à partir de quelle température. La raison principale en est la précision des mesures (bruit important à cause notamment de la petite taille des monocristaux), qui empêche d'une part le suivi systématique en température de la conductivité et, d'autre part, les mesures à des fréquences en-dessous de $\sim 50 - 100$ cm^{-1} (on a donc difficilement accès à l'intégralité du poids spectral). Dans cette thèse, l'utilisation de couches minces (grande surface) nous a permis de faire des mesures de très grande précision, et la méthode que nous avons utilisée pour ajuster les spectres nous fournit des extrapolations très raisonnables de la conductivité jusqu'à fréquence nulle.

Puisqu'une perte du poids spectral à basse fréquence n'est pas évidente à partir de la partie réelle de la conductivité $\sigma_{ab}(\omega)$, plusieurs auteurs font souvent appel à une autre fonction optique : le taux de diffusion dépendant de l'énergie [70, 90]. Il y a au moins deux façons de définir cette fonction optique, toutes deux inspirées de la conductivité du modèle de Drude. La plus souvent utilisée est

$$\frac{1}{\tau(\omega)} = \epsilon_v \Omega_p^2 \text{Re} \left(\frac{1}{\sigma(\omega)} \right), \quad (2.1)$$

où les constantes ϵ_v et Ω_p sont respectivement la constante diélectrique du vide et la fréquence de plasma du système. Formellement, ce taux de diffusion n'est pas identique au taux de diffusion de transport "à la Boltzmann" [70, 91]. Ce taux de diffusion développe une dépression à basse fréquence (toujours en dessous de $\hbar\omega \sim 100$ meV, Fig. 2.14) quand la température diminue, ce qui a été souvent interprété comme "le pseudogap", dénomination

¹⁸Le poids spectral optique est l'aire sous la conductivité. Quand cette aire est calculée jusqu'à une fréquence donnée, elle est proportionnelle au nombre de porteurs de charge participant à la réponse du système jusqu'à ladite fréquence.

imprécise car cette fonction n'a pas de relation directe avec la densité d'états au niveau de Fermi. Ce que l'on peut dire est que probablement la suppression de $1/\tau(\omega)$ est, de même que l'inflexion de ρ_{ab} , une manifestation de la réduction du taux de diffusion de transport causée par l'ouverture du pseudogap dans la densité d'états. Dans la gamme de fréquences $\sim 100 - 600$ meV, le taux de diffusion optique est approximativement linéaire. Ceci rappelle le comportement "linéaire" de la résistivité. Quand la concentration de porteurs diminue, $1/\tau(\omega)$ augmente (voir les échelles, Fig. 2.14), ce qui suggère une diminution du temps de vie des quasiparticules.

Pour des composés sous-dopés jusqu'à légèrement sur-dopés, le passage vers l'état supraconducteur ne montre aucune signature additionnelle dans la partie réelle de la conductivité. La structure en creux continue à se développer. Le pic à basse fréquence ne semble pas disparaître, mais ici à nouveau la précision des mesures ne permet pas de décrire son évolution précise. Les excitations nodales de basse fréquence empêchent la formation d'un gap optique complet. Pour les composés très sur-dopés, le passage à l'état supraconducteur coïncide plus ou moins avec la dépression de la conductivité.

Pour finir cette section, il nous paraît intéressant de mentionner les résultats fournis par une technique de spectroscopie optique récemment développée : la spectroscopie de réflectivité différentielle par modulation de la température (TDR) [92, 93]. Cette technique permet de mesurer avec une très grande précision ($< 0.005\%$ relatif) des changements dans la réflectivité induits par les changements en température. Les auteurs ont trouvé que, lors de la transition supraconductrice, les changements observables dans la réflectivité ont lieu seulement dans deux gammes spectrales : dans la région des phonons (FIR), et dans la région de la bande de transfert de charge (visible) [93].

2.3.2 Réponse optique des porteurs suivant l'axe c

La conductivité optique selon l'axe c sur YBCO-123 a été en fait la première indication spectroscopique d'un "gap normal" dans les degrés de liberté de charge [94, 95]. Ces études ont montré une suppression de $\sigma_c(\omega)$ en-dessous de $\hbar\omega \approx 400$ cm⁻¹, se développant bien au-dessus de T_c et suivant la diminution en température observée dans le déplacement de Knight (Fig. 2.15). Cette suppression de $\sigma_c(\omega)$ est en accord avec le comportement "semiconducteur" de ρ_c . En fait, dans l'état normal, les valeurs de $\sigma_c(\omega)$ extrapolées à fréquence nulle coïncident très bien avec les valeurs données par la résistivité, ce qui suggère la non-existence d'un pic de conductivité à plus basses fréquences (*i.e.*, la non-existence de transport "cohérent" par des quasiparticules bien définies). L'amplitude de ce gap optique diminue quand le dopage augmente, et il n'y a pas de pseudogap pour des composés surdopés

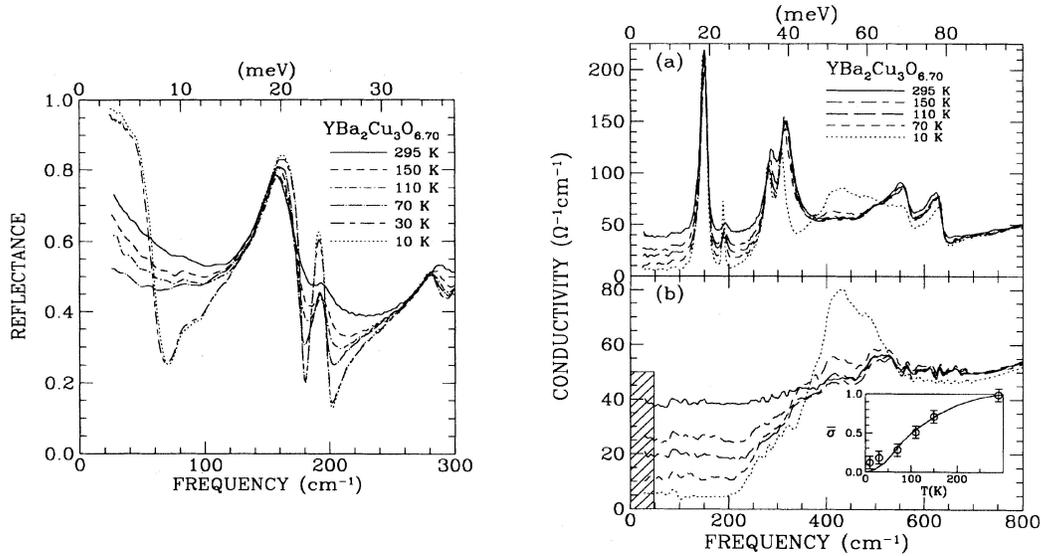


FIG. 2.15 – Evolution en fréquence et température de la réflectivité et la conductivité réelle suivant c . A gauche, spectres de réflectivité suivant c pour un échantillon d'YBCO-123 sous-dopé ($T_c = 63$ K). A température ambiante, et à basse fréquence, l'échantillon montre un faible comportement métallique. En dessous de la température critique, le bord de plasma de Josephson apparaît. A droite, la conductivité correspondante avec 6 phonons présents (a) et soustraits (b) pour donner la contribution électronique. Noter que le pseudogap est clairement visible bien en-dessous de T_c . L'encadré compare (en unités normalisées à température ambiante) la conductivité suivant c à 50 cm^{-1} avec le déplacement de Knight pour le Cu(2) du même composé. D'après la référence [94].

[96]. Toutes ces observations suggèrent qu'il existe un pseudogap (un vrai) dans la réponse suivant l'axe c . Certains auteurs ont même suggéré que $\sigma_c(\omega)$ peut être déduit des résultats d'ARPES autour de la direction $(\pi, 0)$ de la zone de Brillouin des plans CuO_2 [96].

Dans l'état supraconducteur, les paires de Cooper peuvent sauter de façon cohérente (par effet Josephson) entre les plans CuO_2 . La réflectivité selon l'axe c , qui est très basse dans l'état normal, développe alors un bord de plasma très raide à des fréquences $\sim 10 - 200$ cm^{-1} , dépendant du matériau [94, 95, 97, 98]. Ce bord de plasma est relié à la densité superfluide, et bien sûr diminue quand la température augmente.

Certains résultats récents sur l'électrodynamique de l'état supraconducteur suivant l'axe c ont suscité un vif intérêt. Premièrement, en mesurant par deux méthodes indépendantes (réflectivité infrarouge et imagerie des vortex par microscopie SQUID à balayage) la longueur de pénétration de London suivant c d'un composé optimalement dopé, l'équipe de D. van der Marel [99] a déterminé le *changement d'énergie cinétique* (une *diminution*, en fait)

suivant \mathbf{c} des porteurs de charge induit par la transition supraconductrice. Ce changement d'énergie cinétique est donné par l'énergie de couplage Josephson entre les plans CuO_2 [100], qui à son tour est reliée à la longueur de pénétration de London. La question est de savoir si la diminution de l'énergie *totale* du système, nécessaire pour garantir l'apparition de l'état supraconducteur, est imputable à une diminution de l'énergie cinétique suivant \mathbf{c} des porteurs, comme le prévoient certains modèles [100, 101, 21].¹⁹ Les auteurs ont alors trouvé que la diminution d'énergie cinétique était trop petite (d'au moins deux ordres de grandeur) vis-à-vis de l'énergie de condensation, et donc ne pouvait pas rendre compte de l'apparition de la supraconductivité.²⁰

Plus tard, des expériences de réflectivité infrarouge suivant l'axe \mathbf{c} menées par l'équipe de D. Basov [104] ont montré que le poids spectral du fluide supraconducteur était au moins deux fois plus grand que le poids spectral perdu (suivant \mathbf{c}) à basses fréquences (FIR) lors de la transition supraconductrice (grandeurs toutes deux mesurables par spectroscopie infrarouge). Ceci impliquerait que des excitations de haute énergie jouent un rôle important dans le mécanisme d'appariement. Les auteurs ont exploré la possibilité d'interpréter aussi leurs résultats en termes d'une *diminution de l'énergie cinétique* suivant \mathbf{c} des porteurs de charge induite par la transition supraconductrice [105] (section 2.4). Toutefois, comme les mêmes auteurs l'ont fait remarquer après [105], les analyses de l'évolution du poids spectral entre l'état normal et l'état supraconducteur le long de l'axe \mathbf{c} se heurtent à deux difficultés fondamentales. D'une part, il faudrait comparer le changement de poids spectral "normal-supra" à la même température $T \ll T_c$, pour ne pas prendre en compte des changements de la conductivité en-dessous de T_c qui n'ont rien à voir avec l'apparition de la supraconductivité. Dans les cuprates, ces changements sont importants [106, 107]. Cette comparaison est impraticable pour la plupart des cuprates (champ magnétique critique trop intense). D'autre part, la présence du pseudogap dans la réponse optique suivant \mathbf{c} implique que, même dans l'état normal, une grande partie du poids spectral dans le FIR a été transféré vers des énergies MIR et visible, au-delà de la gamme spectrale normalement accessible en spectroscopie optique de l'axe \mathbf{c} . Le véritable comportement "normal" (sans pseudogap) du système électronique est alors inconnu. Enfin, même si le poids spectral perdu suivant \mathbf{c} dans le FIR est la moitié du poids spectral du condensat, la faible valeur de l'énergie cinétique

¹⁹A noter que, dans les supraconducteurs BCS, l'énergie cinétique *augmente* quand le matériau devient supraconducteur [102, 103], indépendamment du mécanisme d'appariement. Toutefois, les changements d'énergie cinétique dans le cas BCS sont négligeables, et c'est la diminution de l'énergie potentielle qui l'emporte.

²⁰Contrairement à ce qui suggère le modèle "inter-layer tunnelling" (ILT) proposé par Anderson [101, 21].

suivant \mathbf{c} des porteurs dans les cuprates (comparée à celle des porteurs suivant les plans CuO_2) implique que la diminution de l'énergie cinétique lors de la transition est très petite devant l'énergie de condensation [103], tel que le montrent les résultats de l'équipe de van der Marel cités plus haut.

Dans cette thèse, nous avons fait une analyse des changements du poids spectral lors de la transition supraconductrice similaire à celle évoquée ci-dessus. Dans la réponse optique des plans CuO_2 , la première des difficultés mentionnées est aussi présente, mais quantifiable dans notre cas, grâce à la précision de nos mesures. Nous verrons aussi que *le pseudogap ne se manifeste pas dans la réponse optique des plans CuO_2* , éliminant la deuxième difficulté.

2.4 Approche théorique de la structure électronique des cuprates

Le but de cette section, dernière du chapitre, est bien plus modeste que son titre ne l'indique. Nous n'allons pas parcourir le vaste éventail coloré des modèles existant à ce jour pour essayer d'expliquer la physique de cuprates. Nous allons nous contenter d'aborder quelques points à la base de nombreuses approches théoriques. Nous viserons surtout les aspects les plus pertinents pour cette thèse.

Nous avons déjà mentionné que, là où la théorie de bandes prédit un métal, les fortes répulsions Coulombiennes entre deux électrons sur le même site de cuivre font des cuprates non dopés des isolants antiferromagnétiques. Le modèle le plus simple pour décrire la compétition entre les fortes corrélations électroniques et les effets de bande est le *modèle de Hubbard à une bande* [108, 109, 110, 111, 112] :

$$\mathbb{H} = -t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} \left(c_{i, \sigma}^\dagger c_{j, \sigma} + h.c. \right) + U \sum_i n_{i, \sigma} n_{i, -\sigma}. \quad (2.2)$$

Ici, les opérateurs $c_{i, \sigma}^\dagger$ ($c_{j, \sigma}$) créent (annihilent) un trou avec un spin σ sur le site i d'un réseau carré, et les $n_{i, \sigma} = c_{i, \sigma}^\dagger c_{i, \sigma}$ sont les opérateurs nombre de trous. La première sommation est effectuée seulement sur les premiers voisins, que l'on a supposés ayant des orbitales de type s ($t_{ij} = t$). Le premier terme de ce Hamiltonien est du type liaisons fortes ("tight-binding"), et décrit l'énergie cinétique en termes du saut d'un électron du site i au site j . Le deuxième terme ne favorise pas la présence de deux électrons sur le même site à cause d'une forte répulsion (Coulombienne) U sur-site.

Ce modèle capture l'essentiel de la physique de basses énergies des cuprates, comme l'a fait remarquer Anderson [113]. Le modèle de Hubbard à

une bande n'est simple qu'en apparence. En régime de couplage intermédiaire, pour $t \sim U$, seule la solution analytique exacte en 1D est connue. On peut essayer de comprendre quelques aspects de la physique à basse énergie issue de ce modèle en considérant les deux cas limites $U/t \rightarrow 0$ (ou $U = 0$) et $U/t \rightarrow \infty$.

Dans le premier cas, on retrouve l'expression de la fonction de dispersion de l'énergie que l'on a dans dans l'approximation des liaisons fortes. En condition de demi-remplissage ("half-filling") la dispersion de l'énergie prend donc la forme

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = -2t [\cos(k_x x) + \cos(k_y y)], \text{ pour } U/t \rightarrow 0, \quad (2.3)$$

et l'on a un conducteur avec une surface de Fermi similaire à celle schématisée sur la Figure 2.7.

Pour le deuxième cas ($U/t \gg 1$), l'occupation double d'un site est fortement défavorisée, ce qui entraîne une localisation électronique ainsi que la création de moments magnétiques locaux. Considérons le cas dans lequel l'état fondamental est celui de demi-remplissage (c'est-à-dire que l'on a un électron par site), et plaçons-nous à $t = 0$. Le premier état excité est obtenu en ajoutant un électron au système. Ce nouvel électron aura une énergie augmentée de la quantité U par rapport à celle de l'état fondamental, car l'électron doit se mettre sur un site déjà occupé. Il y a alors un gap d'énergie égale à U entre l'état fondamental et le premier état excité. Si maintenant on considère une probabilité de saut non nulle ($t \neq 0$), ces deux niveaux énergétiques deviennent deux bandes de largeur $2t$, comme l'illustre la Figure 2.16. Les deux bandes s'appellent "bande de Hubbard inférieure" (LHB), et "bande de Hubbard supérieure" (UHB).

En fait, quand $U/t \gg 1$, un développement du Hamiltonien de Hubbard au deuxième ordre en t aboutit au célèbre *modèle $t - J$* :

$$\begin{aligned} \mathbb{H} &\approx -t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} \left(\hat{c}_{i, \sigma}^\dagger \hat{c}_{j, \sigma} + h.c. \right) + J \sum_{\langle ij \rangle} \left(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j \right), \text{ où} \\ \hat{c}_{i, \sigma}^{(\dagger)} &= c_{i, \sigma}^{(\dagger)} (1 - n_{i, -\sigma}), \text{ et} \\ \mathbf{S}_i &= \frac{1}{2} \sum_{\langle \alpha \beta \rangle} c_{i, \alpha}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\alpha \beta} c_{i, \beta}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

L'opérateur $\boldsymbol{\sigma}$ est un vecteur qui a pour composantes les matrices de Pauli, et la constante $J = 4t^2/U$ est l'intégrale d'échange. En condition de demi-remplissage ($n_{i, \sigma} = 1$, dopage nul), il existe une bande interdite (un gap) pour les excitations de charge, et les excitations de basse énergie du modèle $t - J$ sont alors magnétiques et décrites par le Hamiltonien de Heisenberg. La valeur positive de J donne une organisation antiferromagnétique des spins.

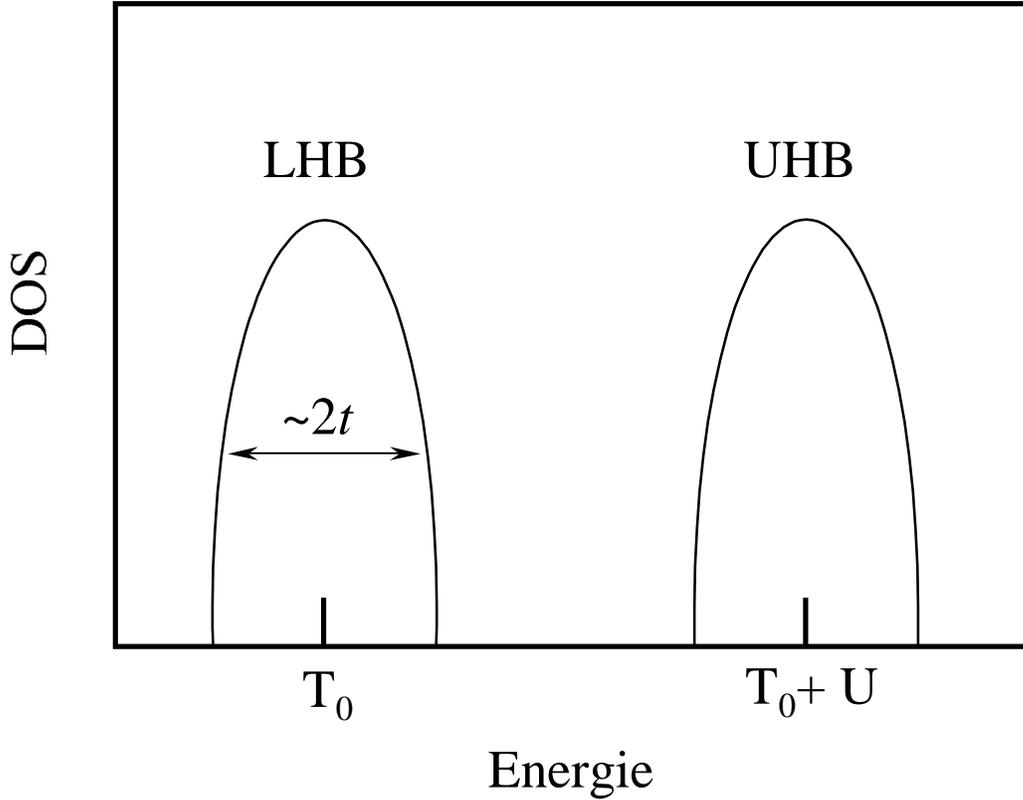


FIG. 2.16 – Représentation schématique de la division de la bande de conduction due à la présence des corrélation électroniques. T_0 est l'énergie de l'état fondamental, U est l'énergie de répulsion sur-site, et t est l'amplitude de probabilité de saut d'un site au site voisin.

On avait déjà remarqué que, dans les cuprates, on retrouve les deux bandes $2p_x$ et $2p_y$ de l'oxygène, et la bande $3d_{x^2-y^2}$ du cuivre, dont la proximité énergétique et le recouvrement géométrique suggèrent une hybridation. Certains auteurs [114] ont alors remarqué qu'il serait plus réaliste d'utiliser un modèle de Hubbard à *trois* bandes. Le modèle de Hubbard à trois bandes est, on le suspecte bien, encore moins "simple" que le modèle de Hubbard à une bande. Nous épargnerons au lecteur (et nous n'avons pas examiné nous mêmes) toutes les subtilités et les classifications des solutions approximatives possibles de ce modèle.²¹ En traits généraux, en condition de demi-remplissage, on arrive au schéma de la Figure 2.3. Au-dessus de l'énergie de Fermi, on retrouve la bande supérieure de Hubbard (UHB), à caractère majoritairement d , vide. En-dessous du niveau de Fermi, on retrouve

²¹Des approches pédagogiques et très complètes se trouvent dans les références [83, 84]

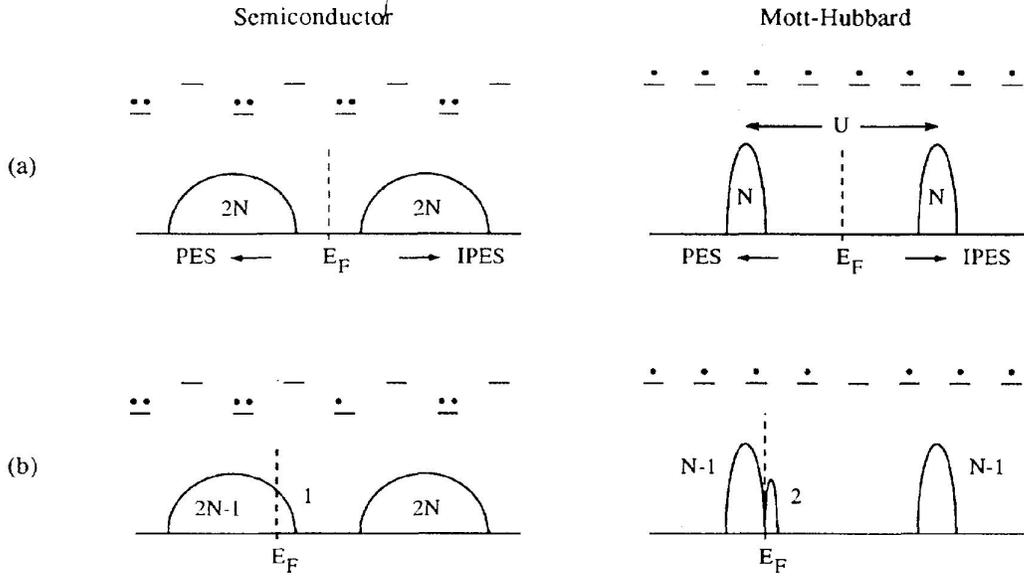


FIG. 2.17 – Représentation schématique des bandes pour un semiconducteur et pour un système de Hubbard à une bande (appelé aussi système de Mott-Hubbard). Les figures (a) se réfèrent aux systèmes en absence de dopage et en condition de demi-remplissage. Les figures (b) se réfèrent aux systèmes dopés avec un trou. N est le nombre de sites dans le système, E_F l'énergie de Fermi, et U la répulsion Coulombienne sur-site. PES = Photoemission Spectrum ; IPES = Inverse Photoemission Spectrum. D'après la référence [116].

les deux bandes p de l'oxygène et la bande inférieure de Hubbard (à caractère d), toutes trois pleines. Ici, c'est alors la bande de l'oxygène qui joue le rôle de la bande de valence. D'autre part, lorsque l'hybridation entre la UHB et les états liés aux trous sur les orbitales de l'oxygène est prise en compte, la bande liante p est séparée en deux bandes (le singulet et le triplet de Zhang-Rice [115]) suffisamment éloignées pour que l'on puisse négliger celle de plus basse énergie (le triplet, en l'occurrence). Le problème devient alors équivalent au cas du modèle de Hubbard à une bande, avec comme paramètre " U " le gap de transfert de charge Δ_{CT} , et le paramètre $t \approx t_{pd}^2 / \Delta_{CT}$ (t_{pd}^2 est la probabilité de saut d'une orbitale p vers une orbitale d). Il est nécessaire de rappeler encore une fois que toutes ces considérations proviennent de solutions approximatives du modèle de Hubbard.

Restons donc dans le cadre du modèle de Hubbard à une bande, et intéressons-nous maintenant d'un peu plus près au dopage. Comme nous l'avons déjà noté (voir la Fig. 2.13), le dopage dans les cuprates se traduit expérimentalement par un décalage du poids spectral²² des hautes énergies

²²Le poids spectral associé au retrait de tous les électrons (remplissage de tous les trous)

vers les basses énergies. Ceci est assez différent du comportement d'un isolant conventionnel, pour lequel les interactions Coulombiennes électroniques peuvent être ignorées. Pour un semiconducteur avec N sites, par exemple, la situation de départ est donnée par une bande de conduction complètement vide ($2N$ états non occupés) et une bande de valence totalement pleine ($2N$ états occupés). Voir la Figure 2.17 à gauche. Les deux bandes sont séparées par un gap d'énergie E_{gap} . Lorsqu'on retire un électron, on introduit un niveau d'impureté qui va se localiser au-dessus de la bande de valence (le niveau de Fermi recule). Le nombre de façons différentes de retirer un électron est alors $2N - 1$. D'autre part, le nombre de façons différentes d'ajouter un électron est $2N + 1$, réparties ainsi : $2N$ dans la bande de conduction, à haute énergie, et 1 dans la partie non-occupée de la bande de valence, à basse énergie. Le poids spectral (le nombre effectif de porteurs de charge) à basse fréquence est alors augmenté d'une unité, mais le poids spectral de la bande à haute énergie reste inchangé. Quand on dope un semiconducteur, si les interactions électroniques sont négligées, on a donc un simple repositionnement du potentiel chimique, le poids spectral à basse fréquence croît comme x (le dopage), et il n'y a pas de décalage du poids spectral des hautes énergies.

Le modèle de Hubbard à une bande, où les fortes répulsions Coulombiennes jouent un rôle important, permet de comprendre le décalage du poids spectral observé pour les cuprates [116]. Ici, la situation de départ (N sites) est donnée par la LHB pleine (N états occupés, chacun par un seul électron), et l'UHB vide (N états non occupés). Voir la Figure 2.17 à droite. Le poids spectral de chaque bande est alors égal à N . Si l'on introduit maintenant un trou (c'est à dire, on enlève un électron de la LHB), il reste $N - 1$ états occupés par un électron, et le poids spectral de la LHB sera $N - 1$. En même temps, on a $N - 1$ façons différentes pour ajouter un électron sur un site *déjà occupé*, et donc le poids spectral de l'UHB sera aussi $N - 1$. Il ne nous reste que le site vide, pour lequel il y a *deux* façons d'ajouter un électron (spin up et spin down), tous deux appartenant à la LHB. Ainsi, près du niveau de Fermi, à basse énergie, on retrouve 2 façons différentes d'*ajouter* un électron, tandis qu'à haute énergie (dans l'UHB) on en a $N - 1$. De cette sorte, pour un dopage x , le poids spectral basse-fréquence augmente comme $2x$, et celui de haute fréquence *diminue* comme $1 - x$. Il y a eu Nx états transférés de haute énergie vers les basses énergies.

La spectroscopie infrarouge-visible permet d'accéder au poids spectral des excitations électroniques de basse énergie. Le modèle de Hubbard à une bande (avec dopage non négligeable, pour avoir un système non isolant), en présence

est égal au nombre total des états occupés (vides).

d'une perturbation due à une onde électromagnétique, a été beaucoup étudié [117, 118, 119, 120, 121, 122, 123]. Le résultat est que le poids spectral de basse fréquence est une mesure de l'énergie cinétique des porteurs de charge :

$$\int_0^{\Omega_M} \sigma_1(\omega) d\omega = 2\pi^2 \epsilon_v \frac{e^2 a^2}{\hbar^2 V} E_k. \quad (2.5)$$

Ici, Ω_M est une coupure en énergie au-dessus de toutes les transitions dans la bande de conduction, mais en-dessous des énergies comprenant des transitions inter-bande, et $\sigma_1(\omega)$ est la partie réelle de la conductivité le long de la direction de polarisation du champ électrique. ϵ_v est la constante diélectrique du vide, a est l'espacement du réseau le long de la direction de polarisation du champ électrique, V est le volume par site et $T_k = -E_k$ l'énergie cinétique par site.^{23,24}

Ce rappel du modèle de Hubbard est la base minimale à partir de laquelle nous essayerons d'analyser quelques uns de nos résultats. Ainsi, à ce point de la discussion, il nous reste à voir comment expérimentalement, pour un cuprate *dopé* et supraconducteur, le poids spectral à basses fréquences évolue avec le dopage, la température et le changement d'ordre (normal \rightarrow supra). C'est à ces questions que nous avons voulu faire un apport modeste dans cette thèse.

²³A noter que, dans un modèle de liaisons fortes (comme celui de Hubbard), l'énergie de référence est le centre de la bande, indépendamment de l'énergie de Fermi, de façon telle que l'énergie cinétique est toujours négative.

²⁴La formule (2.5), avec $T_k = -E_k$ l'énergie cinétique par site, est très générale, même au delà du modèle de Hubbard à une bande. On peut montrer en effet qu'elle est valable pour tout système qui comporte des interactions locales (des interactions qui ne transportent pas de quantité de mouvement \mathbf{k}), et ayant un Hamiltonien avec termes de saut entre premiers voisins seulement. Dans ce cas, il faut intégrer jusqu'à l'infini pour les fréquences, et ne pas considérer les transitions inter-bande [103, 124, 125].

Chapitre 3

Echantillons et Instrumentation

Pour nos études de spectroscopie infrarouge, nous avons utilisé des couches minces du composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212, où δ représente le dopage en oxygène) préparées et caractérisées par l'équipe d'Hélène Raffy au Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay. Le Bi-2212, dont la structure est schématisée dans la Figure 2.1, est l'un des supraconducteurs à haute température critique le plus étudié par différentes techniques expérimentales autre la spectroscopie infrarouge —en particulier la photoémission qui, étant sensible à la surface de l'échantillon, tire avantage du fait que le Bi-2212 se clive très facilement entre les plans isolants BiO, ce qui rend une surface propre et stable en δ quand le clivage se fait en ultra-vide. Ceci rend cet composé très intéressant pour les comparaisons approfondies des propriétés électroniques issues des différentes sondes expérimentales. D'autre part, le choix des couches minces pour nos études, plutôt que des monocristaux, obéit à deux raisons :

1. La première, de par leur épaisseur (typiquement $\lesssim 5000 \text{ \AA}$), le dopage *en volume* (par opposition au risque de dopage près de la surface des monocristaux) des couches minces peut-être varié dans une très large plage (isolant à fortement surdopé) en n'utilisant que de l'oxygène. En effet, la faible épaisseur facilite le déplacement d'oxygène vers l'intérieur ou l'extérieur de la totalité de la couche. Ceci est impraticable avec des monocristaux, que l'on est amené à doper avec d'autres atomes (Pb ou Y pour le Bi-2212), avec des effets difficiles à contrôler sur les phénomènes de transport.
2. La deuxième raison est que les couches minces peuvent présenter une grande surface ($\sim 10 \times 10 \text{ mm}^2$) avec pour autant la même qualité

optique que celle d'un monocristal (dont la surface est en général $\sim 1 \text{ mm}^2$). Or, dans l'infrarouge, le niveau du bruit de détection est indépendant de l'intensité du signal (le bruit est du type "Nyquist-Johnson"), et donc le rapport signal/bruit croît, en principe, avec la surface optique effective. Ceci nous a permis de résoudre des changements relatifs dans la réflectivité de l'ordre de 0.2% —une résolution sans précédent dans les études de spectroscopie IR des cuprates. Nous avons ainsi suivi en détail l'évolution en température des fonctions optiques (avec des intervalles de 10 – 20 K), ce qui n'avait pas été fait jusqu'à maintenant, et qui est très important pour l'étude systématique d'une électrodynamique aussi complexe que celle des cuprates.

La présence du substrat (SrTiO_3 dans nos échantillons) derrière la couche mince représente, pour les études infrarouges, la difficulté la plus préminente. En effet, pour Bi-2212 optimalement dopé à 300 K, à des fréquences de l'ordre de 500 cm^{-1} (infrarouge moyen), l'indice d'extinction κ (partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe, c.f. chapitre 4) est $\kappa \sim 10$. Dans ces conditions, la profondeur de pénétration du champ électromagnétique est alors $\sim 3200 \text{ \AA}^1$, du même ordre de grandeur que l'épaisseur typique des couches minces. Les spectres de réflectivité des couches minces sont alors constitués d'un "mélange" compliqué des spectres du Bi-2212 et du substrat. Toutefois, cette difficulté peut être contournée (la procédure est détaillée dans le chapitre 7).

Dans ce chapitre nous présenterons quelques généralités sur la synthèse du Bi-2212 sous forme de couche mince². Nous montrerons aussi les différentes mesures de caractérisation effectuées sur nos échantillons (résistance, rayons X, rétrodiffusion de Rutherford), et expliquerons la caractérisation de la qualité optique de ses surfaces en utilisant la microscopie infrarouge. Enfin, nous donnerons un bref aperçu des instruments et des techniques de mesure en spectroscopie infrarouge.

3.1 Les couches minces de Bi-2212

Les couches minces utilisées dans cette thèse ont été préparées par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence [126, 127]. Dans ce procédé, la cible du matériau à déposer est bombardée par un flux de particules énergétiques créé

¹Cette profondeur de pénétration est une "profondeur de peau" à fréquence non nulle. Elle ne doit pas être confondue avec la profondeur de pénétration de London.

²Une discussion approfondie sur la synthèse et la caractérisation des couches minces de Bi-2212 que nous avons utilisées, se trouve dans la thèse de Zorica Konstantinović, référence [126]

par un plasma d'argon-oxygène. La matière arrachée de la cible se dépose sur le substrat, chauffé à haute température ($\gtrsim 700^\circ\text{C}$), ce qui permet la cristallisation au cours du dépôt. La source magnétron concentre le plasma et augmente la vitesse de dépôt.

Le substrat pour tous les échantillons de cette thèse est SrTiO_3 monocristallin, orienté [001] ($\sim 6 \times 6 \times 0.5 \text{ mm}^3$). Sa structure cristalline (cubique avec $a \approx 3.9 \text{ \AA}$ —à comparer avec la distance entre deux atomes de cuivre dans la direction -Cu-O-Cu- du Bi-2212, c'est à dire $5.4/\sqrt{2} \text{ \AA}$) et ses coefficients de dilatation sont proches de ceux du Bi-2212. En plus, il ne réagit pas chimiquement avec le film (il n'y a pas d'interdiffusion d'atomes) lors du dépôt à haute température.

L'analyse des rayons X montre que les films ainsi obtenus sont épitaxiés³ et *monophasés* (seule la phase 2212 est présente), avec l'axe c perpendiculaire au substrat [126]. Le fait que la proportion relative des cations (en particulier, le rapport Bi/Sr) soit respectée dans les couches minces permet de sur-doper convenablement, et implique aussi que leur température critique maximale est plus basse ($\sim 80 \text{ K}$) que celle des monocristaux ($\sim 90 \text{ K}$). Les axes \mathbf{a} et \mathbf{b} présentent une seule orientation (45° par rapport aux axes du substrat), avec un échange possible entre \mathbf{a} et \mathbf{b} d'un grain à l'autre. Les directions -Cu-O-Cu- sont parallèles aux axes [100] et [010] du substrat.

Les films préparés par le procédé ci-dessus sont habituellement dans un état voisin de l'état optimal. Le changement de la teneur en oxygène du film est effectué par des recuits de courte durée à basse température et dans une atmosphère contrôlée en oxygène (environ 430°C pendant une heure et demie) pour augmenter le dopage, ou sous vide ($\sim 220 - 330^\circ\text{C}$ pendant quelques dizaines de minutes) pour le diminuer. Les propriétés électroniques d'un même film sont ainsi changées de façon réversible et dans un grand intervalle de dopage.

La concentration de porteurs pour un échantillon donné est établie à partir de la loi empirique $T_c/T_c^{max} = 1 - 82.6 \times \delta^2$, où $\delta = |p - p_{max}|$ [128, 129]. On retrouve alors que les paramètres cristallins du Bi-2212, principalement c , varient avec la teneur en oxygène. En allant du côté surdopé vers le côté sous-dopé, la valeur de c augmente linéairement jusqu'à une certaine valeur ($p \sim 0.04 - 0.08$), après quoi elle paraît saturer.

La méthode de rétrodiffusion Rutherford de noyaux d'hélium (RBS) permet de vérifier la composition des films. La méthode consiste à analyser l'énergie des particules $^4\text{He}^+$ rétrodiffusées après interaction avec les différents éléments présents dans le film. Le rapport entre les énergies avant et après

³Une couche mince est dite *épitaxiée* si elle présente la même orientation que le substrat sous-jacent.

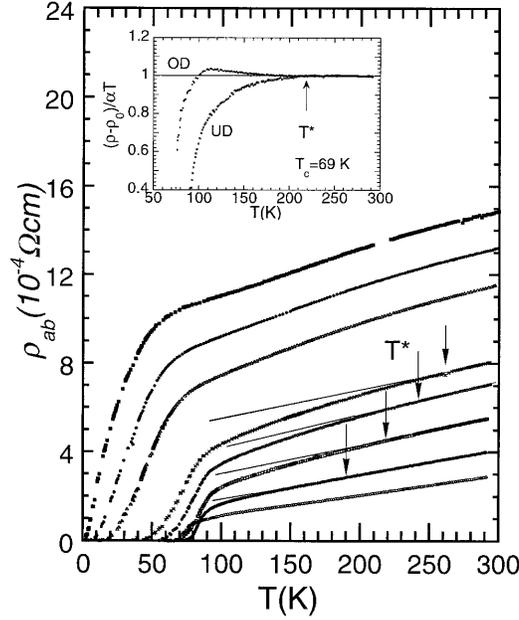


FIG. 3.1 – Dépendance en température de la résistivité dans le plan d’une couche mince de Bi-2212, mesurée pour différentes valeurs du dopage. L’encadré montre $[(\rho_{ab}(T) - \rho_0) / \alpha T]$ en fonction de la température pour un état surdopé (OD) et un état sous-dopé (UD), tous deux avec $T_c = 69$ K. Les paramètres ρ_0 et α sont obtenus à partir d’un ajustement linéaire de la partie haute température de $\rho_{ab}(T)$ [130].

la diffusion est lié aux masses des éléments présents et à leur position, ce qui permet leur identification et la détermination de l’épaisseur du film. Pour les expériences de spectroscopie IR, la connaissance de l’épaisseur du film est primordiale, car le processus de simulation et séparation des spectres du film et du substrat nécessite ce paramètre. Comme nous le verrons plus tard, une simulation correcte du spectre film + substrat est, par elle-même, une méthode très élégante et puissante pour vérifier, de façon indépendante, l’épaisseur du film.⁴

Enfin, la mesure de la résistance électrique en fonction de la température permet de contrôler la température critique et les propriétés de conduction électrique du film, permettant ainsi de situer la région de dopage dans laquelle se trouve l’échantillon. La figure 3.1 montre la résistivité typique des films fabriqués dans l’équipe d’Hélène Raffy [130]. Dans cette figure, le même film de Bi-2212 a été progressivement désoxygéné à partir d’un état surdopé [$T_c(R = 0) = 69$ K] jusqu’à un état très sous-dopé [$T_c(R = 0) < 4.2$ K]. De

⁴L’idée de base est d’étudier la séparation entre les franges d’interférence créés par la superposition des champs réfléchis sur les faces avant et arrière du film.

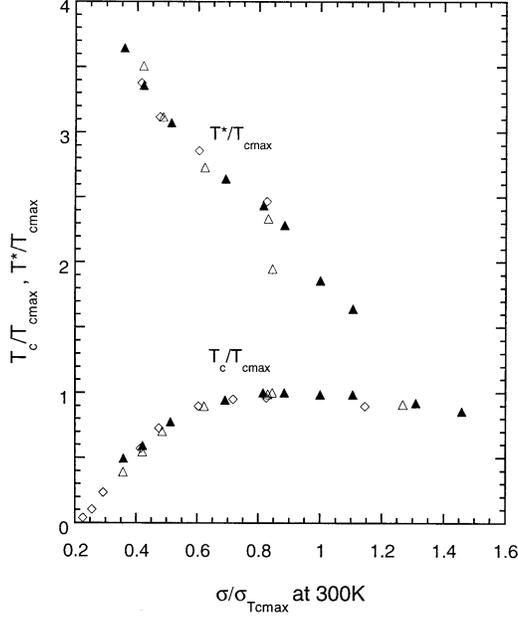


FIG. 3.2 – Diagramme de phase des couches minces du Bi-2212 obtenu à partir des courbes de résistivité. Les différents symboles correspondent à différents échantillons [130].

façon générale, la transition est plus large du côté sous-dopé, indiquant une plus forte “bidimensionalité” et, peut être, de plus grandes inhomogénéités de l’échantillon de ce côté du diagramme de phases⁵. A des températures proches de l’ambiante, $\rho_{ab}(T)$ est approximativement linéaire pour tous les états de dopage montrés. Lorsque la température est réduite, $\rho_{ab}(T)$ développe une courbure positive pour les états surdopés, et une courbure négative pour les sous-dopés. Ce dernier comportement correspond à un décrement supra-linéaire de $\rho_{ab}(T)$ pour des températures plus petites qu’une température T_ρ^* , signalée par les flèches (voir aussi l’encadré de la figure 3.1). Cette température T_ρ^* augmente quand T_c et le contenu d’oxygène diminuent. Ainsi, en faisant la même analyse pour plusieurs films, et en reportant T_c et T_ρ^* en fonction du dopage, un diagramme de phase unique (pour tous les films) est obtenu (figure 3.2). Dans cette figure, le contenu d’oxygène est paramétré par la conductivité σ_{ab} à 300 K, qui augmente de façon monotone avec le dopage [126]. La dépendance en dopage de T_ρ^* ainsi obtenue est en bon accord avec celle tirée des études de transport sur des monocristaux de Bi-2212 [73]. En plus, le diagramme de phase montré dans la figure 3.2 est en très bon

⁵Toutefois, les largeurs de transition pour nos échantillons (~ 20 K) sont parmi les meilleures au monde dans l’élaboration des couches minces de Bi-2212 [131].

accord avec le diagramme de phase obtenu par des mesures ARPES sur des monocristaux [40] ou sur des couches minces de l'équipe de H. Raffy étudiées par J. C. Campuzano [44]. Ainsi, le décrétement supra-linéaire de $\rho_{ab}(T)$ pour $T < T_{\rho}^*$ semblerait être relié à l'ouverture du pseudogap au voisinage de la surface de Fermi vue par ARPES. Nous allons approfondir ce point dans les chapitres suivants, à la lumière de nos propres résultats.

3.2 Echantillons

Nous présenterons ici tous les échantillons de Bi-2212 étudiés au cours de cette thèse (13 au total, tableau 3.1). Ils ont été caractérisés par des mesures de résistance électrique⁶. Leur épaisseur a été déterminée à partir des mesures RBS sur des échantillons témoins synthétisés dans les mêmes conditions. Ensuite, leur homogénéité optique dans l'infrarouge moyen a été caractérisée à l'aide d'un microscope infrarouge à température ambiante. Ceci nous a permis de choisir les échantillons avec les meilleures caractéristiques optiques et de transport pour mener sur eux des analyses approfondies à partir de leurs spectres de réflectivité.

Les échantillons sont étiquetés B##KDDD-[*série*], où B signifie "Bi-2212", ##K est la température critique $T_c(R = 0)$, et DDD le régime de dopage (UND pour sous-dopé, OPT pour optimalement dopé, et OVR pour surdopé). Le paramètre de série (s1, s2, etc.) signale si l'échantillon appartient à une série obtenue en changeant le dopage d'un même échantillon originel.

Les échantillons ultimement choisis pour les analyses et interprétations (trois) sont indiqués au tableau 3.1.

3.2.1 Caractérisation par μ IR des échantillons

Bien que la spectroscopie infrarouge mesure les propriétés optiques massives des cuprates (rappelons que la profondeur de pénétration du champ électromagnétique IR pour le Bi-2212 est $\gtrsim 3000 \text{ \AA}$, au moins cent mailles élémentaires), la qualité de surface de l'échantillon est un facteur très important pour la précision dans la mesure du spectre. En effet, comme nous le verrons plus tard, l'extraction des fonctions optiques du système nécessite la

⁶Les mesures de résistance pour les échantillons choisis seront présentées au Chapitre 5. La résistivité des échantillons n'est pas connue. Une telle mesure exigerait un tracé lithographique peu souhaitable avant les mesures optiques. Après les mesures optiques, la périphérie de l'échantillon a été dégradée par le contact avec le diaphragme de la canne de réflectivité (section 3.3.2), et la qualité de la surface du film n'est donc plus en assez bon état pour qu'un pont étroit soit représentatif.

Echantillon	T_c (K)	ΔT_c (K)	Épaisseur nominale (Å)	Épaisseur mesurée (Å)	Épaisseur Fit Optique (Å)	Choisi
B04KUND-s1	< 4.2	—	5000	—	3700	X
B32KUND-s1	32	35	5000	—	3700	X
B70KUND	70	15	5000	2160 ^a	2410	✓
B80KOPT	80	8	5000	3950 ^b	4337	✓
B66KOVr	66	10	5000	—	3278	X
B63KOVr	63	5	5000	2700 ^b	2970	✓
B45KOVr	45	10	5000	2160 ^a	2160	X
B79KOPT-s2	79	10	5000	5000 ^a	5980	X
B74KOVr-s2	74	10	5000	5000 ^a	4300	X
B79KUND-s3	79	15	3300	3500 ^b	3500	X
B74KOVr-s3	74	10	3300	3500 ^b	3500	X
B84KOPT-s3	84	15	3300	3500 ^b	3500	X
B63KUND-s3	63	25	3300	3500 ^b	3500	X

TAB. 3.1 – Caractéristiques des couches minces étudiées. ΔT_c est la largeur 10%-90% de la transition résistive. Les épaisseurs nominales sont obtenues à partir de la vitesse de dépôt. Les épaisseurs mesurées sont issues des analyses RBS sur (a) des échantillons témoin synthétisés avec les mêmes conditions sur un substrat de MgO, ou (b) l'échantillon lui-même.

connaissance de sa réflectivité *absolue*. Dans la pratique, la lumière réfléchiée par l'échantillon est comparée à celle réfléchiée par un miroir “parfait” (or pour l'infrarouge, argent pour le visible). Si la surface de l'échantillon présente trop d'irrégularités à l'échelle de la longueur d'onde utilisée, la diffraction et/ou la diffusion de la lumière réfléchiée va dégrader la précision de la mesure.

A l'aide d'un microscope infrarouge (μ IR), nous avons fait une caractérisation semi-quantitative, à température ambiante, de l'état de surface et l'homogénéité de la réponse infrarouge des différents échantillons. Nous avons utilisé le μ IR de la ligne de lumière MIRAGE au LURE d'Orsay [132].

Le μ IR est un microscope équipé d'une source intense de lumière émettant dans l'infrarouge, et dans lequel l'œil est remplacé par un détecteur approprié. Dans la pratique, la lumière focalisée sur un “point” de l'échantillon provient d'un spectromètre à Transformée de Fourier (dont le principe de fonctionnement sera expliqué dans la section 3.3.1). Ainsi, pour chaque point analysé, le spectre de réflectivité infrarouge est disponible.

Dans notre cas, chaque point analysé est une région de surface $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. Ceci est donc la résolution spatiale à laquelle nous avons travaillé. A noter que $20 \mu\text{m}$ équivalent à 500 cm^{-1} , fréquence dans l'infrarouge moyen (MIR). Nous avons alors, pour chaque point, enregistré le spectre dans la gamme spectrale $[500, 4000] \text{ cm}^{-1}$. Nous avons ainsi, pour chaque échantillon, fait des cartographies en balayant des zones d'aire $160 \times 160 \mu\text{m}^2$ typiquement.

Les figures 3.3 et 3.4 illustrent, respectivement, les cas d'une mauvaise et d'une bonne qualité optique IR. Nous avons trouvé que, généralement,

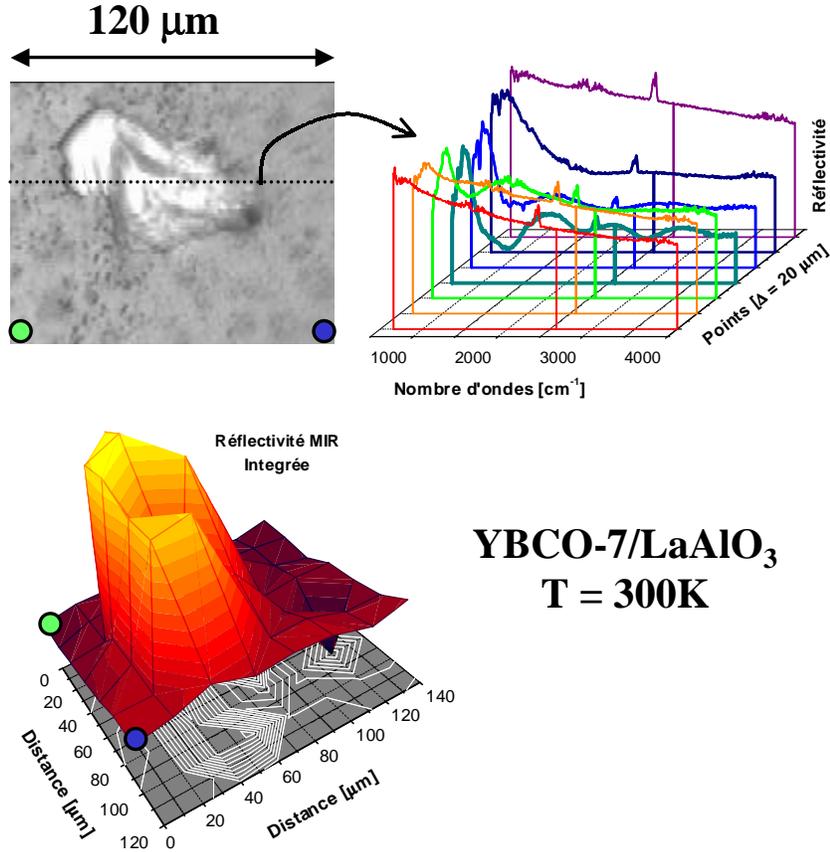


FIG. 3.3 – Cartographie infrarouge d’un échantillon avec des défauts de taille $\gtrsim 10 \mu\text{m}$. La photo (en haut à gauche) montre la région balayée. Les spectres de réflectivité le long de la ligne de coupe (pointillés, en haut à droite) et la carte de réflectivité intégrée (en bas) présentent des accidents (diminution de la réflectivité et oscillations qui sont clairement associées au défaut vu par le microscope optique).

les défauts de taille comparable aux longueurs d’onde infrarouge ($\gtrsim 10 \mu\text{m}$), visibles au microscope optique (photo dans la figure 3.3), peuvent perturber localement de façon importante les spectres de réflectivité⁷. Si l’ensemble des régions occupées par des tels défauts est importante (quelques % en surface suffisent), il s’ensuit que la réflectivité *moyennée* sur toute la surface de l’échantillon sera peu fiable, avec une incertitude $\gtrsim 1\%$ sur la valeur absolue de la réflectivité intrinsèque du matériau. Nos caractérisations montrent aussi que la spectroscopie IR est insensible aux micro-défauts (taille $\lesssim 1 \mu\text{m}$, comparable aux longueurs d’onde dans le visible). C’est-à-dire, la carte de

⁷Nous n’avons pas rencontré des cas où une région “lisse” au microscope optique soit déféctueuse dans l’IR — ce qui ne prouve pas que des telles régions soient inexistantes.

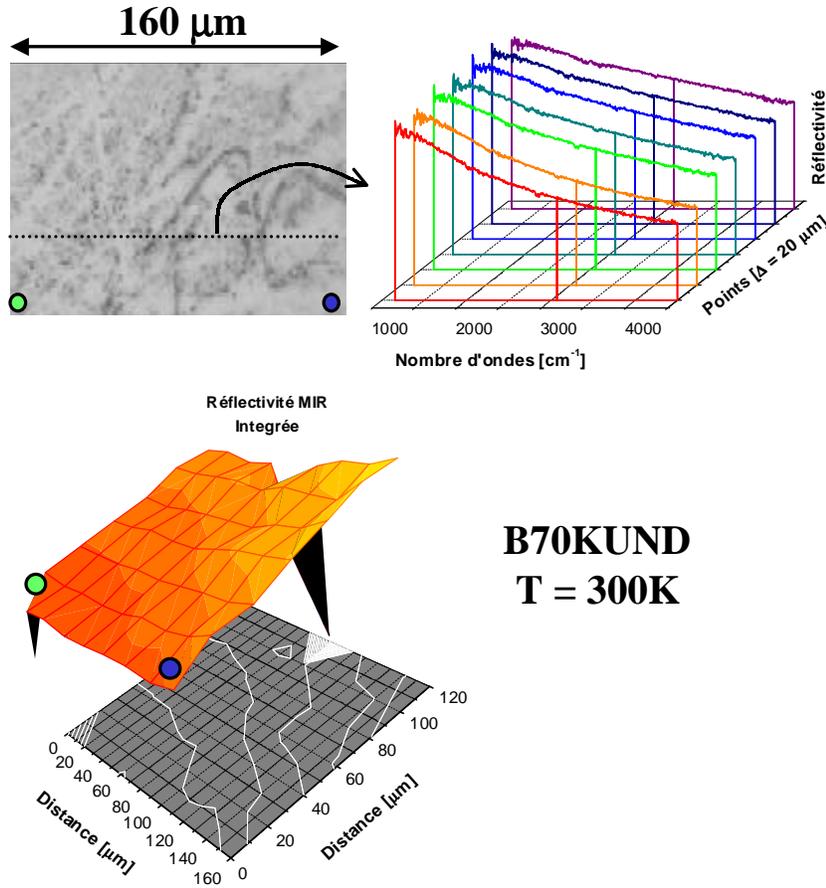


FIG. 3.4 – Cartographie infrarouge d’un échantillon avec des micro-défauts (taille $\ll 1 \mu\text{m}$). La photo (en haut à gauche) montre la région balayé. Les spectres de réflectivité le long de la ligne de coupe (pointillés, en haut à droite) sont identiques, et la carte de réflectivité intégrée (en bas) est uniforme. (Les deux pics correspondent à une instabilité mécanique de la platine du microscope lors de la mesure des points respectif, et ne sont pas reproductibles).

réflectivité IR sur une zone avec des micro-défauts est homogène et sans accidents (figure 3.4). Ceci est une condition nécessaire mais pas suffisante pour pouvoir considérer un échantillon comme approprié pour l’étude des propriétés électroniques intrinsèques du matériau, comme nous l’expliquerons dans la suite.

3.2.2 Choix des échantillons

Si l’on s’intéresse aux propriétés électroniques intrinsèques du matériau, on doit se procurer des échantillons avec une surface polie à l’échelle infra-

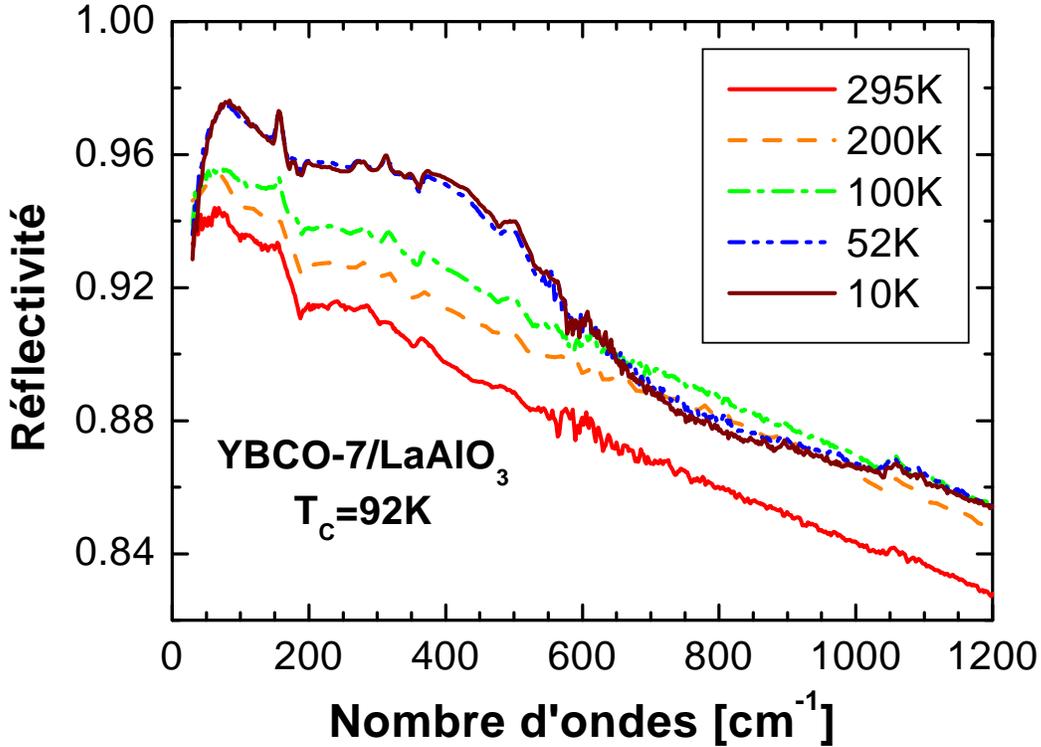


FIG. 3.5 – Réflectivité infrarouge de la couche mince d’YBCO-7 dont la cartographie IR est montrée dans la figure 3.3. Des états localisés apparaissent pour $T \lesssim 100$ K et $\hbar\omega \lesssim 70$ cm^{-1} . Ici, l’apparition des états localisés est corrélée avec la présence des défauts de taille $\gtrsim 10$ μm et des accidents dans la réponse μIR à température ambiante de l’échantillon. Dans plusieurs cas, un échantillon de “bonne allure” visible et infrarouge à haute température peut développer de la localisation à basse température.

rouge, et en plus (idéalement) sans désordre ni inhomogénéités. En effet, la présence du désordre et des inhomogénéités peut compliquer sensiblement la (déjà non triviale) électrodynamique du système, par exemple en modifiant la dépendance en température, fréquence ou vecteur d’onde des taux de diffusion, ou encore en créant des états localisés —qui de plus ne pourraient apparaître qu’à basse température. Une belle démonstration de ce dernier point est donnée dans la figure 3.5, qui présente les spectres de réflectivité infrarouge d’une couche mince du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO-7) optimalement dopé.⁸ A température ambiante, on a un spectre tout à fait typique pour un cuprate, avec un petit pic à 70 cm^{-1} pratiquement indiscernable du bruit. Pourtant, à des températures inférieures à 100 K, une forte chute de

⁸Le substrat pour cet échantillon est LaAlO_3 . Les spectres ont été obtenus lors du stage de M. Olivier Sauret.

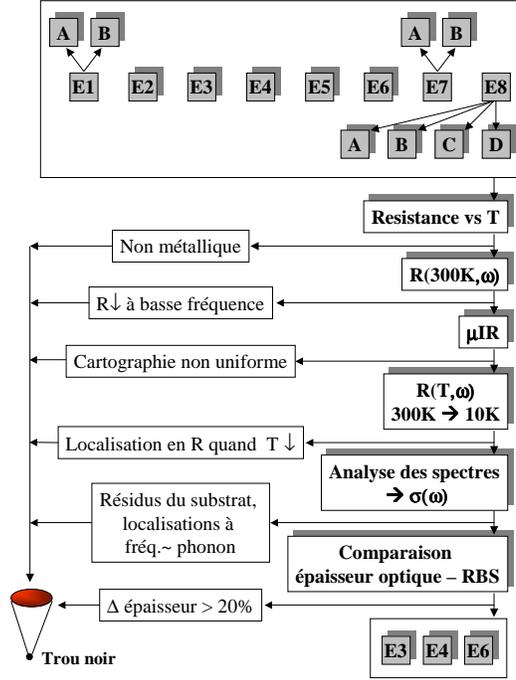


FIG. 3.6 – Schéma de la procédure de sélection des échantillons. Les échantillons de départ sont ici étiquetés $E_1 \rightarrow E_8$. L'ordre des échantillons est le même du tableau 3.1. Quand un échantillon donne lieu à une série, les échantillons de la série sont étiquetés A, B, etc.

la réflectivité apparaît en-dessous de $\sim 70 \text{ cm}^{-1}$. Cette chute de réflectivité correspondrait à l'apparition d'états localisés : les porteurs de charge seraient alors piégés dans un puits de potentiel de profondeur $U_0 \approx 70 \text{ cm}^{-1}$ (énergie qui équivaut bel et bien à 100 K). Pour des fréquences et températures inférieures à cette échelle d'énergie, le matériau deviendrait isolant si tous les porteurs sont piégés. L'onde électromagnétique ne serait pas écrantée par la présence des charges libres, et elle ne serait pas non plus absorbée : elle serait donc transmise.⁹

Le choix des échantillons adéquats pour l'analyse optique doit prendre en compte les facteurs mentionnés ci-dessus. Pour nos études, un premier tri a été fait d'après les caractéristiques résistives (transition pas trop large — $\sim 20 \text{ K}$ à $\sim 10 \text{ K}$ pour sous-dopés à sur-dopés respectivement, pas de

⁹Il peut y avoir des cas où des états localisés apparaissent, mais dont la réponse optique est en compétition avec des autres phénomènes intrinsèques (*e.g.*, phonons dont l'intensité augmente, apparition d'un condensat superfluide) ou extrinsèques (*e.g.*, réponse du substrat). Dans ces cas, la signature de la localisation dans la réflectivité n'est pas aussi claire, et une analyse complète des spectres devient nécessaire.

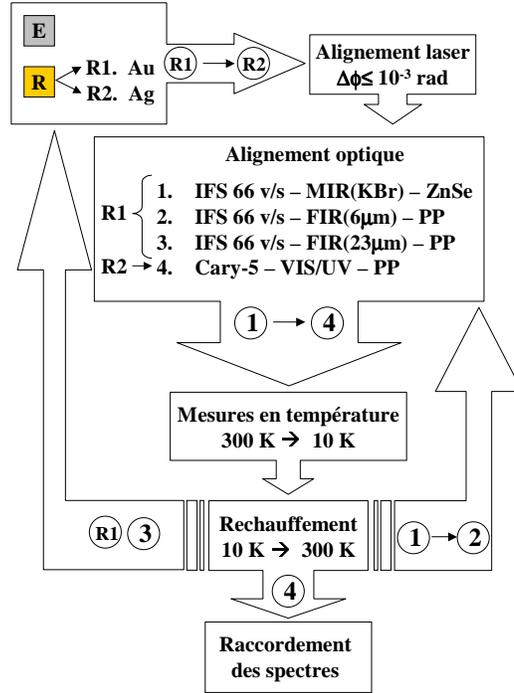


FIG. 3.7 – Schéma du déroulement de l’expérience de mesure des spectres de réflectivité pour un échantillon. E = Echantillon ; R = Référence. Les différents cycles se repètent comme l’indiquent les symboles $X \rightarrow Y$. La nomenclature du panneau “alignement optique” se réfère aux éléments optiques des différentes gammes spectrales (voir le tableau 3.2).

comportement du type isolant dans l’état normal), micro-optiques (pas de rayures ou défauts visibles à l’œil nu ou au microscope optique) et μIR (pas de spectres suspects ou d’accidents importants dans les cartes de réflectivité intégrée) des films. Ensuite, les spectres de réflectivité des échantillons ainsi sélectionnés ont été entièrement analysés. Ceci nous a permis de découvrir des états localisés et comportements électroniques anormaux à basse température dans tous les films des séries s2 et s3 (chapitre 5), alors que rien de cela n’était évident d’après leurs caractéristiques résistives ou μIR ou encore des réflectivités brutes. A la fin, trois échantillons ont passé toutes les épreuves : B70KUND, B80KOPT et B63KOVV. Nous focaliserons l’analyse de données (chapitre 5) sur ces trois échantillons.

La figure 3.6 schématise la procédure de sélection des échantillons.

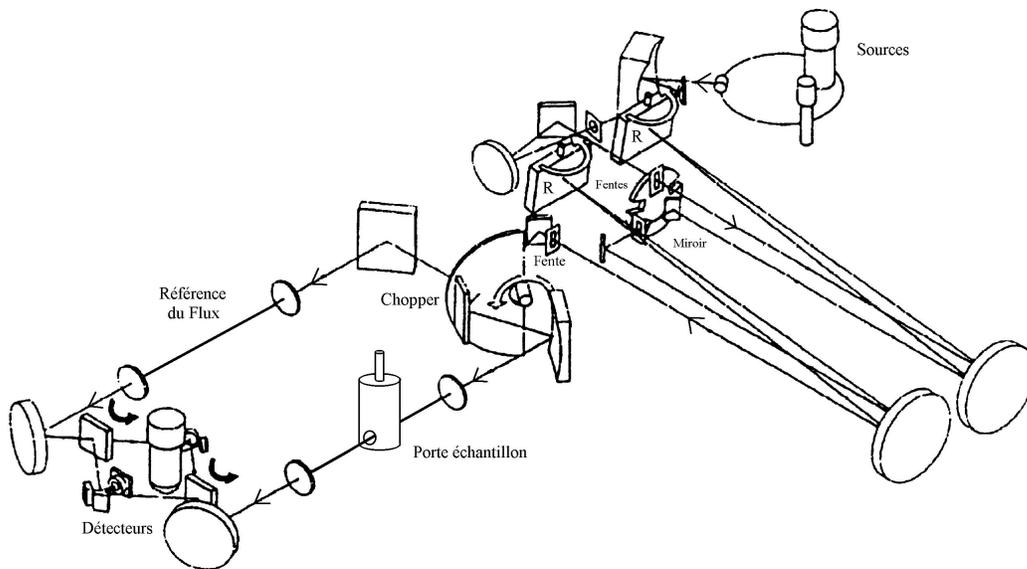


FIG. 3.8 – Schéma du spectromètre CARY-5 utilisé pour les mesures dans le visible et l'UV. Les réseaux de diffraction sont désignés par R.

3.3 Instrumentation et techniques expérimentales

Les spectres de réflectivité de ce travail ont été obtenus avec un spectromètre à Transformée de Fourier BRUKER IFS-66 v/s —qui permet de couvrir la gamme spectrale $30\text{-}7000\text{ cm}^{-1}$ — complété par un spectromètre à réseau CARY-5 pour la gamme spectrale $4000\text{-}30000\text{ cm}^{-1}$. Les mesures en température ont été réalisées à l'aide d'un cryostat "fait-maison" à flux continu d'hélium, opérationnel entre 4 et 300 K. L'échantillon et le miroir de référence sont immergés dans le gaz hélium circulant à l'intérieur du cryostat, à l'aide d'une canne porte-échantillons (section 3.3.2). Le cryostat est doté de deux jeux de fenêtres pour les différentes gammes spectrales. Lors des mesures, la stabilité en température a été meilleure que 0.3 K.

Dans cette section, nous décrirons brièvement l'équipement utilisé, en signalant ses performances et limitations. Une discussion plus profonde sur les techniques spectroscopiques utilisées se trouve au chapitre (CHAP-FTIR).

La figure 3.7 schématise le déroulement d'une expérience de mesure des spectres de réflectivité pour un échantillon

3.3.1 Spectromètres

Spectromètre dispersif à réseau Cary-5

La figure 3.8 schématise le spectromètre utilisé pour les mesures dans le visible (VIS) et l'ultraviolet proche (UV). Comme pour tout spectromètre dispersif, les différentes longueurs d'onde qui composent le faisceau fourni par la source sont séparées à l'aide d'un "dispenseur" (réseau de diffraction). Après collimation, chaque élément spectral arrive sur l'échantillon, et le flux lumineux sortant est détecté par un détecteur photoconductif en PbS (4000 à 11500 cm^{-1}) ou par un photomultiplicateur (11500 à 30000 cm^{-1}). Dans le cas du CARY-5, les éléments spectraux ont une séparation constante $\Delta\lambda = 1 \text{ nm}$, ce qui implique une séparation variable en énergie (2 à 90 cm^{-1} pour la gamme 4000-30000 cm^{-1}).

La source utilisée est une lampe incandescente de tungstène. Le monochromateur du spectromètre contient des filtres à l'entrée pour pré-sélectionner la gamme spectrale à utiliser. La lumière est ensuite réfléchiée sur deux réseaux de diffraction (une paire pour le visible, une autre pour l'UV). Les deux réseaux de diffraction sont disposés de façon à être l'image l'un de l'autre par rapport à un plan miroir. Ceci permet d'éliminer, grâce au second réseau, les aberrations créées par le premier. A la sortie, une fente sélectionne l'élément spectral désiré.

La lumière de longueur d'onde sélectionnée est orientée alternativement vers deux chemins optiques différents grâce à un chopper. Ceci permet de mesurer à la fois l'échantillon et une référence du flux émis par la source, ce qui est en l'occurrence inutile pour nous puisque la référence est le miroir d'argent.

Spectromètre à Transformée de Fourier Bruker IFS-66 v/s

La figure 3.9 schématise le spectromètre utilisé pour les mesures dans l'infrarouge lointain (FIR, 30-500 cm^{-1}) et moyen (MIR, 500-8000 cm^{-1}). Il correspond au type de spectromètres dit "interférentiels", dans lesquels, au lieu de sélectionner la longueur d'onde à l'aide d'un élément dispersif suivi d'une fente, le spectre de la source est décomposé à l'aide d'un interféromètre (un Michelson, dans le cas du BRUKER IFS-66 v/s). Pour nos expériences, une résolution de 3 cm^{-1} a été utilisée. Cette résolution, bien plus grande que la résolution minimale possible atteinte par cet instrument, est largement suffisante pour repérer les excitations optiques typiques dans les solides.

Deux sources sont utilisées. Pour les basses fréquences (30-100 cm^{-1}), un arc à vapeur de mercure, dont l'émission à haute fréquence est coupée par un filtre noir à l'entrée du détecteur. Pour les fréquences $> 100 \text{ cm}^{-1}$, un

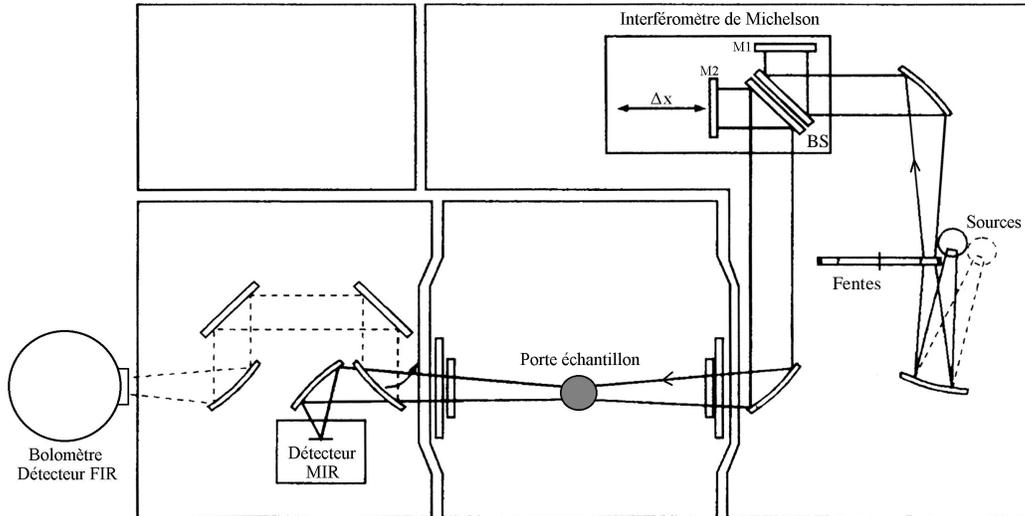


FIG. 3.9 – Schéma du spectromètre BRUKER IFS-66 v/s utilisé pour les mesures dans l'infrarouge. Tout le chemin optique du faisceau se trouve sous vide, à fin d'éviter les absorptions dans l'IR typiques de l'eau et des certains polluants (notamment CO_2) présents dans l'air.

filament de tungstène chauffé “au rouge vif” (d'où l'appellation “glow-bar”) émettant un spectre de corps noir à $T \sim 500$ K.

La lumière émise par la source est collimatée et transformée en faisceau approximativement parallèle, puis dirigée vers le Michelson qui est composé d'un miroir fixe M1, d'un miroir M2 se déplaçant d'une longueur $vt = \Delta x$ (à vitesse constante), et d'une lame semi-réfléchissante BS. Ainsi, à la sortie du Michelson, les deux parties du faisceau qui se recombinaient ont une différence de phase qui dépend linéairement du temps. L'intensité lumineuse détectée (dit “interférogramme”) est alors une fonction modulée dans le temps. Cette fonction du temps est la Transformée de Fourier du spectre convolué de la source et des fonctions d'appareil des différents éléments optiques (miroirs, BS, etc.) Ainsi, chaque fréquence individuelle du faisceau incident contribue séparément, avec une composante de Fourier, à l'interférogramme, et le spectre original peut être reconstitué par une simple transformée de Fourier.

La spectroscopie par transformée de Fourier présente deux avantages par rapport aux techniques dispersives. Puisque tous les éléments spectraux d'une gamme spectrale donnée sont détectés *simultanément* à chaque instant, on peut faire N mesures indépendantes de tout le spectre durant le même temps qu'un spectromètre dispersif nécessiterait pour faire un seul spectre complet à partir de ses N éléments spectraux. Quand le bruit de détection

Gamme spectrale (cm ⁻¹)	Source	Séparatrice	Fenêtre cryostat	Miroir référence	Détecteur	Spectromètre
30-100	Hg	Mylar 23 μm	PP [†]	Au	Bolomètre ^{‡§}	IFS-66 v/s
80-600	Glowbar (W)	Mylar 6 μm	PP	Au	Bolomètre [¶]	IFS-66 v/s
500-8000	Glowbar (W)	KBr	ZnSe	Au	DTGS	IFS-66 v/s
4000-30000	Glowbar (W)	—	PP	Ag	PbS-PM [#]	CARY-5

TAB. 3.2 – Résumé des éléments optiques pour chaque gamme spectrale.

[†] PP = Polypropylène.

[‡] Filtre interne coupant à 100 cm⁻¹ ; Gain = 1000.

[§] Filtre noir à l'entrée du détecteur.

[¶] Filtre interne coupant à 800 cm⁻¹ ; Gain = 200.

[#] Détecteur en PbS entre 4000-11500 cm⁻¹ ; photomultiplicateur (PM) entre 11500-30000 cm⁻¹.

est indépendant de l'intensité du signal,¹⁰ alors le rapport signal/bruit est amélioré d'un facteur \sqrt{N} . Cet avantage est connu comme "avantage multiplex" (ou encore, avantage de Fellgett). Le deuxième avantage (dit de l'étendue, ou de Jacquinot) vient du fait que, pour sélectionner un élément spectral donné, un spectromètre dispersif doit utiliser une fente étroite. Ceci n'est pas nécessaire dans un interféromètre. La spectroscopie par transformée de Fourier est une technique utilisée depuis longtemps, très bien maîtrisée et commercialisée. Deux références très pédagogiques sont [133] et [134].

A noter que toute lame semi-réfléchissante possède une bande passante qui dépend de son épaisseur (et bien sûr du matériau), à cause des interférences créées par les réflexions multiples de la lumière entre les faces avant et arrière de la lame. Nous avons utilisé trois lames séparatrices différentes pour trois gammes spectrales différentes. Les trois gammes vont de 30-100 cm⁻¹, de 80-600 cm⁻¹, et de 500-8000 cm⁻¹.

Le faisceau à la sortie du Michelson est dirigé vers, et focalisé sur, l'échantillon. La lumière réfléchi par celui-ci est ensuite dirigée vers l'un des deux détecteurs : un détecteur pyroélectrique (DTGS) pour le MIR, et un détecteur bolométrique pour le FIR.

Finalement, le signal enregistré est traité par un ordinateur, qui calcule sa Transformée de Fourier pour ainsi fournir le spectre réfléchi par l'échantillon.

Le tableau 3.2 résume les différentes combinaisons d'éléments optiques utilisés pour chaque gamme spectrale.

¹⁰Ceci est le cas dans l'infrarouge, mais pas dans le visible.

3.3.2 Mesure de la réflectivité absolue

Dans la spectroscopie de réflexion, l'objectif final est la détermination de la valeur *absolue* de la réflectivité du matériau étudié. En effet, à cause des Transformations de Kramers-Kronig (chapitre 4), le calcul des fonctions optiques nécessite la connaissance de cette grandeur. Il est alors important de disposer d'une bonne référence de réflectivité (idéalement, un miroir parfait). Il faut de plus s'assurer que les mesures du miroir et de l'échantillon se réalisent dans les mêmes conditions (même surface apparente pour la lumière incidente, même température des deux objets, même chemin optique pour le faisceau de mesure et celui de référence). En particulier, si les surfaces apparentes et les chemins optiques sont différents après réflexion sur l'échantillon et sur le miroir de référence, les inhomogénéités spatiales du faisceau incident peuvent induire une erreur importante dans la détermination de la réflectivité réelle du matériau.

Ici, nous discuterons la façon dont ces erreurs sont minimisées dans notre montage expérimental. Ceci nous permet de déterminer la réflectivité absolue du matériau à $\pm 1\%$ près.

Les miroirs de référence

Pour nos mesures dans le FIR et le MIR (jusqu'à 7000 cm^{-1}), nous avons utilisé un miroir en or comme étalon de réflectivité. A température ambiante, l'or présente une réflectivité absolue supérieure à 98% jusqu'à 15000 cm^{-1} . Au delà, sa réflectivité chute, et il réfléchit mal dans le visible et l'UV. Ainsi, dans cette gamme spectrale, nous avons remplacé le miroir en or par un miroir en argent, dont la réflectivité est aussi de l'ordre de 98% jusqu'à 28000 cm^{-1} .

La canne de réflectivité

Comme porte-échantillons, nous avons utilisé une "canne de réflectivité" schématisée dans la figure 3.10. Cette canne vient se placer à l'intérieur du cryostat, où circule le gaz hélium, de façon à permettre les mesures en température.

La canne de réflectivité permet de commuter entre l'échantillon (E) et le miroir de référence (R), en plaçant l'un ou l'autre au même endroit sur le chemin optique de la lumière. Ceci est indépendant du réglage optique ou thermique du cryostat (placé dans le compartiment échantillon du spectromètre). De plus, un diaphragme (D) est placé juste devant la position R/E pour assurer que le même flux lumineux arrive sur l'échantillon et la référence. La température du bloc sur lequel reposent la référence et l'échantillon (et

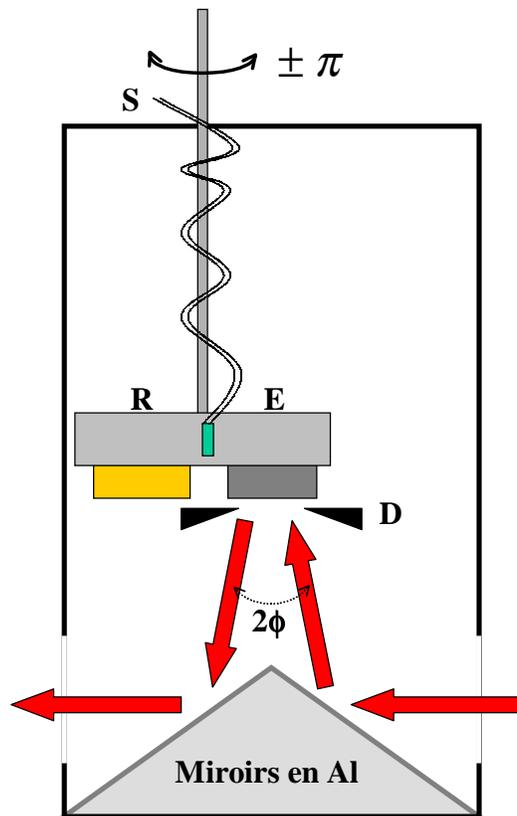


FIG. 3.10 – Schéma de la canne de réflectivité utilisé comme porte-échantillons. R = Référence, E = Echantillon, D = Diaphragme, S = Sonde de température.

avec lequel ils sont en contact thermique) est mesurée avec une sonde (S) de carbone.

La réflectivité absolue de l'échantillon peut ainsi s'obtenir en divisant le flux lumineux réfléchi par l'échantillon par celui réfléchi par la référence. Le rapport entre ces deux réflexions permet d'éliminer toutes les contributions extrinsèques dans le chemin optique (absorption des fenêtres et lames séparatrices, par exemple, et en principe toutes les interférences des multi-réflexions sur les faces avant et arrière de ces éléments optiques).

L'angle d'incidence ϕ de la lumière sur la surface de l'échantillon (ou de la référence) est, dans notre réglage, inférieur à 10° . Puisque les couches minces utilisées sont orientées avec l'axe \mathbf{c} parallèle à la direction de croissance, nos mesures portent sur la réponse optique des plans. En effet, le fort indice vu par le rayonnement incident ($n \sim 2$ pour le visible, et beaucoup plus grand pour l'IR) implique que l'angle de réfraction est beaucoup plus petit

que l'angle d'incidence, d'où une très faible composante du champ électrique parallèle à l'axe \mathbf{c} . De plus, la contribution de cette composante est encore réduite à cause de la forte anisotropie d'indice de réfraction entre les plans conducteurs et les blocs isolants, qui implique que la réflectivité des plans est bien plus grande que celle de l'axe \mathbf{c} .

Dans la pratique, l'angle ϕ est différent entre la référence et l'échantillon, si les deux objets ne se positionnent pas strictement l'un à la place de l'autre. Pour toutes nos mesures, nous nous sommes assurés, en réperant à grande distance ($\sim 2 - 5$ m) la tache d'un faisceau laser incident sur l'échantillon et le miroir, que cette différence angulaire était toujours inférieure au millième de radian.

Le raccordement des spectres

Comme nous l'avons mentionné précédemment, chaque spectre de réflectivité est enregistré dans quatre gammes spectrales, mesurées indépendamment l'une de l'autre avec des dispositifs optiques différents (tableau 3.2). Dans les régions où deux gammes se recouvrent, la différence de niveau de réflectivité ne dépasse pas $\sim 1.5\%$ —ce qui est satisfaisant étant donné que, pour changer de gamme spectrale, il faut en plus rechauffer, tout démonter, réaligner, remonter et à nouveau refroidir.

Pour minimiser l'erreur dans la détermination de la réflectivité absolue, il faut se munir alors d'un *modus operandi* pour le raccordement des spectres. Pour chaque spectre, nous avons choisi d'ajuster au niveau du spectre MIR. D'une part, c'est la gamme spectrale "standard" de la spectroscopie IR, où les spectromètres et détecteurs ont les meilleures performances. D'autre part, les spectres MIR couvrent une large plage en fréquence ($\sim 500 - 8000$ cm^{-1}), présentant, pour les cuprates, une réflectivité qui n'est pas proche de 1 (c'est à dire, de celle de l'or), ce qui rend plus précise la détermination de la valeur absolue de la réflectivité et aussi de ses variations relatives avec la température.

Quant au raccordement des spectres MIR-VIS, en plus du décalage des niveaux de réflectivité, nous avons observé parfois un désaccord de l'ordre de 15% entre les pentes des spectres dans la région de recouvrement. L'origine de tel désaccord est lié aux conditions de travail dans le CARY-5 : dans cet appareil, l'optique n'est pas sous vide, alors que le cryostat, lui, il l'est. La différence de pression fait "bomber" les fenêtres en polypropylène, qui sont très fines, et donc l'alignement optique et la focalisation du faisceau sur la position référence/échantillon sont moins bons. Ainsi, pour raccorder ces deux gammes, nous avons pris la moyenne des pentes, tout en gardant le niveau MIR comme celui de référence.

Chapitre 4

Spectroscopie de réflexion, propriétés optiques des solides, causalité et règles de somme

La spectroscopie de réflexion est un outil précieux pour l'étude expérimentale des solides. En effet, quand un faisceau lumineux d'énergie suffisante arrive sur un matériau, il induit des transitions des états occupés vers les états vides des différents types d'excitations élémentaires dans le solide. Clairement, une étude quantitative de ces transitions peut fournir des renseignements sur la structure et la dynamique microscopique de telles excitations.

Dans les supraconducteurs, la région infrarouge présente un intérêt particulier. D'après la théorie BCS [135], un supraconducteur *massif* à $T = 0$ est un réflecteur parfait du rayonnement électromagnétique à des fréquences $\hbar\omega \leq 2\Delta_0$ —seules sont absorbés les photons susceptibles de casser une paire d'électrons et les placer au-dessus du niveau de Fermi. Ainsi, pour un supraconducteur BCS, ou la relation $2\Delta_0 = 3.5k_B T_c$ existe, et ayant une température critique de l'ordre de 10 K, la réflectivité à très basse température est de 100% jusqu'à des fréquences de l'ordre de 25 cm^{-1} (tableau 4.1), dans l'infrarouge lointain.¹ Au-dessus de cette fréquence, le matériau se comporte comme un métal normal. Ainsi, la réflectivité infrarouge peut donner une évidence spectroscopique sur le gap supraconducteur.

Dans les matériaux polaires, comme les cuprates, et dans la gamme de fréquences ici étudiées, les excitations élémentaires susceptibles de répondre à un champ électromagnétique externe sont essentiellement au nombre de

¹Dorenavant, nous ferons la division arbitraire suivante des régions du spectre électromagnétique pertinentes dans cette thèse : infrarouge lointain (FIR, $30 \text{ cm}^{-1} \leq \hbar\omega \leq 800 \text{ cm}^{-1}$), infrarouge moyen (MIR, $800 \text{ cm}^{-1} \leq \hbar\omega \leq 8000 \text{ cm}^{-1}$), visible (VIS, $8000 \text{ cm}^{-1} \leq \hbar\omega \leq 20000 \text{ cm}^{-1}$), ultra-violet (UV, $20000 \text{ cm}^{-1} \leq \hbar\omega \leq 30000 \text{ cm}^{-1}$).

	Nombre d'ondes	Fréquence	Energie	Température
Nombre d'ondes	1 cm⁻¹	29.98 GHz	0.123985 meV	1.44 K
Fréquence	33.36 cm ⁻¹	1 THz	4.14 meV	48.04 K
Energie	8065.5 cm ⁻¹	241.796 THz	1 eV	11604 K
Température	0.694 cm ⁻¹	20.82 GHz	0.086 meV	1 K

TAB. 4.1 – Conversion d'unités

quatre, plus ou moins couplées entre elles :

1. Les *phonons*, ou vibrations du réseau cristallin. Pratiquement tous les phonons actifs en infrarouge des cuprates se situent entre 100 cm⁻¹ et 800 cm⁻¹.
2. Le *plasmon*, ou réponse des charges libres. Cette excitation est caractérisée par une fréquence où la réflectivité chute dramatiquement (fréquence de plasma). Dans les métaux, cette fréquence est de l'ordre de 10⁵ cm⁻¹ (plusieurs dizaines d'eV), tandis que dans les cuprates elle est un ordre de grandeur inférieure. Ceci en raison d'une densité moindre de porteurs.
3. Dans la phase supraconductrice, la formation de paires de Cooper entraîne, comme nous l'avons déjà mentionné, la création d'une bande interdite aux électrons non appariés au voisinage de la surface de Fermi. Ceci est le *gap supraconducteur*. Dans les cuprates, les expériences de spectroscopie tunnel ou de photoémission ont trouvé un gap maximal de l'ordre de 200-300 cm⁻¹ [34, 136, 45], qui devrait donc avoir des signatures observables par réflectivité dans l'infrarouge lointain.
4. Toutes les autres excitations non classifiables comme phonons, plasmon ou gap supraconducteur. Dans les cuprates, elles constituent les *bandes d'infrarouge moyen*, et leur origine physique et/ou relation avec les propriétés de ces matériaux fait, à l'heure actuelle, l'objet d'un débat scientifique (voir, par exemple, les articles de revue [22, 23]).

Dans ce chapitre nous discuterons brièvement, d'une part, la relation entre la réflectivité d'un matériau et sa fonction diélectrique et, d'autre part, la relation de cette dernière avec la structure électronique microscopique du solide. La plupart des développements dans ce chapitre sont basés sur des ouvrages de référence [137, 138, 139, 140, 141].

4.1 Description macroscopique de l'interaction lumière-matière

4.1.1 Equations de Maxwell macroscopiques

La réponse d'un milieu électriquement neutre à une onde électromagnétique peut être artificiellement divisée en deux parties. Une partie, décrite par la densité de courant \mathbf{J}^{free} , résulte des électrons qui peuvent bouger librement à travers le solide. Une autre partie, $\mathbf{J}^{\text{bound}}$, résulte du mouvement des électrons attachés aux noyaux, et donc restreints à un mouvement local.

La réponse des électrons liés peut être divisée en deux termes. D'une part, se trouvent les effets liés à la distorsion que l'onde électromagnétique peut induire sur la distribution interne de charge, et qui sont décrits par la polarisation \mathbf{P} (définie comme le moment dipolaire par unité de volume). D'autre part, il y a les effets liés à l'éventuelle interaction de l'onde avec les spins électroniques, et décrits à l'aide de l'aimantation macroscopique \mathbf{M} (définie comme le moment dipolaire magnétique par unité de volume).

Ainsi, du point de vue de l'électromagnétisme, les propriétés macroscopiques d'un milieu électriquement neutre, en absence de sources externes de charge ou de courant, sont décrites par les équations de Maxwell sous la forme *exacte* suivante :

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0 \quad (4.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (4.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (4.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J}^{\text{free}}. \quad (4.4)$$

Dans ces expressions, $\mathbf{D} = \epsilon_v \mathbf{E} + \mathbf{P}$ est le vecteur de déplacement électrique, et $\mathbf{H} = (1/\mu_v)(\mathbf{B} - \mathbf{M})$ est le vecteur de champ magnétique. \mathbf{E} et \mathbf{B} sont, respectivement, le champ électrique et l'induction magnétique de l'onde se propageant dans le milieu. ϵ_v et μ_v sont les permittivités électrique et magnétique du vide. Dorénavant, nous écrirons les champs sous forme complexe, avec la convention que les champs électromagnétiques physiques sont obtenus en prenant la partie réelle des champs complexes.

4.1.2 Propriétés du milieu

Il est clair que la polarisation et la densité de courant libre doivent être reliées au champ électrique dans le milieu, et que l'aimantation doit être reliée au champ magnétique.

Dans les expériences de réflectivité rapportées dans ce travail, l'intensité des sources utilisées est suffisamment faible pour pouvoir considérer que la réponse des échantillons est passive. C'est à dire, nous avons travaillé dans *l'approximation linéaire*, où l'interaction lumière-matière est *élastique*. En plus, la géométrie de notre montage expérimental est conçue pour mesurer la réflectivité des plans ab . Puisque les paramètres de maille a et b pour le Bi-2212 sont très proches, et les couches minces présentent des domaines où les axes \mathbf{a} et \mathbf{b} peuvent être intervertis, nous pouvons considérer notre objet d'étude comme étant *isotrope*. En plus, les longueurs d'onde infrarouge-visible —l'étendue de variation spatiale du champ électromagnétique ($\sim 4 \times 10^3 - 3 \times 10^6 \text{ \AA}$)— sont beaucoup plus grandes que le libre parcours moyen des porteurs de charge dans les cuprates ($\sim 100 \text{ \AA}$ [39]). Ceci signifie que les courants et déplacements au point \mathbf{r} peuvent être calculés comme si le champ EM était partout dans l'espace donné par sa valeur au point \mathbf{r} , et nous pouvons alors travailler dans l'approximation d'une *réponse locale*. En fin, les longueurs d'onde IR-VIS sont aussi beaucoup plus grandes que les paramètres de maille du Bi-2212 (ou de n'importe quel autre matériau), et donc le vecteur d'onde de la lumière est beaucoup plus petit que l'étendue de la première zone de Brillouin. L'absorption d'un photon par une excitation élémentaire du milieu se fait ainsi avec un transfert négligeable de vecteur d'onde, et les transitions importantes en spectroscopie IR-VIS sont par conséquent les *transitions verticales* dans le schéma de zone réduite.

Nous pouvons alors écrire les relations macroscopiques approximatives suivantes :

$$\mathbf{P} = \chi_e^b \epsilon_v \mathbf{E} \quad (4.5)$$

$$\mathbf{M} = \chi_m \mu_v \mathbf{H} \quad (4.6)$$

$$\mathbf{J}^{\text{free}} = \sigma^f \mathbf{E}, \quad (4.7)$$

où les paramètres complexes sans unités χ_e^b , χ_m et σ^f sont appelés *susceptibilité électrique liée*, *susceptibilité magnétique* et *conductivité optique libre*, respectivement. Ils caractérisent la réponse macroscopique du milieu à un champ électromagnétique externe.² Les indices “b” (bound) et “f” (free) veulent rappeler que le vecteur de polarisation décrit les effets induits par le champ EM sur les charges que nous avons *artificiellement* choisies comme liées, tandis que la densité de courant libre décrit les effets du champ EM sur les charges “libres”.

Avec ces approximations, les vecteurs déplacement électrique et champ

²En prenant les paramètres χ_e^b , χ_m et σ^f comme complexes, nous faciliterons plus tard la description de la dissipation de l'onde se propageant dans le milieu.

magnétique deviennent

$$\mathbf{D} = (1 + \chi_e^b) \epsilon_v \mathbf{E} \equiv \epsilon^b \epsilon_v \mathbf{E} \quad (4.8)$$

$$\mathbf{B} = (1 + \chi_m) \mu_v \mathbf{H} \equiv \mu \mu_v \mathbf{H}. \quad (4.9)$$

Les paramètres complexes ϵ^b et μ sont, respectivement, les fonctions *diélectrique liée* (ou “normale”) et *permeabilité magnétique* relatives du milieu. Avec la conductivité optique σ^f , ils constituent les *fonctions de réponse linéaire* du milieu. Plus tard dans ce chapitre, nous allons relier ces fonctions à des grandeurs microscopiques du système.

Les propriétés du milieu peuvent être ainsi incorporés dans les équations de Maxwell, pour obtenir l’ensemble suivant d’équations *approximatives* :

$$\nabla \cdot (\epsilon^b \epsilon_v \mathbf{E}) = 0 \quad (4.10)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial (\mu \mu_v \mathbf{H})}{\partial t} \quad (4.11)$$

$$\nabla \cdot (\mu \mu_v \mathbf{H}) = 0 \quad (4.12)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial (\epsilon^b \epsilon_v \mathbf{E})}{\partial t} + \sigma^f \mathbf{E}. \quad (4.13)$$

4.1.3 Interaction de la lumière avec le milieu

Dans l’approximation d’un milieu isotrope, que nous avons déjà introduite, il n’y a pas de variation spatiale des fonctions optiques. Ainsi, à partir des équations approximatives (4.10)-(4.13), et utilisant l’identité $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = \nabla (\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E}$, il s’ensuit que le champ électromagnétique se propageant dans le milieu obéit à l’équation d’onde

$$\nabla^2 \mathbf{E} = (\epsilon^b \mu) (\epsilon_v \mu_v) \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \sigma^f \mu \mu_v \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, \quad (4.14)$$

Comme les longueurs d’onde infrarouge-visible sont beaucoup plus grandes que les paramètres de maille du solide, nous pouvons négliger les phénomènes de diffraction de l’onde électromagnétique se propageant dans le milieu. Considérons donc la propagation d’une onde avec une dépendance harmonique du temps, à partir de laquelle on peut construire une solution arbitraire de l’équation d’onde (4.14) par superposition de Fourier de termes tels que :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{E}(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t}. \quad (4.15)$$

En remplaçant cette solution dans l’équation d’onde (4.14), et utilisant $c^2 = 1/(\epsilon_v \mu_v)$, on obtient l’équation d’onde suivante pour l’amplitude $\mathcal{E}(\mathbf{r}, \omega)$:

$$\nabla^2 \mathcal{E} + \mu \frac{\omega^2}{c^2} \left[\epsilon^b + i \frac{\sigma^f}{\epsilon_v \omega} \right] \mathcal{E} = 0. \quad (4.16)$$

On constate alors que la constante diélectrique “liée” et la conductivité (due aux porteurs “libres”) rentrent dans la détermination des propriétés optiques du solide seulement à travers la combinaison

$$\epsilon^b + i \frac{\sigma^f}{\epsilon_v \omega}. \quad (4.17)$$

Par conséquent, ϵ^b peut être rédefinie en lui ajoutant une fonction arbitraire de la fréquence, pourvu que σ^f soit aussi rédefinie pour conserver la quantité (4.17) :

$$\epsilon^b(\omega) \rightarrow \epsilon^b(\omega) + \delta\epsilon^b(\omega), \quad \sigma^f(\omega) \rightarrow \sigma^f(\omega) - \frac{\epsilon_v \omega}{i} \delta\epsilon^b(\omega). \quad (4.18)$$

Cette liberté de choix traduit l’ambiguïté dans la définition des porteurs “libres” et “liés”. En effet, ϵ^b et σ^f décrivent des processus physiques discernables seulement dans la limite DC, où σ^f décrit les charges qui peuvent bouger sur des distances arbitraires en réponse au champ DC, et ϵ^b décrit les charges liées à des positions d’équilibre bien déterminées et qui sont simplement déplacées (“polarisées”) vers des nouvelles positions d’équilibre par le champ DC. Dans le cas d’un champ AC, comme nous l’avons déjà noté, cette distinction n’a plus de sens. Les charges libres ne bougent pas arbitrairement loin, mais oscillent à la fréquence du champ, tandis que les charges liées ne se déplacent pas vers une nouvelle position d’équilibre, mais oscillent elles-aussi à la fréquence du champ.

On peut donc noter que si dès le début nous avons choisi de décrire la réponse du système au champ EM en utilisant seulement le vecteur de polarisation (i.e., sans faire la distinction entre charges “libres” et “liées”), le facteur (4.17) serait tout simplement la fonction diélectrique “complète” du système.

Ainsi, dorénavant nous définirons la *fonction diélectrique* $\epsilon(\omega)$ et la *conductivité optique* $\sigma(\omega)$ du milieu à l’aide des relations

$$\nabla^2 \mathcal{E} + \mu \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega) \mathcal{E} = 0, \text{ avec la condition} \quad (4.19)$$

$$\nabla \cdot [\epsilon(\omega) \mathcal{E}] = 0, \text{ et avec} \quad (4.20)$$

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + i \frac{\sigma(\omega)}{\epsilon_v \omega}, \quad (4.21)$$

où, par convention, la *constante réelle* ϵ_∞ décrit la réponse du système à des fréquences au-delà de la dernière fréquence expérimentalement accessible.³

³C’est pour quoi les propriétés optiques dans le visible des matériaux isolants transparents ne dépendent (presque) pas de la fréquence : toutes les bandes de transitions électroniques se trouvent dans l’UV.

Nous allons également écrire

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2, \text{ et} \quad (4.22)$$

$$\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2, \quad (4.23)$$

avec $\epsilon_1, \epsilon_2, \sigma_1, \sigma_2 \in \mathbb{R}$.

Propagation et dissipation de l'onde dans le milieu

Pour voir comment la fonction diélectrique se relie aux phénomènes de propagation et d'absorption de l'onde EM, prenons pour solution de (4.19) une onde plane monochromatique. Ici, à nouveau, une solution arbitraire peut être construite par superposition de Fourier. Soit alors

$$\mathcal{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathcal{E}_0 e^{i\tilde{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{r}}, \quad (4.24)$$

où $\tilde{\mathbf{q}}$ est le vecteur d'onde *complexe*. L'insertion de cette solution dans (4.19) donne la *relation de dispersion* pour l'onde EM se propageant dans le milieu :

$$\tilde{q}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \mu \epsilon(\omega), \quad (4.25)$$

avec la condition [*c.f.*, équation (4.20)]

$$\epsilon(\omega) \mathcal{E} \cdot \tilde{\mathbf{q}} = 0. \quad (4.26)$$

Cette équation possède deux solutions. Si $\mathcal{E} \perp \tilde{\mathbf{q}}$, nous avons une onde transverse, et (4.26) est respectée même si $\epsilon \neq 0$. D'autre part, si $\mathcal{E} \parallel \tilde{\mathbf{q}}$ (onde longitudinale), il faut $\epsilon = 0$.

La relation de dispersion (4.25) suggère de définir *l'indice de réfraction complexe* $\tilde{\eta}$ tel que

$$\sqrt{\mu \epsilon} \equiv \tilde{\eta} = (\eta + i\kappa), \quad (4.27)$$

où $\eta \in \mathbb{R} \geq 0$ est l'indice de réfraction et $\kappa \in \mathbb{R} \geq 0$ est l'indice d'extinction. On voit donc, d'après (4.15), (4.24) et (4.27), que la vitesse de phase de l'onde est c/η , tandis que l'atténuation de l'onde est décrite par κ , de sorte que la diminution de l'intensité I avec la distance parcourue peut s'écrire :

$$\alpha = -(1/I)(dI/dr) = 2\omega\kappa/c. \quad (4.28)$$

Finalement, les cuprates étant macroscopiquement non-magnétiques, nous pouvons négliger l'aimantation macroscopique. *A partir de maintenant, nous prenons $\mu \simeq 1$.*

Ainsi, en termes de η et κ , la fonction diélectrique *réelle* et la conductivité optique *réelle* deviennent

$$\epsilon_1 = (\eta^2 - \kappa^2), \quad (4.29)$$

$$\epsilon_2 = 2\eta\kappa = \frac{\sigma_1}{\epsilon_v \omega}. \quad (4.30)$$

Le fait que ϵ_1 et ϵ_2 ne sont pas indépendantes sera traité en détail plus tard, en relation avec le principe de causalité.

Réfectivité de l'onde électromagnétique

Dans les expériences que nous avons menées, l'onde électromagnétique arrive en incidence (quasi) normale sur l'échantillon, avec le champ EM oscillant parallèlement à sa surface. Un bain d'hélium gazeux entoure l'échantillon ($\tilde{\eta}_{He} \approx 1$). Dans ces conditions, le coefficient de réflexion du matériau est aisément calculé à partir des conditions de continuité des champs EM à l'interface, et est donné par

$$R(\omega) = |r(\omega)e^{-i\theta(\omega)}|^2 = \frac{I_r(\omega)}{I_i(\omega)} = \left| \frac{\tilde{\eta} - 1}{\tilde{\eta} + 1} \right|^2 = \frac{(\eta - 1)^2 + \kappa^2}{(\eta + 1)^2 + \kappa^2}, \quad (4.31)$$

où $I_i(\omega)$ et $I_r(\omega)$ sont, respectivement, les intensités des ondes EM incidente et réfléchie. On appelle $re^{-i\theta}$ (avec $r, \theta \in \mathbb{R}$) la *réfectivité complexe*.

D'après (4.27), l'indice de réfraction et la fonction diélectrique du matériau sont reliés par $\tilde{\eta}(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)}$. Ainsi, un modèle pour $\epsilon(\omega)$ suffit pour expliquer $R(\omega)$.

4.1.4 Détermination de $\epsilon(\omega)$ à partir de la réfectivité mesurée

Toutes les propriétés électromagnétiques macroscopiques du milieu sont contenues dans n'importe laquelle des fonctions optiques complexes ϵ , $\tilde{\eta}$, σ ou $re^{-i\theta}$, puisque la connaissance d'une d'elles donne accès aux autres.

La technique d'ellipsométrie, par exemple, permet de mesurer directement η et κ . Toutefois, avec des sources lumineuses conventionnelles (pas avec la radiation synchrotron) cette technique est très peu lumineuse aux très basses fréquences (on doit polariser la lumière). En plus, les expériences d'ellipsométrie doivent être menées en géométrie d'incidence rasante, ce qui complique les choses pour des systèmes fortement anisotropes comme les cuprates. Des techniques de mesure de l'impédance de surface permettent aussi de mesurer les parties réelle et imaginaire de $\epsilon(\omega)$. Ici, la gamme de fréquences

couverte est limitée à des fréquences de l'ordre du GHz (au moins trois ordres de grandeur inférieures à l'infrarouge lointain).

La technique de réflexion permet de couvrir une large gamme spectrale (IR, visible et UV). Cependant, pour déterminer η et κ à partir de la réflectivité mesurée (4.31), plus d'information est requise. Cette information est fournie par les *relations de Kramers-Kronig*, qui relient les parties réelle et imaginaire d'une fonction de réponse linéaire. L'origine des relations de Kramers-Kronig est la condition de *causalité* à laquelle obéit la réponse du système. Nous reviendrons plus tard sur ces relations. Pour l'instant, il suffit d'énoncer que, avec les relations de Kramers-Kronig, la phase $\theta(\omega)$ du coefficient de réflexion complexe peut être obtenue à partir du spectre de réflectivité $R(\omega) = r^2(\omega)$:

$$\theta(\omega_0) = -\frac{\omega_0}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln [R(\omega) / R(\omega_0)]}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega. \quad (4.32)$$

Cette relation suppose de connaître le spectre y compris dans les limites $\omega \rightarrow \infty$ et $\omega \rightarrow 0$, des conditions jamais satisfaites, d'où d'éventuelles incertitudes dans la détermination des fonctions optiques qui seront discutées au chapitre 6.

Une fois le coefficient de réflexion complexe déduit, les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction complexe (et par suite le reste des fonctions optiques) sont aisément calculées :

$$\eta = \frac{1 - r^2}{1 + r^2 - 2r \cos \theta}, \quad \text{et} \quad (4.33)$$

$$\kappa = \frac{2r \sin \theta}{1 + r^2 - 2r \cos \theta}. \quad (4.34)$$

4.2 Quelques modèles microscopiques simples pour $\epsilon(\omega)$

Aux très hautes fréquences, tout matériau électriquement neutre se comporte comme le vide, sans interaction avec le rayonnement. En effet, quand $\omega \rightarrow \infty$, le système ne peut plus suivre la perturbation EM, et l'onde n'est ni diffusée ni absorbée. Ainsi, nous écrivons $\epsilon(\omega \rightarrow \infty) = 1$.

Une série de phénomènes est responsable de l'augmentation de la valeur de la constante diélectrique de $\epsilon(\omega \rightarrow \infty) = 1$ à sa valeur à fréquence nulle $\epsilon_1(0) = \epsilon_{\text{DC}}$. D'une part se trouvent les contributions des charges "liées" : celles dues aux déplacements des électrons des dernières couches électroniques, et celles dues, dans les cristaux ioniques, à la stimulation par l'onde EM des modes vibrationnels du réseau. Ces derniers se situent dans l'infrarouge, tandis que les premières se trouvent dans l'ultraviolet, deux ordres de grandeur

plus haut (puisque la masse réduite d'un électron attaché à un noyau est ~ 2000 fois plus petite que celle du noyau). D'autre part, se trouvent les contributions dues aux excitations des charges "libres", qui se présentent sous la forme d'un "continuum électronique". Ces phénomènes sont illustrés schématiquement dans la Fig. 4.1.

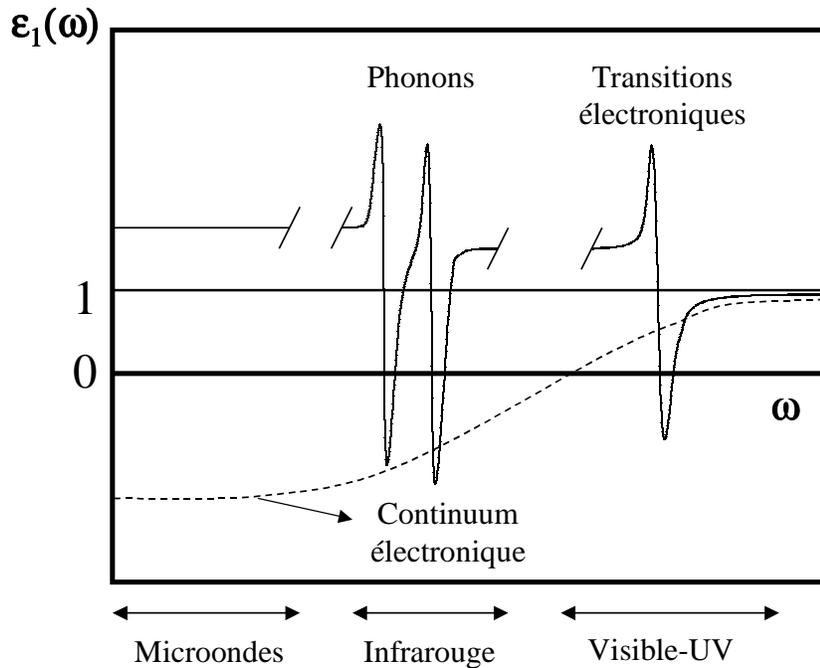


FIG. 4.1 – Principaux phénomènes qui “élèvent” la fonction diélectrique de 1 à sa valeur statique. Le continuum électronique représenté ici est qualitativement celui du modèle de Drude (voir texte).

Cette section présente un traitement élémentaire de l'absorption et la dispersion de l'onde EM dans le milieu. Son but est d'introduire des modèles phénoménologiques utilisés couramment dans la description de la réponse optique des solides.

La théorie classique de l'absorption et la dispersion a été fondée par les travaux de Lorentz et Drude. Le modèle de Lorentz s'applique aux isolants, et son analogue quantique comprend toutes les transitions directes interbande ; c'est-à-dire, toutes les transitions pour lesquelles les états initial et final de l'électron se trouvent dans des bandes ou états d'énergie différents, mais sans changement de vecteur d'onde (si l'on travaille dans le schéma de zone réduite). Le modèle de Drude s'applique aux métaux avec des électrons dit libres, et son analogue quantique contient les transitions intrabande. Puisque

les transitions importantes en spectroscopie IR-VIS sont les transitions verticales (*c.f.*, début de la section 4.1.2), ces deux modèles sont un bon point de départ.

Pour des matériaux plus compliqués que les isolants parfaits ou les métaux simples (les cuprates, par exemple), on utilise souvent des modèles phénoménologiques mixtes, où les excitations dues aux porteurs “liés” sont décrites par des oscillateurs de Lorentz (phonons, magnons, transitions optiques interbande, et toute autre excitation encore non comprise), et la réponse des porteurs “libres” est décrite par un oscillateur de Drude. L’intérêt que nous porterons dans cette thèse aux modèles de Lorentz et Drude sera entièrement utilitaire : ils nous seront utiles pour ajuster nos données brutes de réflectivité et en extraire la réponse du Bi-2212 sans le substrat, à l’aide d’une procédure qui sera décrite au chapitre 7. Nous chercherons ensuite à faire des analyses et des interprétations sur les fonctions optiques complètes obtenues, sans attacher aucune signification physique aux paramètres individuels des fonctions diélectriques des modèles utilisées.

En présence de la supraconductivité, on ajoute au modèle de Drude-Lorentz un autre terme décrivant la réponse optique macroscopique du condensat superfluide : le modèle de London (qui n’est strictement correct que pour un superfluide sans gap, mais qui reste une bonne approximation si $\hbar\omega \ll \Delta$). Sa contrepartie quantique pour un supraconducteur BCS est le modèle de Mattis-Bardeen [142].

4.2.1 Réponse des charges liées — Le modèle de Lorentz

Le modèle le plus simple pour décrire la réponse des charges liées à un champ EM se propageant dans le milieu, est l’oscillateur harmonique amorti et forcé. La force extérieure qui guide cet oscillateur est proportionnelle au champ électrique microscopique local \mathbf{E}_{loc} agissant sur la charge (force de Lorentz)⁴. L’amortissement, introduit phénoménologiquement, est proportionnel à la vitesse de cet oscillateur, et représente un mécanisme de perte d’énergie. Pour un atome isolé, ce mécanisme de perte est simplement dû au rayonnement émis par l’électron, mais dans un solide il est dû à divers processus de diffusion inélastique. L’équation de mouvement s’écrit alors

$$\bar{m} \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + \bar{m} \gamma_{\text{TO}} \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \bar{m} \Omega_{\text{TO}}^2 \mathbf{r} = -e_{\text{eff}} \mathbf{E}_{\text{loc}}, \quad (4.35)$$

⁴En unités du SI, \mathbf{E} et $c\mathbf{B}$ ont les mêmes dimensions ; pour une onde plane dans le vide, les amplitudes sont égales. Puisque la vitesse de la charge est petite comparée à la célérité de la lumière, le terme $\sim \mathbf{v} \times \mathbf{B}$ de l’interaction de la charge avec le champ magnétique de l’onde peut être négligé devant le terme d’interaction avec le champ électrique.

où $\bar{m}\Omega_{\text{TO}}^2 = k$ est la constante de rappel de l'oscillateur, \bar{m} sa masse réduite, et e_{eff} sa charge effective.

Prenant un champ local avec une dépendance harmonique du temps $\mathbf{E}_{\text{loc}} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$, la solution à l'équation (4.35) est aussi un onde harmonique $\tilde{\mathbf{r}} = \tilde{\mathbf{r}}_0 e^{-i\omega t}$ telle que

$$\tilde{\mathbf{r}} = \frac{-e_{\text{eff}}\mathbf{E}_{\text{loc}}/\bar{m}}{(\Omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2) - i\gamma_{\text{TO}}\omega}. \quad (4.36)$$

Le moment dipolaire induit sur chaque oscillateur est $-e_{\text{eff}}\tilde{\mathbf{r}}$. Si N/V représente la densité d'oscillateurs par unité de volume, la polarisation macroscopique du milieu s'écrit

$$\mathbf{P} = \frac{e_{\text{eff}}^2 N}{\bar{m}V} \frac{1}{(\Omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2) - i\gamma_{\text{TO}}\omega} \langle \mathbf{E}_{\text{loc}} \rangle = \chi_{\text{L}} \epsilon_{\text{v}} \mathbf{E} = [\epsilon_{\text{L}}(\omega) - 1] \epsilon_{\text{v}} \mathbf{E}, \quad (4.37)$$

où la moyenne sur \mathbf{E}_{loc} est prise sur tous les sites du solide où se trouvent les charges liées, et où χ_{L} et ϵ_{L} sont respectivement la susceptibilité électrique et la fonction diélectrique macroscopique pour un oscillateur de Lorentz :

$$\epsilon_{\text{L}}(\omega) = 1 + \frac{e_{\text{eff}}^2 N}{\epsilon_{\text{v}} \bar{m} V} \frac{1}{(\Omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2) - i\gamma_{\text{TO}}\omega}. \quad (4.38)$$

En écrivant l'équation (4.37), nous avons supposé que la moyenne spatiale du champ microscopique local était égale au champ macroscopique se propageant dans le milieu, c'est-à-dire, $\langle \mathbf{E}_{\text{loc}} \rangle = \mathbf{E}$. Ceci n'est pas vrai en général, puisque $\langle \mathbf{E}_{\text{loc}} \rangle$ est une moyenne sur les sites atomiques qui n'inclut pas les régions entre les sites. Le problème de la relation précise entre $\langle \mathbf{E}_{\text{loc}} \rangle$ et \mathbf{E} est complexe. Toutefois, les caractéristiques essentielles de la réponse optique des charges liées sont contenues dans la fonction diélectrique de Lorentz (4.38). Ainsi, par la suite, nous continuerons à écrire que $\langle \mathbf{E}_{\text{loc}} \rangle = \mathbf{E}$.

Pour plusieurs oscillateurs normaux (i.e., non couplés), la susceptibilité électrique macroscopique est la somme de toutes les contributions individuelles, et la fonction diélectrique devient

$$\epsilon_{\text{L}}(\omega) = 1 + \sum_j \frac{\Delta\epsilon_j \Omega_{\text{TO}j}^2}{(\Omega_{\text{TO}j}^2 - \omega^2) - i\gamma_{\text{TO}j}\omega}, \quad (4.39)$$

où nous avons défini la *force d'oscillateur* $\Delta\epsilon_j$ par

$$\Delta\epsilon_j \equiv \frac{e_{\text{eff},j}^2 N_j}{\epsilon_{\text{v}} \bar{m}_j V_j} \frac{1}{\Omega_{\text{TO}j}^2}. \quad (4.40)$$

En faisant $\omega = 0$ dans (4.39), la signification physique de la force d'oscillateur est trouvée : $\Delta\epsilon_j$ est la contribution de chaque oscillateur de Lorentz pour augmenter ϵ de 1 (sa valeur à $\omega \rightarrow \infty$) jusqu'à sa valeur DC :

$$\epsilon_{\text{DC}} = 1 + \sum_j \Delta\epsilon_j. \quad (4.41)$$

Modes transverses et longitudinaux

En absence d'amortissement, les fréquences $\Omega_{\text{TO}j}$ dans (4.39) sont les pôles de la fonction diélectrique (qui devient complètement réelle). A ces fréquences (comme à toute autre fréquence pour laquelle $\epsilon \neq 0$) seule la propagation des ondes EM transverses est permise, d'après l'équation (4.26). Les modes vibrationnels du système ayant des fréquences propres $\Omega_{\text{TO}j}$ sont appelées *modes transverses*. Or, à partir de (4.39), on montre que pour chaque mode transverse du système, un *mode longitudinal* de fréquence $\Omega_{\text{LO}} > \Omega_{\text{TO}}$ peut être déterminé : à cette fréquence, $\epsilon = 0$, et la propagation d'une onde EM longitudinale dans le milieu est aussi permise. La fonction diélectrique est forcément négative entre ces deux fréquences [*c.f.* Eq.(4.39) avec $\gamma_{\text{TO}j} = 0$], de sorte qu'il n'y a plus de propagation de la lumière dans cette gamme spectrale. L'onde est évanescence. Il y a donc un gap optique entre les modes TO et LO, qui se traduit par une bande de réflexion unitaire entre ces deux fréquences.

Dans le cas plus physique d'un amortissement non nul, la fonction diélectrique complexe de Lorentz ne s'annule jamais. Seules les ondes transverses peuvent se propager à travers le milieu. La partie réelle de la fonction diélectrique est négative entre Ω_{TO} et Ω_{LO} , et une bande de réflexion apparaît.

La figure 4.2 résume les propriétés optiques d'un matériau décrit par le modèle de Lorentz.

Relation de Lyddane–Sachs–Teller

Dans le cas d'un seul oscillateur de Lorentz sans amortissement, on retrouve facilement la relation entre Ω_{LO} et Ω_{TO} . En effet, d'après (4.39), on a

$$\Omega_{\text{LO}}^2 = \Omega_{\text{TO}}^2 (1 + \Delta\epsilon), \quad (4.42)$$

ou encore, prenant en compte l'équation (4.41),

$$\frac{\Omega_{\text{LO}}^2}{\Omega_{\text{TO}}^2} = \epsilon_{\text{DC}}. \quad (4.43)$$

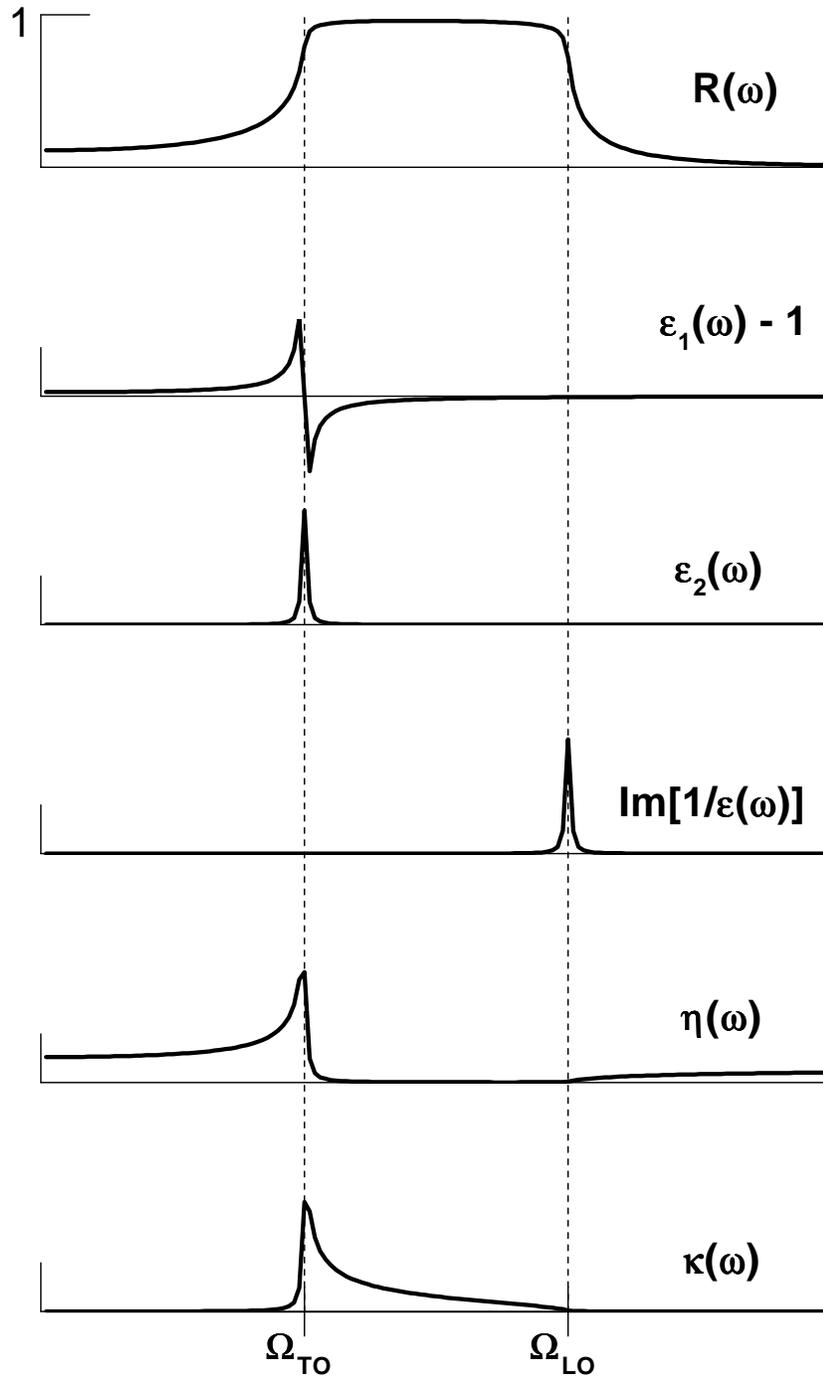


FIG. 4.2 – Diverses fonctions optiques obtenues par le modèle de Lorentz. Paramètres : $\gamma_{T0}/\Omega_{T0} = 0.02$, $\Delta\epsilon = 3$.

Cette relation est connue comme la *relation de Lyddane–Sachs–Teller* (LST) pour un oscillateur. La *fonction diélectrique* LST (équivalente à celle du modèle de Lorentz pour un oscillateur sans amortissement) s’écrit

$$\epsilon_{\text{LST}}(\omega) = \frac{\Omega_{\text{LO}}^2 - \omega^2}{\Omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2}. \quad (4.44)$$

4.2.2 Réponse des charges libres — Le modèle de Drude

Si un champ électromagnétique est appliqué à une charge complètement libre, son accélération est proportionnelle au champ électrique de l’onde EM⁵. Or, dans un solide neutre, les porteurs de charge qui ne sont pas attachés aux noyaux ne sont pas non plus complètement libres. Ils interagissent entre eux et avec les autres excitations élémentaires du milieu (phonons, diffusion inélastique électron–électron, impuretés). Du point de vue purement phénoménologique, le résultat de tous ces processus d’interaction complexes est l’apparition d’un amortissement (ou “temps de vie”). Ainsi, la réponse des porteurs libres (charge $-e$, masse effective m^* —supposée isotrope) à une onde EM se propageant dans le milieu peut être décrite en termes simples à l’aide de l’équation de mouvement suivante :

$$m^* \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + m^* \gamma_{\text{p}} \frac{d\mathbf{r}}{dt} = -e\mathbf{E}. \quad (4.45)$$

Ici, puisque les porteurs ne sont pas liés, la moyenne spatiale du champ local ressenti par les porteurs peut être considérée comme égale au champ macroscopique \mathbf{E} .

L’équation de mouvement de Drude (4.45) est le “cas $\Omega_{\text{TO}} = 0$ ” de l’équation de Lorentz (4.35) (c’est à dire, pas de force de rappel). Ainsi, la fonction diélectrique du modèle de Drude peut être obtenue avec le même traitement que pour les oscillateurs de Lorentz :

$$\epsilon_{\text{D}}(\omega) = 1 - \frac{\Omega_{\text{p}}^2}{\omega(\omega + i\gamma_{\text{p}})}, \quad (4.46)$$

où Ω_{p} est la *fréquence de plasma*, définie comme

$$\Omega_{\text{p}}^2 = \frac{n_e e^2}{\epsilon_{\text{v}} m^*}, \quad (4.47)$$

n_e étant la densité de porteurs. Si des contributions à la fonction diélectrique autres que celle des charges libres (par exemple, des transitions interbande)

⁵L’interaction de la charge avec le champ magnétique de l’onde est à nouveau négligé.

sont présentes à des énergies supérieures à l'énergie de mesure ω , on doit remplacer le terme de haute énergie $\epsilon(\omega \rightarrow \infty) = 1$ dans (4.46) par la constante ϵ_∞ . Dans ce cas, il est utile de définir le *bord de plasma* comme

$$\bar{\Omega}_p^2 \equiv \frac{\Omega_p^2}{\epsilon_\infty}. \quad (4.48)$$

Que représente la fréquence de plasma ? Dans un solide neutre avec des électrons “libres”, on a en réalité un plasma avec une concentration égale de charges positives et négatives, les charges négatives étant mobiles. Si le gaz électronique mobile est alors déplacé d'une certaine distance vis-à-vis du référentiel positif, les électrons subiront une force de rappel proportionnelle à ce déplacement. Ceci conduit à une oscillation harmonique du gaz électronique avec une fréquence égale à la fréquence de plasma.

En dessous de la fréquence de plasma, en absence d'amortissement, la fonction diélectrique devient négative. La lumière ne peut pas se propager dans le matériau, qui devient un miroir parfait. Au dessus de cette fréquence, la propagation est possible, et la réflectivité chute brutalement : le matériau devient pratiquement transparent. Le modèle de Drude traite donc l'interaction du rayonnement EM avec les porteurs libres comme un oscillateur de Lorentz dont la fréquence propre Ω_{T0} est nulle et dont la fréquence longitudinale n'est autre que Ω_p . En fait, non seulement une onde EM longitudinale ayant *cette* fréquence peut se propager dans le milieu, mais les oscillations des porteurs de charge soumis au champ EM sont elles-mêmes longitudinales, puisque un gaz d'électrons sans interactions (= sans amortissement) ne peut pas avoir des vibrations transverses. Le modèle de Drude est ainsi un exemple d'interaction entre la lumière et une vibration longitudinale dans le milieu.

Quand la fréquence de plasma est élevée, toutes les excitations de basse énergie (par exemple, les phonons) sont écrantées par la réponse des électrons, qui agissent comme un miroir pour les fréquences très inférieures à Ω_p . Par contre, si Ω_p est de l'ordre des fréquences des phonons, ou si Ω_p est légèrement supérieure aux fréquences des phonons en présence d'un fort amortissement (les deux conditions sont présentes dans plusieurs oxydes supraconducteurs), la susceptibilité électrique est donnée, en première approximation, par l'addition des susceptibilités de Lorentz et Drude.

Pour un amortissement non nul, la fonction diélectrique complexe de Drude ne s'annule pas, et seules les ondes EM transverses se propagent dans le matériau. La partie réelle de la fonction diélectrique est alors négative en dessous de la fréquence de plasma, et on a une forte réflectivité jusqu'à cette fréquence, suivie d'une région de transparence. La figure 4.3 illustre la réflectivité d'un matériau décrit par le modèle de Drude.

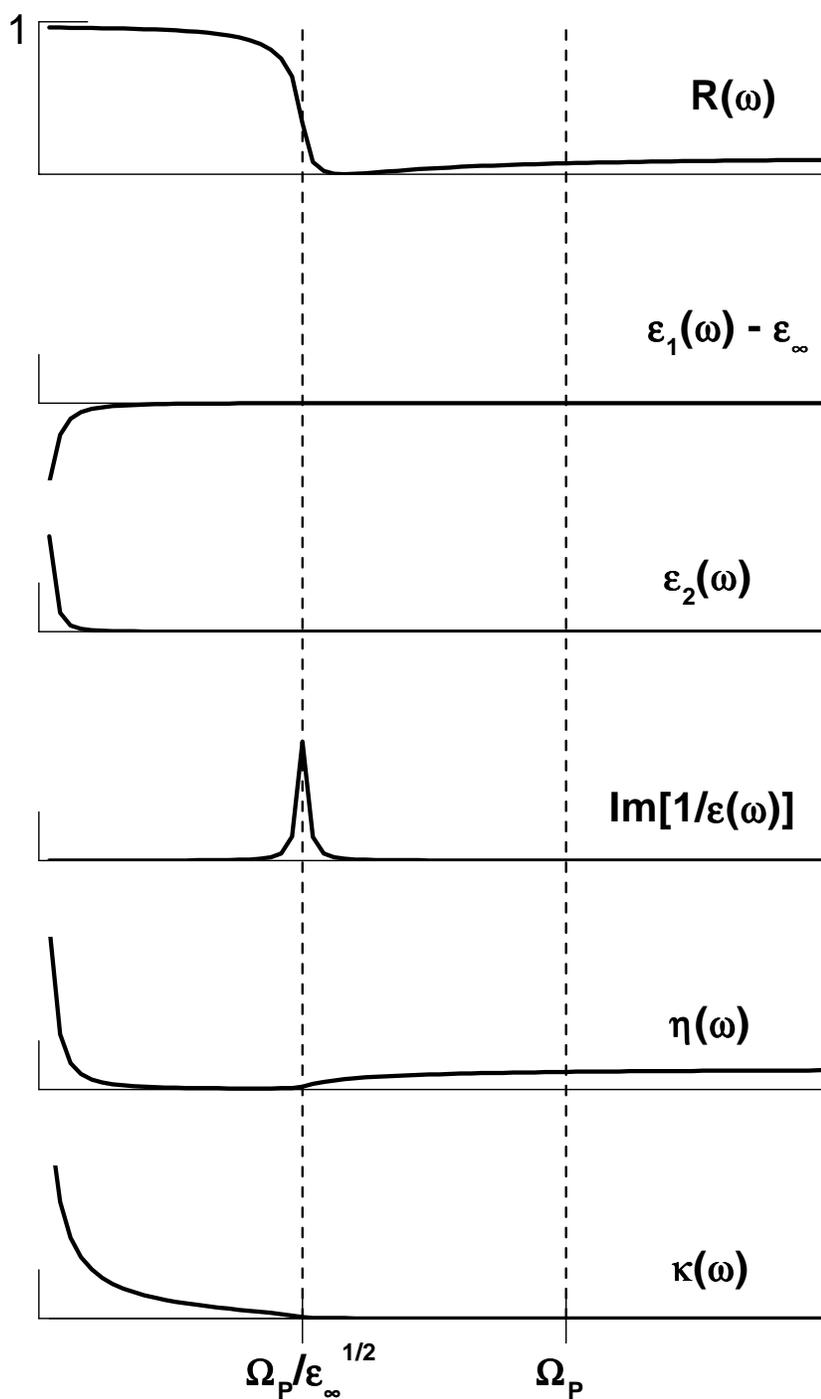


FIG. 4.3 – Diverses fonctions optiques obtenues par le modèle de Drude. Paramètres : $\gamma_P/\Omega_P = 0.02$, $\epsilon_\infty = 4$. Noter que, a cause des contributions de haute énergie qui élèvent la fonction diélectrique, la fréquence physiquement caractéristique du système est le bord de plasma $\Omega_P/\sqrt{\epsilon_\infty}$.

4.2.3 Réponse des électrons de Bloch — La bande de conduction et le modèle semi-classique

Le modèle de Drude pour la réponse des charges libres ne prend en compte ni le principe d'exclusion de Pauli sur l'occupation des niveaux électroniques, ni la présence du potentiel périodique créé par les ions.

Quand le principe d'exclusion de Pauli est inclus dans la statistique électronique en équilibre (mais sans tenir compte du potentiel périodique des ions), on aboutit au modèle dit de Sommerfeld. Hors équilibre, en présence d'un champ électromagnétique externe, la réponse optique des charges libres (supposées indépendantes) du modèle de Sommerfeld est identique à celle du modèle de Drude si le taux de diffusion électronique est indépendant de l'énergie (donc de la fonction de distribution de vitesses), et pourvu que chaque électron ne soit pas localisé à une échelle comparable à la distance inter-électronique dans le matériau.

D'autre part, quand le potentiel périodique est pris en compte (en absence de toute perturbation externe), on arrive au théorème de Bloch et à la description des niveaux d'énergie d'un électron (dit "de Bloch") en termes d'une famille de fonctions continues $\varepsilon_n(\mathbf{k})$, chacune ayant la périodicité du réseau réciproque. L'information contenue dans ces fonctions est connue comme la *structure de bandes* du solide. \mathbf{k} est le *vecteur d'onde cristallin* de l'électron de Bloch, et n'est pas, en général, proportionnel au moment électronique. La vitesse moyenne d'un électron de Bloch dans un niveau (n, \mathbf{k}) est

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k}). \quad (4.49)$$

À l'équilibre, et en conjonction avec le principe d'exclusion de Pauli, l'état fondamental de N électrons de Bloch donne lieu à une configuration avec des bandes remplies, partiellement remplies, ou vides. Pour les matériaux conducteurs (et vraisemblablement pour les cuprates), quelques unes des bandes (au moins une) sont partiellement remplies, de façon telle que l'énergie du dernier état occupé (énergie de Fermi ε_F) se trouve à l'intérieur d'une ou plusieurs bandes. Pour chaque bande partiellement remplie il y aura donc une surface dans l'espace des \mathbf{k} séparant les états occupés et vides. L'ensemble de ces surfaces est la *surface de Fermi* du matériau.

Hors équilibre, le *modèle semi-classique* généralise les résultats du modèle de Sommerfeld au cas où les électrons sont plongés dans un potentiel périodique. C'est-à-dire, le modèle semi-classique s'intéresse à l'électrodynamique des électrons de Bloch, en abordant la question suivante : comment bouge un électron de Bloch entre deux collisions ?⁶

⁶Le modèle semi-classique laisse de côté la question de la nature précise des collisions.

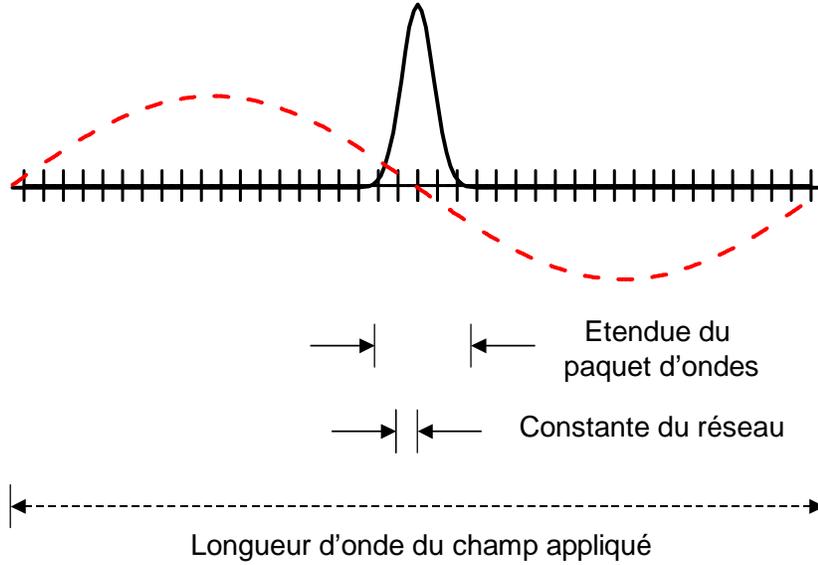


FIG. 4.4 – Vue schématique de la situation décrite par le modèle semi-classique. La longueur d’onde du champ appliqué est beaucoup plus grande que l’étendue du paquet d’ondes décrivant l’électron, qui à son tour est bien plus grand que les dimensions de la cellule élémentaire.

Le point de départ du modèle semi-classique est de considérer un paquet d’onde, avec un vecteur d’onde bien défini à l’échelle de la zone de Brillouin, formé par des niveaux de Bloch dans une *même* bande n . L’idée est que l’énergie d’un tel paquet ne soit pas trop différente de l’énergie $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ d’un électron de Bloch, pour pouvoir ainsi calculer sa vitesse à l’aide de la relation (4.49). Ainsi, si Δk est la dispersion en vecteur d’onde dudit paquet d’onde, alors la largeur spatiale du paquet est $\Delta R \approx 1/\Delta k$. Puisque Δk doit être petit comparé aux dimensions de la zone de Brillouin, qui sont de l’ordre de $1/a$ (a étant la constante du réseau), il s’ensuit que ΔR doit être grand comparé avec a . Il faut alors, pour avoir un vecteur d’onde bien défini, considérer des paquets d’onde de niveaux de Bloch qui s’étendent sur plusieurs cellules élémentaires.

Le modèle semi-classique décrit alors la réponse de tels paquets d’onde à des champs électromagnétiques externes traités classiquement. Pour que les forces des champs EM sur les paquets d’onde puissent être décrites en terme de forces classiques, il faut considérer des champs EM qui varient

Toutefois, il est clair que la théorie de Bloch exclut la vision naïve des collisions électron-ion comme responsables du mécanisme de perte d’énergie : dans un réseau périodique parfait, une onde (l’électron) peut se propager sans atténuation à cause des interférences constructives cohérentes des ondes diffusées.

très peu à l'échelle d'un paquet d'onde ; c'est-à-dire, des champs EM avec des longueurs d'onde très supérieures aux dimensions de la cellule unitaire (typiquement $\lesssim 10 \text{ \AA}$). Le modèle semiclassique sert donc en principe pour décrire la réponse infrarouge-visible des matériaux (voir la figure 4.4).

La caractéristique subtile qui rend le modèle semi-classique plus compliqué (et complet) que la limite classique de Drude–Sommerfeld pour les électrons libres, est que le potentiel périodique du réseau varie sur des dimensions plus petites que l'étendue spatiale du paquet d'ondes. Par conséquent, le potentiel périodique ne peut pas être traité classiquement.

Hypothèses du modèle semi-classique

Le modèle semi-classique prédit la façon dont la position \mathbf{r} et le vecteur d'onde \mathbf{k} du paquet d'ondes (que nous appellerons désormais "l'électron") évoluent en présence d'un champ EM externe appliqué. *La structure de bandes $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ du matériau est supposée connue, et aucune hypothèse explicite n'est faite sur le potentiel ionique périodique.* Le but du modèle est donc de relier la structure de bandes avec les propriétés de transport du système.

Etant alors données les fonctions $\varepsilon_n(\mathbf{k})$, le modèle semiclassique associe à chaque électron une position \mathbf{r} , un vecteur d'onde \mathbf{k} , et un indice de bande n . Au cours du temps, et en présence des champs électrique et magnétique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ et $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ dans le milieu, les variables $(n, \mathbf{r}, \mathbf{k})$ sont supposées évoluer selon les règles suivantes :

1. L'indice de bande est une constante du mouvement. Le modèle semi-classique ignore la possibilité des transitions inter-bande.
2. *Entre deux collisions*, les équations du mouvement pour la position et le vecteur d'onde d'un électron dans la bande n sont :

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}, \quad (4.50)$$

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e [\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)]. \quad (4.51)$$

3. Le vecteur d'onde d'un électron est défini à un vecteur \mathbf{K} du réseau réciproque près. Les états étiquetés $(n, \mathbf{r}, \mathbf{k})$ et $(n, \mathbf{r}, \mathbf{k} + \mathbf{K})$ décrivent le *même* électron⁷. Par conséquent, tous les vecteurs d'onde différents pour une bande donnée se trouvent dans la première zone de Brillouin.
4. Hors équilibre, la fonction de distribution électronique est une fonction $g_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ telle que $g_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{k} / 4\pi^3$ donne le nombre d'électrons dans

⁷En vertu de la périodicité de $\varepsilon_n(\mathbf{k})$, les équations du mouvement semi-classiques préservent cette équivalence.

la bande n à l'instant t contenus dans le volume $d\mathbf{r}d\mathbf{k}$ autour du point (\mathbf{r}, \mathbf{k}) de l'espace des phases semi-classique. *A l'équilibre*, g se réduit à la distribution de Fermi-Dirac

$$\begin{aligned} g_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) &\equiv f(\varepsilon_n(\mathbf{k})), \\ f(\varepsilon) &= \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1}, \end{aligned} \quad (4.52)$$

où μ est le potentiel chimique.

5. Un électron subit une collision entre les instants t et $t + dt$ avec une probabilité dt/τ , où $\tau = \tau_n(\mathbf{r}, \mathbf{k})$.
6. La distribution d'électrons sortant d'une collision à un instant donné ne dépend pas de la structure de la fonction de distribution hors-équilibre $g_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ juste *avant* la collision.
7. Si les électrons dans une région autour de \mathbf{r} possèdent la distribution à l'équilibre appropriée pour une température locale $T(\mathbf{r})$,

$$g_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = g_n^0(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{e^{(\varepsilon_n(\mathbf{k})-\mu(\mathbf{r}))/k_B T(\mathbf{r})} + 1}, \quad (4.53)$$

alors les collisions n'altéreront pas la forme de la fonction de distribution.

Les conditions 5-7, qui font une approche simple au problème des collisions, sont connues sous le nom d'*approximation du temps de relaxation* [138]. Le fait que les collisions acheminent le système électronique vers l'équilibre thermodynamique est l'essence des conditions 6 et 7.

Commentaires et limites de validité

Pour que le modèle soit valable, les champs appliqués ne doivent pas causer des transitions inter-bande. Ainsi, le potentiel ionique ne peut pas être arbitrairement faible (vis-à-vis de l'énergie fournie à l'électron par le champ EM); autrement, l'électron pourrait subir une transition inter-bande. Désormais, nous nous intéresserons au cas d'un champ électrique, soit statique, soit celui d'une onde électromagnétique (pour laquelle le champ magnétique associé est négligeable).

Si E est l'amplitude du champ électrique, et $\varepsilon_{\text{gap}}(\mathbf{k})$ est la différence entre $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ et l'énergie la plus proche $\varepsilon_{n'}(\mathbf{k})$ au même point \mathbf{k} mais sur une bande différente, alors les équations semi-classiques du mouvement pour des électrons au point \mathbf{k} dans la bande n seront valables si

$$eEa \ll \frac{[\varepsilon_{\text{gap}}(\mathbf{k})]^2}{\varepsilon_F}. \quad (4.54)$$

Pour les cuprates, dans le cadre des expériences de spectroscopie infrarouge, cette condition est largement respectée. En effet, l'énergie de Fermi pour les cuprates est de l'ordre de $100 - 300$ meV (concentration de porteurs $\sim 10^{20} - 10^{21}$ cm $^{-3}$, vitesse de Fermi $\sim 2 - 4 \times 10^7$ cm/s), et les premières transitions inter-bande se trouvent dans le visible ($\varepsilon_{\text{gap}} \gtrsim 1$ eV), ce qui donne $\varepsilon_{\text{gap}}^2/\varepsilon_F \sim 10$ eV. Or, pour une résistivité $\rho \sim 100$ $\mu\Omega - \text{cm}$ (typique des cuprates à température ambiante), et un paramètre de maille $a \sim 10$ Å, il faudrait, pour violer la condition ci-dessus, que la densité de courant j induite dans le matériau par le champ électrique E soit $j = E/\rho \gtrsim \varepsilon_{\text{gap}}^2/(ea\rho\varepsilon_F) \sim 10^{12}$ A/cm 2 . Bien sur, aucune source lumineuse sur Terre ne produit un champ électrique aussi intense pour induire une pareille densité de courant.

En sus de la condition (4.54) sur l'amplitude du champ électrique, il faut ajouter une condition de basse-fréquence pour le champ (sinon, un photon de fréquence suffisamment élevée produirait une transition interbande), et une condition sur la longueur d'onde du champ (qui doit être beaucoup plus grande que la taille du paquet d'ondes) :

$$\hbar\omega \ll \varepsilon_{\text{gap}}, \quad (4.55)$$

$$\lambda \gg a. \quad (4.56)$$

Ceci signifie que le modèle semi-classique est *a priori* applicable aux cuprates pour étudier la réponse optique des porteurs dans la *bande de conduction*, en-dessous de ~ 1 eV.

En général, comme le modèle semi-classique ne prend pas en compte les transitions inter-bande, on peut supposer que chaque bande contient un nombre fixe de porteurs d'un type particulier. Ainsi, près de l'équilibre, seules les bandes ayant des énergies plus petites que ε_F , ou à quelques $k_B T$ au-dessus de ε_F , doivent être considérées. Le résultat est que seul un petit nombre de bandes (la bande de conduction, pour un conducteur) sont nécessaires pour rendre compte des propriétés de transport du matériau.

Calcul de la fonction de distribution hors-equilibre

Les conditions 5-7 du modèle semi-classique suffisent pour déterminer la forme $dg_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ de la fonction de distribution pour les électrons subissant une collision près du point \mathbf{r} entre les instants t et $t + dt$. En effet, d'après la condition 7, si à l'instant t les électrons étiquetés (n, \mathbf{k}) près du point \mathbf{r} ont une distribution à l'équilibre, alors le nombre d'électrons sortant de (n, \mathbf{k}) pendant l'intervalle de temps dt (à cause des collisions) doit être compensé par le nombre d'électrons $dg_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ subissant une collision près de \mathbf{r} et

rentrant dans (n, \mathbf{k}) pendant le même intervalle de temps. Selon la condition 5, ceci s'écrit comme

$$dg_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = \frac{dt}{\tau_n(\mathbf{r}, \mathbf{k})} g_n^0(\mathbf{r}, \mathbf{k}). \quad (4.57)$$

Mais, selon la condition 6, dg ne dépend pas de la forme de la fonction de distribution avant la collision. Par conséquent, la relation (4.57) est valable $\forall g$, et constitue la formulation précise de l'approximation du temps de relaxation.

En prenant en compte les équations semiclassiques du mouvement entre deux collisions,⁸ on trouve alors, à partir de l'équation (4.57), la forme de la fonction de distribution hors-équilibre à tout instant (par simplicité, nous n'écrirons pas pour l'instant les arguments autres que le temps) :

$$g(t) = g^0 + \int_{-\infty}^t dt' P(t, t') \left\{ \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) \mathbf{v} \cdot \left[-e\mathbf{E} - \nabla\mu - \left(\frac{\varepsilon - \mu}{T} \right) \nabla T \right] \right\}, \quad (4.58)$$

$$P(t, t') = \exp \left[- \int_{t'}^t \frac{d\bar{t}}{\tau(\bar{t})} \right]. \quad (4.59)$$

Ici, la fonction de Fermi est évaluée à la température et potentiel chimique locaux, et toutes les quantités entre accolades dépendent du temps t' au travers des arguments $\mathbf{r}_n(t')$ et $\mathbf{k}_n(t')$ —l'orbite solution aux équations du mouvement qui passe par le point (\mathbf{r}, \mathbf{k}) quand $t = t'$. $P(t, t')$ est la probabilité pour qu'un électron *ne subisse pas de collision* entre les instants t' et t .

Approximation du temps de relaxation dépendant de l'énergie

Sous certaines conditions (par exemple, pour une distribution homogène d'impuretés), le taux de diffusion peut dépendre seulement du vecteur d'onde de l'électron. Le modèle semi-classique fait la simplification supplémentaire d'écrire cette dépendance seulement à travers $\varepsilon_n(\mathbf{k})$. Bien qu'il n'y ait pas de justification formelle pour cette hypothèse, elle permet, pour les métaux, d'approximer le taux de diffusion par une constante. En effet, le facteur $\partial f / \partial \varepsilon$ dans (4.58) étant négligeable sauf dans une région $O(k_B T)$ autour de l'énergie de Fermi, seule la dépendance de $\tau(\varepsilon)$ autour de ε_F est significative dans les métaux.

⁸Pour un calcul détaillé, voir la référence [138].

Avec ces suppositions, on peut re-écrire l'équation (4.58) comme

$$g(\mathbf{k}, t) = g^0(\mathbf{k}) + \int_{-\infty}^t dt' e^{-(t-t')/\tau(\varepsilon(\mathbf{k}))} \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) \times \left\{ \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \left[-e\mathbf{E}(t') - \nabla\mu(t') - \left(\frac{\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu}{T} \right) \nabla T(t') \right] \right\}, \quad (4.60)$$

où nous avons ré-introduit explicitement les dépendances en \mathbf{k} et t , sans faire référence explicite à l'indice de bande n .

Modèle semiclassique et conductivité

Si le champ électrique appliqué a une dépendance harmonique en fonction du temps $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$, et si la température de l'échantillon est uniforme, la fonction de distribution hors-équilibre prend la forme simple

$$g(\mathbf{k}) = g^0(\mathbf{k}) - \frac{e\mathbf{E} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{k})}{[1/\tau(\varepsilon(\mathbf{k}))] - i\omega} \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right). \quad (4.61)$$

Comme le nombre d'électrons par unité de volume ayant un vecteur d'onde entre \mathbf{k} et $\mathbf{k} + d\mathbf{k}$ est $g(\mathbf{k})d\mathbf{k}/4\pi^3$, la densité de courant dans la bande n est

$$\mathbf{j}^{(n)} = -e \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}) g(\mathbf{k}), \quad (4.62)$$

où l'intégration est faite sur la première zone de Brillouin. La densité de courant totale est la somme des densités de courant sur toutes les bandes pleines ou partiellement pleines. Des relations (4.61) et (4.62), il s'ensuit que la *tenseur de conductivité* de la n -ième bande $\bar{\sigma}^{(n)}$ (tel que $\mathbf{j}^{(n)} = \bar{\sigma}^{(n)}\mathbf{E}$) est :

$$\bar{\sigma}^{(n)}(\omega) = e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{\mathbf{v}_n(\mathbf{k})\mathbf{v}_n(\mathbf{k})}{[1/\tau_n(\varepsilon_n(\mathbf{k}))] - i\omega} \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_n(\mathbf{k})}. \quad (4.63)$$

Cette relation contient quelques aspects importants de la physique de la réponse optique des porteurs libres dans les solides, qui sont plus généraux que les approximations ici exposées ne le laissent voir. Premièrement, elle montre que la conductivité moyenne la réponse des porteurs sur l'espace des vecteurs d'onde. Sous la forme (4.63), cette moyenne est faite sur la réponse "à la Drude" des porteurs pour chaque direction du vecteur d'onde. Deuxièmement, la moyenne est pondérée par deux facteurs : le carré de la vitesse des électrons (pour les éléments diagonaux de la conductivité), qui dépend de la direction du vecteur d'onde, et la dérivée en énergie de la

fonction de Fermi évaluée sur la bande en question. Comme cette dernière dérivée est négligeable sauf dans une région $O(k_B T)$ autour de l'énergie de Fermi, la moyenne est en pratique significative seulement autour de la surface de Fermi. Ainsi, les bandes pleines à plusieurs $k_B T$ en-dessous du niveau de Fermi ne participent pas à la réponse optique du système, et la vitesse qui apparaît dans (4.63) est la vitesse de Fermi.

Pour les cuprates, la projection de la surface de Fermi sur le plan réciproque au plan CuO_2 n'est pas circulaire, et l'on s'attend par conséquent à ce que les propriétés de transport de ces matériaux soient plus ou moins marquées par la physique autour des certaines régions de la première zone de Brillouin. Nous reviendrons plus tard, au chapitre 5, sur ce point. Pour l'instant, deux critiques à l'application stricte de la formule semi-classique au cas des cuprates s'imposent :

- Il n'est pas clair, à l'heure actuelle, si la fonction de distribution en équilibre des matériaux les plus sous-dopés est la fonction de Fermi. On parle des “non-liquides de Fermi”. En tout cas, l'existence d'une surface de Fermi est solidement établie (chapitre 2).
- L'approximation du temps de relaxation, qui suppose que la nature de la diffusion est indépendante de la fonction de distribution hors-équilibre, est sans doute à revoir dans des matériaux compliqués comme les cuprates.

Le traitement détaillé de ces questions pour les cuprates est aujourd'hui un sujet de recherche actif aussi bien dans le laboratoire que sur le papier. Les outils théoriques de départ sont la formulation de Kubo de la réponse linéaire pour un système à plusieurs corps, en conjonction avec le formalisme de Boltzmann pour trouver la fonction de distribution hors-équilibre. Dans cette thèse, nous n'irons pas plus loin que l'approximation semi-classique.

4.2.4 Réponse infrarouge des paires de Cooper — Les modèles de London et Mattis-Bardeen

La transition de phase supraconductrice entraîne l'ouverture d'une bande interdite autour du niveau de Fermi de largeur Δ pour les électrons non appariés. A température nulle, dans l'état supraconducteur, tous les électrons se couplent pour former des paires, l'énergie pour briser une paire étant égale à $2\Delta_0$. Les électrons appariés (les paires de Cooper) forment un fluide chargé sans résistance électrique (un “superfluide” de porteurs) où le mouvement des porteurs est non-amorti. La concentration de paires de Cooper (divisée par leur masse effective) dans ce fluide fixe une échelle de fréquence Ω_L .

La formation de cet état condensé peut se manifester dans le spectre

infrarouge lointain comme une augmentation de la réflectivité en dessous d'une énergie caractéristique. Deux cas sont possibles :

1. Soit $\hbar\Omega_L > 2\Delta$, et le spectre infrarouge présente la signature de l'amplitude 2Δ du gap supraconducteur ($R = 1$ à $T = 0$). Les paires de Cooper sont brisées par le rayonnement au dessus de 2Δ ,
2. Soit $\hbar\Omega_L < 2\Delta$, auquel cas le seuil de transparence du superfluide est atteint, quand la fréquence croît, avant le seuil d'énergie où des paires sont brisées par la lumière.

Dans les cuprates, ces deux cas sont présents. Le premier, et celui qui nous intéresse ici, correspond à la réponse optique des plans CuO_2 , dont la concentration de porteurs libres (le *bord de plasma* ~ 1 eV) est beaucoup plus grande que l'énergie typique du gap ($\sim 20 - 40$ meV). Le cas $\hbar\Omega_L < 2\Delta$ correspond à la réponse selon l'axe \mathbf{c} , caractérisée dans l'état supraconducteur par un couplage Josephson faible (la distance entre plans —quelques dizaines d'Å— est plus grande que la longueur de cohérence —quelques Å—). Pour le Bi-2212, la réponse selon l'axe \mathbf{c} est bien décrite par le modèle de Lawrence-Doniach [143], qui revient à décrire les électrons d'une paire par une masse effective très grande dépendant du couplage Josephson.

Plaçons-nous alors dans le cas $\hbar\Omega_L > 2\Delta$. Si l'amplitude du gap supraconducteur est indépendante du vecteur d'onde de la paire, ou même si le gap ne s'annule pour aucune direction dudit vecteur d'onde, on a, à $T = 0$, une réflectivité unitaire (correspondante à la réponse du superfluide) jusqu'à l'énergie $2\Delta_0$, où des paires sont brisées. Ceci correspond au cas BCS. Dans les cuprates, du moins en régime sous-dopé et faiblement sur-dopé, le gap présente des nœuds dans certaines directions du vecteur d'onde. Même à température nulle, il y a des excitations électroniques disponibles à toutes les énergies jusqu'à $\omega = 0$. Dans l'état supraconducteur des cuprates, dans l'infrarouge lointain, on s'attend donc à une augmentation de la réflectivité en-dessous de deux fois l'énergie du gap, mais sans jamais atteindre une réflectivité unitaire.

La réponse infrarouge de la phase supraconductrice sera décrite par l'addition à la susceptibilité *normale* d'une susceptibilité χ_{SC} décrivant la *bande supraconductrice* supplémentaire. Nous allons présenter les deux modèles les plus simples pour décrire l'état condensé : le modèle de London pour la description de la réponse sans dissipation du superfluide, et les équations de Mattis-Bardeen (modèle BCS) pour la manifestation du gap supraconducteur.

Le modèle de Gorter-Casimir-London et le fluide supraconducteur

Le modèle de Gorter-Casimir-London (Gorter et Casimir pour les superfluides, adaptation des frères London pour les supraconducteurs) suppose que dans un supraconducteur à température $T < T_c$, seule une fraction $n_s(T)/n$ du nombre total d'électrons de conduction forment le fluide supraconducteur capable de porter un courant sans pertes. n_s est la concentration d'électrons supraconducteurs, qui tend vers la concentration totale d'électrons de conduction n quand $T \ll T_c$, et tend vers zéro quand $T \rightarrow T_c^-$. La fraction restante d'électrons sont supposés former un "fluide normal", de concentration $n - n_s$, incapable de porter un courant sans pertes. Le modèle suppose que le fluide normal et le superfluide s'écoulent en parallèle.

Ainsi, si un champ électrique apparaît dans un supraconducteur, les électrons supraconducteurs seront accélérés librement, selon l'équation du mouvement

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_s}{dt^2} = -e \mathbf{E}, \quad (4.64)$$

où \mathbf{r}_s est la position du super-électron, $-e$ sa charge, m sa masse, et \mathbf{E} le champ macroscopique. Cette équation de mouvement est identique à celle du modèle de Drude sans amortissement. Cette comparaison, plus le fait que la conductivité DC d'un supraconducteur est infinie, permet d'écrire la conductivité du modèle de London comme

$$\sigma_{\text{LOND}} = \alpha \delta(\omega) + i \frac{\epsilon_v \Omega_L^2}{\omega}, \quad (4.65)$$

avec la *fréquence de London* définie comme

$$\Omega_L^2 = \frac{n_s e^2}{\epsilon_v m}. \quad (4.66)$$

La condition de causalité pour la réponse du système implique (section 4.4) que les fonctions optiques doivent respecter les relations de Kramers-Kronig et les règles de somme données par le comportement asymptotique de telles relations. Puisque n_s est la contribution du superfluide à la concentration totale d'électrons, la règle de somme (4.97) [ou la relation (4.95)] donne

$$\alpha = \frac{\pi \epsilon_v}{2} \Omega_L^2. \quad (4.67)$$

La fonction diélectrique pour le modèle de London est donc

$$\epsilon_{\text{LOND}} = 1 - \frac{\Omega_L^2}{\omega^2} + i \frac{\pi \Omega_L^2}{2\omega} \delta(\omega). \quad (4.68)$$

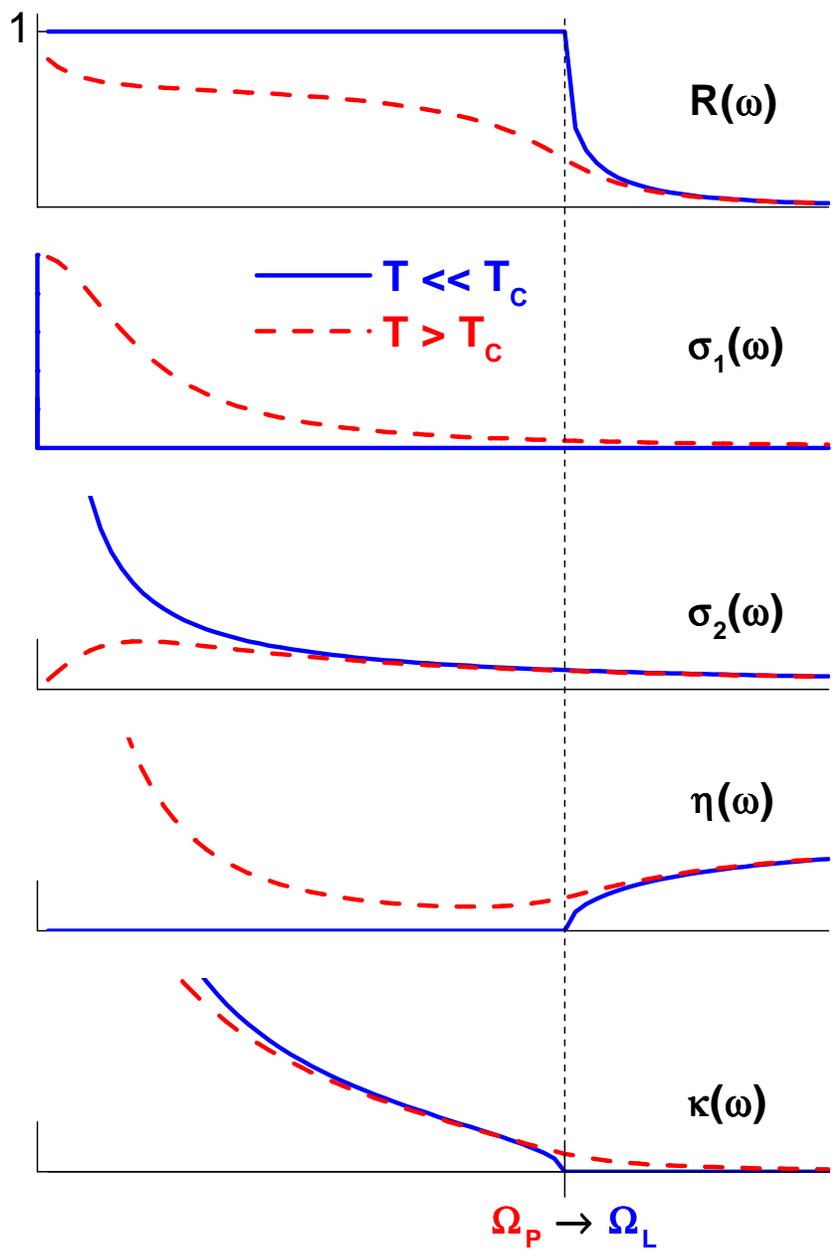


FIG. 4.5 – Diverses fonctions optiques lors du passage du fluide normal (Drude à $T > T_c$, $\gamma_p/\Omega_p = 0.2$, $\epsilon_\infty = 1$) au fluide superconducteur ($T \ll T_c$) obtenues par le modèle de London.

La figure 4.5 montre le passage du fluide normal ($T > T_c$) au fluide supraconducteur ($T \ll T_c$). Comme nous le verrons au moment de la discussion de la causalité et les règles de somme, l'aire sous la partie réelle de la conductivité est une constante indépendante de la température et des détails microscopiques de l'électrodynamique du système. L'aire perdue à fréquence finie lors du passage à l'état supraconducteur, est retrouvée à fréquence nulle dans le pic de Dirac représentant la réponse du superfluide.

L'inclusion de la fonction diélectrique de London dans les équations de Maxwell montre que les champs magnétiques ne pénètrent pas dans un supraconducteur massif ; ils sont écrantés par les supercourants. La profondeur de pénétration d'un champ magnétique, ou *profondeur de pénétration de London*, est $\lambda_L = c/\Omega_L$.

Le gap supraconducteur et le modèle de Mattis-Bardeen

L'existence d'une énergie de formation des paires de Cooper entraîne l'ouverture d'une bande interdite autour de l'énergie de Fermi pour les électrons non appariés. L'observation en infrarouge de cette bande (mise en évidence en 1956 par Glover et Tinkham pour les supraconducteurs BCS [144, 145, 146]) passe par un processus de brisure des paires. Pour les supraconducteurs BCS avec un gap isotrope (absence de nœuds et symétrie s) la modélisation de la réponse IR de cette excitation, a été élaborée, dans la limite "sale extrême" ($1/\tau_{QP} \gg \Delta_0$, τ_{QP} étant le temps de vie moyen des porteurs), par Mattis et Bardeen en 1958 [142].

Le calcul de Mattis-Bardeen s'inscrit dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire. Ils partent du Hamiltonien du système électronique avec un champ électromagnétique comme perturbation externe. En absence de la perturbation, et à $T > T_c$, les électrons sont supposés respecter la statistique de Fermi-Dirac.

En absence de diffusion, les états à une particule sont supposés des ondes planes. La diffusion, considérée comme élastique, est introduite en supposant des centres diffuseurs. Les états à une particule en présence de diffusion sont construits comme des combinaisons linéaires d'ondes planes possédant approximativement la même énergie. Pour une énergie donnée, la densité électronique est calculée en faisant une moyenne sur des centres diffuseurs distribués aléatoirement dans le solide, de façon telle que cette densité ne dépende pas du vecteur d'onde électronique (diffusion isotrope). Cette moyenne est correcte dans la jauge de Coulomb et dans la limite d'une faible densité des centres de faible diffusion, et restreint l'application du modèle aux systèmes avec une distribution de charge spatialement uniforme et un libre parcours moyen des électrons très supérieur à la séparation inter-atomique. Dans ces

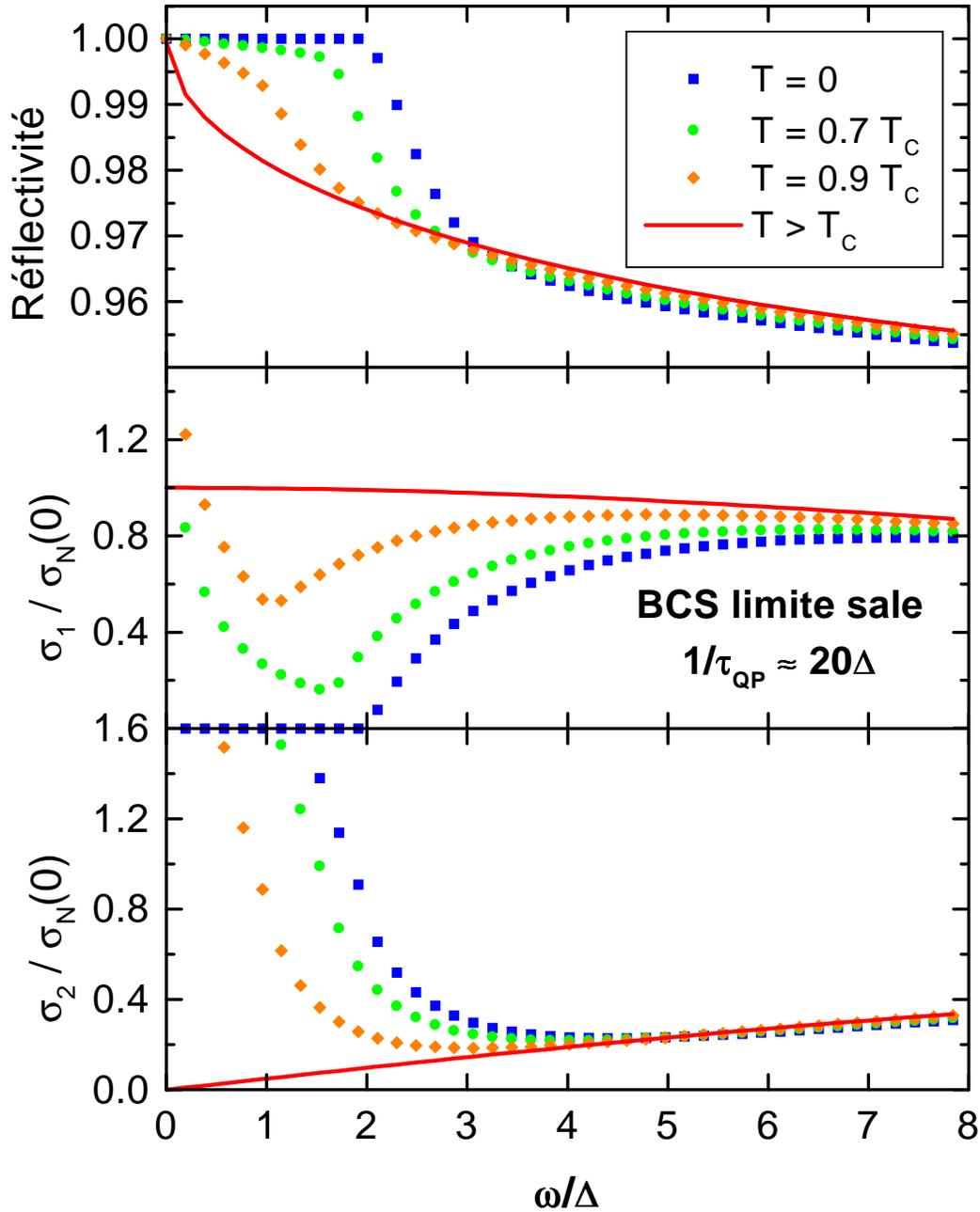


FIG. 4.6 – Réflectivité et conductivité optique complexe dans la phase supraconductrice à partir du modèle de Mattis-Bardeen (étendu au cas de τ_{QP} arbitraire) en limite sale. L'évolution en température adoptée est celle prédite par BCS. Noter que la conductivité calculée dépend de celle de l'état normal. Ici, la conductivité de l'état normal est celle du modèle de Drude, avec $\Omega_p \approx 650\Delta_0$ et $\gamma_p \approx 20\Delta_0$.

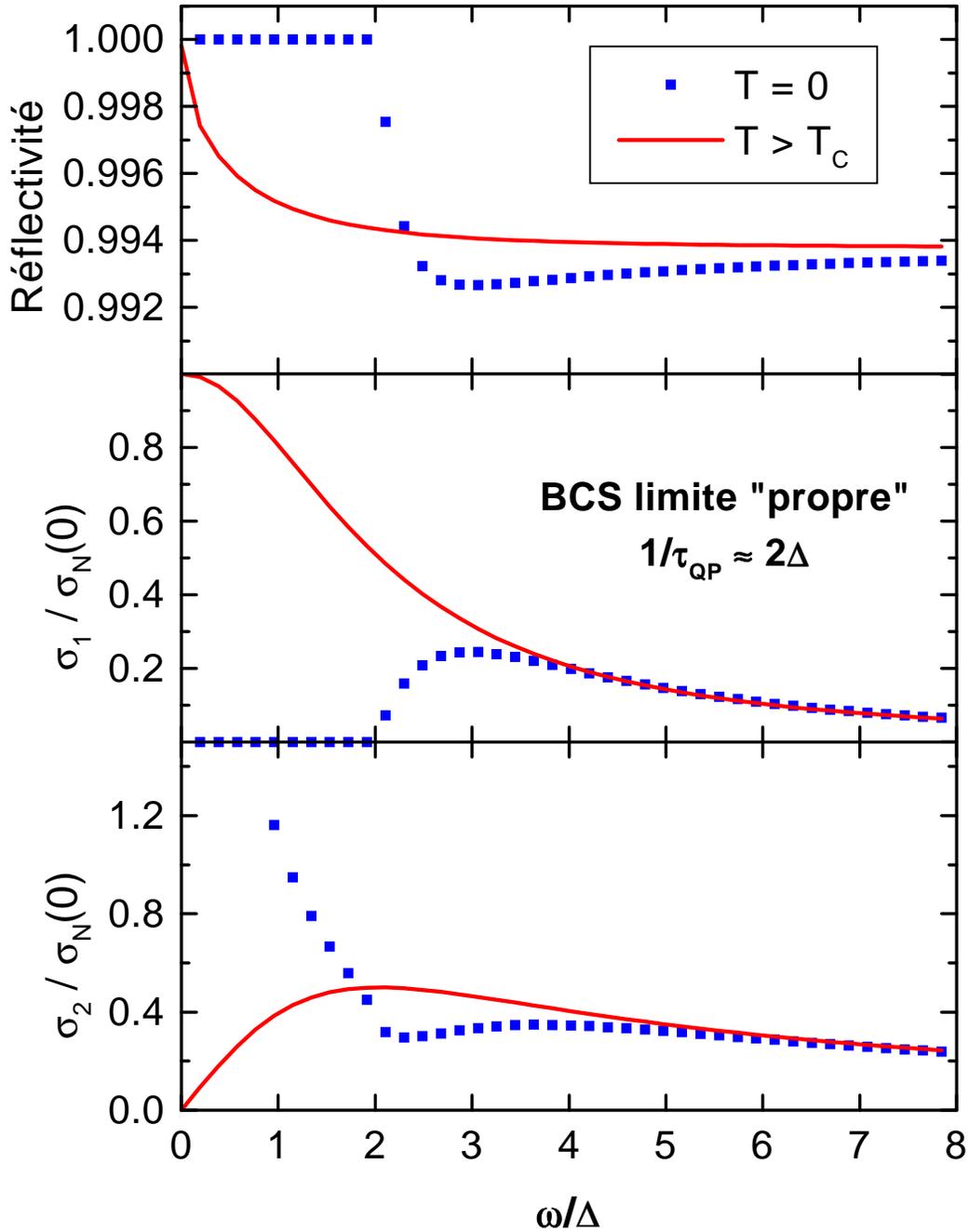


FIG. 4.7 – Réflectivité et conductivité optique complexe dans la phase supraconductrice à partir du modèle de Mattis-Bardeen (étendu au cas de τ_{QP} arbitraire) en limite “propre”. Seules les états normal et $T = 0$ sont montrés, pour comparaison avec la limite sale. La conductivité de l’état normal est à nouveau celle du modèle de Drude, avec $\Omega_p \approx 650\Delta_0$ et $\gamma_p \approx 2\Delta_0$. Noter que, pour la réflectivité, l’échelle verticale s’étend sur moins de 1%.

conditions, les auteurs déterminent une densité de courant dépendant de la fréquence pour l'état normal. Ensuite, par extension de cette méthode avec les résultats BCS [135], les auteurs calculent la densité de courant pour la phase supraconductrice. Le rapport de ces deux densités de courant permet la détermination du rapport entre la conductivité de l'état supraconducteur (σ_s) et celle de l'état normal (σ_N). Pour cela, il est utile d'écrire la température, la fréquence et l'énergie par particule en unités du gap Δ

$$\tau = \frac{k_B T}{\Delta}, \quad \nu = \frac{\hbar \omega}{\Delta}, \quad \text{et} \quad \xi = \frac{E}{\Delta}, \quad (4.69)$$

et de définir les fonctions

$$K_1(\xi, \nu) = \frac{\xi^2 + 1 + \nu \xi}{\sqrt{[(\xi + \nu)^2 - 1](\xi^2 - 1)}}, \quad (4.70)$$

$$K_2(\xi, \nu) = \frac{\xi^2 + 1 + \nu \xi}{\sqrt{[(\xi + \nu)^2 - 1](1 - \xi^2)}}. \quad (4.71)$$

Ainsi, dans la limite "sale extrême" ($1/\tau_{\text{QP}} \gg \Delta_0$), les rapports de conductivité s'écrivent sous la forme

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_{1,s}(\nu)}{\sigma_N} &= \frac{2}{\nu} \int_1^\infty [f(\xi, \tau) - f(\xi + \nu, \tau)] K_1(\xi, \nu) d\xi + \\ &+ \frac{1}{\nu} \int_{1-\nu}^{-1} [1 - 2f(\xi + \nu, \tau)] K_1(\xi, \nu) d\xi, \quad \text{et} \end{aligned} \quad (4.72)$$

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_{2,s}(\nu)}{\sigma_N} &= \frac{1}{\nu} \int_{\bar{\nu}}^1 [1 - 2f(\xi + \nu, \tau)] K_2(\xi, \nu) d\xi, \quad \text{avec} \quad (4.73) \\ \bar{\nu} &= \begin{cases} 1 - \nu; & \nu < 2 \\ -1; & \nu > 2. \end{cases} \end{aligned}$$

Dans (4.72) la deuxième intégrale n'est évaluée que si $\nu > 2$. Notons que dans le formalisme de Mattis-Bardeen, qui s'applique à la limite très sale, τ_{QP} n'apparaît pas comme paramètre. Remarquons également que ce formalisme ne prévoit pas l'évolution de la valeur du gap avec la température.

Le calcul de Mattis et Bardeen a été étendu au cas τ_{QP} arbitraire par Zimmermann et collaborateurs [147]. Les figures 4.6 et 4.7 montrent, en limite "sale" ($1/\tau_{\text{QP}} \gg \Delta_0$) et limite "propre" ($1/\tau_{\text{QP}} \ll \Delta_0$) respectivement, les résultats numériques obtenus suivant les calculs de Zimmermann pour la conductivité et la réflectivité, en utilisant une évolution thermique du gap donnée par BCS :

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta_0} = \tanh \left[\frac{T_c \Delta(T)}{T \Delta_0} \right]. \quad (4.74)$$

Dans les cuprates, la longueur de cohérence ξ des paires est bien plus petite que le libre parcours moyen l des porteurs. Pour le Bi-2212, par exemple, on a $\xi_{ab}/l_{ab} \sim 0.1 - 0.2$. Dans le sens BCS, ceci signifie que le gap des cuprates est plus grand que la “largeur” de la courbe de conductivité dans l’état normal : les cuprates sont des supraconducteurs en “limite propre”. Comme l’absorption optique des porteurs libres dans l’état normal est déjà assez basse à des fréquences $\omega \gtrsim 1/\tau_{\text{QP}}$, l’ouverture éventuelle d’un gap supraconducteur est difficilement répérable [39] —contrairement au cas “sale” ; comparer les figures 4.6 et 4.7. A ceci il faut ajouter l’absorption des bandes d’infrarouge moyen, présentes même dans l’état supraconducteur, et l’existence, à cause des nœuds du gap, des excitations de basse énergie à toute température, phénomènes tous deux qui masquent encore plus l’apparition d’un gap.

Notons que les équations (4.72) et (4.73) donnent la variation des *rappports* de conductivité entre les états supraconducteur et normal. Pour connaître la conductivité dans l’état supraconducteur (dans l’hypothèse où le modèle de Mattis-Bardeen s’applique), il faudrait connaître celle de l’état normal — problème encore non résolu pour les cuprates.

4.3 La fonction diélectrique complète des cuprates

En absence d’une théorie microscopique de l’électrodynamique des cuprates, une modélisation phénoménologique de la fonction diélectrique peut s’avérer utile. En principe, le choix des fonctions modèle est arbitraire (chapitre 6), à condition que (i) la ou les fonctions choisies respectent la causalité (voir la section 4.4), (ii) les données expérimentales soient bien reproduites, et surtout (iii) que l’on ne fasse aucune interprétation basée seulement sur les paramètres intervenant dans la fonction modèle.

Nous écrivons la fonction diélectrique complète des cuprates comme

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Omega_{\text{P}}^2}{\omega(\omega - i\gamma_{\text{P}})} + \sum_j \frac{\Delta\epsilon_j\Omega_{\text{TO}j}^2}{(\Omega_{\text{TO}j}^2 - \omega^2) - i\gamma_{\text{TO}j}\omega} + \chi_{\text{sc}}(\omega). \quad (4.75)$$

La constante réelle ϵ_∞ modélisera la contribution des excitations au-delà de la dernière fréquence mesurée. Enfin, dans l’état supraconducteur, la susceptibilité $\chi_{\text{sc}}(\omega)$ modélisera la contribution des paires de Cooper à la réponse totale macroscopique du système. A très basse fréquence (en tout cas en-dessous du gap spectroscopique 2Δ), nous assimilerons la contribution des paires à celle du superfluide de London.

Nous verrons que ce choix arbitraire de $\epsilon(\omega)$ —puisque'on ne gardera à la fin que la fonction diélectrique totale— reproduit suffisamment bien nos données. Sa simplicité est alors un argument additionnel pour garder ce choix.

4.4 Causalité, relations de Kramers-Kronig et règles de somme

4.4.1 Causalité

La causalité est un concept physique dont la définition précise est délicate. Toutefois, en termes généraux, causalité signifie que l'effet ne peut pas précéder la cause. Ainsi, la réponse H d'un système quelconque à une excitation externe G ne peut pas avoir lieu avant l'application de telle excitation. Dans l'approximation de réponse linéaire, ceci peut s'écrire comme

$$H(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(t-t')G(t')dt', \text{ avec} \quad (4.76)$$

$$F(t-t') = 0 \text{ pour } t-t' < 0. \quad (4.77)$$

La dépendance en fréquence de la fonction de réponse est alors obtenue par transformation de Fourier de l'équation (4.76) en utilisant le théorème de convolution de Fourier :

$$h(\omega) = f(\omega)g(\omega), \quad (4.78)$$

où $f(\omega)$ et $F(t)$ sont des transformées de Fourier l'une de l'autre, et ainsi de suite.

La connexion entre causalité et relations de Kramers-Kronig est donnée par le *théorème de Titchmarsh* (références [148] et [149]). Ce théorème stipule que, si $f(\omega)$ est carré-intégrable⁹ le long de l'axe réel ω , alors la vérification d'une seule des trois conditions suivantes implique les deux autres :

1. La transformée de Fourier de $f(\omega)$ est zéro pour $t < 0$.
2. La fonction $f(z)$, obtenue en substituant $\omega \in \mathbb{R} \rightarrow x + iy = z \in \mathbb{C}$, est analytique sur le demi-plan $y > 0$, et s'approche de $f(x)$ presque partout quand $y \rightarrow 0$. En plus, $f(z)$ est carré-intégrable sur l'axe réel pour $y > 0$, c'est-à-dire,

$$\int_{-\infty}^{\infty} |f(x+iy)|^2 dx < K \text{ pour } y > 0. \quad (4.79)$$

⁹ $\int_{-\infty}^{\infty} |f(\omega)|^2 d\omega < \infty$.

3. Les parties réelle et imaginaire de $f(z)$ sont des *transformées de Hilbert* l'une de l'autre (\mathcal{P} signifie la partie principale de l'intégrale) :

$$\Re f(x_0) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Im f(x)}{x - x_0} dx \quad (4.80)$$

$$\Im f(x_0) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Re f(x)}{x - x_0} dx. \quad (4.81)$$

L'hypothèse d'une relation causale entre l'excitation et la réponse de notre système linéaire [équations (4.76) et (4.77)] garantit que la première des conditions ci-dessus est vérifiée. Ainsi, si $f(\omega)$ est carré-intégrable, le théorème de Titchmarsh donne la troisième condition comme conséquence.

4.4.2 Relations de Kramers-Kronig

Puisque en physique les excitations et les réponses sont des grandeurs mesurables, on a $H, G \in \mathbb{R}$. Par conséquent, la fonction de réponse F doit être aussi réelle, ce qui implique la relation de symétrie suivante sur f :

$$f(-x) = f^*(x). \quad (4.82)$$

Quand cette condition est prise en compte dans les relations de Hilbert (4.80) et (4.81), on obtient les *relations de Kramers-Kronig* (Kronig 1926, Kramers 1927 — références [150] et [151]) :

$$\Re f(x_0) = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{x \Im f(x)}{x^2 - x_0^2} dx \quad (4.83)$$

$$\Im f(x_0) = -\frac{2x_0}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\Re f(x)}{x^2 - x_0^2} dx. \quad (4.84)$$

Si la condition $f(x) \rightarrow 0$ quand $x \rightarrow \infty$ n'est pas vérifiée, les relations de Kramers-Kronig doivent être écrites pour $f(x) - f(\infty)$ au lieu de $f(x)$. Si la fonction $f(x)$ possède un pôle à $x = 0$ autour duquel $f(x) = iA/\omega$ (A constante), alors il faut changer l'équation (4.84) par

$$\Im f(x_0) = -\frac{2x_0}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\Re f(x)}{x^2 - x_0^2} dx + \frac{A}{x_0}. \quad (4.85)$$

L'importance des relations de Kramers-Kronig est capitale : elles sont complètement indépendantes des interactions dans le système considéré, et permettent de calculer la partie réelle (imaginaire) de la fonction de réponse si l'autre partie est connue.

Kramers-Kronig et la réponse optique des solides

Une fonction de réponse optique d'un solide est, dans l'approximation linéaire, la fonction diélectrique. Comme $\epsilon(\omega \rightarrow \infty) = 1$, les relations de Kramers-Kronig pour la fonction diélectrique deviennent

$$\epsilon_1(\omega_0) - 1 = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega \epsilon_2(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} dx \quad (4.86)$$

$$\epsilon_2(\omega_0) = - \frac{2\omega_0}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\epsilon_1(\omega) - 1}{\omega^2 - \omega_0^2} dx + \frac{\sigma_1(0)}{\epsilon_v \omega_0}. \quad (4.87)$$

En écrivant le dernier terme à droite dans (4.87), nous avons supposé que le matériau est conducteur (ou, du moins, sa conductivité DC n'est pas nulle). Pour un isolant parfait, ce terme n'existe pas.

Des relations de Kramers-Kronig peuvent être aussi établies pour les autres fonctions de réponse optique.

La réflectivité et Kramers-Kronig

D'après l'équation (4.31), la réflectivité complexe $\tilde{r}(\omega) = r(\omega) \exp[i\theta(\omega)]$ peut être considérée comme une fonction de réponse linéaire. En effet, elle donne le champ EM réfléchi $\mathcal{E}_r(\mathbf{r}, \omega)$ en fonction du champ incident $\mathcal{E}_i(\mathbf{r}, \omega)$ comme $\mathcal{E}_r(\mathbf{r}, \omega) = \tilde{r}(\omega) \mathcal{E}_i(\mathbf{r}, \omega)$. D'autre part, $|\tilde{r}|$ est une grandeur bornée entre 0 et 1 (pas de singularités), telle que, quand $\omega \rightarrow \infty$, $|\tilde{r}| \rightarrow 0$ comme $1/\omega^4$ (le vide, du moins le classique, ne réfléchit pas).¹⁰ Toutefois, ceci s'avère peu utile du point de vue pratique : on obtiendrait des relations de Kramers-Kronig entre $r \cos \theta$ et $r \sin \theta$, alors que la grandeur réellement mesurée est $r^2(\omega)$. Pour résoudre cette difficulté, on *construit*, à partir de $\tilde{r}(\omega)$, une fonction complexe de variable complexe $\tilde{\omega}$ qui vérifie les conditions du théorème de Titchmarsh. Typiquement, cette nouvelle fonction est [137] :

$$f_r(\tilde{\omega}; \omega_0) = \frac{(1 + \omega_0 \tilde{\omega}) \ln [\tilde{r}(\tilde{\omega})]}{(1 + \tilde{\omega}^2)(\omega_0 - \tilde{\omega})}, \quad (4.88)$$

où ω_0 est réelle et positive. On démontre alors aisément que $\theta(\omega)$ et $R(\omega) = r^2(\omega)$ sont reliées par la relation

$$\theta(\omega_0) = - \frac{\omega_0}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln [R(\omega) / R(\omega_0)]}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega, \quad (4.89)$$

que l'on avait introduit déjà [Eqn. (4.32)].

¹⁰Le comportement en $1/\omega^4$ est celui d'un plasma d'électrons du modèle de Drude

4.4.3 Règles de somme

Le comportement asymptotique ($x_0 \rightarrow \infty$) des relations de Kramers-Kronig (4.83) et (4.84) amène à des règles de somme extrêmement importantes du point de vue fondamental, et très utiles du point de vue pratique.

Les hypothèses de départ sont que $\Re f(x)$ et $x\Im f(x)$ sont des fonctions continûment différentiables pour $x \geq x_0$ (où x_0 peut être pris arbitrairement grand), et qui tendent vers zéro plus rapidement que $1/x$ quand $x \rightarrow \infty$. On constate alors que, quand $x_0 \rightarrow \infty$, les relations de Kramers-Kronig deviennent [140, 152, 153]

$$\Re f(x_0) = -\frac{2}{\pi x_0^2} \int_0^\infty x \Im f(x) dx \quad (4.90)$$

$$\Im f(x_0) = \frac{2}{\pi x_0} \int_0^\infty \Re f(x) dx. \quad (4.91)$$

Ce résultat est aussi connu comme le *théorème de superconvergence*.

Les règles de somme (4.90) et (4.91) sont ainsi des conséquences directes des relations de Kramers-Kronig, et par conséquent, *indépendantes des détails microscopiques du système en considération*. Elles expriment des lois de conservation fondamentales.

Règles de somme sur les fonctions optiques

Quant aux propriétés optiques des solides, les règles de somme sont établies en faisant la remarque physique que, dans la limite des très hautes fréquences, le cristal doit répondre comme un plasma de charges libres (modèle de Drude) avec une fréquence de plasma donnée par la densité *totale* électronique du cristal.¹¹ C'est-à-dire, quand $\omega \rightarrow \infty$,

$$\epsilon_1(\omega) \rightarrow 1 - \frac{\Omega_{\text{TP}}^2}{\omega^2} \quad (4.92)$$

$$\epsilon_2(\omega) \rightarrow \frac{\Omega_{\text{TP}}^2 \gamma_{\text{TP}}}{\omega^3}, \quad (4.93)$$

avec

$$\Omega_{\text{TP}}^2 = \frac{n_{e\text{T}} e^2}{\epsilon_{\text{v}} m}, \quad (4.94)$$

$n_{e\text{T}}$ étant la densité *totale* d'électrons dans le solide et m la masse nue de l'électron. γ_{TP} paramétrise le "temps de vie" des quasi-électrons quand $\omega <$

¹¹Y compris les ions. Puisque les masses ioniques sont plus de trois ordres de grandeur supérieures aux masses électroniques, elles peuvent être négligées dans la fréquence de plasma *totale* Ω_{TP} [équations (4.92) et suivantes].

∞ , et tend vers zéro aux hautes fréquences (à fréquence infinie, dans un contexte classique, le rayonnement interagit avec l'électron nu, dont le temps de vie est infini).

Ainsi, par exemple, prenant les relations de Kramers-Kronig pour $\epsilon(\omega)$ [*c.f.*, équations (4.86) et (4.87)], les deux règles de somme suivantes sont obtenues :

$$\int_0^\infty \omega \epsilon_2(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \Omega_{\text{TP}}^2 \quad (4.95)$$

$$\int_0^\infty [\epsilon_1(\omega) - 1] d\omega = -\frac{\pi}{2} \frac{\sigma_1(0)}{\epsilon_v}. \quad (4.96)$$

En vertu de la relation entre fonction diélectrique et conductivité, ces règles de somme peuvent également s'écrire :

$$\int_0^\infty \sigma_1(\omega) d\omega = \frac{\pi \epsilon_v}{2} \Omega_{\text{TP}}^2 \quad (4.97)$$

$$\int_0^\infty \frac{\sigma_2(\omega)}{\omega} d\omega = \frac{\pi}{2} \sigma_1(0). \quad (4.98)$$

De la première de ces relations, on dit qu'elle exprime la *conservation de la charge électronique totale* du solide. A fréquence infinie, c'est tous les électrons du système (non seulement les électrons de conduction) qui répondent au champ appliqué.

En termes généraux, on peut construire une grande variété de fonctions optiques, à partir de la fonction diélectrique, qui vérifient les conditions du théorème de Titchmarsh. Si les relations de Kramers-Kronig pour ces nouvelles fonctions optiques ont un comportement asymptotique superconvergent, alors on peut en déduire des règles de somme correspondantes. Plusieurs de ces règles de somme sont discutées dans la référence [152]. Deux d'entre elles très connues, valables pour des milieux isotropes, sont

$$\int_0^\infty \omega \text{Im} \left[\frac{1}{\epsilon(\omega)} \right] d\omega = -\frac{\pi}{2} \Omega_{\text{TP}}^2 \quad (4.99)$$

$$\int_0^\infty [\eta(\omega) - 1] d\omega = 0. \quad (4.100)$$

La deuxième de ces règles garantit que la valeur moyenne de l'indice de réfraction sur toutes les fréquences est égale à 1.

Supraconductivité et la relation de Ferrel-Glover-Tinkham

Si, pour une raison quelconque, la conductivité d'un système se voit modifiée de façon telle que l'aire A sous la courbe σ_1 vs ω entre ω_1 et ω_2 est

diminuée d'une quantité ΔA , alors la règle de somme (4.97) implique une augmentation ΔA de l'aire sous la conductivité dans d'autres gammes spectrales.

Puisque les expériences de spectroscopie optique n'accèdent pas à la réponse du système à fréquence nulle, Ferrell, Glover et Tinkham (FGT, [154, 155]) ont alors remarqué que l'aire perdue à fréquence non nulle [$\Delta W(0^+ \rightarrow \infty) \equiv \Delta W(\infty)$] lors du passage à l'état supraconducteur doit être compensée par une fonction delta d'aire $\Delta W(\infty)$ à $\omega = 0$. Ceci, à son tour, produit une contribution égale à $2\Delta W(\infty)/(\pi\omega)$ dans la partie imaginaire de la conductivité, d'après les relations de Kramers-Kronig, et telle que le prévoit la théorie de London.¹²

En termes plus précis, définissons le *poids spectral optique experimental* comme

$$W(\Omega_M) = \int_{0^+}^{\Omega_M} \sigma_1(\omega) d\omega, \quad (4.101)$$

où Ω_M est une fréquence de coupure, et le *poids spectral du condensat superfluide* comme

$$\rho_s = \frac{\pi\epsilon_V}{2} \Omega_L^2. \quad (4.102)$$

Ainsi, lors du passage à l'état supraconducteur, la *relation de Ferrel-Glover-Tinkham* établit que

$$W_N(\infty) - W_S(\infty) = \rho_s, \quad (4.103)$$

où les indices N et S indiquent les états "normal" et "supraconducteur" respectivement.

En pratique, si la fréquence de coupure Ω_M couvre le spectre des excitations responsables du mécanisme d'appairement (*i.e.*, les excitations susceptibles d'être modifiées lors du passage à l'état supraconducteur), alors la relation FGT est "saturée" dans le sens que $\Delta W(\Omega_M) \approx \rho_s$. Ainsi, dans les supraconducteurs BCS, la relation FGT peut être utilisée pour déterminer la longueur de pénétration de London. En effet, pour ces matériaux la réponse du superfluide ne se manifeste qu'à des fréquences d'accès difficile expérimentalement ($2\Delta_0 \lesssim 25 \text{ cm}^{-1}$), ce qui complique la visualisation du terme de London en $1/\omega$ dans σ_2 . Par contre, mesurer le poids spectral perdu à des fréquences finies est plus simple. En plus, puisque le mécanisme d'appairement BCS est le couplage électron-phonon, la saturation de la relation

¹²A noter [139] que c'est l'existence d'une aire perdue à fréquence non nulle qui implique le pic delta à fréquence zéro, donc la supraconductivité. Ainsi, par exemple, l'inclusion d'impuretés magnétiques peut entraîner l'annulation du gap supraconducteur, mais le phénomène de la supraconductivité sera toujours présent s'il y a une aire "perdue" sous la conductivité.

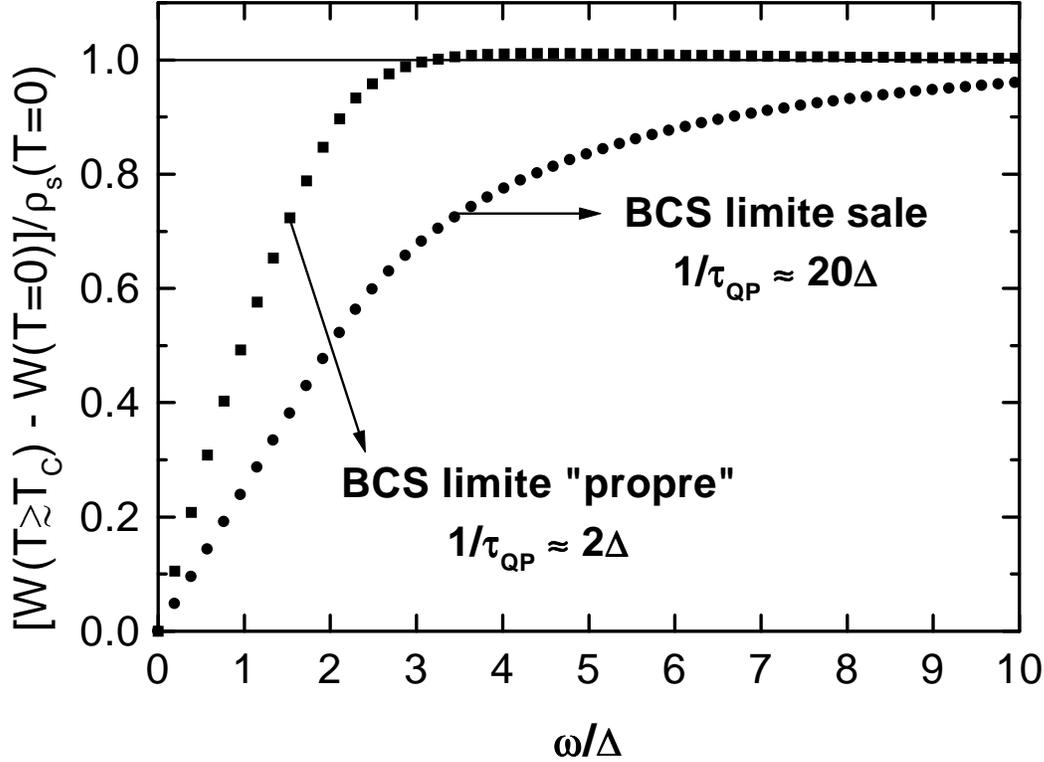


FIG. 4.8 – Relation de Ferrell-Glover-Tinkham en fonction de la fréquence de coupure pour un supraconducteur BCS dont la réponse optique est celle du modèle de Mattis-Bardeen. Les limites sale et propre ici montrées correspondent aux fonctions optiques des figures 4.6 et 4.7 respectivement. Le poids spectral dans l'état normal a été pris à $T \gtrsim T_c$, et dans l'état supraconducteur à $T = 0$. Noter que la relation FGT est toujours saturée ($\Delta W/\rho_s \sim 0.9$) à des énergies de l'ordre de quelques fois le gap supraconducteur.

FGT se trouve à des énergies dans l'infrarouge lointain, seulement quelques fois plus grandes que le gap supraconducteur, et une intégration jusqu'à des hautes fréquences est inutile (voir les figures 4.6 et 4.7).¹³ La figure 4.8 montre le comportement de la relation FGT en fonction de la fréquence de coupure pour un supraconducteur BCS aux limites propre et sale.

Pour les cuprates, l'étude de la relation FGT peut fournir des renseignements importants sur l'échelle d'énergie des excitations qui sont modifiées par l'apparition de la supraconductivité dans le matériau. Ceci sera l'un des sujets d'analyse de cette thèse, et sera étudié en détail au chapitre 5.

¹³Pour un supraconducteur BCS, les états électroniques qui échangent des phonons se situent dans une bande étroite de quelques $k_B \Theta_D$ (Θ_D est la température de Debye) au-dessus du niveau de Fermi. Pour un métal conventionnel, $\Theta_D \sim 100 - 500$ K, de sorte que la fréquence de Debye se trouve dans l'infrarouge lointain.

Chapitre 5

Electrodynamique infrarouge-visible du Bi-2212 : Resultats et analyse

Ce chapitre expose les résultats obtenus lors de ce travail de thèse. Les renseignements que l'on peut tirer à partir des données infrarouges sont vastes. Nous allons nous concentrer sur ceux que nous avons considérés comme les plus pertinents vis-à-vis de l'état actuel des connaissances sur la réponse infrarouge des cuprates.

Nous décrirons d'abord les spectres de réflectivité typiques des couches minces, ainsi que la façon dont nous en tirons la conductivité optique et les erreurs attendues. Les détails de l'extraction des spectres du Bi-2212 à partir des spectres "contaminés" par le substrat, et l'analyse des erreurs, se trouvent aux chapitres 6 et 7 respectivement.

Le travail expérimental est souvent confronté à des résultats pathologiques, et toute analyse sérieuse des résultats "sains" exige aussi une compréhension des résultats qui restent "cachés sous le tapis". Nous aborderons dans un deuxième paragraphe les résultats d'un échantillon "qui ne marche pas". Nous en analyserons les raisons.

Enfin, nous nous concentrerons sur les trois échantillons choisis pour une analyse approfondie.

5.1 La réflectivité des couches minces

La Figure 5.1 montre deux courbes de réflectivité (à $T = 250$ K et à $T = 10$ K) de l'échantillon B70KUND. C'est un exemple des spectres typiques que nous avons mesurés. Les spectres s'étendent entre 30 cm^{-1} et 25000 à

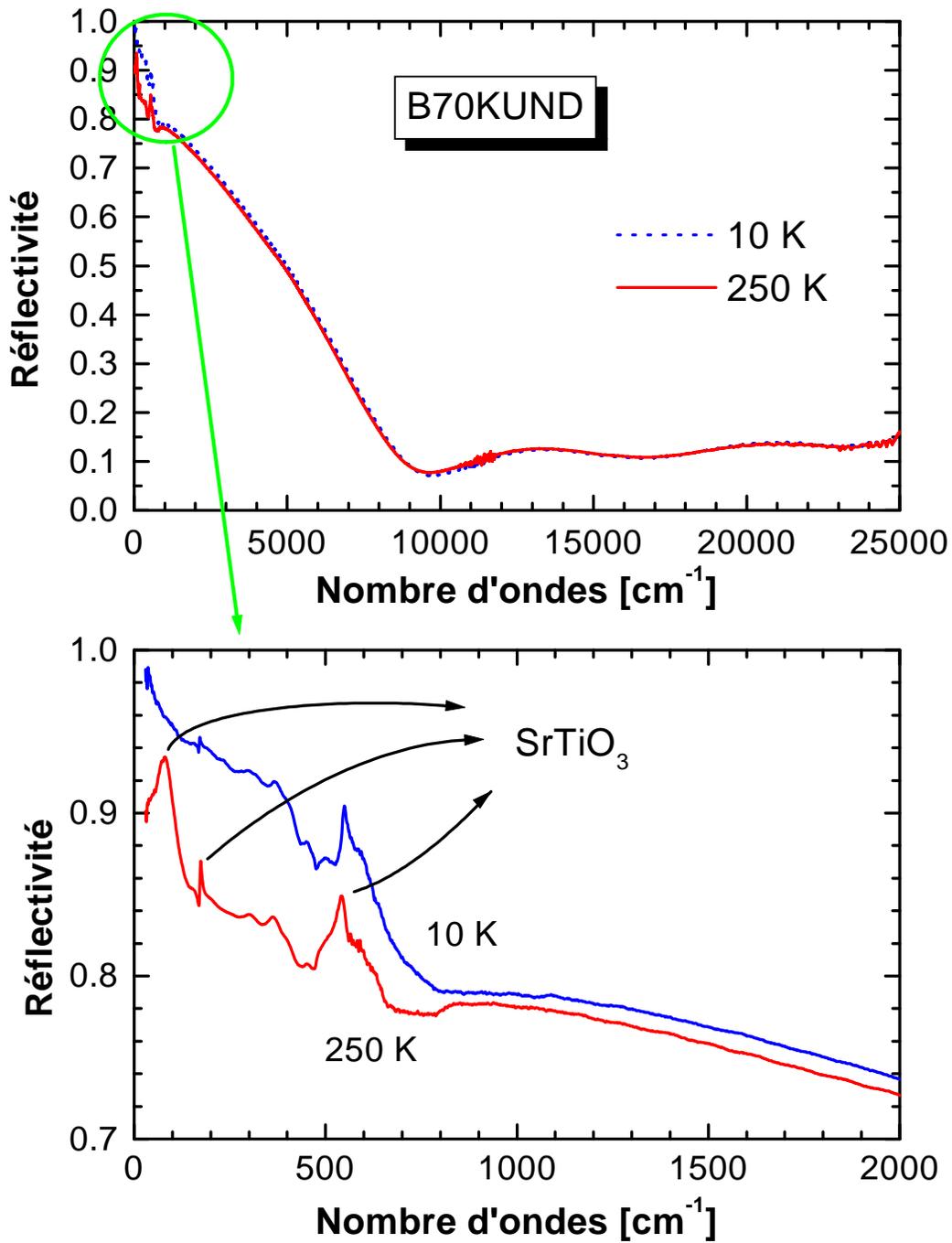


FIG. 5.1 – Spectres “typiques” de réflectivité d’une couche mince de Bi-2212.

30000 cm^{-1} . Noter le très bon rapport signal/bruit, rendu possible grâce à la grande surface de la couche ($\sim 6 \times 6 \text{ mm}^2$). Des changements relatifs de la réflectivité de l'ordre de 0.2% peuvent être résolus (voir aussi la Fig. 5.14).

Sur les spectres de la Figure 5.1 (en haut), le *bord de plasma* est bien visible à $\sim 10000 \text{ cm}^{-1}$. A des énergies supérieures, les spectres présentent des modulations. Ces modulations ont un origine double : intrinsèque (transitions inter-bande) et extrinsèque (interférences cohérentes de la lumière réfléchie sur les deux faces de la couche — la face exposée et l'interface avec le substrat). La période des modulations et la forme de la courbe juste après le bord de plasma dépendent de l'épaisseur de l'échantillon, et de la valeur de son indice de réfraction dans cette gamme spectrale. Pour les trois échantillons choisis pour une analyse approfondie (B70KUND, B80KOPT, B63KOVV ; Tableau 3.1), les ajustements optiques nous ont amenés à introduire des épaisseurs confirmées par des mesures RBS ultérieures (à $\pm 10\%$). Cela en dépit des épaisseurs nominales (calculées par des extrapolations du temps de déposition) adoptées au début de la procédure d'ajustement, qui étaient inexactes.

Dans l'infrarouge lointain (Fig. 5.1, en bas), il y a trois pics bien différenciés (vers 80, 175 et 540 cm^{-1}), qui correspondent aux trois phonons du substrat sous-jacent (SrTiO_3). Le phonon de plus basse énergie est un mode mou (“soft mode”), dont l'énergie diminue quand la température diminue. On voit aussi que, dans l'état supraconducteur (la T_c de cet échantillon est 70 K), les deux phonons de plus basse énergie du substrat sont très bien écrantés par la réponse électronique du Bi-2212. Par ailleurs, la réflectivité dans l'infrarouge moyen et lointain, jusqu'à $\sim 8000 \text{ cm}^{-1}$, est plus élevée à basse température qu'à haute température, synonyme d'une réponse plus “métallique”. A partir de 8000 – 9000 cm^{-1} , les spectres se croisent, et, dans la limite de notre résolution, ils semblent se croiser à nouveau vers 16000 – 17000 cm^{-1} . Dans l'infrarouge lointain, pour $\hbar\omega \lesssim 800 \text{ cm}^{-1}$, la réflectivité dans l'état supraconducteur est non seulement plus élevée que celle à haute température, mais aussi augmente plus rapidement quand la fréquence diminue, signature de la présence du superfluide. Enfin, toujours dans l'infrarouge lointain, dans la gamme spectrale 200 – 400 cm^{-1} , d'autres structures (pics) sont aussi visibles. Ils correspondent très probablement à des phonons du Bi-2212 actifs dans l'infrarouge.¹ A haute température, au moins trois de ces pics (~ 300 , 360 et 450 cm^{-1}) peuvent être distingués. A basse température, un autre pic à $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ est aussi clairement visible. La dépendance en température de ces structures est très faible. Leur nature précise et l'analyse de leur compor-

¹En géométrie de champ électrique parallèle aux plans CuO_2 , le Bi-2212 possède 7 phonons actifs dans l'infrarouge [156].

tement sont en dehors des objectifs de ce travail. Nous allons nous intéresser aux spectres de conductivité complets pour étudier l'évolution du poids spectral des excitations électroniques. Le poids spectral des structures que l'on vient de mentionner est négligeable vis-à-vis du poids spectral du continuum électronique.

A partir des spectres de réflectivité, on veut obtenir la conductivité complexe du système. Pour un échantillon massif, la procédure la plus directe est de calculer la transformée de Kramers-Kronig de la réflectivité mesurée (Eqn. 4.32), pour obtenir la phase de la réflectivité *complexe*, et ensuite les autres fonctions optiques complexes. Pour une couche mince, cette procédure est inappropriée, à cause de la contribution du substrat. Noter que les coefficients de réflexion et transmission à l'interface couche-substrat dépendent des propriétés optiques de la couche et du substrat. Par conséquent, ni la réflectivité brute d'une couche mince, ni sa transformée de Kramers-Kronig, ne sont décomposables en un terme "couche" et un terme "substrat". Il faut alors utiliser un modèle de réflexion en bi-couche, dont les détails se trouvent au Chapitre 7, et à partir de ce modèle, simuler la réponse optique du Bi-2212, la réponse optique du substrat étant connue. Le succès de cette analyse dépend alors de trois facteurs :

1. Le modèle de réflexion en bi-couche doit être adapté à l'échantillon en question. Nous avons essayé plusieurs variantes dudit modèle, et avons trouvé que celle qui reproduit le mieux les spectres observés correspond au cas d'interférences cohérentes des faisceaux réfléchis sur les faces avant et arrière de l'échantillon, et un substrat semi-infini (pas de retour vers le film de la lumière transmise vers le substrat). Ceci semble raisonnable : considérant que l'épaisseur typique de nos couches minces est 3000 \AA , que celle du substrat est $\sim 0.5 \text{ mm}$, et que dans l'infrarouge moyen (vers 800 cm^{-1} , par exemple) l'indice de réfraction du Bi-2212 est $\eta_{\text{Bi}} \approx 5$ et celui du substrat est $\eta_{\text{STO}} \sim 0.1 - 5$, on en déduit que à cette énergie les rapports "chemin optique/ longueur d'onde dans le milieu" pour un aller-retour sont ~ 0.24 pour le Bi-2212 et $\sim 8 - 40$ pour le substrat. Il est donc justifié de prendre en compte les interférences dans le film, et de négliger celles qui pourraient avoir lieu dans le substrat (on a perte de cohérence sur un chemin optique beaucoup plus long que la longueur d'onde). D'autre part, bien que le substrat soit transparent dans le MIR et le VIS-UV, sa face arrière n'est pas polie, donc la lumière se réfléchit de façon diffuse. Quand cette lumière arrive à nouveau à l'interface substrat-échantillon, elle est par contre fortement réfléchi par le Bi-2212. Ceci justifie que l'on ne prenne pas en compte le retour éventuel de la lumière en provenance

de la face arrière du substrat.

2. Les fonctions optiques du substrat doivent être connues dans la même plage de fréquences et pour les mêmes températures auxquelles les mesures ont été faites. Nous avons mesuré la réflectivité (et en avons tiré les fonctions optiques) du substrat nu avec la même orientation qu’il présente lors de la déposition de la couche du Bi-2212. Ces mesures ont été faites sur toute la gamme spectrale FIR-MIR-VIS/UV, et à toutes les températures de mesure (tous les 10 – 15 K).
3. Les fonctions optiques phénoménologiques pour simuler la réponse du Bi-2212 doivent être *causales*. Nous avons déjà mentionné que nous avons choisi un modèle du type Drude-Lorentz-London. Le choix du modèle est arbitraire, pourvu que l’on arrive à bien ajuster les spectres observés et que l’on s’abstienne de faire toute interprétation basée uniquement sur les *paramètres* d’ajustement. Ces points sont développés en plus grand détail au Chapitre 6, mais l’idée de base est que, à cause des relations de causalité entre les parties réelle et imaginaire de toute fonction de réponse, une fois la partie réelle de ladite fonction connue, la partie imaginaire l’est automatiquement.

La Figure 5.2 (en haut) compare, toujours sur l’échantillon B70KUND, les spectres de réflectivité mesurés avec les ajustements issus de la procédure décrite ci-dessus. Une fois l’ajustement sur une courbe de réflectivité achevé, la conductivité *massive* s’en déduit immédiatement à partir de la fonction diélectrique phénoménologique *totale* utilisée pour simuler la réponse du Bi-2212. Bien sûr, une procédure équivalente, qui donne la même conductivité optique, est de prendre la transformée de Kramers-Kronig de la réflectivité *massive* (Fig. 5.2, en bas) donnée par la fonction diélectrique phénoménologique de la simulation. Par la suite, nous montrerons seulement les courbes de conductivité (et d’autres fonctions optiques) *totales* des échantillons. Nous les appellerons, à juste titre, fonctions optiques *expérimentales*. Nous ne raisonnerons sur les paramètres d’ajustement que dans le cas “pathologique” considéré dans la section suivante, où une analyse des fonctions optiques *indépendamment* des paramètres d’ajustement montre qu’il est utile de revenir sur le comportement de l’un des paramètres de la modélisation.

Sur la Fig. 5.2 (en haut) on voit que, dans la gamme spectrale 500 – 600 cm^{-1} , la précision absolue dans l’ajustement est $\Delta_F R \approx 1\%$. Partout ailleurs, dans la gamme spectrale mesurée, la précision absolue de l’ajustement est meilleure que 0.5%. En dessous de 30 cm^{-1} , à toutes les températures entre 10 – 300 K, et pour les niveaux de dopage que nous analyserons dans ce chapitre, la réflectivité du Bi-2212 *massif* est toujours supérieure à $\sim 95\%$

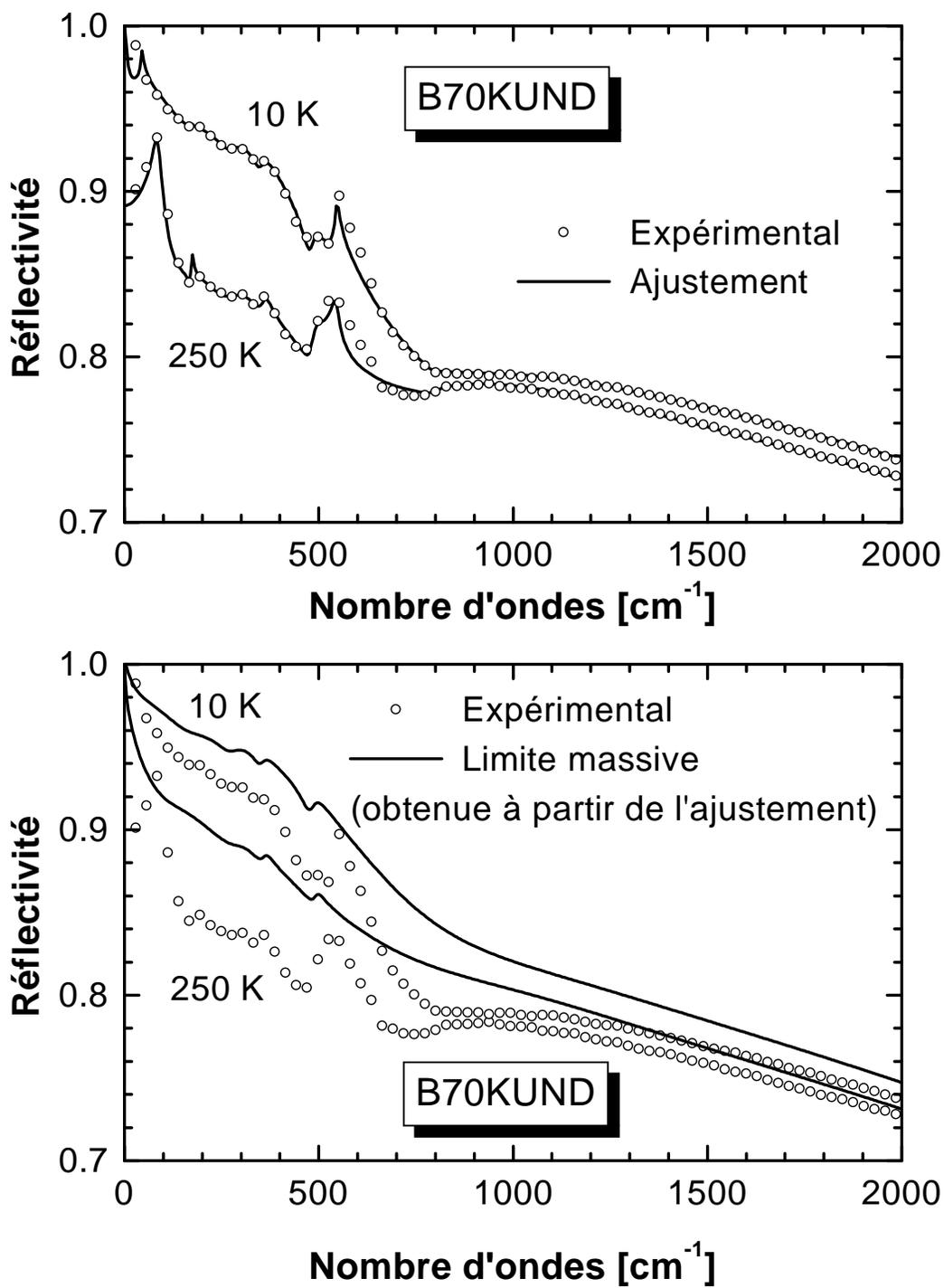


FIG. 5.2 – Comparaison entre les spectres de réflectivité mesurés et ceux issus d'un ajustement avec un modèle en bi-couche (voir texte).

(voir la Fig. 5.2 en bas).² Ainsi, nous estimons que, pour $\hbar\omega < 30 \text{ cm}^{-1}$, la précision absolue de nos ajustements est meilleure que 2.5%.

Les ordres de grandeur donnés ci-dessus sont valables pour tous les échantillons que nous allons présenter dans ce chapitre. Dans le chapitre 6 il est montré que ces incertitudes se traduisent en erreurs *relatives* pour la conductivité de l'ordre de $\Delta\sigma/\sigma \sim 5 - 10\%$ dans la gamme spectrale mesurée, et $\Delta\sigma/\sigma \sim 25 - 30\%$ pour $\hbar\omega < 30 \text{ cm}^{-1}$.

Enfin, un détail technique : la largeur des transitions résistives de nos échantillons étant de l'ordre de 10 K, nous avons décidé d'introduire la fonction diélectrique de London dans nos ajustements *seulement* pour des températures $T < T_c$.

Nous sommes maintenant prêts à aborder l'analyse des spectres de réflectivité des couches minces.

5.2 Un cas pathologique : localisation électronique ou modèle non approprié ?

Intéressons-nous au cas de l'échantillon B63KUND, qui appartient à la série # 3 (Tableau 3.1).³ Sa résistance est montrée dans la Figure 5.3. Une sélection des spectres de réflectivité pour cet échantillon est montrée dans la Figure 5.4. Ni ces données, ni la cartographie μIR de cet échantillon (non montrée), ne présentent d'anomalie évidente.

Un premier essai d'ajustement des spectres de réflectivité indiquait une épaisseur de l'ordre de 4600 Å, alors que l'épaisseur nominale était de 3300 Å. L'échantillon a été analysé par RBS, qui a donné 3500 Å. Nous avons alors *forcé* l'ajustement avec une épaisseur de 3500 Å (on peut toujours y arriver avec un nombre suffisant de paramètres). L'ajustement pour la réflectivité à 230 K est montré dans l'encadré de la Figure 5.4. L'ajustement s'approche de la courbe expérimentale à moins de 0.5% sauf en dessous de $\sim 70 \text{ cm}^{-1}$, où l'erreur d'ajustement est $\sim 5\%$, et n'a pas pu être améliorée. Une telle erreur a pour conséquence (*c.f.*, chapitre 6) des incertitudes relatives dans la conductivité qui peuvent atteindre $\Delta\sigma/\sigma \sim 50\%$ jusqu'à des fréquences de l'ordre de $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$.

Les conductivités massives issues des ajustements ainsi faits sont montrées dans la Figure 5.5. Elles ne présentent pas la forme attendue pour un composé conducteur : un pic autour de 70 cm^{-1} , dont le poids spectral augmente

²Il est peu probable qu'un accident dans la réflectivité soit caché à plus basse fréquence. La réponse du système est proche de celle d'un gaz de porteurs libres.

³Les analyses exposés dans cette section ont été faites en collaboration avec M. Alexandre Zimmers.

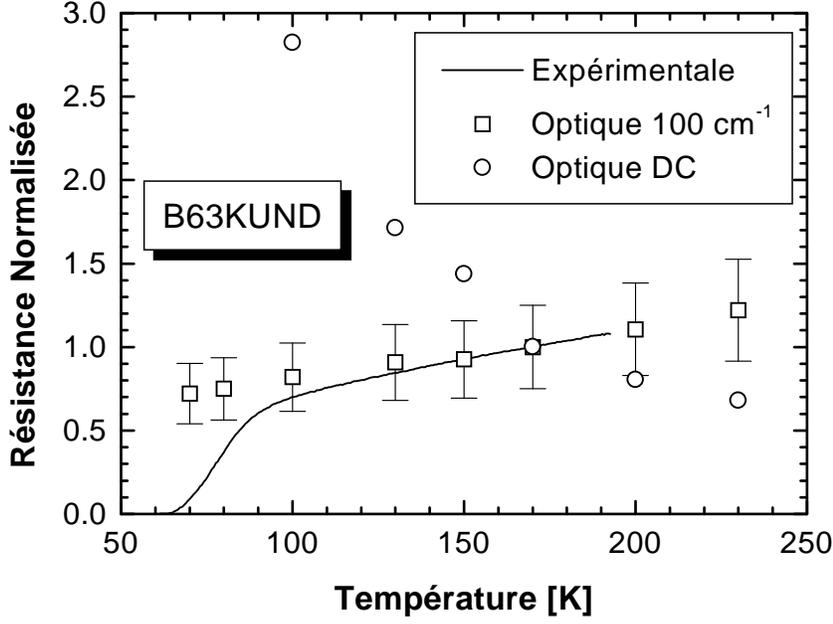


FIG. 5.3 – Résistivité expérimentale (normalisée) pour l'échantillon pathologique B63KUND, comparée aux données optiques à fréquence nulle et à 100 cm^{-1} . Les barres d'erreur pour les données optiques en limite DC étant trop larges ($\Delta\sigma/\sigma \sim 50\%$), elles ne sont pas montrées dans la figure, pour ne pas nuire la lisibilité. L'écart, vis-à-vis de la résistance mesurée, des deux points à 70 K et 80 K issus des données optiques à 100 cm^{-1} est due au choix de ne modéliser la réponse superfluide qu'en dessous de T_c .

quand la température diminue, est clairement observable. La conductivité s'effondre quand $\omega \rightarrow 0$. Cette forme de courbe, ainsi que son comportement en température, suggèrent une *localisation* d'un grand nombre de porteurs (notons cependant dès à présent que le comportement DC est métallique). Pour décrire ce phénomène, nous avons utilisé un *modèle de localisation* simple développé par Evgini Sherman [157, 158]. Ce modèle suppose que la localisation peut être décrite par un puit de potentiel 2D, de rayon a et profondeur U_0 , tel que :

$$U(r) = \begin{cases} -U_0 & ; r < a \\ 0 & ; r \geq a. \end{cases} \quad (5.1)$$

Ce potentiel donne une énergie de liaison pour les porteurs :

$$\varepsilon_0 = -\frac{2\hbar^2}{ma^2} \exp\left[-\frac{2\hbar^2}{ma^2} \frac{1}{U_0}\right]. \quad (5.2)$$

La contribution à la conductivité optique des porteurs localisés est alors (A

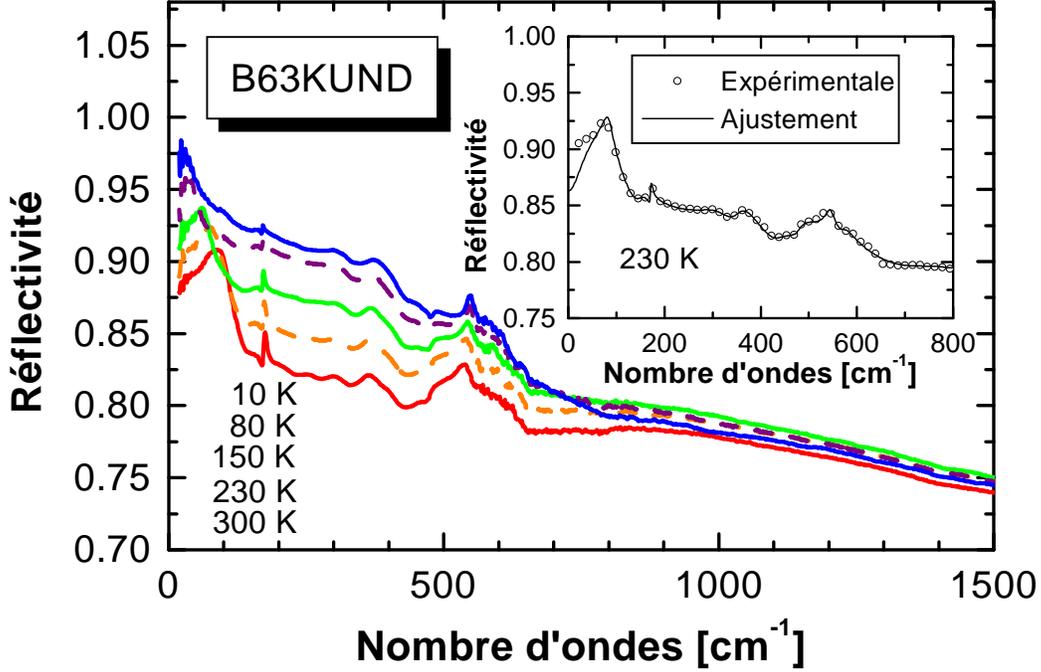


FIG. 5.4 – Quelques spectres de réflectivité pour l'échantillon B63KUND. L'encadré présente une comparaison avec un ajustement *forcé* (voir texte) issu du modèle en bicouche. Noter le bon accord partout, sauf en-dessous de 70 cm^{-1} .

est un paramètre)

$$\sigma_{\text{LOC}}(\omega) = -A\varepsilon_0 \frac{\hbar\omega + \varepsilon_0}{(\hbar\omega)^3}, \quad (5.3)$$

pour $\hbar\omega \geq -\varepsilon_0$.

La conductivité expérimentale peut être ainsi ajustée par la contribution d'un plasmon, de la localisation, et des oscillateurs de Lorentz dans l'infrarouge moyen (MIB's). La Figure 5.6 montre l'ajustement fait avec ce modèle pour la conductivité à 100 K déterminée auparavant. L'ajustement est acceptable, sauf en-dessous de 100 cm^{-1} , où les points expérimentaux et calculés sont très différents. Par conséquent, dans un premier temps, il semblerait que l'origine du pic dans la conductivité est due à la localisation des porteurs.

Pour explorer cette hypothèse plus en détail, nous sommes revenus aux paramètres d'ajustement des courbes de réflectivité brute. L'un de ces paramètres attire l'attention : un oscillateur de Lorentz à 70 cm^{-1} avec une force d'oscillateur dont l'ordre de grandeur (~ 1000) et la forte dépendance en température sont inouis. Avec l'épaisseur imposée de 3500 \AA , cet oscillateur est nécessaire pour ajuster correctement la réflectivité de la couche. La

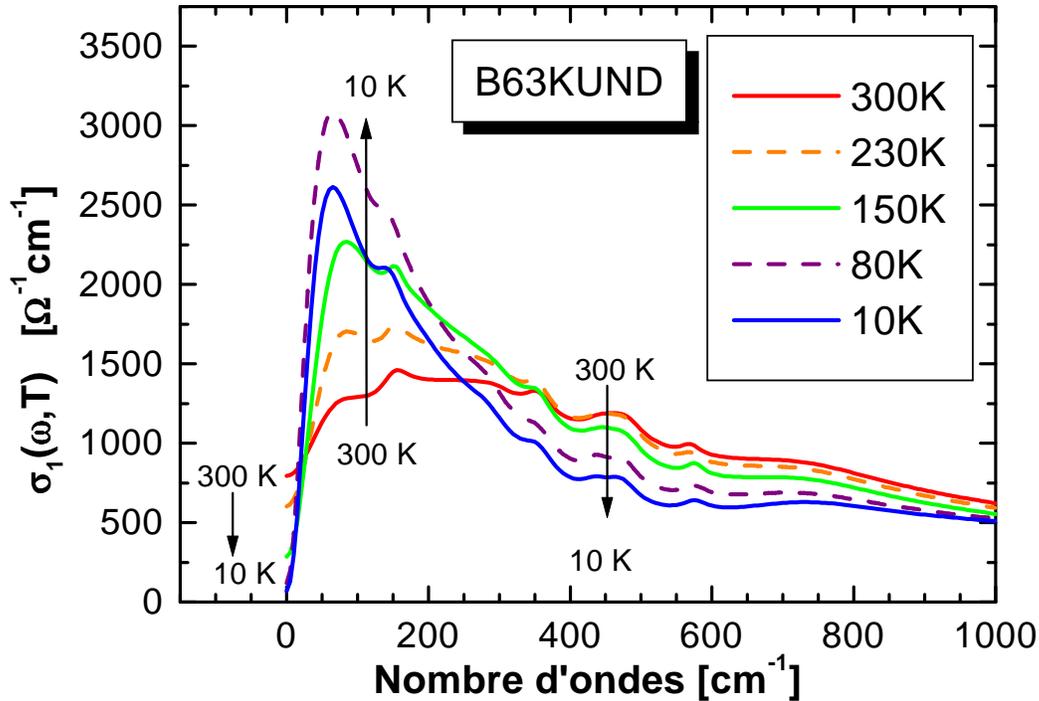


FIG. 5.5 – Quelques spectres de conductivité pour l'échantillon B63KUND. Un pic pathologique est évident à 70 cm^{-1} .

Figure 5.7 montre que la dépendance en température de cet oscillateur est *exponentielle* jusqu'au début de la transition résistive. Comme la force d'oscillateur est proportionnelle au nombre de porteurs participant à la réponse optique à la fréquence en question (Eqn. 4.40), cette forme exponentielle suggère bien un processus thermiquement activé, allant dans le sens d'un phénomène de localisation.

Toutefois, la dépendance en température de la conductivité extrapolée à fréquence nulle donne une résistivité "semiconductrice" (noter que les courbes de conductivité se croisent à des fréquences inférieures à 30 cm^{-1}), en désaccord flagrant avec celle observée expérimentalement (Fig. 5.3), qui ne présente pas de signes de localisation. Pour retrouver la tendance correcte de la résistivité, il faut aller au-delà du pic dans la conductivité optique.

Que se passe-t-il? Y-a-t-il de la localisation dans cet échantillon? Le modèle en bicouche est-il pertinent pour cet échantillon? Le plus probable est que les deux facteurs soient en jeu ici. Nous trouvons des indications nettes pour une localisation d'un nombre important de porteurs. Le pic de localisation domine alors la réponse infrarouge, masquant éventuellement la

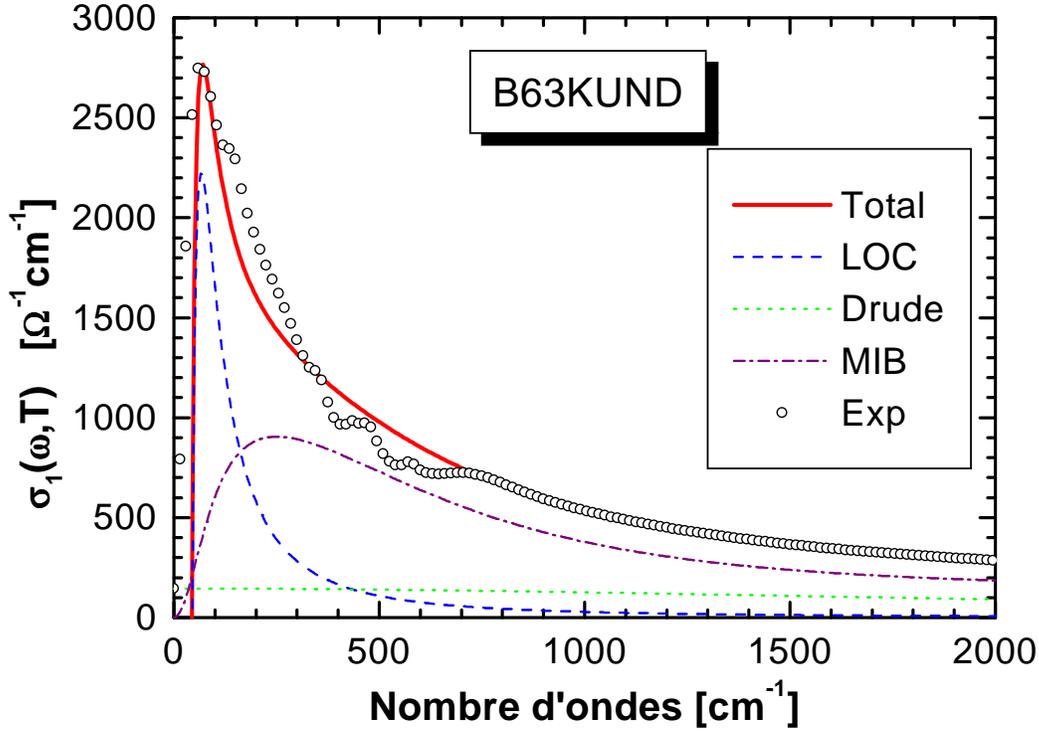


FIG. 5.6 – Modélisation de la conductivité optique à 100 K pour l'échantillon B63KUND. Une contribution de porteurs localisées, donnée par l'équation (5.3), a été utilisée.

contribution des porteurs libres (visibles en conductivité DC). Malheureusement, les mesures résistives ne pouvant pas être étalonnées, les ordres de grandeur sont difficiles à donner. En tout cas, le fait d'avoir eu besoin de forcer l'ajustement avec une épaisseur qui ne reflète pas de façon naturelle le comportement des modulations dans le visible est un mauvais indice. Le désaccord entre l'ajustement et la réflectivité brute à basse fréquence n'arrange guère les choses (erreurs trop importantes dans la conductivité à basse fréquence). Il est intéressant de noter que la pente de la résistance mesurée pour cet échantillon est faible comparée à celle de l'échantillon B70KUND (section suivante, Fig. 5.8), alors que les niveaux de dopage ne sont pas trop différents. Il se peut aussi que le modèle en bi-couche soit trop simple dans ce cas particulier car, l'échantillon étant plus sous-dopé que les trois autres en considération, le taux de lumière transmise vers le substrat (et donc le retour du substrat) soit plus important. Négliger le retour de cette lumière ne serait alors plus justifié.

Ce cas pathologique illustre bien les précautions nécessaires pour analyser les données des couches minces. Puisque l'échantillon que nous venons

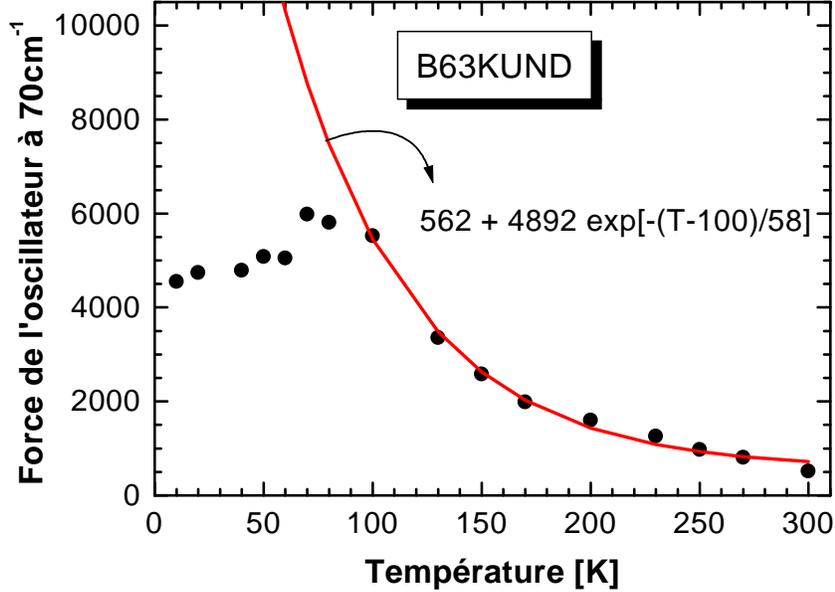


FIG. 5.7 – Evolution en température de la force de l’oscillateur à 70 cm^{-1} présent dans les austements de la réflectivité brute (Fig. 5.4). Avant le début de la transition résistive, la force d’oscillateur croît exponentiellement.

d’étudier fait partie d’une série, nous avons éliminé aussi tous les échantillons de la série pour des analyses ultérieures.

Passons maintenant à l’étude des cas bienheureux et la description des principaux résultats de cette thèse.

5.3 Absence du pseudogap dans la réponse infrarouge des plans CuO_2 du Bi-2212

Le premier problème que nous allons cibler est l’étude du pseudogap dans la réponse infrarouge des plans ab du Bi-2212. Au chapitre sur la structure électronique des cuprates nous avons vu comment, pour des composés principalement sous-dopés, différentes sondes expérimentales montrent l’ouverture d’un gap dans la densité d’états au niveau de Fermi à une température $T^* > T_c$. La définition précise de T^* est confuse et délicate, principalement parce que le passage du régime “normal” au régime “pseudogap” est progressif, sans aucun changement abrupt des propriétés physiques. Certains auteurs contestent même l’existence d’une telle T^* [159]. D’autre part, les mesures d’ARPES montrent que toutes les excitations électroniques dans le

plan CuO_2 ne sont pas affectées de la même façon par l’ouverture du pseudogap : des arcs de la surface de Fermi sont toujours présents autour de la direction (π, π) de la première zone de Brillouin jusqu’à la transition supraconductrice.

Vis-à-vis du pseudogap, les mesures de transport montrent des comportements assez étonnants. Tandis qu’une perte de poids spectral à basse fréquence est claire dans la réponse optique suivant \mathbf{c} (en correspondance avec le comportement “semiconducteur” de la résistivité), la réponse optique des plans CuO_2 ne montre pas de façon claire une perte *nette* du poids spectral (des porteurs de charge) à basse fréquence (dans la fenêtre spectrale des mesures), et la conductivité devient plus métallique au dessous du T^* supposé. Seul le taux de diffusion optique [Eqn. (2.1)] selon ab montre une diminution, plus marquée dans les échantillons sous-dopés, en dessous d’une échelle d’énergie ~ 100 meV pratiquement indépendante de la température et du dopage. D’autre part, les rapports signal/bruit normalement rencontrés en optique lors des expériences avec des monocristaux ne permettent pas un suivi détaillé de l’évolution de la réponse optique avec la température.

Les couches minces, présentant une grande surface de haute qualité optique, sont des systèmes très appropriés pour étudier l’évolution en température de la conductivité infrarouge. La précision de 0.2% en valeur relative nous permet d’étudier de faibles changements en température de la réflectivité. Nous avons donc fait une recherche systématique, sur les échantillons B70KUND, B80KOPT et B63KOVr, d’un *transfert de poids spectral des basses vers les hautes énergies*, avec l’espoir également de trouver une température $T^* > T_c$. Ceci serait en fait la signature directe de l’ouverture d’un gap “normal” dans le spectre des excitations sondées par la spectroscopie infrarouge suivant les plans ab . Nous n’avons pas trouvé la moindre trace d’un tel effet.

La Figure 5.8 montre les courbes de résistance pour les trois échantillons étudiés. La résistance de l’échantillon sous-dopé présente la déviation caractéristique du pseudogap vers $T^* \approx 170$ K.

La Figure 5.9 montre, pour sa part, une sélection de spectres de réflectivité pour les trois échantillons. Les spectres pour les échantillons B70KUND et B63KOVr (B80KOPT) ont été mesurés pour 15 (10) températures entre 300 K et 10 K. Dans les courbes de réflectivité, dans la gamme spectrale montrée, on voit déjà plusieurs effets liés au dopage. A fur et à mesure que le dopage augmente, le niveau de réflectivité (pour une température donnée) augmente. Le système est de plus en plus “métallique”. Pour l’échantillon sous-dopé, en-dessous d’une température plus grande que T_c , et pour $\hbar\omega \lesssim 800$ cm^{-1} , les courbes de réflectivité dans l’infrarouge lointain s’ouvrent ainsi en “éventail”, sans aucun changement abrupt lors du passage vers l’état supraconducteur. Les échantillons optimalement dopé et sur-dopé montrent

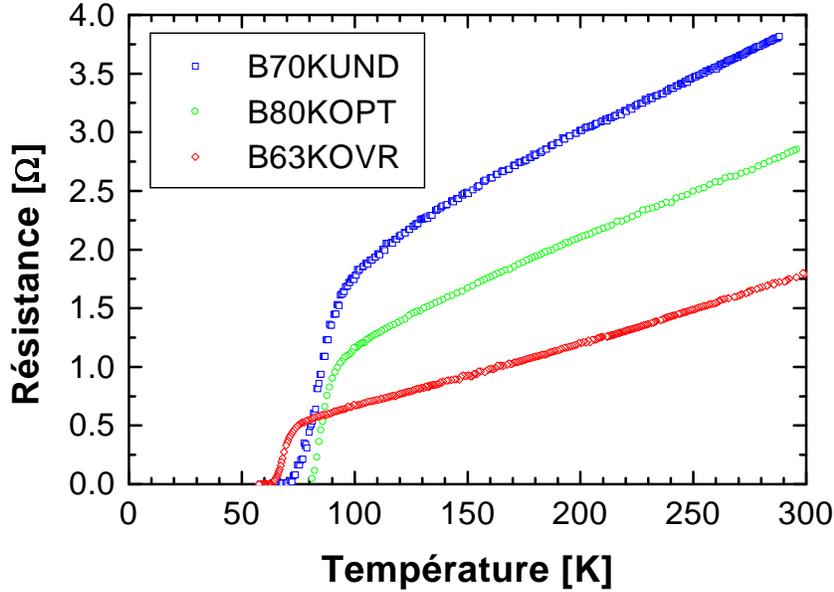


FIG. 5.8 – Résistance DC des trois échantillons sélectionnés pour l’analyse complet des données infrarouge. Le lecteur a la liberté de tirer les lignes droites pour choisir son T^* .

aussi cette ouverture en éventail. Pour l’échantillon sur-dopé, elle ne devient évidente qu’en-dessous de 80 K.

Les spectres de réflectivité pour l’échantillon optimalement dopé sont “intermédiaires” entre ceux de l’échantillon sous-dopé et ceux de l’échantillon sur-dopé. Nos analyses montrent que ceci est vrai pour l’ensemble des fonctions optiques que nous allons discuter. Pour faciliter la discussion, nous allons dorénavant nous occuper principalement des échantillons sous-dopé et sur-dopé.

La Figure 5.10 montre les spectres de conductivité pour les échantillons B70KUND et B63KOV, pour les mêmes températures et dans la même gamme spectrale que les spectres de réflectivité de la Fig. 5.9. Noter que les niveaux de conductivité sont plus élevés pour l’échantillon sur-dopé, en accord avec une densité plus grande de porteurs. De plus, les valeurs absolues de la conductivité basse-fréquence sont raisonnables : à 250 K, par exemple, les extrapolations DC donnent une résistivité $\rho_{ab} \approx 500 \mu\Omega\text{-cm}$ pour l’échantillon sous-dopé, et $\rho_{ab} \approx 160 \mu\Omega\text{-cm}$ pour le sur-dopé. Leur comportement en température est aussi en accord avec les mesures de résistance, comme le montre la Figure 5.11. Ceci est remarquable, étant donné que les erreurs attendues dans la conductivité sont plus grandes à $\omega = 0$. En particulier, pour l’échantillon sous-dopé, les deux points de mesure à l’intérieur de

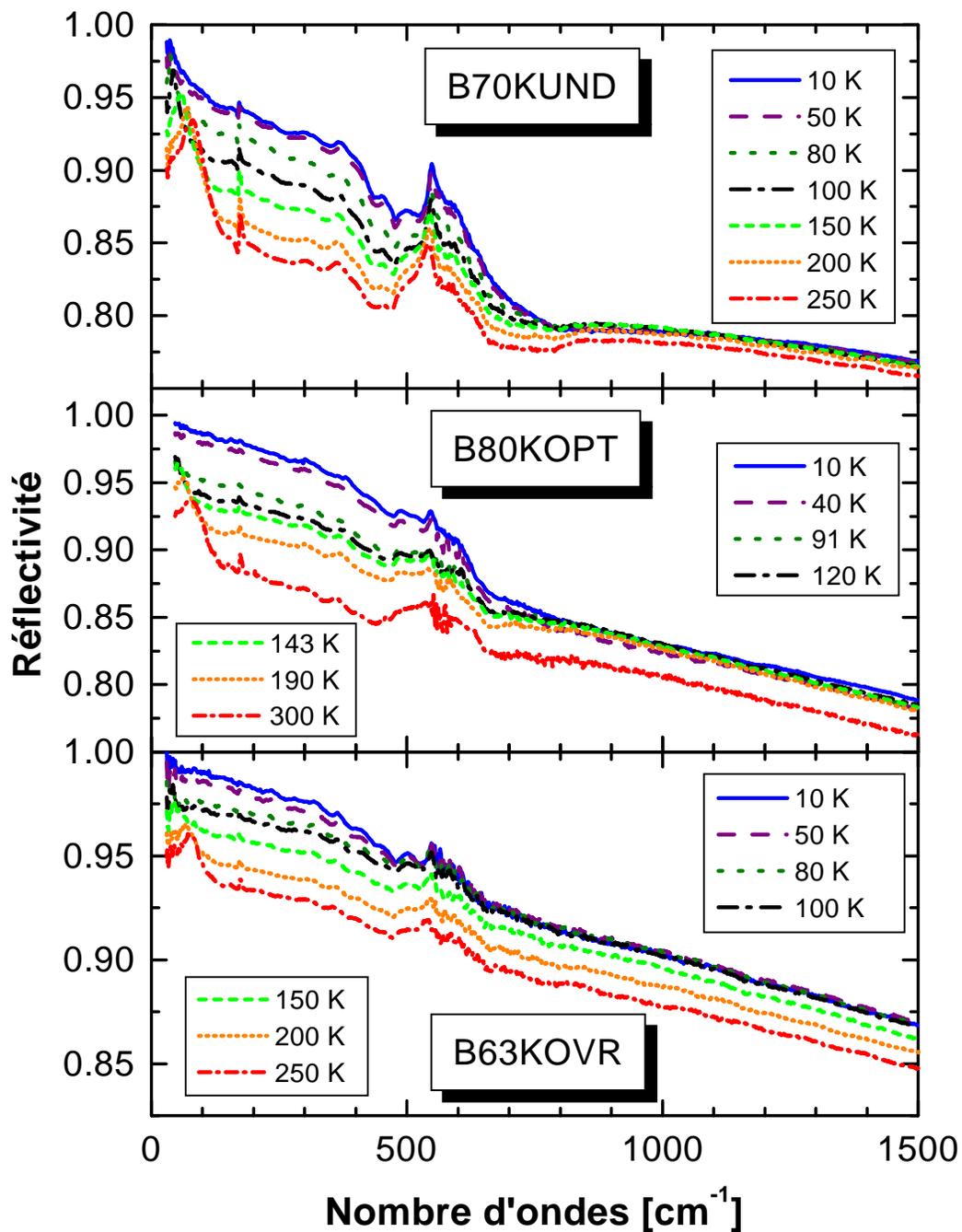


FIG. 5.9 – Sélection de spectres de réflectivité pour les échantillons B70KUND, B80KOPT et B63KOVr. Noter les différentes échelles verticales.

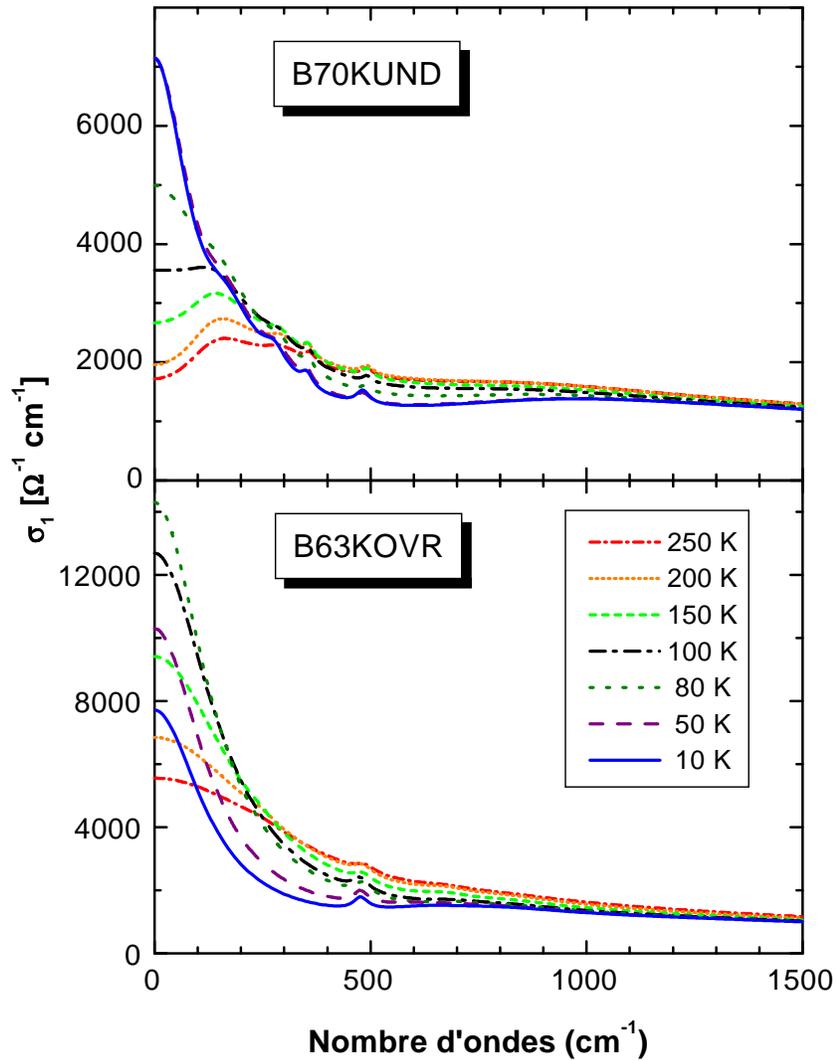


FIG. 5.10 – Sélection de spectres de conductivité pour les échantillons B70KUND et B63KOVr. Noter les échelles verticales différentes. Pour l'échantillon B70KUND, dans la gamme spectrale montrée, les spectres à 50 K et 10 K sont pratiquement indiscernables. Les erreurs dans les spectres de conductivité sont $\Delta\sigma_1/\sigma_1 \sim 5 - 10\%$ pour $\hbar\omega > 30 \text{ cm}^{-1}$, et $\Delta\sigma/\sigma \sim 25 - 30\%$ pour $\hbar\omega < 30 \text{ cm}^{-1}$.

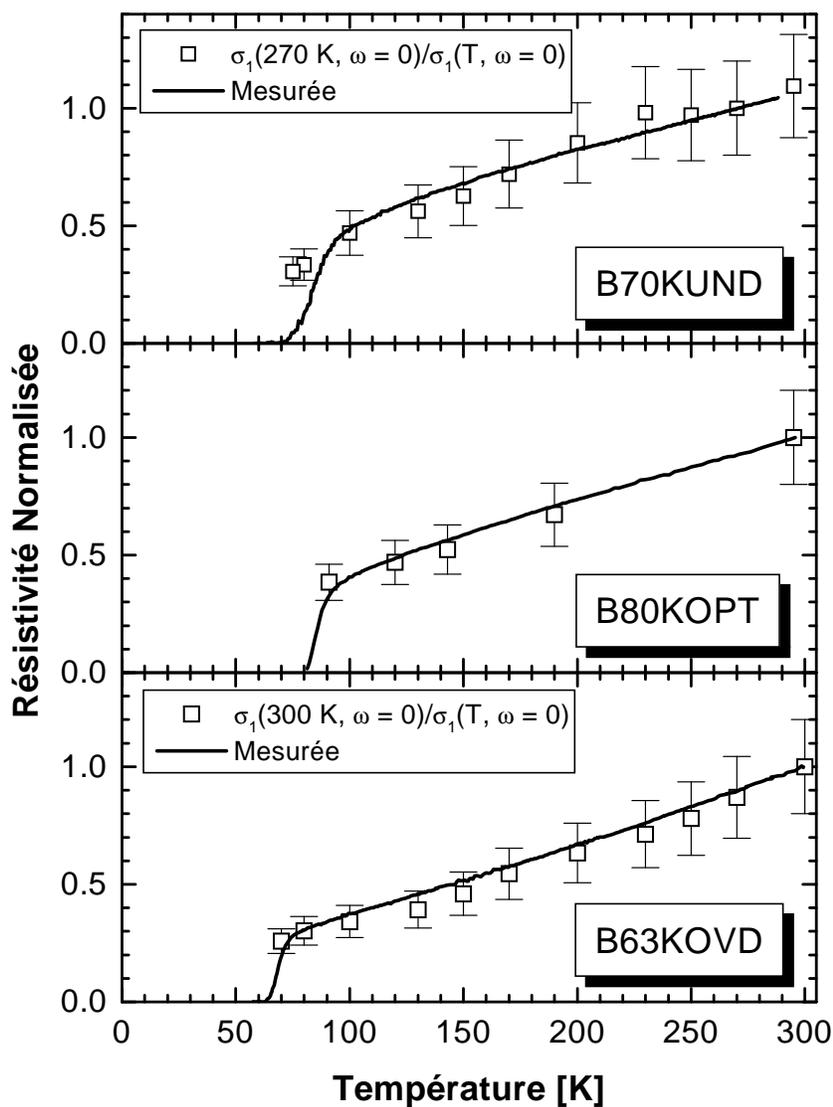


FIG. 5.11 – Comparaison entre les résistivités mesurées (normalisées) et les données optiques extrapolées à fréquence nulle, pour les échantillons B70KUND, B80KOPT et B63KOV. Pour l'échantillon sous-dopé, l'écart, vis-à-vis de la résistance mesurée, des deux points à 80 K et 75 K issus de l'extrapolation DC des données optiques est dû au choix de ne modéliser la réponse superfluide qu'en dessous de T_c . Noter, toutefois, que la limite DC des données optiques suit très bien la tendance de la transition résistive.

la transition résistive suivent très bien la tendance de la résistance mesurée, *même si nous n'avons "branché" l'oscillateur de London dans la réponse optique qu'à $T < T_c$* . Quelque soit le phénomène qui cause la large transition résistive observée (le plus banal, et le plus probable pour un échantillon inhomogène, étant la formation de condensats locaux qui ne percolent pas), il est raisonnablement bien reproduit par les extrapolations de nos courbes de conductivité.

Dans l'état normal, les spectres de conductivité des deux échantillons B70KUND et B63KOVV sont qualitativement similaires. La conductivité à basse fréquence ($\hbar\omega \lesssim 200 \text{ cm}^{-1}$) augmente quand la température diminue (comportement "métallique"), et se creuse à des fréquences plus élevées, phénomène compréhensible en vue de la conservation du poids spectral [*c.f.*, règle de somme pour la conductivité, Eqn. (4.97)]. La question qui se pose donc, vis-à-vis du phénomène du pseudogap, est s'il y a une perte *nette* de poids spectral à basse fréquence quand la température diminue.

Avant d'attaquer directement cette question, il est intéressant de regarder le comportement du taux de diffusion optique dans l'état normal. Rappelons que le taux de diffusion optique est *défini* comme :

$$\frac{1}{\tau(\omega)} = \epsilon_v \Omega_p^2 \text{Re} \left(\frac{1}{\sigma(\omega)} \right), \quad (5.4)$$

où Ω_p , la fréquence de plasma du système, peut être obtenue en intégrant $\sigma_1(\omega)$ sur la gamme spectrale de la bande de conduction [jusqu'à $\sim 1 \text{ eV}$; voir l'équation (4.97)].⁴ La Figure 5.12 présente les courbes de taux de diffusion optique pour les échantillons B70KUND et B63KOVV. Pour l'échantillon sous-dopé, quand la température diminue, on observe une suppression progressive du taux de diffusion en dessous de $\hbar\omega \sim 800 \text{ cm}^{-1}$, suivie à plus basse fréquence d'une remontée. Ce deuxième phénomène a été observé aussi sur des monocristaux de Bi-2212 où le dopage est varié en se servant seulement de l'oxygène [18, 70, 86].⁵ La suppression progressive, bien que moins prononcée, du taux de diffusion en dessous de $\hbar\omega \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ est aussi présent dans le cas du B63KOVV, et à nouveau en accord avec les données optiques sur des monocristaux de Bi-2212 où le (sur)dopage est obtenu en se servant seulement de l'oxygène [70].

⁴Il y a une petite subtilité ici : la fréquence de plasma ainsi calculée dépend de la température. L'usage veut que ce soit la fréquence de plasma à température ambiante celle que l'on utilise. Nous ferons ainsi. Le taux de diffusion sera alors défini à un facteur multiplicatif (de l'ordre de 1) près.

⁵Dans le cas des monocristaux de Bi-2212 sous-dopés, la remontée à basse fréquence du taux de diffusion à haute température est à moitié masquée par la coupure expérimentale (vers 100 cm^{-1}).

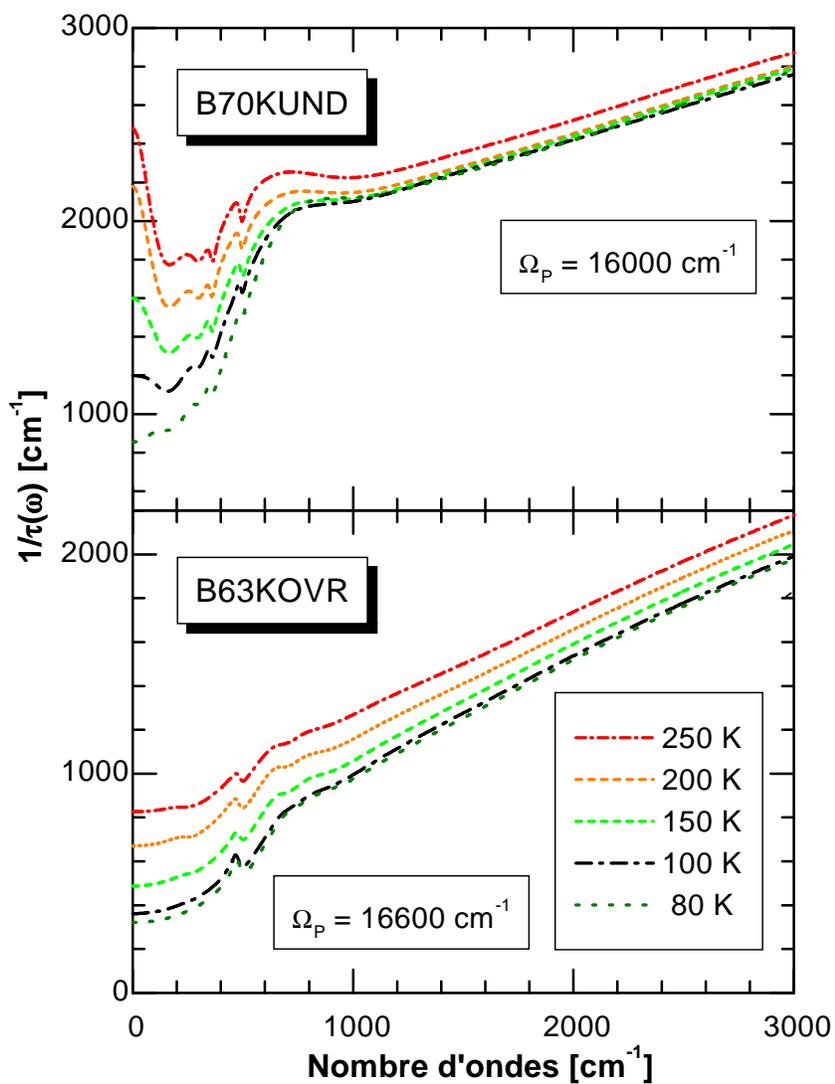


FIG. 5.12 – Taux de diffusion optique en fonction de la fréquence et la température pour les échantillons B70KUND et B63KOV. Les fréquences de plasma à température ambiante pour chaque échantillon sont aussi notées.

A noter donc que aussi bien la conductivité que le taux de diffusion des échantillons étudiés dans cette thèse coïncident qualitative et *quantitativement* avec ceux reportés dans la littérature sur des échantillons de caractéristiques similaires [70, 86]. Voir par exemple les courbes optiques pour l'échantillon sous-dopé de la Figure 2.14.

Dans l'état normal, pour les *trois* échantillons considérés, nos données confirment donc la connection entre l'augmentation de la conductivité à basse fréquence et la diminution du taux de diffusion, quand la température diminue. Puisque nous avons à notre disposition un nombre suffisamment représentatif de températures dans l'état normal, nous pouvons maintenant chercher une *perte nette* de poids spectral quand la température diminue. Ceci serait la preuve directe d'un pseudogap s'ouvrant au voisinage du niveau de Fermi. Nous avons donc intégré la conductivité pour obtenir le poids spectral jusqu'à une fréquence Ω_M .⁶ Nous rappelons que le poids spectral expérimental est

$$W(\Omega_M, T) = \int_{0^+}^{\Omega_M} \sigma_1(\omega, T) d\omega. \quad (5.5)$$

Pour pouvoir disposer de façon lisible de l'évolution en température, commençant depuis la température ambiante, pour plusieurs valeurs de Ω_M , nous avons normalisé $W(\Omega_M, T)$ par rapport à $W(\Omega_M, 300 \text{ K})$. La Figure 5.13 montre la variation thermique de ce poids spectral normalisé pour un ensemble de fréquences de coupure balayant toute la gamme expérimentalement accessible. Dans l'état normal, le comportement du poids spectral est semblable dans les deux régimes de dopage. Quand $\Omega_M = 100 \text{ cm}^{-1}$, le poids spectral *augmente* de façon très rapide quand la température diminue jusqu'à T_c , montrant que le poids spectral est transféré *vers les basses fréquences*. Quand Ω_M augmente, ce transfert de poids spectral devient moins prononcé, si bien que les données pour $\Omega_M = 5000$ et 10000 cm^{-1} (non montrées) sont difficilement discernables de celles pour $\Omega_M = 20000 \text{ cm}^{-1}$. Ceci montre que le poids spectral transféré vers les basses fréquences ($\hbar\omega < 100 \text{ cm}^{-1}$) vient majoritairement de l'infrarouge moyen et que, en tout cas, toute l'électrodynamique dans l'état normal est gouvernée par les excitations jusqu'à des énergies de l'ordre de 2 eV (l'échelle d'énergie nécessaire pour retrouver la conservation du poids spectral).

En conclusion, **nous n'observons pas l'ouverture d'un pseudogap dans la réponse optique de l'état normal du Bi-2212**. Quand la température diminue, nous observons un changement de tendance seulement

⁶Le poids spectral est, en effet, proportionnel au nombre de porteurs de charge participant à la réponse du système jusqu'à la fréquence Ω_M .

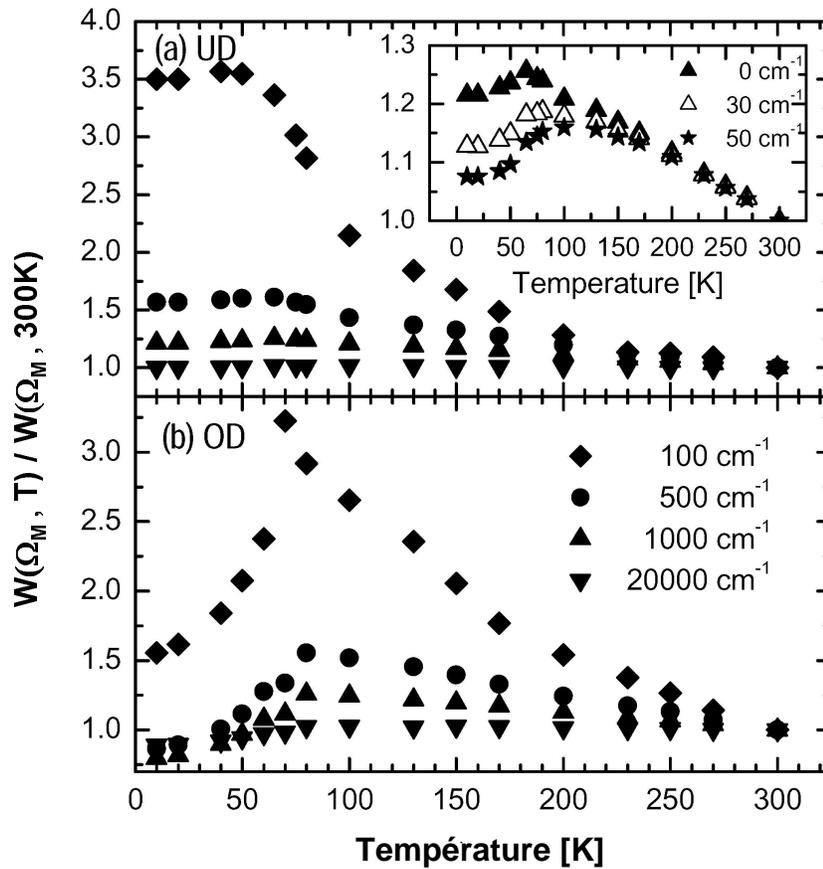


FIG. 5.13 – Comportement thermique du poids spectral pour (a) l'échantillon sous-dopé et (b) l'échantillon sur-dopé. Les différents symboles font référence à des fréquences de coupure Ω_M différentes. L'encadré montre la modification apportée en commençant l'intégration depuis 0, 30 et 50 cm^{-1} (jusqu'à $\Omega_M = 1000 \text{ cm}^{-1}$), au lieu de 0^+ .

à la transition supraconductrice. Le poids spectral à basse fréquence reste constant ou diminue à peine pour l'échantillon sous-dopé, tandis qu'il diminue très rapidement pour l'échantillon sur-dopé. L'état supraconducteur sera analysé plus en détail dans la section suivante.

Jusqu'à présent, nous avons intégré la conductivité [Eqn. (5.5)] depuis zéro, en utilisant l'extrapolation pour $\hbar\omega < 30 \text{ cm}^{-1}$ fournie par nos ajustements. Pour analyser la sensibilité de nos résultats vis-à-vis d'une coupure inférieure, nous avons réalisé le même calcul du poids spectral en commençant l'intégration depuis 30 et 50 cm^{-1} . Le résultat pour l'échantillon sous-dopé est montré dans l'encadré de la Fig. 5.13, pour une coupure supérieure $\Omega_M = 1000 \text{ cm}^{-1}$. L'introduction d'une coupure basse-fréquence se traduit par l'apparition d'un maximum très large, qui se développe quand la coupure basse-fréquence est augmentée, et une diminution modeste du poids spectral à $T \lesssim 100 \text{ K}$. *Un comportement similaire est observé pour l'échantillon sur-dopé.* Ce comportement est donc artificiellement introduit par la coupure basse-fréquence.

A partir des observations ci-dessus, il est clair que le gain de poids spectral à basses fréquences ($\hbar\omega < 30 \text{ cm}^{-1}$), auquel nous n'avons pas accès expérimentalement, peut compenser ou même sur-compenser la perte de poids spectral à $\hbar\omega \gtrsim 200 \text{ cm}^{-1}$ observée dans les spectres de conductivité. Nos résultats suggèrent que ni le pseudogap (au sens strict) ni ses effets indirects ne présentent une signature bien définie dans les données optiques (et encore moins un T^*). La suppression du taux de diffusion et l'apparition d'un pic étroit dans la partie réelle de la conductivité, quand la température diminue, ne se manifestent que progressivement. Nos résultats sont en accord avec les mesures de résistance DC suivant les plans CuO_2 .

Puisque l'existence d'un pseudogap dans les degrés de liberté de spin et de charge a été établie à travers d'une large variété de techniques expérimentales, pourquoi la conductivité optique suivant ab ne semble-t-elle pas montrer ce phénomène?. Une hypothèse que nous allons développer est que la conductivité suivant les plans CuO_2 sonde les excitations avec des vecteurs d'onde autour de la direction (π, π) de la zone de Brillouin, là où le pseudogap ne s'ouvre pas. En fait, comme on l'a déjà vu au chapitre sur les cuprates (Ch. 2), des expériences récentes d'ARPES sur Bi-2212 optimalement dopé suggèrent que, puisque le taux de diffusion à une particule près des directions nodales présente une dépendance en énergie et température similaire au taux de diffusion optique, alors le transport suivant les plans CuO_2 serait dominé par les excitations nodales [62, 71].

Il est possible d'explorer jusqu'à quel point cette hypothèse ci-dessus est raisonnable dans le cadre simple du modèle semi-classique pour la conducti-

tivité, que nous réécrivons ici :

$$\bar{\sigma}^{(n)}(\omega) = e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{\mathbf{v}_n(\mathbf{k})\mathbf{v}_n(\mathbf{k})}{[1/\tau_n(\varepsilon_n(\mathbf{k}))] - i\omega} \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_n(\mathbf{k})}. \quad (5.6)$$

En effet, selon ce formalisme, la conductivité optique moyenne la réponse des porteurs pour tous les valeurs des vecteurs d'onde dans la première zone de Brillouin. Cette moyenne est plus importante pour les porteurs sur la surface de Fermi, et elle est pondérée par le carré de la vitesse de Fermi *nue* des porteurs (au numérateur) et leur taux de diffusion (au dénominateur). Or, dans les cuprates, la projection de la surface de Fermi dans l'espace réciproque du plan CuO₂ n'est pas circulaire. La vitesse de Fermi "nue" est plus grande le long de la direction (π, π) que le long de la direction $(\pi, 0)$ (singularité de van Hove). Des calculs montrent par exemple que $v_F(\pi, \pi)/v_F(\pi, 0) \sim 5$ [160, 161]. De plus, le temps de vie (taux de diffusion) des porteurs devrait être plus grand (plus petit) quand la vitesse de Fermi est plus grande,⁷ ce qui a été par ailleurs observé par des expériences récentes d'ARPES [71]. Par conséquent, $\sigma_{ab}(\omega)$ devrait être plus sensible aux directions nodales, là où l'ouverture du pseudogap n'est pas observée.

Par ailleurs, comme l'anisotropie de la surface de Fermi se maintient sur une large plage de dopage (sous-dopé à sur-dopé), les tendances du comportement thermique de la conductivité dans l'état normal ne devraient pas trop dépendre du dopage. Ceci est en accord avec nos observations.

Dans ce cadre, le rétrécissement de la conductivité et la suppression du taux de diffusion à basse fréquence quand la température diminue peuvent être compris par un mécanisme conventionnel de diffusion des excitations nodales par des excitations de basse énergie (phonons, par exemple). Quand la température diminue, cette diffusion devient moins efficace. D'autre part, quand le pseudogap s'ouvre autour des directions $(\pi, 0)$, il y a une diminution des états accessibles aux porteurs diffusées, et une contribution *indirecte* du pseudogap pourrait apparaître parce que le *temps de vie* des excitations nodales est alors augmenté. Dans la limite DC, ceci impliquerait une suppression de la résistivité (vis-à-vis de son comportement à haute température), ce que l'on observe bien.

Une remarque finale : tous les arguments précédents sont plus qualitatifs que quantitatifs. Nous ne les pousserons pas plus loin. Ils doivent être appréciés avec un esprit très critique par rapport à l'application du modèle semiclassique au cas des cuprates. Ce que nos résultats et discussion montrent, c'est que la forte dépendance en vecteur d'onde de la structure électronique,

⁷La section efficace de diffusion est plus faible à haute énergie.

du gap et des interactions dans des matériaux compliqués comme les cuprates sont des aspects très importants pour comprendre de façon quelque peu détaillée les propriétés de transport dans ces matériaux.

Maintenant, laissons de côté le pseudogap et l'état normal, et installons-nous à $T < T_c$. Là, au moins, il y a un résultat solidement établi : les cuprates, en-dessous de T_c , sont des supraconducteurs.

5.4 Contributions électroniques à l'appariement dans les cuprates

Le passage à l'état supraconducteur est marqué par l'apparition d'un condensat superfluide à fréquence nulle. Ce condensat possède un poids spectral proportionnel au nombre de superélectrons. Nous avons vu alors (Chapitre 4) que la *conservation de la charge totale dans le système* (*i.e.*, la règle de somme pour la conductivité) implique que, à $T < T_c$, du poids spectral est “perdu” à des fréquences non nulles, pour contrebalancer le poids spectral du condensat. C'est la “règle de somme de Ferrell-Glover-Tinkham” (FGT). Pour les supraconducteurs BCS, cette perte de poids spectral se manifeste jusqu'à des énergies de l'ordre de quelques fois l'énergie du gap supraconducteur, ce qui pour ces matériaux représente une fraction importante de l'énergie des phonons (fréquence de Debye) qui sont, en dernière instance, les excitations responsables de l'appariement. On peut dire alors que, dans les supraconducteurs BCS, l'apparition de la supraconductivité modifie le spectre d'excitations électroniques sur une échelle d'énergie comparable au spectre des excitations responsables de la formation des paires.

Il est ainsi intéressant de se poser la question suivante : dans les cuprates, quelle est l'échelle d'énergie des excitations modifiées par l'apparition du condensat ? C'est à cette question que nous allons essayer de répondre dans cette section. Ce n'est pas la première fois que ce sujet est abordé. Nous avons déjà mentionné (Chapitre 2) les recherches intenses qui, à ce propos, ont été menées en étudiant l'électrodynamique suivant l'axe \mathbf{c} [104, 105, 99].

Pour fixer des ordres de grandeur, prenons une échelle d'énergie de l'ordre de $4\Delta(0)$ [$\Delta(0)$ est le gap supraconducteur à température nulle]. C'est une échelle d'énergie intermédiaire pour la récupération du poids spectral du condensat en limites propre et sale (Fig. 4.8). Si l'on suppose un comportement similaire dans les cuprates, alors la règle de somme FGT pour ces matériaux devrait être vérifiée (nous dirons par la suite “saturée”) en intégrant jusqu'à des énergies de l'ordre de $\hbar\Omega_M \sim 100$ meV, car la valeur maximale du gap supraconducteur pour ces matériaux, pour les niveaux de dopage qui

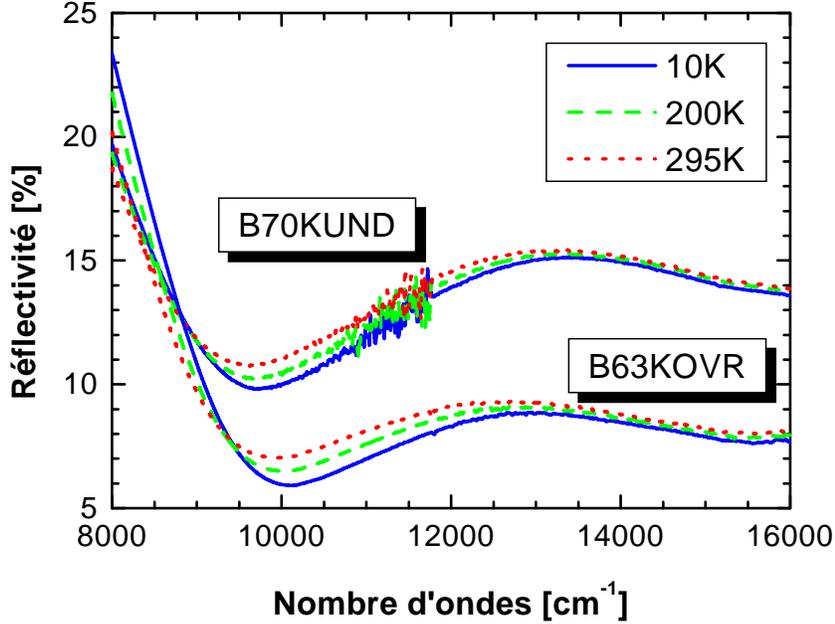


FIG. 5.14 – Comportement thermique de la réflectivité dans l’infrarouge proche et le visible pour les échantillons B70KUND et B63KOV.

nous intéressent ici, est $\Delta_{\max}(0) \sim 25$ meV.

Jusqu’à présent, une violation de la règle de somme FGT (*i.e.*, une absence de saturation à des énergies $\hbar\Omega_M \sim 100$ meV) n’a pas été observée dans la réponse des excitations suivant les plans CuO_2 . Il y a une difficulté d’ordre technique : le rapport signal/bruit des expériences conventionnelles de réflectivité sur des monocristaux ne permet pas de différencier des changements thermiques de la réflectivité car la résolution est insuffisante. Comme les changements dans l’infrarouge proche et le visible ($\hbar\omega \gtrsim 500$ meV) sont très faibles (figures 5.1 et 5.14), la plupart des études optiques se basent sur la prise d’un seul spectre (à une seule température) dans le visible.⁸ Ces changements existent pourtant, et rien ne permet de supposer qu’ils puissent être négligés [162]. La Figure 5.14 est un agrandissement des spectres de réflectivité des échantillons B70KUND et B63KOV, pour trois températures, illustrant ce point. A noter que, quand la température diminue, la réflectivité dans le visible diminue, et celle dans l’infrarouge proche et moyen augmente. Ceci a été aussi observé par des expériences de spectroscopie différentielle par modulation de la température [92, 93].

Pour commencer notre analyse, référons-nous à nouveau aux conducti-

⁸Cette défaillance des études optiques a été récemment signalée par van der Marel [102].

vités optiques montrées dans la Figure 5.10. Pour l'échantillon sur-dopé, la transition supraconductrice est marquée par une diminution de la conductivité sur toute la gamme spectrale montrée. Cette diminution s'accroît quand la température diminue. On observe donc une perte de poids spectral dans cette gamme d'énergie associée avec la formation du condensat superfluide. D'autre part, pour l'échantillon sous-dopé, la conductivité à des fréquences $\hbar\omega \lesssim 100 \text{ cm}^{-1}$ ne diminue pas quand la température diminue en-dessous de T_c . Au delà de cette échelle d'énergie, les conductivités dans l'état normal et supraconducteur se croisent, et il n'y a pas de perte évidente de poids spectral dans la région spectrale montrée. Une analyse plus détaillée est alors requise. Nous allons nous appuyer sur la règle de somme FGT.

5.4.1 Règle de somme FGT suivant ab pour le Bi-2212

Soient $T_A \geq T_c$ et $T_B < T_c$. Ainsi, d'un point de vue expérimental, la règle de somme FGT compare le changement de poids spectral

$$\Delta W \equiv W(\Omega_M, T_A) - W(\Omega_M, T_B) \quad (5.7)$$

[voir l'équation (5.5)] avec le poids spectral du superfluide

$$\rho_s(T_B) = \frac{\pi\epsilon_v}{2}\Omega_L^2(T_B), \quad (5.8)$$

où $\Omega_L = c/\lambda_L$ est la fréquence de London (λ_L est la longueur de pénétration de London).

Pour les trois échantillons, à toutes les températures en-dessous de T_c , nous avons déterminé le poids spectral superfluide directement à partir du comportement en $1/\omega^2$ à basse fréquence (mais toujours *dans la gamme spectrale mesurée*) de la partie réelle de la fonction diélectrique [modèle de Gorter-Casimir-London, Eqn. (4.68)] : la pente d'une telle courbe donne directement la fréquence de London. Un exemple à 10 K est montré dans la Figure 5.15. Le tableau 5.1 résume les longueurs de pénétration de London à 10 K pour les trois niveaux de dopage.

	B70KUND	B80KOPT	B63KOVr
$\lambda_L(10 \text{ K})$	7115 Å	2900 Å	2250 Å

TAB. 5.1 – Longueurs de pénétration de London à 10 K pour les trois échantillons étudiés.

Nous avons maintenant les outils nécessaires pour étudier la règle de somme FGT. Nous allons prendre $T_A = 80 \text{ K}$, 91 K et 70 K pour B70KUND,

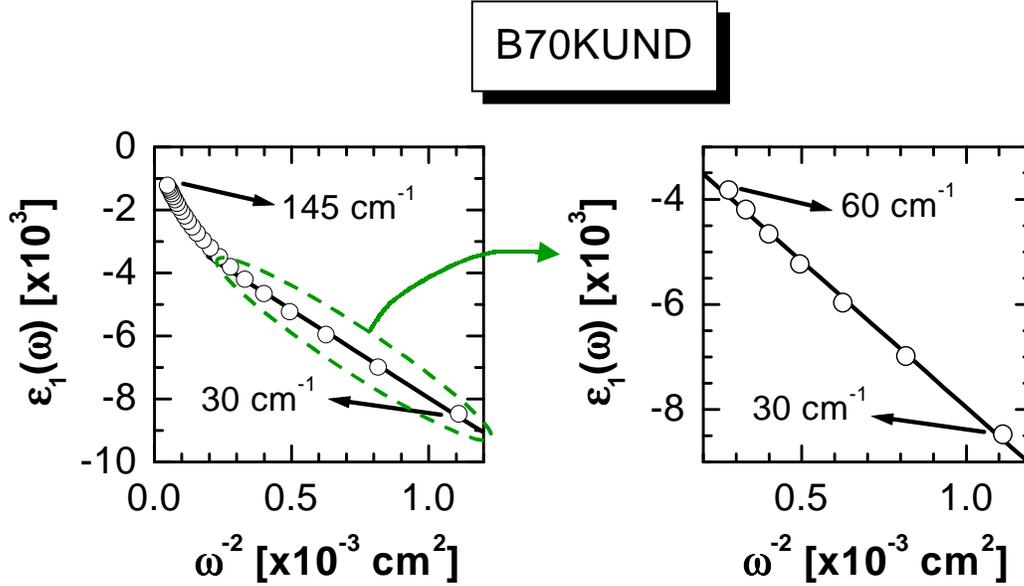


FIG. 5.15 – Détermination du poids spectral superfluide pour l'échantillon B70KUND, à partir du comportement à basse fréquence de $\epsilon_1(\omega)$. On ne retient que la gamme $30 - 60 \text{ cm}^{-1}$, où $\epsilon_1 \propto \omega^{-2}$.

B80KOPT et B63KOVVR, respectivement (températures de mesure juste au dessus T_c), et $T_B = 10 \text{ K}$ pour tous les échantillons. La Figure 5.16 montre le comportement en fréquence de la relation $\Delta W/\rho_s$ pour les trois échantillons considérés. A noter que chaque panneau couvre des échelles d'énergie différentes. Pour les échantillons B63KOVVR et B80KOPT, la règle de somme est saturée à des énergies de l'ordre de $500 - 1000 \text{ cm}^{-1}$, c'est-à-dire, $2.5 - 5 \times \Delta(0)$, comme pour les supraconducteurs BCS. Pour l'échantillon sous-dopé, par contre, on a $\Delta W/\rho_s \sim 0.7$ même à des énergies de l'ordre de 1 eV . Pour cet échantillon, le rapport $\Delta W/\rho_s$ croît avec l'énergie et ne se rapproche de 1 que vers 2 eV . Ainsi, une partie non négligeable ($\sim 30\%$) du poids spectral du condensat en régime sous-dopé s'accumule au détriment de poids spectral venant des régions de haute énergie ($\hbar\omega > 1 \text{ eV}$) du spectre optique.

Ce comportement très remarquable doit être examiné de façon critique à la lumière des incertitudes dans la détermination du rapport $\Delta W/\rho_s$. Premièrement, la détermination de ΔW suppose que $W(T_A)$ donne une estimation correcte du poids spectral, à fréquence non nulle, dans l'état *normal* à T_B ($W_n(T_B)$), si l'on était capable de détruire la supraconductivité en-dessous de T_c . Cette hypothèse est correcte pour un supraconducteur BCS, mais est inappropriée pour les cuprates [122]. Ainsi, en prenant pour poids spectral de l'état normal $W(T_A \geq T_c)$, au lieu de $W_n(T_B)$ (inconnu), nous pour-

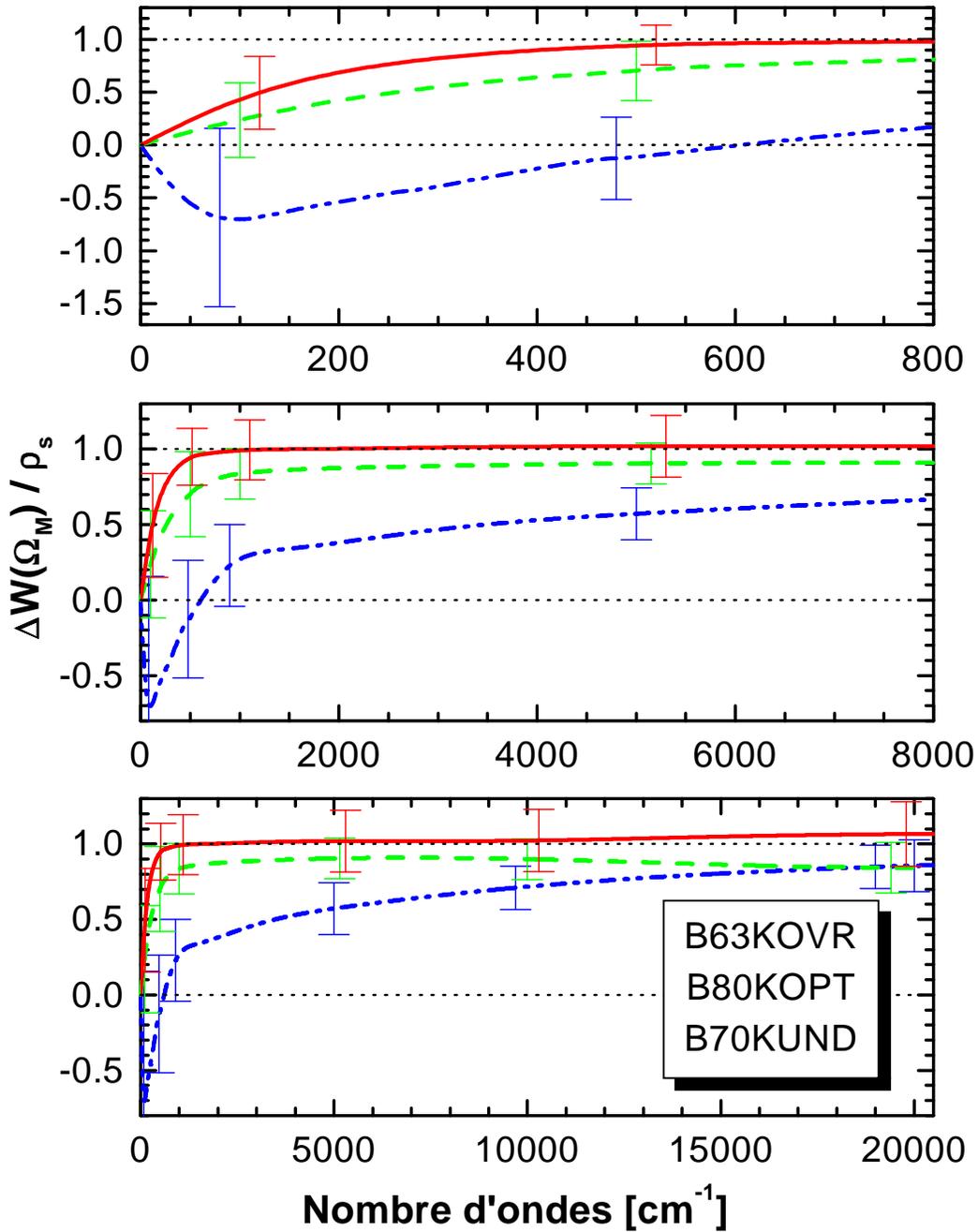


FIG. 5.16 – Rapport $\Delta W/\rho_s$ porté en fonction de la fréquence, montrant la saturation de la règle de somme FGT à des énergies conventionnelles pour les échantillons B63KOVr (trait continu, barres d'erreur à droite) et B80KOPT (tirets, barres d'erreur au milieu). Une échelle d'énergie non-conventionnelle (~ 2 eV) est nécessaire pour l'échantillon B70KUND (double pointillé, barres d'erreur à gauche).

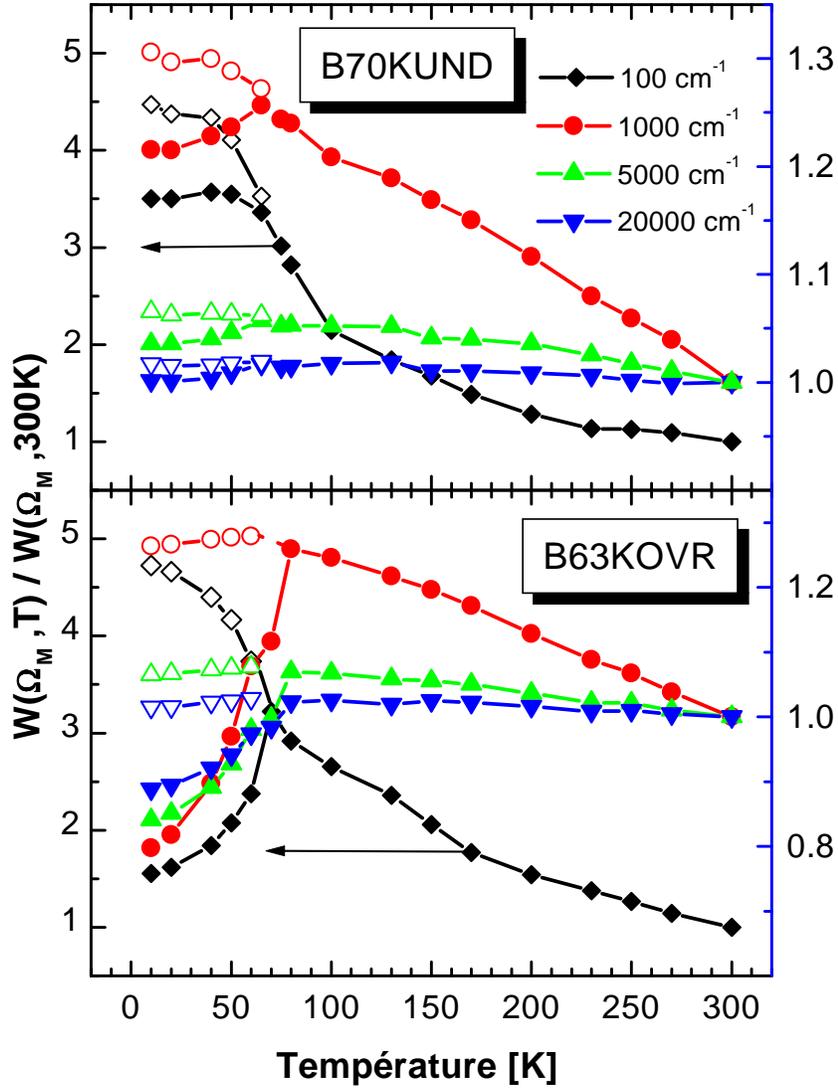


FIG. 5.17 – Evolution en température du poids spectral pour les échantillons B70KUND et B63KOV. Les symboles ouverts sont obtenus en additionnant le poids spectral superfluide $\rho_s(T)$ au poids spectral $W(T < T_c)$.

rions fausser la règle de somme. Toutefois, cette erreur peut être évaluée comme suit. Reprenons l'évolution en température, entre 300 K et 10 K, des poids spectraux à différents fréquences de coupure, montrée dans la Figure 5.13. Pour faciliter la discussion, cette figure est redessinée (sous une forme mieux adaptée à notre propos) dans la Figure 5.17. Ainsi par exemple, à $\hbar\Omega_M = 1000 \text{ cm}^{-1}$ (cercles), le poids spectral normalisé augmente de façon non négligeable quand la température diminue. Ce comportement pourrait

se poursuivre à $T < T_c$ si l'on pouvait supprimer la supraconductivité. On pourrait donc estimer une augmentation de l'ordre de 10% pour ce poids spectral relatif pour les deux échantillons (voir la Figure 5.17), en supposant une extrapolation linéaire des données. Par conséquent, il est probable que, autour de cette énergie, $W(T_A)$ sous-estimera de façon non négligeable la véritable valeur de $W_n(T_B)$ pour $T < T_c$. Pour nous faire une meilleure idée de cette sous-estimation, nous avons additionné le poids spectral superfluide $\rho_s(T_B)$ au poids spectral $W(T_B)$ (symboles ouverts dans la Fig. 5.17), pour différentes fréquences de coupure Ω_M et à toutes les températures $T_B < T_c$. A une fréquence de coupure donnée, ces points représentent ainsi l'évolution du poids spectral en-dessous de T_c si l'on avait supprimé la supraconductivité et si tout le condensat s'était formé au détriment des excitations jusqu'à ladite fréquence Ω_M . On voit que les points ouverts extrapolent de façon raisonnable les données à haute température. Ils suggèrent donc une borne maximale pour l'erreur en question. Nous avons effectué des évaluations similaires pour les autres fréquences de coupure, commençant par 100 cm^{-1} . L'erreur augmente à basse fréquence, comme il est évident sur la Fig. 5.17. A des fréquences supérieures à 5000 cm^{-1} , selon cette figure, les changements en température du poids spectral de l'état normal devraient être approximativement 10 fois plus petits qu'à 1000 cm^{-1} . Par conséquent, au-dessus de 5000 cm^{-1} l'incertitude dans $W_n(T_B)$ devient négligeable comparée aux incertitudes dans le changement relatif de la conductivité avec la température, aux incertitudes de l'ajustement, et aux incertitudes dans la détermination de ρ_s .⁹

Ces trois erreurs doivent être calculées de façon cohérente, car l'erreur dans la détermination de la densité superfluide, par exemple, est inévitablement liée (par causalité) à l'erreur dans la détermination de la conductivité. Ici, nous avons comparé le rapport $\Delta W/\rho_s$ pour deux ajustements à la réflectivité ayant deux oscillateurs de London différents en-dessous de T_c .¹⁰ Nos calculs montrent que la borne supérieure pour ce genre d'erreurs est de 15 – 20% dans l'évaluation de $\Delta W/\rho_s$ à toutes les fréquences.

Ainsi, toutes les incertitudes peuvent être incorporées dans l'analyse du rapport $\Delta W/\rho_s$, et sont représentées par les barres d'erreur de la Fig. 5.16. Par conséquent, la partie supérieure des barres d'erreur trace la borne supérieure pour la règle de somme FGT à chaque fréquence.

Pour l'échantillon sous-dopé, la violation de la règle de somme est alors

⁹Puisque l'on s'intéresse à des changements relatifs avec la température, l'erreur dans la détermination de la valeur absolue de la réflectivité, et du reste des fonctions optiques, est non pertinent. Voir le chapitre 6

¹⁰Bien sûr, toujours en gardant une précision absolue meilleure que 0.5% de l'ajustement dans la gamme spectrale mesurée.

clairement établie.¹¹ A une énergie de 1 eV, on a $\Delta W/\rho_s = 0.65 \pm 0.18$. Dans les barres d'erreurs, la règle de somme est saturée pour cet échantillon à des énergies au-dessus de 2 eV. C'est là l'échelle d'énergie des excitations qui se voient modifiées par l'apparition de la supraconductivité dans cet échantillon.

A ce propos, il faut mentionner que des résultats rapportés dans la littérature pour YBCO-123 et Tl-2201 sousdopé [90, 163] montrent un comportement plus conventionnel, probablement parce que, comme il a été signalé dès le début, en règle générale un seul spectre est mesuré dans le visible, qui est justement une gamme spectrale critique ici. Nos résultats pour les échantillons optimalement dopé et sur-dopé sont en accord avec des travaux similaires sur YBCO-123 et Tl-2212 [105].

5.4.2 Violation de la règle de somme, changement d'énergie cinétique et mécanisme d'appariement

Une façon possible d'interpréter la violation de la règle de somme FGT observée pour l'échantillon sous-dopé vient du modèle de Hubbard à une bande. Rappelons que, dans ce modèle, le poids spectral à basse fréquence est une mesure de l'énergie cinétique des porteurs de charge :

$$\int_0^{\Omega_M} \sigma_1(\omega) d\omega = 2\pi^2 \epsilon_v \frac{e^2 a^2}{\hbar^2 V} E_k. \quad (5.9)$$

Ici, l'intégrale s'étend *depuis zéro* sur toutes les énergies de la bande de conduction, a est le paramètre de réseau le long de la direction de polarisation du champ électrique, V est le volume par site et $T_k = -E_k$ l'énergie cinétique par site (négative dans un modèle de liaisons fortes). Dans l'état supraconducteur, cette intégrale peut être divisée en une intégrale dite "régulière" sur les fréquences *finies*, plus le poids spectral à fréquence nulle du superfluide. Le résultat est alors que le changement de l'énergie cinétique par site entre les états normal et supraconducteur ΔE_k est relié au "facteur de violation de la règle de somme FGT" ($1 - \Delta W/\rho_s$) par l'expression

$$\Delta E_k = \frac{137 \hbar V}{4\pi c a^2} \Omega_L^2 \times \left[1 - \frac{\Delta W}{\rho_s} \right]. \quad (5.10)$$

Ainsi, une violation de la règle de somme FGT avec $\Delta W/\rho_s < 1$ implique une *réduction* de l'énergie cinétique des porteurs dans l'état supraconducteur. Pour Bi-2212, on a, dans les équations (5.9) et (5.10), $\hbar\Omega_M \sim 1$ eV, et $V/a^2 =$

¹¹Il est également clair que la partie négative de la règle de somme à basse fréquence peut venir d'une estimation incorrecte de W_n

7.67 Å par site de cuivre (volume de la cellule unitaire = $5.4 \times 5.4 \times 30.7 \text{ Å}^3$, distance cuivre-cuivre = $a = 5.4 \text{ Å}$, 4 sites de cuivre par cellule). Pour l'échantillon sous-dopé, $\Omega_L = 7200 \text{ cm}^{-1}$, et $\Delta W/\rho_s = 0.65 \pm 0.18$ à 1 eV, ce qui donne $\Delta E_k = 1.1 \pm 0.3 \text{ meV}$ par site de cuivre. Ceci serait un gain en énergie cinétique ~ 15 fois plus grand que l'énergie de condensation U_0 ($U_0 \simeq 0.08 \text{ meV}$ par site de cuivre pour Bi-2212 optimalement dopé, tableau 2.1), et peut alors rendre compte de l'énergie nécessaire pour la transition.

En fait, quelques modèles théoriques ont proposé qu'un changement d'énergie cinétique pourrait être à l'origine de la transition supraconductrice : des trous mobiles dans un environnement antiferromagnétique [164, 165, 166], effet tunnel des paires de Cooper entre les plans ("Interlayer Tunnelling Theory - ILT" [21]), ou "déshabillage des trous" ("hole undressing" [119, 120, 121]). Ce dernier scénario prédit, en particulier, que la violation de la règle de somme devrait être plus grande pour de faibles concentrations des porteurs, et que, en dopant, une échelle d'énergie conventionnelle pour saturer la règle de somme FGT devrait être retrouvée. Il prédit également que le changement d'énergie cinétique est bien plus grand que l'énergie de condensation. Par exemple, pour Tl-2212, ce changement a été estimé de l'ordre de 1 à 3 meV par oxygène planaire [167], ce qui équivaut à 0.5 – 1.5 meV par site de cuivre.

Une dernière considération, vis-à-vis des caractéristiques physiques réelles des cuprates. Des expériences récentes de microscopie tunnel à balayage sur des échantillons de Bi-2212 optimalement dopé ont révélé l'existence d'in-homogénéités spatiales microscopiques dans la réponse électronique de ce système [168]. Selon ces expériences, les spectres tunnel locaux, ainsi que la densité locale d'états et l'amplitude du gap supraconducteur, varient sur une échelle $\sim 14 \text{ Å}$. Comme les longueurs d'onde IR-VIS sont bien plus larges que cette échelle spatiale, la réflectivité réalise une moyenne à grande échelle de ces effets. Toutefois, il n'est pas clair aujourd'hui pour nous quelles seraient les implications de ces effets sur la réponse optique des cuprates. Il faut aussi remarquer que ces résultats sont en contradiction avec, par exemple, ceux de la référence [45], montrés dans l'encadré de la Figure 2.5.

En conclusion, nous trouvons que la transition supraconductrice modifie les excitations électroniques jusqu'à des énergies de l'ordre de 2 eV. Ce phénomène est clairement observé en régime sous-dopé. Cette échelle d'énergie étant beaucoup plus large que les énergies des excitations bosoniques dans le système, suggère une forte contribution électronique au mécanisme d'appariement.

Buenas selenas, cronopio cronopio!

Julio Cortázar, Historias de Cronopios y de Famas.

Deuxième partie

Analyse mathématique des incertitudes et du modèle de bicouche

Chapitre 6

Les transformées de Kramers-Kronig et l'analyse des spectres de réflectivité et des incertitudes

6.1 Introduction - Enoncé du problème

Si $\{R(\omega), \omega \in [0, \infty)\}$ est le spectre de réflectivité *complet et exact* d'un composé donné, toutes les fonctions optiques de cet composé peuvent, en principe, être calculées à partir de $R(\omega)$ uniquement. Ceci grâce à la transformée de Kramers-Kronig (TKK) de $R(\omega)$ que, rappelons-le, ne suppose qu'une réponse linéaire et causale du système :

$$\theta(\omega_0) = -\frac{\omega_0}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln [R(\omega) / R(\omega_0)]}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega. \quad (6.1)$$

Les fonctions optiques complexes sont alors :

Réflectivité complexe

$$\tilde{r}(\omega) = r(\omega) \exp [i\theta(\omega)]; \quad (6.2)$$

$$r(\omega) = \sqrt{R(\omega)}. \quad (6.3)$$

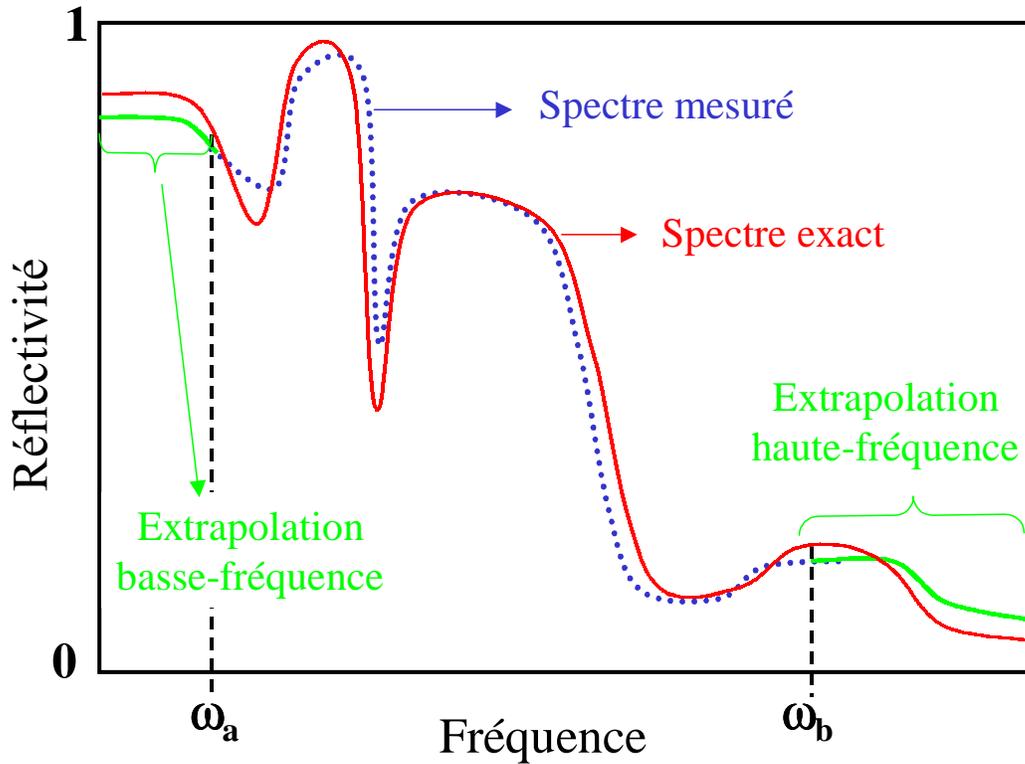


FIG. 6.1 – Schéma montrant les différentes parties qui composent le *spectre expérimental étendu* (voir définition dans le texte), ainsi que le spectre “exact” du même système — celui que l’on devrait obtenir avec une mesure idéale pour toutes les fréquences.

Indice de réfraction complexe :

$$\tilde{\eta} = \frac{1 + \tilde{r}}{1 - \tilde{r}} \equiv \eta + i\kappa, \text{ et donc} \quad (6.4)$$

$$\eta = \frac{1 - r^2}{1 + r^2 - 2r \cos \theta}, \text{ et} \quad (6.5)$$

$$\kappa = \frac{2r \sin \theta}{1 + r^2 - 2r \cos \theta}. \quad (6.6)$$

Conductivité complexe :

$$\sigma = i\epsilon_v \omega (\epsilon_\infty - \epsilon) \equiv \sigma_1 + \sigma_2. \quad (6.7)$$

Toutefois, la mesure *expérimentale* de la réflectivité [que nous appellerons $R_{\text{exp}}(\omega)$] est bornée entre deux fréquences ω_a et ω_b . Le calcul de $\theta(\omega)$ doit être alors fait en extrapolant $R_{\text{exp}}(\omega)$ au-delà de ces limites, avec, en plus,

l'introduction d'une fréquence de coupure haute-fréquence ω_∞ pour les calculs numériques¹. D'autre part, la réflectivité n'est jamais mesurée avec zéro incertitude, ni en valeur absolue ni dans ses variations relatives (que ce soit en fréquence ou en température).

Appelons *réflectivité expérimentale étendue* $R_f(\omega)$ la réflectivité définie par (Figure 6.1) :

$$R_f(\omega) = \left\{ \begin{array}{l} \text{extrapolation de } R_{\text{exp}}(\omega) \text{ pour } \omega \in [0, \omega_a); \\ R_{\text{exp}}(\omega) \text{ pour } \omega \in [\omega_a, \omega_b]; \\ \text{extrapolation de } R_{\text{exp}}(\omega) \text{ pour } \omega \in (\omega_b, \omega_\infty) \end{array} \right\}. \quad (6.8)$$

Les erreurs absolues et relatives dans la détermination de la réflectivité sont :

$$\begin{aligned} \Delta R(\omega) &\equiv R_f(\omega) - R(\omega) \\ \xi(\omega) &\equiv \Delta R(\omega) / R(\omega) \end{aligned} \quad (6.9)$$

L'incertitude dans la détermination d'une fonction optique [Eqns. (6.1)-(6.7)] à une fréquence donnée dépend de l'incertitude dans la détermination de la réflectivité à *toutes* les fréquences, comme l'indique la relation TKK (6.1). Nous arrivons ainsi à l'énoncé du problème de l'analyse des incertitudes des fonctions optiques tirées des spectres de réflectivité :

PROBLEME :

1. Etant donnée $|\xi(\omega)|_{\text{max}}$, quelle est l'erreur maximale attendue dans la détermination des fonctions optiques du système ?
2. Comment, lors du calcul des fonctions optiques, l'erreur $\xi(\omega)$ se propage-t-elle vers les autres fréquences $\omega' \neq \omega$?

6.2 Lemme fondamental pour l'analyse des spectres de réflectivité

Le point de départ pour répondre en détail aux questions que l'on vient de poser est le suivant :

Lemme (Fondamental) 6.2.1 *Si $R_1(\omega)$ et $R_2(\omega)$, $\omega \in [0, \infty)$, sont deux spectres de réflectivité tels que $R_1(\omega) \equiv R_2(\omega) \forall \omega$, alors les fonctions optiques associées avec $R_1(\omega)$ sont identiques à celles associées avec $R_2(\omega)$.*

¹Dorénavant, nous supposons que $\omega_\infty \gg \omega_b$, et nous négligerons les erreurs introduites par cette coupure. Cette hypothèse est valable pour l'analyse des données dans cette thèse.

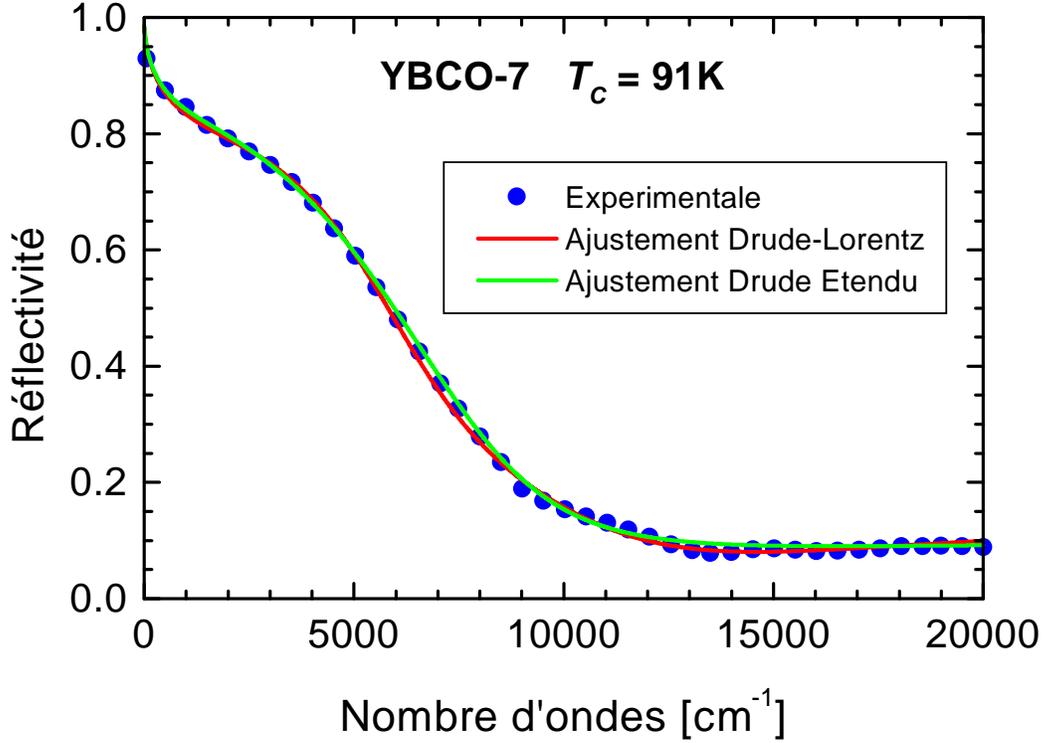


FIG. 6.2 – Réflectivité expérimentale pour le composé YBCO-7 surdopé à $T = 300\text{ K}$ (d’après la référence [82]), et ajustements Drude-Lorentz et Drude étendu. Les paramètres utilisés pour l’ajustement Drude-Lorentz sont $\epsilon_{\infty}^{\text{DL}} = 5.058$, $(\Omega_{\text{DL}}, \gamma_{\text{DL}}, \Omega_{\text{TO}}, \gamma_{\text{TO}}) = (19819, 2298, 9706, 13029)\text{ cm}^{-1}$, $\Delta\epsilon = 2.6$, et ceux pour l’ajustement Drude étendu sont $\epsilon_{\infty}^{\text{DE}} = 3.8$, $(\Omega_{\text{DE}}, \gamma_{\text{P}}, \gamma_0) = (9100, 7350, 1750)\text{ cm}^{-1}$.

Ce lemme suit directement (et de façon évidente) des relations (6.1)-(6.7).
Que veut-il dire?

- S’il existe deux systèmes physiques différents S_1 et S_2 tels que $R_1(\omega) = R_2(\omega) \forall \omega$, alors ces deux systèmes ont les mêmes fonctions optiques. Par exemple, si la réflectivité d’un composé à $T = 300\text{ K}$, $H = 0\text{ T}$, $P = 1\text{ atm}$ est identique à celle d’un autre composé à $T = 4\text{ K}$, $H = 20\text{ T}$ et $P = 100\text{ atm}$, alors $\sigma_{S_1}(\omega; 300\text{ K}, 0\text{ T}, 1\text{ atm}) = \sigma_{S_2}(\omega; 4\text{ K}, 20\text{ T}, 100\text{ atm})$.
- Si deux modèles phénoménologiques (ou microscopiques) prédisent des réflectivités identiques (pour un système donné ou pour deux systèmes différents), alors les fonctions optiques issues des deux modèles sont identiques. Le corollaire important qui s’ensuit est que, *étant donnée la réflectivité $R(\omega)$ d’un système, s’il existe un modèle phénoménologique causal ajustant exactement $R(\omega)$, alors les fonctions optiques issues de ce modèle sont exactement les mêmes que les fonctions optiques du*

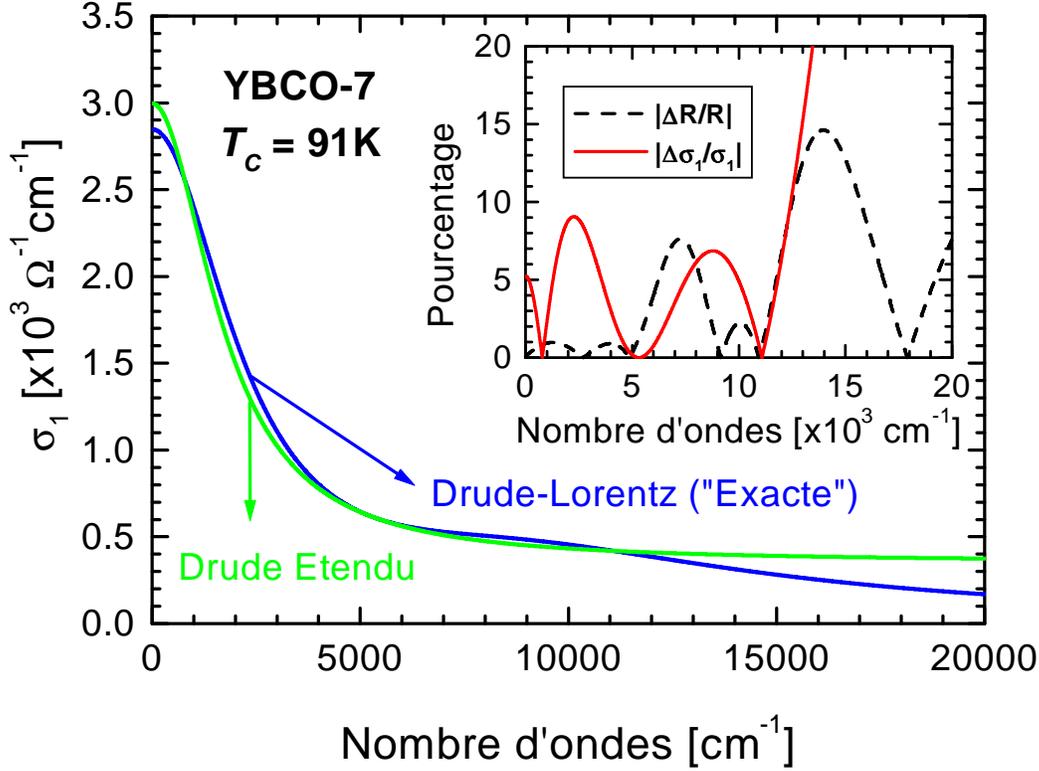


FIG. 6.3 – Conductivités réelles issues des ajustements Drude-Lorentz (spectre “exact”) et Drude étendu (spectre “perturbé”) à la réflectivité du composé YBCO-7 (Figure 6.2). L’encadré montre la comparaison entre les erreurs relatives dans la détermination de la réflectivité et la conductivité.

système (issues de $\text{TKK}\{R(\omega)\}$).

A noter que ce qui précède ne veut pas dire que le modèle lui-même est le seul modèle correct –ou encore, que les paramètres sont pertinents vis-à-vis du système physique.

Exemple 6.2.1 Pour illustrer ce dernier point, considérons le spectre de réflectivité mesuré d’un échantillon d’YBCO-7 montré dans la figure 6.2, ainsi que des ajustements à cette réflectivité en utilisant deux modèles phénoménologiques différents : Le modèle de Drude-Lorentz (DL–que nous assimilerons dans cet exemple aux fonctions optiques “exactes”) :

$$\epsilon_{\text{DL}}(\omega) = \epsilon_{\infty}^{\text{DL}} - \frac{\Omega_{\text{DL}}^2}{\omega(\omega + i\gamma_{\text{DL}})} + \sum_j \frac{\Delta\epsilon_j \Omega_{\text{TO}j}^2}{\Omega_{\text{TO}j}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{\text{TO}j}}; \quad (6.10)$$

et le modèle de Drude Etendu (DE) [169] :²

$$\epsilon_{\text{DE}}(\omega) = \epsilon_{\infty}^{\text{DE}} \left[1 - \frac{\Omega_{\text{DE}}^2 - i(\gamma_{\text{P}} - \gamma_0)}{\omega(\omega + i\gamma_0)} \right]. \quad (6.11)$$

La réflectivité peut être bien ajustée avec DE dans la plage des fréquences expérimentales, ce qui donne des fonctions optiques proches (à des fréquences $\omega < 10000 \text{ cm}^{-1}$, là où le modèle est valable) des fonctions optiques “exactes” (Figure 6.3).

L’erreur relative est 5 à 10 fois plus grande que celle commise dans la détermination de la réflectivité (voir encadré Fig. 6.3). Cette dernière observation est importante, car elle donne déjà une première estimation de l’ordre de grandeur de l’erreur attendue dans la détermination des fonctions optiques des systèmes comme les cuprates, si l’erreur relative dans la détermination de $R(\omega)$ est connue.

Il est intéressant de noter que, dans le calcul des fonctions optiques de cet exemple, nous n’avons pas utilisé de façon explicite les relations de Kramers-Kronig. En effet, nous avons déclaré dès le début que nous connaissions la forme exacte de $\epsilon(\omega)$. Le point crucial ici est que le Lemme Fondamental, qui est basé sur les relations de Kramers-Kronig, est la clé de la compréhension du bon accord entre les fonctions optiques “exactes” (ici DL) et “phénoménologiques” (ici DE) dans la gamme des fréquences accessibles.

Pour des fréquences $\omega > 12000 \text{ cm}^{-1}$, l’ajustement par DE à la réflectivité donne un moins bon accord. Premièrement, l’erreur relative $\Delta R/R$ est ici plus grande, à cause d’une part du fait que la conductivité du modèle DE ne tend pas vers zéro à haute fréquence, et d’autre part parce que la réflectivité *absolue* “exacte” est très basse dans cette gamme spectrale. Deuxièmement, et plus important, le fait de ne pas avoir ajusté la réflectivité “exacte” au-delà de 20000 cm^{-1} implique (via TKK, même si —à nouveau— TKK n’apparaît pas explicitement dans cet exemple) des erreurs qui “rebondissent” vers les fréquences $\omega < 20000 \text{ cm}^{-1}$ lors du calcul des fonctions optiques. Nous verrons plus tard que ces “erreurs de rebondissement” se font sentir de façon plus importante jusqu’à des fréquences \sim la moitié de la dernière fréquence mesurée (ajustée par DE, dans cet exemple).

²A noter que, bien que le modèle DE donne un ajustement remarquable à la réflectivité dans la région expérimentalement disponible, il n’est pas réaliste du point de vue physique. En effet, la conductivité à très haute fréquence de ce modèle ne tend pas vers zéro.

6.3 Détermination des incertitudes attendues dans les fonctions optiques à partir de $\tilde{r}(\omega)$ et $\Delta r/r$

L'erreur relative dans la détermination de $r(\omega)$ est $\Delta r/r = (1/2)(\Delta R/R)$. Soient $\theta_f(\omega)$ la TKK de $R_f(\omega)$ [c.f., Eqns. (6.8) et (6.1)], et $\Delta\theta = \theta_f - \theta$.

Etant données $r(\omega)$, $\theta(\omega)$, $\Delta r/r$ et $\Delta\theta$, on peut, à partir des équations (6.1) à (6.7), calculer les erreurs relatives dans la détermination des fonctions optiques. Nous donnerons ici l'exemple pour l'indice de réfraction et la conductivité.

Incertitudes pour l'indice de refraction complexe :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\eta}{\eta} &= \left\{ \frac{2r}{1-r^2} \frac{[(1+r^2)\cos\theta - 2r]}{1+r^2 - 2r\cos\theta} \right\} \frac{\Delta r}{r} \\ &\quad - \left\{ \frac{2r\sin\theta}{1+r^2 - 2r\cos\theta} \right\} \Delta\theta, \end{aligned} \quad (6.12)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\kappa}{\kappa} &= \left\{ \frac{1-r^2}{1+r^2 - 2r\cos\theta} \right\} \frac{\Delta r}{r} \\ &\quad + \left\{ \frac{1}{\sin\theta} \frac{[(1+r^2)\cos\theta - 2r]}{1+r^2 - 2r\cos\theta} \right\} \Delta\theta. \end{aligned} \quad (6.13)$$

Incertitudes pour la conductivité complexe :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\sigma_1}{\sigma_1} = \frac{\Delta\epsilon_2}{\epsilon_2} &= \left\{ \frac{1}{1-r^2} \frac{2r[(1+r^2)\cos\theta - 2r] + (1-r^2)^2}{1+r^2 - 2r\cos\theta} \right\} \frac{\Delta r}{r} \\ &\quad + \left\{ \frac{1}{\sin\theta} \frac{[(1+r^2)\cos\theta - 2r(1+\sin^2\theta)]}{1+r^2 - 2r\cos\theta} \right\} \Delta\theta, \end{aligned} \quad (6.14)$$

$$\begin{aligned} \left[\frac{(1-r^2)^2 - 4r^2\sin^2\theta}{4r} \right] \frac{\Delta\epsilon_1}{\epsilon_1} &= \left[\frac{(1-r^2)[(1+r^2)\cos\theta - 2r(1+\sin^2\theta)]}{1+r^2 - 2r\cos\theta} \right] \frac{\Delta r}{r} \\ &\quad - \left[\frac{2r[(1+r^2)\cos\theta - 2r] + (1-r^2)^2}{1+r^2 - 2r\cos\theta} \sin\theta \right] \Delta\theta. \end{aligned} \quad (6.15)$$

A noter que $\Delta\sigma_2/\sigma_2 = \Delta(\epsilon_1 - \epsilon_\infty)/(\epsilon_1 - \epsilon_\infty)$, et donc l'incertitude dans la connaissance de ϵ_∞ rentre dans le calcul de $\Delta\sigma_2/\sigma_2$. ϵ_∞ fait partie des extrapolations haute-fréquence de $\epsilon_1(\omega)$, dont les effets seront considérés en détail plus loin.

A partir des expressions ci-dessus, il est évident que les incertitudes dans la détermination des fonctions optiques dépendent d'une façon compliquée (mais explicite) des valeurs de $r(\omega)$ et $\theta(\omega)$ —la réflectivité complexe *exacte* du système. Puisque $\tilde{r}(\omega)$ (exacte) n'est pas connue (ou le problème qui nous occupe ne se poserait pas), c'est le travail de l'expérimentateur (ou du théoricien essayant de modéliser la réponse du système) d'indiquer de façon précise de combien $R_f(\omega)$ peut s'éloigner de $R(\omega)$ pour chaque fréquence. De cette façon, une estimation raisonnable des incertitudes dans la détermination des fonctions optiques pourra être menée à terme. A ce propos, quelques remarques s'imposent :

1. Puisque $\Delta(\text{fonction optique})/(\text{fonction optique})$ dépend explicitement de $\tilde{r}(\omega)$, on ne peut pas tirer des conclusions générales sur l'ordre de grandeur de cette incertitude sans une connaissance *a-priori* de $\tilde{r}(\omega)$. Il faut travailler au cas par cas.
2. La "propagation" de $\xi(\omega)$ à des fréquences $\omega' \neq \omega$ apparaît seulement dans les termes contenant $\Delta\theta(\omega')$: en général, même si $\xi(\omega') = 0$, $\Delta\theta(\omega')$ ne s'annule pas.
3. Il n'y a pas de propagation de $\xi(\omega)$ vers $\omega' \neq \omega$ si, et seulement si, $\Delta\theta(\omega) = 0 \forall \omega \in [0, \infty)$. Ceci est le cas quand $R_f(\omega) = \beta R(\omega)$, ce qui peut s'énoncer sous la forme du théorème suivant :

Théorème 6.3.1 *Si β est une constante, et $R_f(\omega) = \beta R(\omega)$, alors $\Delta\theta(\omega) = 0 \forall \omega \in [0, \infty)$.*

Démonstration : $\Delta R(\omega) = R_f(\omega) - R(\omega) = R(\omega) [\beta - 1]$, d'où, pour tout $\omega_0 \in [0, \infty)$,

$$\begin{aligned} \Delta\theta(\omega_0) \equiv \theta_f(\omega_0) - \theta(\omega_0) &= -\frac{\omega_0}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln \left[\frac{R_f(\omega)}{R_f(\omega_0)} \times \frac{R(\omega_0)}{R(\omega)} \right]}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \\ &= -\frac{\omega_0}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln \left[\frac{\beta}{\beta} \right]}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega = 0. \end{aligned}$$

En d'autres termes, $\xi(\omega) = \text{const} = \beta - 1 \implies \Delta\theta(\omega) = 0$.

Dans ce cas particulier les incertitudes dans la détermination des fonctions optiques deviennent locales et sont directement données par $\Delta r/r$.

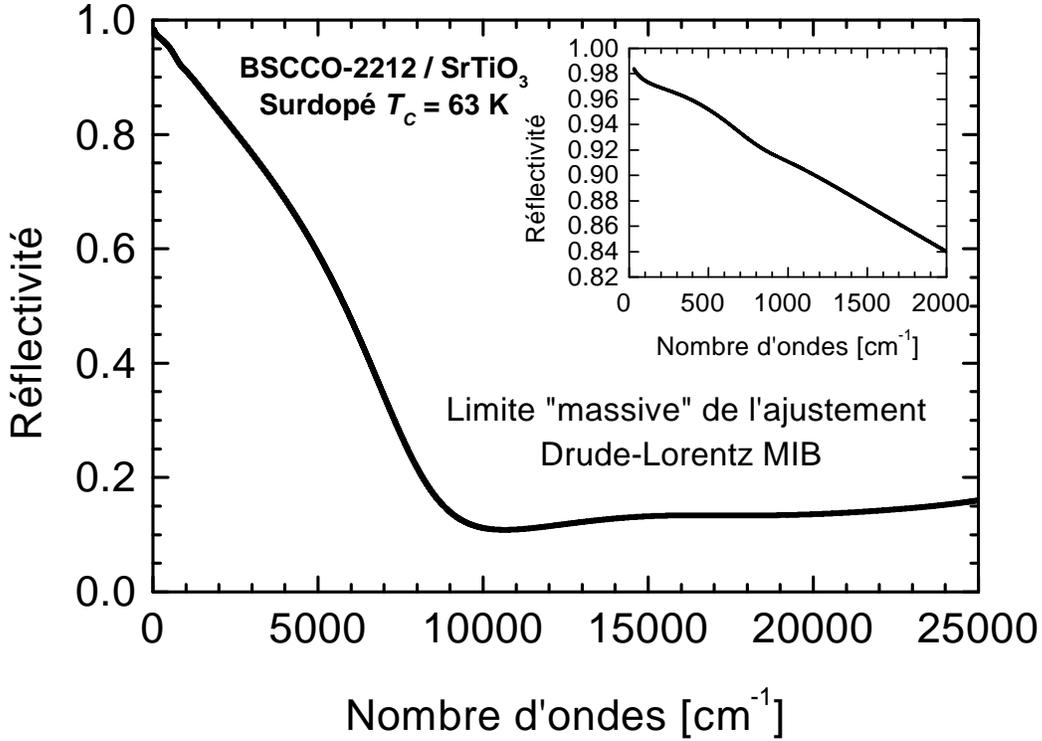


FIG. 6.4 – Réflectivité simplifiée typique pour le composé Bi-2212 surdopé, à $T = 100$ K (état normal), dans la gamme spectrale $0 - 25000$ cm^{-1} . Le spectre a été obtenu à partir d’un ajustement du type Drude-Lorentz (MIB) à la réflectivité de l’échantillon B63OD. L’encadré montre le spectre entre 0 et 2000 cm^{-1} .

L’intérêt de cette remarque est qu’elle s’applique à l’étude des incertitudes dues aux erreurs systématiques sur la mesure de la valeur absolue de la réflectivité (Section 6.4).

4. Dans tous les calculs précédents pour $\Delta(\text{fonction optique})/(\text{fonction optique})$, nous avons supposé que Δr et $\Delta\theta$ étaient des *infinitement petits*. Quand cette condition n’est pas respectée, les relations (6.12)-(6.15), qui sont des développements limités, ne sont plus valables. Dans les régions spectrales où ceci peut se passer (par exemple, à très haute fréquence, au delà de la région mesurée), toute conclusion concernant les fonctions optiques du système est sans valeur.

La Figure 6.4 montre une réflectivité simplifiée typique pour le composé Bi-2212 surdopé. Considérant cette réflectivité comme “exacte”, on peut calculer les facteurs C_r et C_θ devant $\Delta r/r$ et $\Delta\theta$ de $\Delta\sigma_1/\sigma_1$, par exemple [Eq. (6.14)]. Le comportement de ces coefficients est montré dans la Fi-

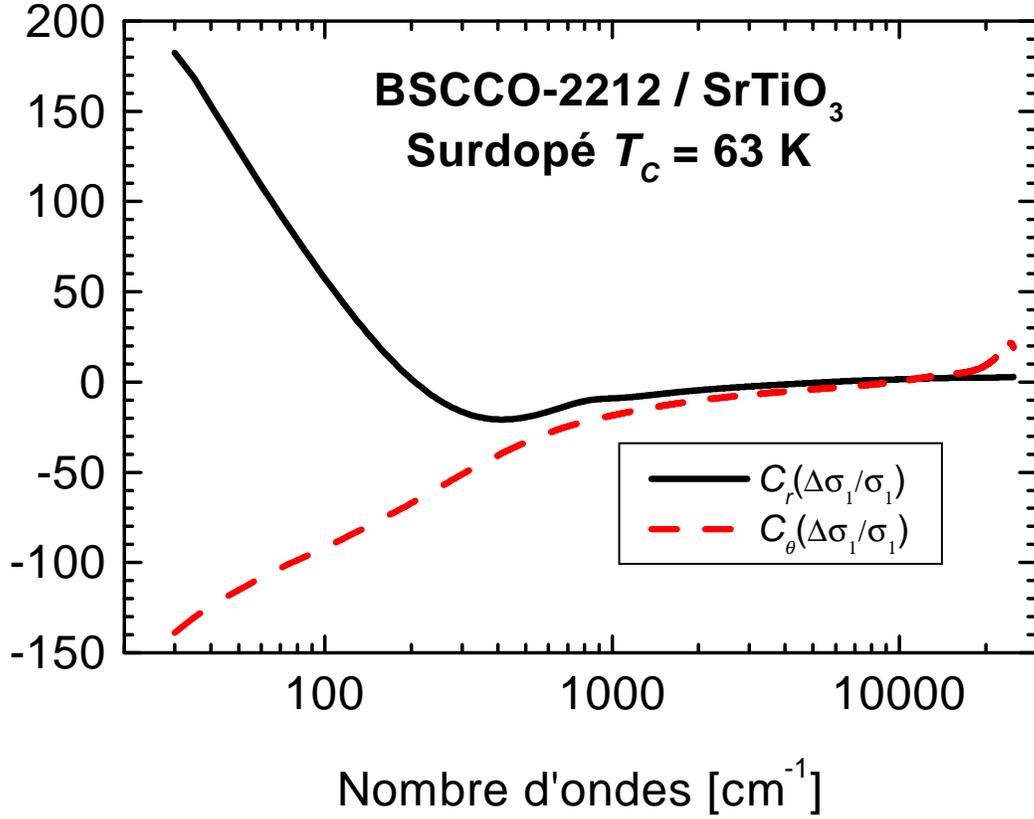


FIG. 6.5 – Coefficients C_r et C_θ permettant de calculer la dépendance en fréquence de $\Delta\sigma_1/\sigma_1$ [Eqn. (6.14)]. La réflectivité “exacte” de base est celle montrée dans la Fig. 6.4.

gure 6.5, où l’on voit alors que les erreurs provenant des termes en $\Delta r/r$ et $\Delta\theta$ sont d’autant plus importantes que la fréquence est basse, parce que la réflectivité est plus proche de 1. Cependant, ces erreurs n’étant pas indépendantes, l’erreur totale sur la conductivité à basse fréquence ne croît pas sans borne, restant plutôt acceptable ($\lesssim 10\%$) comme l’a montré l’exemple 6.2.1, et comme le confirme l’exemple suivant.

Exemple 6.3.1 Le but de cet exemple est, d’une part, de montrer que quand $R_f(\omega)$ et $R(\omega)$ sont connues, et $|\Delta R/R| \ll 1$, il y a un bon accord entre $(\Delta\sigma_1/\sigma_1)_{calc}$, donné par l’expression (6.14), et $(\Delta\sigma_1/\sigma_1)_{obs}$ issu directement des TKK de $R_f(\omega)$ et $R(\omega)$. D’autre part, cet exemple confirmera l’estimation $|\Delta\sigma_1/\sigma_1|_{max} \sim 5 - 10 |\Delta R/R|$ pour le composé Bi-2212.

Considerons le spectre de réflectivité “Drude+MIB” montré dans la Figure 6.4. Ce spectre, calculé à partir du modèle Drude-Lorentz, est bien défini et connu analytiquement pour toute fréquence. Incidemment, il cor-

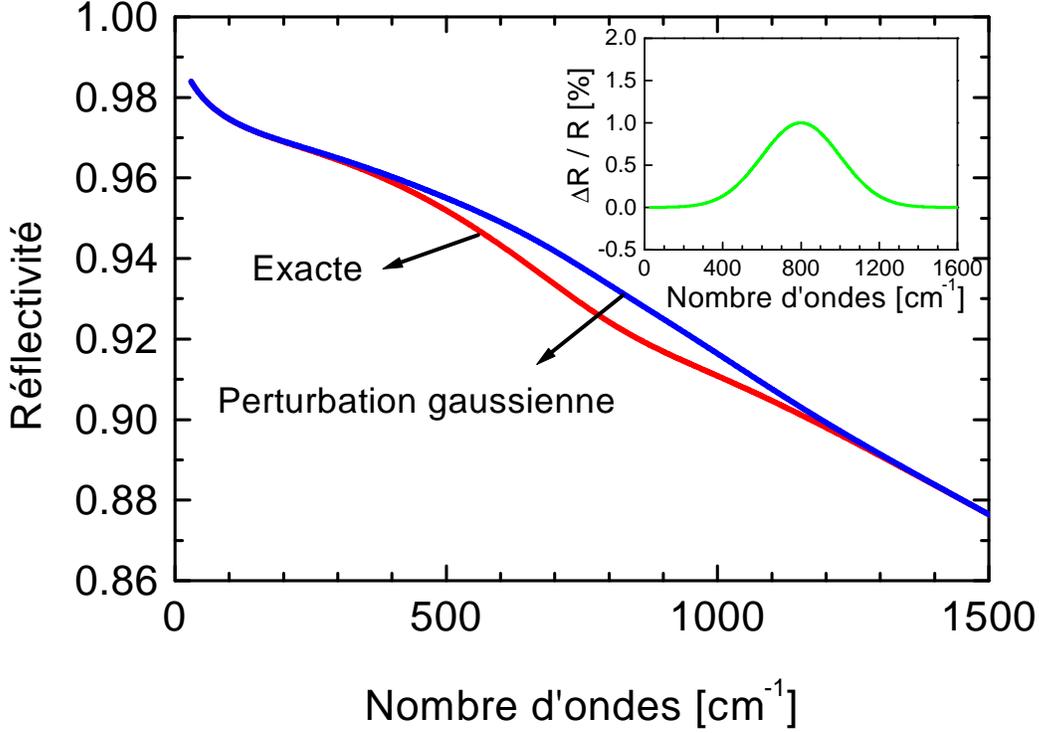


FIG. 6.6 – Perturbation gaussienne à la réflectivité “exacte” de la Fig. 6.4. Une telle perturbation permet de modéliser les erreurs typiques commises lors de l’ajustement de la réflectivité expérimentale. L’encadré montre la gaussienne utilisée pour décrire la perturbation.

respond (approximativement) à notre échantillon B63KOVr à une température de 100 K. On peut alors définir une “perturbation gaussienne” $\xi_G(\omega)$ par rapport à cette réflectivité exacte, telle que $\xi_G(\omega) = \Delta R/R = \alpha \exp\{- (\omega - \omega_c)^2 / 2\sigma^2\}$, où ω_c est le centre de la perturbation, et $\sqrt{2}\sigma$ est sa demi-largeur. Ici, nous prendrons $\alpha = |\Delta R/R|_{\max} = 1\% = 10^{-2}$. La réflectivité perturbée $R_f(\omega) = R(\omega) + \Delta R(\omega)$, ainsi que la perturbation $\xi_G(\omega)$, sont montrées dans la Figure 6.6.

A partir des spectres pour $R(\omega)$ et $R_f(\omega)$ on peut, à travers un calcul numérique de TKK, obtenir $\theta(\omega) = \text{TKK}\{R(\omega)\}$ et $\theta_f(\omega) = \text{TKK}\{R_f(\omega)\}$, et puis $\sigma_1(\omega)$ et $\sigma_{1,f}(\omega)$ en utilisant les relations (6.2)-(6.7). La “perturbation” induite dans la phase de la réflectivité sera $\Delta\theta = \theta_f(\omega) - \theta(\omega)$, et a l’allure montrée dans la Figure 6.7. Comment on le voit sur cette figure, $|\Delta\theta|_{\max} \approx 0.3$. Finalement, on peut calculer $\Delta\sigma_1/\sigma_1$ de deux façons différentes : en utilisant l’expression (6.14) —qui suppose $|\Delta r|_{\max} \ll 1$ et $|\Delta\theta|_{\max} \ll 1$ — ou directement $(\Delta\sigma_1/\sigma_1)_{\text{obs}} = [\sigma_{1,f}(\omega) - \sigma_1(\omega)] / \sigma_1(\omega)$, comme

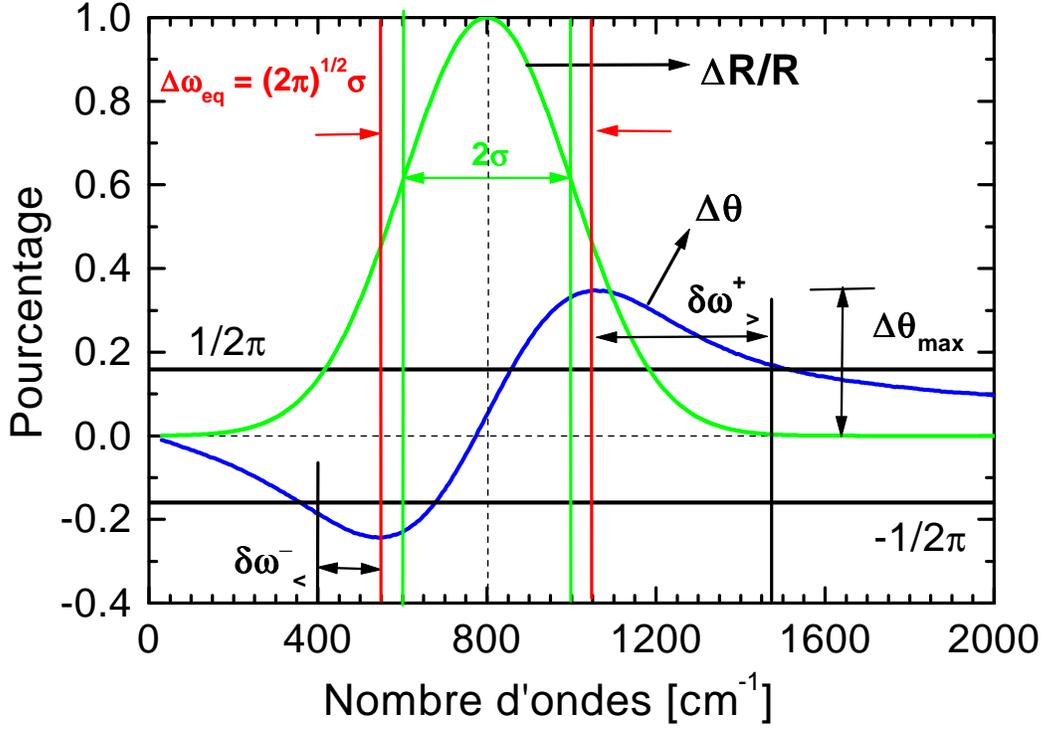


FIG. 6.7 – Incertitude $\Delta\theta$ induite dans la phase par une perturbation gaussienne à la réflectivité. $\Delta\theta$ a été obtenue à partir des TKK des spectres montrés dans la Fig. 6.6. La perturbation gaussienne (hauteur $\alpha = 1\%$, largeur $\sigma = 200 \text{ cm}^{-1}$, centre $\omega_c = 800 \text{ cm}^{-1}$) équivaut, en moyenne, à une perturbation du type “boîte carrée” d’hauteur $\alpha = 1\%$ et largeur $\Delta\omega_{eq} = (2\pi)^{1/2} \sigma \approx 500 \text{ cm}^{-1}$. Pour une telle boîte carrée, l’étendue de propagation est caractérisé par les paramètres $\delta\omega_{\pm}^{\pm} \approx 425 \text{ cm}^{-1}$ et $\delta\omega_{\pm}^{\pm} \approx 160 \text{ cm}^{-1}$ [c.f. Eqns (6.30) et (6.36)], en bon accord avec les résultats numériques.

expliqué ci-dessus. La Figure 6.8 montre que les résultats de ces deux calculs sont en bon accord (avec un écart maximal de l’ordre de $|\Delta R/R|_{\max}$), et que $|\Delta\sigma_1/\sigma_1|_{\max} \sim 5 - 10 |\Delta R/R|$. Par ailleurs, puisque un calcul numérique des TKK s’est imposé (les cas solubles analytiquement n’étant pas, hélas, ceux des cuprates), des extrapolations basse et haute fréquence ont été utilisées dans cet exemple. Par conséquent, les valeurs analytiquement exactes des phases θ et θ_f devraient différer légèrement des valeurs numériques ici calculées. Ce fait pourrait jouer un rôle dans le désaccord entre $(\Delta\sigma_1/\sigma_1)_{calc}$ et $(\Delta\sigma_1/\sigma_1)_{obs}$ montré dans la Figure 6.8. La question très importante des extrapolations basse et haute fréquence, ainsi que leur “propagation” vers la gamme spectrale mesurée, sera abordée dans la Section 6.5.

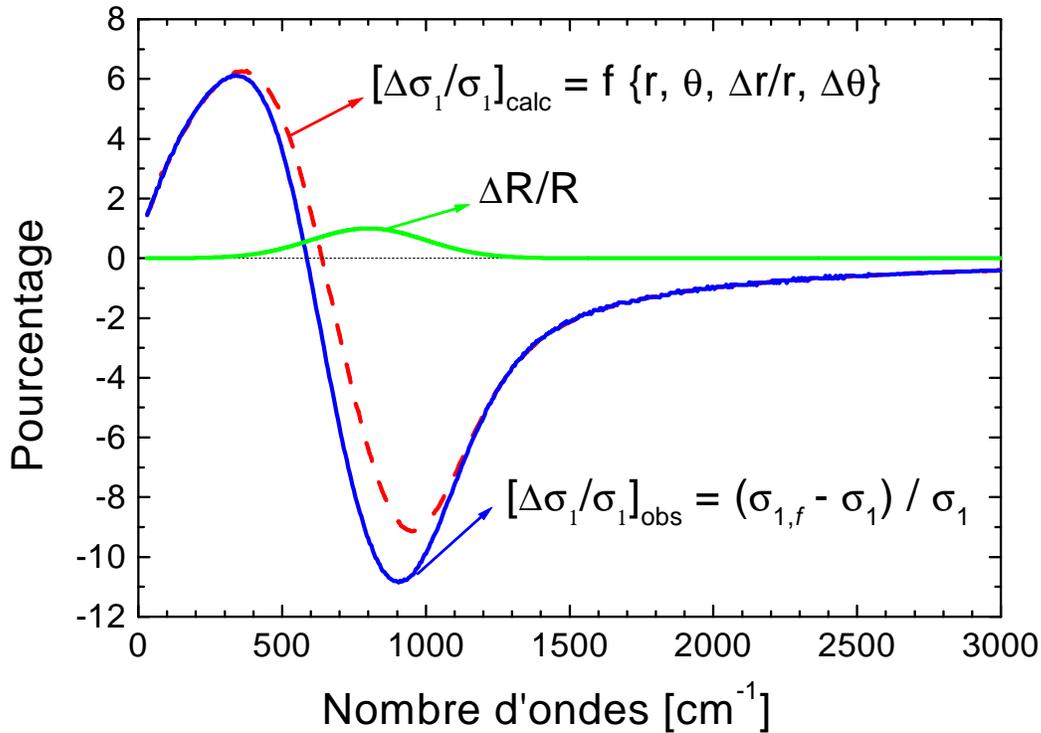


FIG. 6.8 – Incertitude relative induite dans la partie réelle de la conductivité par une perturbation gaussienne à la réflectivité. L’incertitude calculée à partir de l’équation (6.14) est comparée avec celle donnée par un calcul numérique directe (via TKK) à partir des réflectivités “exacte” et “perturbée” de la Figure 6.6.

6.4 L’incertitude dans la mesure absolue de la réflectivité et ses effets dans la détermination des fonctions optiques

Lors du calcul des fonctions optiques du système à partir du spectre de réflectivité expérimentale obtenu, les sources majeures d’incertitude sont les extrapolations introduites au-delà de la gamme spectrale mesurée, et les incertitudes inhérentes à la mesure de la réflectivité. Si, en plus, les fonctions optiques sont tirées d’un modèle phénoménologique en ajustant la réflectivité mesurée³, l’incertitude dans l’ajustement vient s’ajouter à l’incertitude dans la mesure.

Dans cette section, nous aborderons en premier le problème des erreurs

³Lorsque on ne peut pas obtenir la phase directement à partir du spectre expérimental, comme dans le cas des expériences sur des couches minces

liées aux incertitudes dans la mesure de la valeur *absolue* de la réflectivité. Dans la section suivante, nous nous occuperons de la propagation, vers toutes les fréquences, des incertitudes dans la réflectivité à une fréquence donnée. Pour cela, nous adopterons une description analytique très simple des incertitudes dans la réflectivité, qui pourra être appliquée à l'étude des effets, dans les régions spectrales mesurées, des extrapolations basse et haute fréquence. Enfin, dans la Section 6.6 nous affinerons le calcul pour étudier les effets des incertitudes dans la gamme spectrale expérimentale.

L'incertitude dans la mesure de la valeur absolue de la réflectivité vient du fait que la référence utilisée comme étalon de réflectivité n'est pas un miroir parfait. En général, la réflectivité de la référence est $R_{\text{REF}} = 1/(1+x)$, avec $x \ll 1$. La comparaison du spectre de réflectivité *exacte* de l'échantillon R_E avec cette référence donne

$$R_f = R_E/R_{\text{REF}} = (1+x)R_E, \text{ d'où} \quad (6.16)$$

$$\frac{\Delta R}{R} = x \approx \text{const.} \quad (6.17)$$

On est alors dans le cadre du Théorème 6.3.1, de façon que l'erreur sur la phase de la réflectivité complexe est zéro. Pour la partie réelle de la conductivité, par exemple, l'incertitude sera alors uniquement due au terme en $\Delta r/r$ [Eq. (6.14)]. Ce terme est de la forme $C_r \times (\Delta r/r)$, avec C_r montré sur la Figure 6.5. L'incertitude sur la conductivité induite par l'erreur dans la mesure de la valeur absolue de la réflectivité devient seulement important à basse fréquence (plus grand que $\sim 30\%$ en-dessous de $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ quand $\Delta R/R = 2\Delta r/r \approx 1\%$). D'autre part, puisque il s'agit d'une erreur systématique, elle peut être énormément réduite en *comparant* deux courbes de conductivité du même échantillon, par exemple lors du calcul de l'évolution du poids spectral infrarouge entre deux températures différentes.

6.5 Propagation de $\xi(\omega)$ vers $\omega' \neq \omega$ — Effet des extrapolations basse et haute fréquence

Le point de départ est l'expression de l'erreur $\Delta\theta(\omega_0)$ induite dans la phase de la réflectivité complexe par l'incertitude $\xi(\omega)$ dans la détermination du spectre de réflectivité. Ainsi, si $\theta(\omega_0)$ est la phase associée (*via* TKK) au spectre exact et complet, et $\theta_f(\omega_0)$ est la phase associée au spectre

expérimental étendu, on constate aisément que

$$\Delta\theta(\omega_0) \equiv \theta_f(\omega_0) - \theta(\omega_0) = -\frac{\omega_0}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln \{ [1 + \xi(\omega)] / [1 + \xi(\omega_0)] \}}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega. \quad (6.18)$$

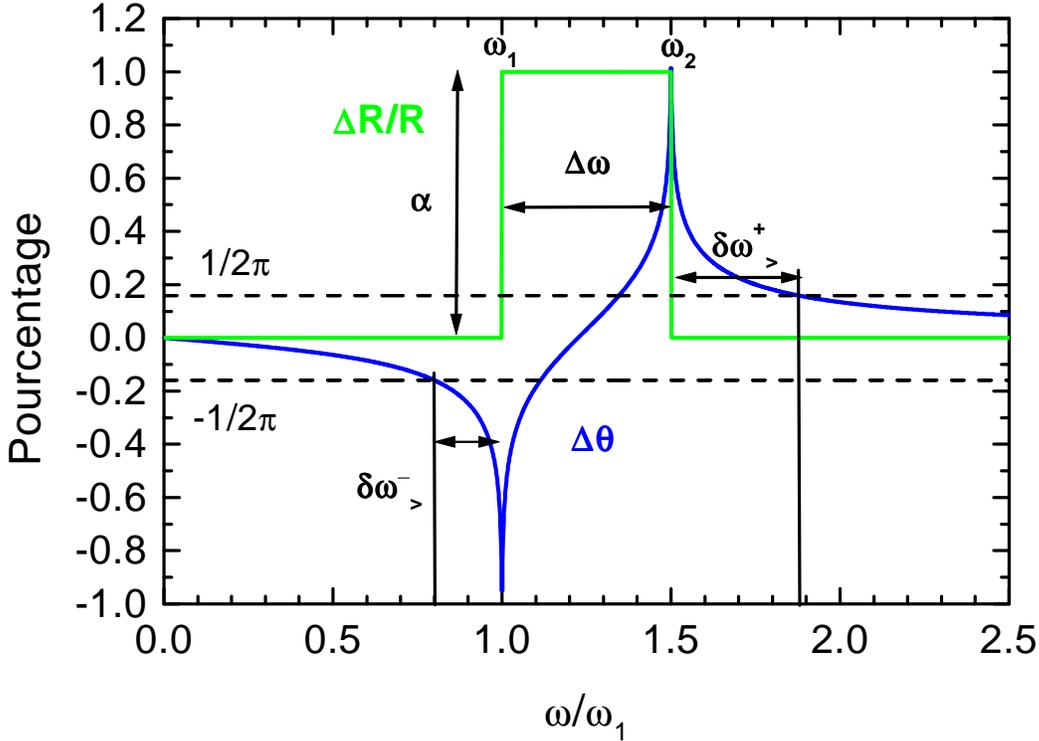


FIG. 6.9 – Perturbation du type “boîte carrée” à la réflectivité, et incertitude induite dans la phase de la réflectivité complexe [Equation(6.21)]. L’étendue de propagation de cette perturbation ($\alpha = 1\%$, $\Delta\omega/\omega_1 = 1/2$) est caractérisé par les paramètres $\delta\omega_+^>/\omega_1 \approx 0.38$ et $\delta\omega_-^>/\omega_1 \approx 0.2$ [c.f. Eqns (6.30) et (6.36)].

Pour poursuivre un calcul analytique, il faut connaître $\xi(\omega)$. Prenons une forme simple, de type “boîte carrée”, pour $\xi(\omega)$ (Figure 6.9) :

$$\xi_P(\omega; \omega_1, \omega_2) \equiv \alpha \{ H(\omega - \omega_1) - H(\omega - \omega_2) \}; \quad \omega_2 > \omega_1, \quad (6.19)$$

où $H(x)$ est la fonction de Heaviside de “pas unitaire” [$H(x \geq 0) = 1$, $H(x < 0) = 0$], et α est une constante.⁴ Avec ce choix pour $\xi(\omega)$, l’incertitude

⁴Noter que l’on a toujours $\alpha \in (-1, \infty)$, parce que la réflectivité est une grandeur toujours positive.

dans la phase devient

$$\Delta_P\theta(\omega_0) = -\frac{\omega_0}{\pi} \left\{ \ln[1 + \alpha] \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{d\omega}{\omega^2 - \omega_0^2} - \ln[1 + \xi(\omega_0)] \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega^2 - \omega_0^2} \right\}. \quad (6.20)$$

La deuxième intégrale dans cette expression est identiquement nulle, et l'incertitude dans la phase peut ainsi s'écrire⁵

$$\Delta_P\theta(\omega_0) = -\frac{1}{2\pi} \ln[1 + \alpha] \ln \left| \frac{(\omega_2 - \omega_0)(\omega_1 + \omega_0)}{(\omega_2 + \omega_0)(\omega_1 - \omega_0)} \right|. \quad (6.21)$$

L'allure de $\Delta_P\theta(\omega_0)$ est montrée dans la Figure 6.9.

On voit donc qu'un tel choix pour $\xi(\omega)$ permet d'étudier, de façon simple, les caractéristiques de la propagation des erreurs en dehors de la région où la "perturbation" elle-même s'est produite.

Si $\omega_0 \notin [\omega_1, \omega_2]$, on peut, pour commencer, considérer deux cas limites : ω_0 beaucoup plus grand ou beaucoup plus petit que $\omega \in [\omega_1, \omega_2]$. Appelons $\Delta\omega = \omega_2 - \omega_1$, de façon telle que $0 \leq \Delta\omega \leq \omega_2$. On trouve alors

$$|\Delta_P\theta(\omega_0)| \approx \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\pi} |\ln(1 + \alpha)| (\Delta\omega/\omega_0) \ll 1 \text{ si } \omega_0 \gg [\omega_1, \omega_2], \text{ ou} \\ \frac{1}{\pi} |\ln(1 + \alpha)| [\omega_0\Delta\omega / (\omega_1\omega_2)] \ll 1 \text{ si } \omega_0 \ll [\omega_1, \omega_2] \end{array} \right\}. \quad (6.22)$$

La première observation issue de ce calcul est donc que *les perturbations à la réflectivité restent "locales"*; c'est à dire, leur effet sur la phase est négligeable à des fréquences très éloignées de la région perturbée⁶.

Il est maintenant désirable de connaître plus en détail l'étendue de la région dans laquelle une perturbation à la réflectivité se propage le plus fortement. Cette question est particulièrement importante pour analyser jusqu'où se font sentir les effets liés aux extrapolations. Pour l'aborder, nous allons considérer séparément les cas $\omega_0 > [\omega_1, \omega_2]$ et $\omega_0 < [\omega_1, \omega_2]$. La définition suivante sera importante :

Définition (Etendue de propagation) 6.5.1 *Nous définirons l'étendue de propagation de $\xi(\omega)$ comme l'intervalle des fréquences pour lesquelles $|\Delta\theta(\omega_0)| \gtrsim |\xi(\omega)|$.*

⁵On utilise $(\omega^2 - \omega_0^2)^{-1} = (2\omega_0)^{-1} [(\omega - \omega_0)^{-1} - (\omega + \omega_0)^{-1}]$

⁶Ceci est vrai en tant que α n'est pas trop grand – ce qui est, en général, le cas. A noter que même si $\alpha \sim 10^3$ (ce qui pourrait arriver à des fréquences très élevées par rapport à la dernière fréquence mesurée), son logarithme népérien est seulement ~ 10 .

6.5.1 Cas de $\omega_0 > [\omega_1, \omega_2]$: Etendue spectrale des erreurs liées aux extrapolations basse-fréquence

Ecrivons

$$\omega_0 = \omega_2 + \delta\omega_>, \text{ avec } \delta\omega_> > 0, \text{ et} \quad (6.23)$$

$$\Delta\omega = \omega_2 - \omega_1. \quad (6.24)$$

L'incertitude sur la phase devient alors

$$\Delta_P\theta(\omega_0) = -\frac{1}{2\pi} \ln[1 + \alpha] \ln \left| \frac{1}{1+x} \right|, \text{ avec} \quad (6.25)$$

$$0 < x = \frac{2\omega_1\Delta\omega + 2\Delta\omega\delta\omega_> + 2\Delta\omega^2}{2\omega_1\delta\omega_> + \Delta\omega\delta\omega_> + \delta\omega_>^2}. \quad (6.26)$$

Quand $\xi(\omega)$ a la forme d'une boîte carrée [Equation (6.19)], la condition pour se retrouver *en dehors* de l'étendue de propagation de $\xi_P(\omega; \omega_1, \omega_2)$ est, d'après les équations (6.25) et (6.26), approximativement :⁷

$$\|\ln |1/(1+x)|\| < 1, \text{ c'est à dire,} \quad (6.27)$$

$$x < e - 1 \simeq 1.71828. \quad (6.28)$$

Ceci donne la condition

$$(e-1)\delta\omega_>^2 + [2(e-1)\omega_1 + (e-3)\Delta\omega]\delta\omega_> - 2(\omega_1 + \Delta\omega)\Delta\omega > 0. \quad (6.29)$$

La courbe représentative de la fonction définie par (6.29) est une parabole $y(\delta\omega_>)$, à concavité positive, qui possède des zéros pour les valeurs de $\delta\omega_> = \delta\omega_>^\pm$ tels que

$$\begin{aligned} \delta\omega_>^\pm &= -\frac{[2(e-1)\omega_1 + (e-3)\Delta\omega]}{2(e-1)} \\ &\pm \frac{\sqrt{[2(e-1)\omega_1 + (e-3)\Delta\omega]^2 + 8(e-1)(\omega_1 + \Delta\omega)\Delta\omega}}{2(e-1)}. \end{aligned} \quad (6.30)$$

De ces deux valeurs, seule la valeur positive nous intéresse. Ainsi, la condition (6.29), et par conséquent la condition pour se retrouver en dehors de l'étendue de propagation de $\xi_P(\omega; \omega_1, \omega_2)$, est vérifiée quand $\delta\omega_> \gtrsim \delta\omega_>^+$.

⁷Pour $\alpha \in [\sim -0.3, \infty)$, cette condition est "robuste" car, quand $x < e - 1$, on a en réalité $|2\pi\Delta\theta(\omega_0)| < |\ln(1 + \alpha)| \lesssim |\alpha|$.

Appliquons à présent ce résultat au cas $\omega_1 = 0$ et $\omega_2 = \omega_a$. Une approximation des erreurs liées à l'extrapolation basse fréquence est de choisir pour $\xi(\omega < \omega_a)$ une boîte carrée d'amplitude $\alpha = \langle \xi(\omega) \rangle_{[0, \omega_a]}$ (c'est à dire, $\alpha \sim (1/2) \times [1 - R(\omega_a)]$ pour un métal)⁸. Ainsi :

La condition pour que la fréquence ω_0 soit en dehors de l'étendue de propagation des erreurs liées à l'extrapolation basse-fréquence est approximativement $\omega_0 \gtrsim \omega_a + [2/(e - 1)]\omega_a \approx 2.16\omega_a$.

Pour les extrapolations basse-fréquence, où $|\Delta R/R| \ll 1$, cette marge de sécurité est "forte" (voir la note numéro 7 de pied de page).

6.5.2 Cas de $\omega_0 < [\omega_1, \omega_2]$: Etendue spectrale des erreurs liées aux extrapolations haute-fréquence

Ecrivons maintenant

$$\omega_0 = \omega_1 - \delta\omega_<, \text{ avec } \delta\omega_< > 0, \text{ et toujours avec} \quad (6.31)$$

$$\Delta\omega = \omega_2 - \omega_1. \quad (6.32)$$

L'incertitude sur la phase est, dans ce cas,

$$\Delta_P\theta(\omega_0) = -\frac{1}{2\pi} \ln [1 + \alpha] \ln |x|, \text{ avec ici} \quad (6.33)$$

$$x = \frac{2\omega_1\Delta\omega + (2\omega_1 - \Delta\omega)\delta\omega_< - \delta\omega_<^2}{(2\omega_1 - \Delta\omega)\delta\omega_< - \delta\omega_<^2}. \quad (6.34)$$

On se retrouve alors en dehors de l'étendue de propagation de $\xi_P(\omega; \omega_1, \omega_2)$ quand $\|\ln |x|\| \lesssim 1$, ce qui equivaut à $1/e \lesssim |x| \lesssim e$. Avec les conditions $\omega_0 \geq 0$ et $\delta\omega_< > 0$ (i.e., $0 < \delta\omega_< \leq \omega_1$), on constate aisément que x est toujours fini et positif (ou encore, que le numérateur dans (6.34) est positif et le dénominateur est positif et différent de zéro). Donc, on a la condition $1/e \lesssim x \lesssim e$. Ensuite, on peut montrer que $x(\delta\omega_<)$ est une fonction monotone décroissante dans l'intervalle $0 < \delta\omega_< < \omega_1$, avec toujours $x(\delta\omega_<) > 1$. Par conséquent, il ne reste que la condition $x(\delta\omega_<) \lesssim e$, qui peut s'écrire

$$(e - 1)\delta\omega_<^2 - [2(e - 1)\omega_1 + (e + 1)\Delta\omega]\delta\omega_< + 2\omega_1\Delta\omega \lesssim 0. \quad (6.35)$$

⁸Pour un isolant, ceci surestime l'erreur, car la réflectivité ne tend pas vers 1.

La relation (6.35) définit une parabole $y(\delta\omega_<)$, à concavité positive, possédant des zéros pour les valeurs de $\delta\omega_< = \delta\omega_<^\pm$ tels que

$$\delta\omega_<^\pm = \frac{[2(e-1)\omega_1 + (e+1)\Delta\omega]}{2(e-1)} \pm \frac{\sqrt{[2(e-1)\omega_1 + (e+1)\Delta\omega]^2 - 8(e-1)\omega_1\Delta\omega}}{2(e-1)}. \quad (6.36)$$

Les deux valeurs de $\delta\omega_<^\pm$ sont positives, mais la condition $\delta\omega_< \leq \omega_1$ nous laisse seulement la valeur $\delta\omega_<^-$ (car $\delta\omega_<^+ > \omega_1$). Par conséquent, quand $\omega_0 < [\omega_1, \omega_2]$, la condition pour se retrouver en dehors de l'étendue de propagation de $\xi_P(\omega; \omega_1, \omega_2)$, est vérifiée quand $\delta\omega_< \lesssim \delta\omega_<^- < \omega_1$.

Les résultat précédant est applicable à l'étude de l'étendue de propagation des extrapolations haute-fréquence, qui correspond à $\omega_1 = \omega_b$ et $\omega_1 \ll \Delta\omega$. On démontre alors, à partir de (6.36), que $\delta\omega_<^-(\omega_1 \ll \Delta\omega) \approx 2\omega_b/(e+1)$. C'est à dire,

La condition pour que la fréquence ω_0 soit en dehors de l'étendue de propagation des erreurs liées à l'extrapolation haute-fréquence est approximativement $\omega_0 \lesssim \omega_b - 2\omega_b/(e+1) \approx 0.5\omega_b$.

Une condition encore plus forte peut être obtenue si, au lieu de faire $x(\delta\omega_<) \lesssim e$, on prend $x(\delta\omega_<) \lesssim 2$. Dans ce cas, la marge de sécurité est poussée jusqu'à $\omega_0 \lesssim (1/3)\omega_b$.

6.6 Effets de $\xi(\omega)$ à l'intérieur de son étendue de propagation – Incertitudes liées aux ajustements de la réflectivité

Pour analyser les spectres de réflectivité des couches minces, il est nécessaire de faire des ajustements phénoménologiques des spectres —la méthode $\text{TKK}\{R_{\text{couche}}(\omega)\}$ étant inappropriée. Les incertitudes supplémentaires liées à cet ajustement apparaissent sur les fonctions optiques. Dans cette section, nous affinerons le formalisme développé dans l'exemple 6.3.1 pour étudier ces incertitudes.

Reprenons l'expression pour l'erreur $\Delta\theta(\omega_0)$ [Equation (6.18)], avec l'hypothèse supplémentaire que $\xi(\omega)$ est une "perturbation localisée d'étendue spectrale finie $\sim 2\sigma$ " telle que, pour tout ω , $|\xi(\omega)| \ll 1$.⁹ Ainsi, en faisant

⁹Cette hypothèse est toujours vérifiée dans les ajustements que nous avons fait lors des études de la réponse infrarouge du Bi-2212.

l'approximation $\ln |1 + \xi(\omega)| \approx \xi(\omega)$, nous pouvons écrire :

$$\Delta\theta(\omega_0) \approx -\frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \left[\frac{\xi(\omega) - \xi(\omega_0)}{\omega - \omega_0} - \frac{\xi(\omega) - \xi(\omega_0)}{\omega + \omega_0} \right] d\omega. \quad (6.37)$$

Une borne supérieure pour l'incertitude dans la phase est alors donnée par l'expression

$$|\Delta\theta(\omega_0)| \lesssim \frac{1}{2\pi} \left\{ \left| \int_0^\infty \frac{\xi(\omega) - \xi(\omega_0)}{\omega - \omega_0} d\omega \right| + \left| \int_0^\infty \frac{\xi(\omega) - \xi(\omega_0)}{\omega + \omega_0} d\omega \right| \right\}. \quad (6.38)$$

Les deux intégrales apparaissant dans cette expression doivent être traitées différemment. En effet, le dénominateur de la première intégrale s'annule pour $\omega = \omega_0$, tandis que la deuxième intégrale ne présente pas de singularités. Pour simplifier les calculs, nous supposons que $\xi(\omega)$ ne change pas de signe.¹⁰ Comme nous l'avons démontré dans les sections précédentes, l'étendue de propagation de $\xi(\omega)$ est finie. En particulier, prenons pour $\xi(\omega)$ une gaussienne (Figure 6.6) :

$$\xi_G(\omega) = \alpha \exp \left\{ -(\omega - \omega_c)^2 / 2\sigma^2 \right\}. \quad (6.39)$$

Cette gaussienne est une représentation "arrondie" d'une perturbation du type "boîte-carrée" de hauteur α et largeur $\Delta\omega_{eq} = (2\pi)^{1/2} \sigma \approx 2.5\sigma$. Alors, l'intervalle d'intégration dans (6.38) peut être restreint à

$$\omega \in [\omega_c - (1/2) \Delta\omega_{eq}, \omega_c + (1/2) \Delta\omega_{eq}] \approx [\omega_c - 1.25\sigma, \omega_c + 1.25\sigma]. \quad (6.40)$$

La limite gauche de cette intervalle peut être remplacée par 0 si $\sigma \sim \omega_c$. En effet, les spectres de réflectivité typiques des cuprates présentant peu de structure (hormis les phonons), on utilise toujours pour l'ajustement des fonctions respectant cette hypothèse. D'autre part, nous nous intéressons ici au cas où ω_0 se trouve à l'intérieur de $\xi(\omega)$, c'est à dire, $\omega_0 \in [\omega_c - 1.25\sigma, \omega_c + 1.25\sigma]$. Avec ces approximations, la deuxième intégrale à droite dans (6.38) est bornée par

$$\left| \int_0^\infty \frac{\xi_G(\omega) - \xi_G(\omega_0)}{\omega + \omega_0} d\omega \right| \lesssim \int_0^{\omega_c + 1.25\sigma} \frac{|\alpha|}{\omega + \omega_0} d\omega. \quad (6.41)$$

Pour borner la première intégrale dans (6.38), on utilise le fait que, pour $\omega, \omega_0 \in [\omega_c - 1.25\sigma, \omega_c + 1.25\sigma]$, $\xi_G(\omega)$ peut être développée en série de puissances autour de ω_0 , tout en gardant seulement les termes jusqu'à l'ordre deux du développement :

$$\xi_G(\omega) = \xi_G(\omega_0) + \xi'_G(\omega_0)(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\xi''_G(\omega_0)(\omega - \omega_0)^2 + \dots \quad (6.42)$$

¹⁰Le cas où $\xi(\omega)$ change n fois de signe peut être séparé en $n + 1$ cas où $\xi(\omega)$ ne change pas de signe.

Nous avons ainsi, pour la borne de l'erreur dans la phase,

$$\begin{aligned}
|\Delta_G \theta(\omega_0)| &\lesssim \frac{1}{2\pi} \left\{ \left| \int_0^{\omega_c + 1.25\sigma} \xi'_G(\omega) + \frac{1}{2} \xi''_G(\omega) (\omega - \omega_0) d\omega \right| \right. \\
&\quad \left. + \int_0^{\omega_c + 1.25\sigma} \frac{|\alpha|}{\omega + \omega_0} d\omega \right\} \\
&\lesssim \frac{1}{2\pi} \left\{ |(\omega_c + 1.25\sigma) \xi'_G(\omega_0)| \right. \\
&\quad \left. + \left| \frac{1}{4} [(\omega_c + 1.25\sigma - \omega_0)^2 - \omega_0^2] \xi''_G(\omega_0) \right| \right. \\
&\quad \left. + |\alpha| \ln \left| \frac{\omega_c + 1.25\sigma + \omega_0}{\omega_0} \right| \right\}, \tag{6.43}
\end{aligned}$$

ou encore, en prenant explicitement la forme gaussienne pour $\xi_G(\omega)$,

$$\begin{aligned}
|\Delta_G \theta(\omega_0)| &\lesssim \frac{|\alpha|}{2\pi\sigma^2} \left\{ |(\omega_c + 1.25\sigma)(\omega_0 - \omega_c)| \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{4} \left| [(\omega_c + 1.25\sigma - \omega_0)^2 - \omega_0^2] \left[1 - \frac{(\omega_0 - \omega_c)^2}{\sigma^2} \right] \right| \right. \\
&\quad \left. + \sigma^2 \ln \left| \frac{\omega_c + 1.25\sigma + \omega_0}{\omega_0} \right| \right\}. \tag{6.44}
\end{aligned}$$

Intuitivement, on s'attend à que $\Delta_G \theta(\omega_0)$ présente des extrema pour $\omega_0 \approx \omega_c \pm (1/2) \Delta\omega_{eq}$. En effet, c'est là où l'erreur dans la phase pour la boîte carrée équivalente présenterait des pics de divergence (Fig. 6.9). Les simulations numériques confirment ce fait (Fig. 6.7). Donc, en faisant $\omega_0 = \omega_c + 1.25\sigma$ dans (6.44), et en utilisant l'hypothèse que $\sigma \sim \omega_c$, on obtient finalement une estimation de l'ordre de grandeur de l'erreur maximale dans la phase induite par l'erreur dans l'ajustement de la réflectivité :

$$|\Delta_G \theta|_{\max}^{\sigma \sim \omega_c} \lesssim 0.67 |\Delta R/R|_{\max} \sim |\Delta R/R|_{\max}. \tag{6.45}$$

6.7 Conclusions

Pour conclure ce chapitre, nous rappellerons les principaux résultats issus de la démarche développée ici.

1. Etant donnée la réflectivité $R(\omega)$ d'un système, s'il existe un modèle phénoménologique et causal ajustant exactement $R(\omega)$, alors les fonctions optiques complètes issues de ce modèle sont exactement les mêmes que les fonctions optiques du système (issues de $\text{TKK}\{R(\omega)\}$).
2. La réflectivité expérimentalement accessible n'est jamais mesurée avec zéro incertitude, ni en valeur absolue ni dans ses variations locales relatives. Ceci implique des incertitudes ou "perturbations" $\xi(\omega) = \Delta R(\omega)/R(\omega)$ qui, à leur tour, induisent des incertitudes dans les fonctions optiques même à des fréquences $\omega' \neq \omega$.
3. Toutefois, les perturbations $\xi(\omega)$ se propagent de façon "locale" ; c'est à dire, leur effet sur la phase de la réflectivité complexe est négligeable à des fréquences très éloignées de la région perturbée.
4. L'erreur dans la détermination de la valeur *absolue* de la réflectivité n'induit pas d'incertitude sur la phase de la réflectivité complexe. Pour la partie réelle de la conductivité, par exemple, l'incertitude sera alors uniquement due au terme en $\Delta r/r$ dans l'Eq. (6.14). Ce terme est de la forme $C_r \times (\Delta r/r)$. Pour un système comme le Bi-2212, C_r est montré sur la Figure 6.5. L'incertitude sur la conductivité induite par l'erreur dans la mesure de la valeur absolue de la réflectivité devient seulement importante à basse fréquence (plus grand que $\sim 30\%$ en-dessous de $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ quand $\Delta R/R = 2\Delta r/r \approx 1\%$). D'autre part, puisque il s'agit d'une erreur systématique, elle peut être énormément réduite en *comparant* deux courbes de conductivité du même échantillon
5. Dans la région spectrale où $\xi(\omega)$ est localisée, l'erreur maximale induite dans la phase de la réflectivité complexe est $\sim 0.7 |\xi(\omega)|_{\text{max}}$. Ce resultat suggère la définition de l'étendue de propagation de $\xi(\omega)$ comme étant l'intervalle des fréquences ω_0 pour lesquelles $|\Delta\theta(\omega_0)| \gtrsim |\xi(\omega)|$.
6. Pour un système comme le Bi-2212, une estimation plus réaliste des incertitudes commises dans le calcul des fonctions optiques est donnée par des simulations numériques sur une réflectivité typique du Bi-2212. Le résultat est alors que de telles incertitudes sont, en valeur relative (e.g., $\Delta\sigma_1/\sigma_1$), cinq à dix fois $|\xi(\omega)|_{\text{max}}$.
7. L'étendue de propagation des extrapolations basse-fréquence est approximativement 2 fois la première fréquence mesurée.
8. Les erreurs dues aux extrapolations haute-fréquence s'étendent jusqu'à des fréquences $\sim 1/2$ à $1/3$ de la dernière fréquence mesurée.

Enfin, nous rappelons que, dans tous les développements de ce chapitre, nous avons laissé de côté la question de la validité du modèle utilisé pour ajuster la réflectivité d'une *couche mince*. Plus précisément, nous avons

supposé que nous avons à notre disposition des ajustements pertinents pour la réflectivité du composé *massif*. La validité du modèle pour extraire la réflectivité massive à partir de la réflectivité d'une couche mince du Bi-2212 a été déjà brièvement discutée au chapitre 5. Le modèle lui-même sera exposé dans le chapitre qui suit.

Chapitre 7

Couches minces : extraction des spectres du dépôt

Ce chapitre détaille le modèle utilisé pour extraire les fonctions optiques de la couche. Les spectres du substrat seront aussi brièvement discutés.

7.1 Modèle de couches minces

Parmi différentes variantes que nous avons essayées pour décrire la réflectivité d'un système en bi-couche, celle qui reproduit le mieux les spectres de réflectivité observés consiste à supposer que le substrat a une épaisseur infinie.

Le champ électrique réfléchi par l'ensemble film-substrat peut être schématisé comme dans la Figure 7.1. \mathbf{E}_i représente le champ incident, $\mathbf{E}_r^{(0)}$ la réflexion directe, et $\mathbf{E}_r^{(n)}$ les réflexions d'ordre n dues aux réflexions multiples à l'intérieur du film. L'épaisseur du film est δ . Les interfaces mises en jeu sont air-film (AF), film-air (FA) et film-substrat (FS). Elles sont caractérisées par des coefficients complexes de réflexion (\tilde{r}) et de transmission (\tilde{t}). L'indice de réfraction complexe de chacun est noté $\tilde{\eta}$. Les coefficients qui nous intéressent sont (indice de l'air = 1) :

$$\begin{aligned}\tilde{r}_{\text{AF}} = -\tilde{r}_{\text{FA}} &= \frac{1 - \tilde{\eta}_{\text{F}}}{1 + \tilde{\eta}_{\text{F}}} \\ \tilde{r}_{\text{FS}} &= \frac{\tilde{\eta}_{\text{F}} - \tilde{\eta}_{\text{S}}}{\tilde{\eta}_{\text{F}} + \tilde{\eta}_{\text{S}}} \\ \tilde{t}_{\text{AF}} &= \frac{2}{1 + \tilde{\eta}_{\text{F}}} \\ \tilde{t}_{\text{FA}} &= \frac{2\tilde{\eta}_{\text{F}}}{1 + \tilde{\eta}_{\text{F}}}.\end{aligned}\tag{7.1}$$

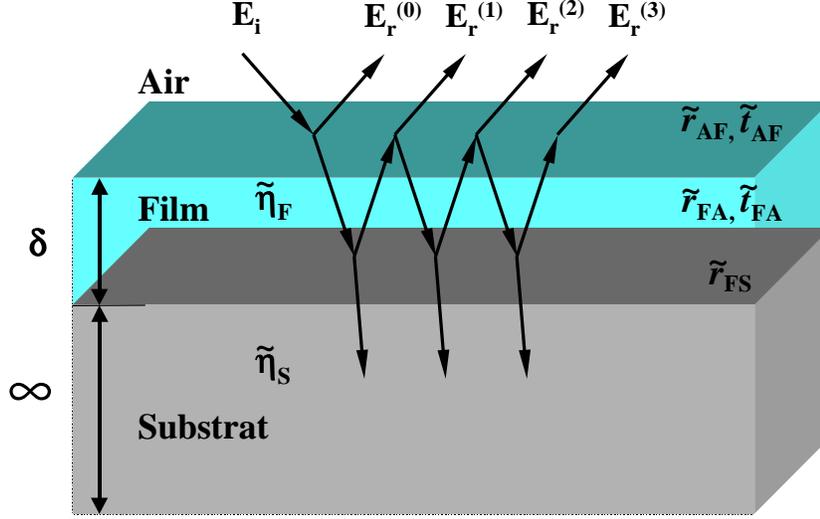


FIG. 7.1 – Modèle pour l'analyse des spectres de réflectivité d'une couche mince déposée sur un substrat.

Pour chaque aller-retour de la lumière à l'intérieur du film, le déphasage et l'absorption du champ électrique est donnée par

$$\alpha = \exp \left[i \frac{\omega}{c} \tilde{\eta}_F \delta \right] \tilde{r}_{FS} \exp \left[i \frac{\omega}{c} \tilde{\eta}_F \delta \right] \equiv \tilde{A}_F \times \tilde{r}_{FS}; \quad (7.2)$$

$$\tilde{A}_F = \exp \left[2i \frac{\omega}{c} \tilde{\eta}_F \delta \right]. \quad (7.3)$$

Le champ électrique réfléchi directement vaut :

$$\mathbf{E}_r^{(0)} = \tilde{r}_{AF} \mathbf{E}_i \quad (7.4)$$

Les réflexions d'ordre supérieur deviennent :

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_r^{(1)} &= \tilde{t}_{AF} \alpha \tilde{t}_{FA} \mathbf{E}_i, \\ \mathbf{E}_r^{(2)} &= \tilde{t}_{AF} \alpha \tilde{r}_{FA} \alpha \tilde{t}_{FA} \mathbf{E}_i = \tilde{t}_{AF} \tilde{t}_{FA} \alpha^2 \tilde{r}_{FA} \mathbf{E}_i, \\ &\vdots \\ \mathbf{E}_r^{(n)} &= \frac{\tilde{t}_{AF} \tilde{t}_{FA}}{\tilde{r}_{FA}} \alpha^n \tilde{r}_{FA}^n \mathbf{E}_i. \end{aligned} \quad (7.5)$$

Ainsi, en définissant

$$\beta = \alpha \tilde{r}_{FA} \quad \text{et} \quad \tau = \frac{\tilde{t}_{AF} \tilde{t}_{FA}}{\tilde{r}_{FA}}, \quad (7.6)$$

le champ électrique total réfléchi dévient

$$\mathbf{E}_r = \mathbf{E}_r^{(0)} + \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{E}_r^{(n)} = \mathbf{E}_i \left[\tilde{r}_{\text{AF}} + \tau \sum_{n=1}^{\infty} \beta^n \right] = \mathbf{E}_i \left[\tilde{r}_{\text{AF}} + \frac{\tau\beta}{1-\beta} \right]. \quad (7.7)$$

Le coefficient de réflexion *total* est $\tilde{\rho} = \mathbf{E}_r / \mathbf{E}_i$. Par conséquent,

$$\tilde{\rho} = \tilde{r}_{\text{AF}} + \frac{\tau\beta}{1-\beta} = \tilde{r}_{\text{AF}} + \frac{\tilde{t}_{\text{AF}}\tilde{t}_{\text{FA}}\tilde{r}_{\text{FS}}\tilde{r}_{\text{FA}}\tilde{A}_{\text{F}}}{\tilde{r}_{\text{FA}}(1-\tilde{r}_{\text{FS}}\tilde{r}_{\text{FA}})\tilde{A}_{\text{F}}}. \quad (7.8)$$

La réflectivité mesurée est $R = |\tilde{\rho}|^2$. Les équations (7.1), (7.3) et (7.8) montrent que R peut être décrit à partir des indices de réfraction complexes de la couche et du substrat, ainsi que de l'épaisseur de la couche.

Nous avons mesuré la réflectivité du substrat monocristallin (SrTiO_3), avec la même orientation qu'il présente lors du dépôt, à toutes les températures pertinentes pour notre travail et dans toute la gamme spectrale infrarouge-visible (section suivante). Nous en avons déduit l'indice de réfraction complexe. L'épaisseur des couches a été contrôlée par rétrodiffusion de Rutherford. De cette façon, les mesures peuvent être ajustées à l'aide de la relations (7.8), en simulant uniquement l'indice de réfraction complexe du dépôt (Bi-2212). Le choix des fonctions d'essai pour simuler $\tilde{\eta}_{\text{F}}$ est arbitraire, à condition qu'elles soient causales. Quand l'ajustement est correct, la procédure donne les fonctions optiques massives du dépôt.

7.2 Fonctions optiques du SrTiO_3

Les propriétés dans l'infrarouge lointain du SrTiO_3 dépendent de la température. On observe, en particulier, un mode mou vers 180 cm^{-1} (à température ambiante) dont la fréquence diminue quand la température diminue. Pour rendre compte de la réflexion de l'ensemble couche-substrat à toutes les températures, il faut alors connaître l'indice de réfraction du substrat aux mêmes températures.

La Figure 7.2 montre deux spectres de réflectivité du SrTiO_3 , à 250 K et à 100 K, dans l'infrarouge lointain. Au déla de 1000 cm^{-1} , l'évolution en température est négligeable (et en-dessous de notre résolution). Deux méthodes peuvent être utilisées pour obtenir, à partir de ces spectres de réflectivité, l'indice de réfraction complexe du substrat : Kramers-Kronig ou ajustement de la réflectivité avec une fonction optique modèle. Nous avons opté pour la deuxième méthode. En effet, cette méthode fournit une expression analytique pour l'indice de réfraction, facilitant les simulations numériques de la réponse de l'ensemble couche-substrat.

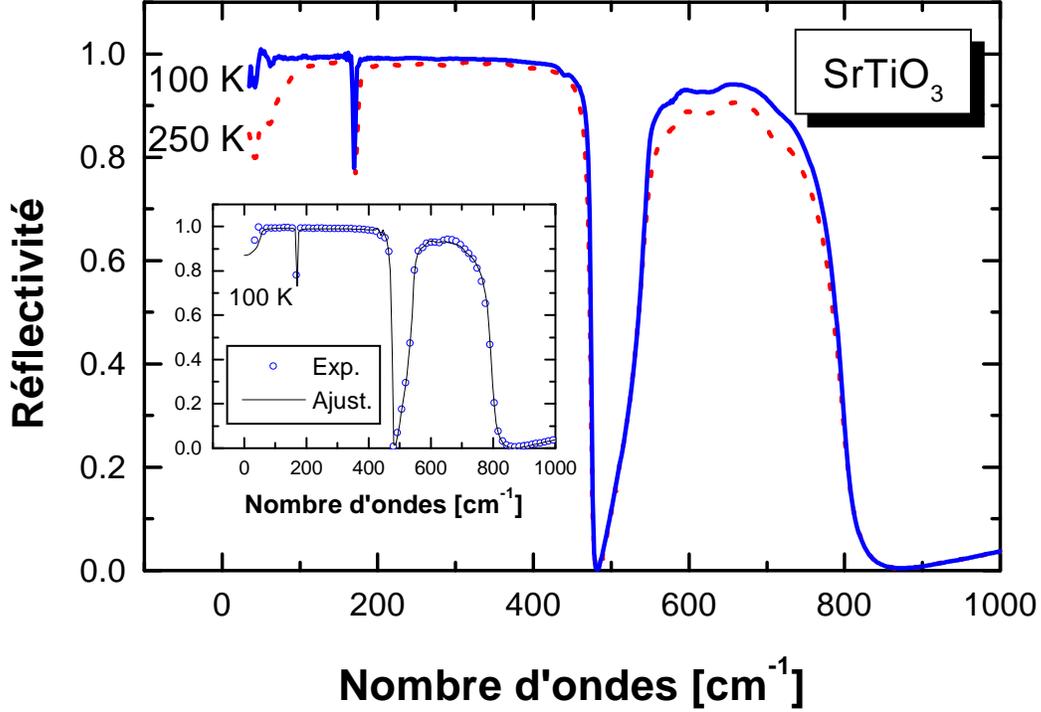


FIG. 7.2 – Spectres de réflectivité dans l’infrarouge lointain, à 250 K et 100 K, du SrTiO₃. Le rapport signal/bruit en-dessous de $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ est médiocre. L’encadré montre l’ajustement du spectre à 100 K avec le modèle LST généralisé (voir texte).

Comme fonction modèle pour ajuster le substrat, nous avons utilisé une version généralisée au cas de plusieurs oscillateurs [170] avec des amortissements différents [171] de la fonction diélectrique de Lyddane-Sachs-Teller (LST) [Eqn. (4.44)] :

$$\frac{\epsilon_{\text{LSTG}}(\omega)}{\epsilon_{\infty}} = \prod_j \frac{\Omega_{\text{LO}j}^2 - \omega^2 + i\gamma_{\text{LO}j}\omega}{\Omega_{\text{TO}j}^2 - \omega^2 + i\gamma_{\text{TO}j}\omega}, \quad (7.9)$$

où nous avons introduit de façon explicite les contributions des très hautes fréquences *via* la constante ϵ_{∞} .

Le modèle LST ainsi généralisé s’avère plus précis pour rendre compte des spectres de réflectivité du SrTiO₃ qu’un modèle avec des oscillateurs de Lorentz [169, 172, 82]. L’encadré de la Figure 7.2 montre le résultat d’un des ajustements avec ce modèle.

Chapitre 8

Conclusions et perspectives

L'analyse que, dans ce travail, nous avons fait de la réflectivité infrarouge-visible des couches minces de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212), nous amène d'abord vers deux conclusions très importantes d'un point de vue expérimental

1. Les spectres de réflectivité de nos couches minces de Bi-2212 peuvent fournir les fonctions optiques du matériau déposé en accord qualitatif et quantitatif avec les fonctions optiques des monocristaux préparés dans les mêmes conditions et reportés dans la littérature. Les incertitudes introduites par la procédure d'extraction des spectres de la couche sont contrôlables.
2. Par conséquent, grâce à leur large surface de haute qualité optique, nos couches minces se prêtent à des études de grande précision sur l'évolution en température et dopage des propriétés optiques du Bi-2212.

Ceci nous amène aux conclusions fondamentales issues de l'analyse de nos données :

1. Dans l'état normal, les réponses infrarouge dans les plans CuO_2 du Bi-2212 sur-dopé et sous-dopé sont qualitativement similaires. Nous n'observons pas de perte de poids spectral à basse fréquence, et par conséquent pas de pseudogap, dans la conductivité à $T > T_c$. De même, nous ne pouvons pas définir une T^* quelconque. La suppression du taux de diffusion et l'apparition d'un pic étroit dans la partie réelle de la conductivité, quand la température diminue, ne se manifestent que progressivement. Nos résultats sont en accord avec les mesures de résistance DC suivant les plans CuO_2 , et indiquent donc que le gain de poids spectral à basse fréquence ($\hbar\omega < 30 \text{ cm}^{-1}$), auquel nous n'avons pas accès expérimentalement, peut compenser ou même sur-compenser la perte de poids spectral à $\hbar\omega \gtrsim 200 \text{ cm}^{-1}$ observée dans les spectres

de conductivité. Comparés aux résultats issus d'autres techniques, qui montrent l'ouverture d'un pseudogap, nos résultats suggèrent que la conductivité optique sonde les quasiparticules avec des vecteurs d'onde autour de la direction (π, π) de la zone de Brillouin, là où le pseudogap ne s'ouvre pas.

2. Dans l'état supraconducteur, nos résultats montrent que la formation du condensat superfluide dans le Bi-2212 modifie les excitations électroniques jusqu'à des énergies de l'ordre de 2 eV. Ce phénomène est clairement observé en régime sous-dopé. Cette échelle d'énergie étant beaucoup plus large que les énergies des excitations bosoniques dans le système, suggère une forte contribution électronique au mécanisme d'appariement. Dans le cadre du modèle de Hubbard à une bande, en approximation de liaisons fortes, ce résultat correspond à une diminution de l'énergie cinétique des porteurs en passant de l'état normal vers l'état supraconducteur. L'amplitude de cette diminution peut rendre compte largement de l'énergie de condensation du système.
3. L'ensemble de nos résultats montrent que l'anisotropie de la surface de Fermi dans les cuprates est un facteur important pour comprendre les propriétés de transport dans ces matériaux.

Une thèse doctorale ne se termine pas : elle est interrompue sans pitié.¹ L'interruption de ce travail, en conjonction avec l'expérience assimilée lors de l'obtention et l'analyse des résultats présentés ici, laissent plusieurs perspectives ouvertes. En voici quelques unes.

Les perspectives les plus immédiates :

1. Reproduction des résultats avec d'autres échantillons, parmi lesquelles des monocristaux, couvrant une plage plus large de dopage. Des études sur d'autres cuprates seraient également intéressantes, en particulier sur le Bi-2201, qui présente un seul plan CuO_2 par bloc pérovskite (à différence du Bi-2212, qui en a deux), et dont la fabrication en couche mince est aussi maîtrisée par l'équipe d'Hélène Raffy.
2. Analyse des structures "fines" des spectres de conductivité. Le lecteur attentif aura sans doute remarqué que la conductivité de notre échantillon sous-dopé présente un bande très large et peu intense dans l'infrarouge lointain, à haute température. Cette structure est aussi observée dans les spectres sur des monocristaux similaires rapportés dans la littérature (voir par exemple la référence [70]), mais le nombre de températures mesurées ne permet pas de voir clairement que son énergie diminue en même temps que la température, comme nous l'observons

¹Tâche difficile qui normalement incombe au directeur (directrice) de thèse.

(ce qui rend improbable que cette structure soit due à de la localisation des porteurs). Son comportement thermique est aussi différent de celui des phonons voisins du SrTiO_3 , et donc il n'est vraisemblablement pas, dans notre cas, un "résidu" du substrat après la separation de spectres couche-substrat. Par ailleurs, le fait que la conductivité basse-fréquence ($\hbar\omega \lesssim 100 \text{ cm}^{-1}$) dans l'état supraconducteur de l'échantillon sous-dopé soit *au-dessus* de celle dans l'état normal mérite, nous le croyons, quelques expériences et analyses plus poussées.

3. Etude de la réponse infrarouge des échantillons très sous-dopés et très sur-dopés. Le faible rapport épaisseur/volume permet, comme nous l'avons déjà expliqué, que l'on puisse surdoper et sousdoper *seulement avec de l'oxygène*, de façon homogène, et réversible, tout le volume de la couche. Du côté sous-dopé, on pourrait s'attendre à mieux voir les phonons (écranage électronique amoindri) et d'autres excitations d'états liés, et pouvoir ainsi mieux les étudier. Du côté très sur-dopé on pourrait explorer la possibilité de l'existence d'un gap supraconducteur *complet*, comme l'ont suggéré des résultats récents en spectroscopie de réflexion Andreev [87] et tunnel [88].

Et quelques perspectives très attirantes mais peut être plus lointaines :

1. Coupler le microscope infrarouge à un système de cryogénie pour faire des cartographies infrarouges en température des différentes régions d'un échantillon. Ceci pourrait s'avérer intéressant pour étudier d'éventuelles inhomogénéités "infrarouges" apparaissant dans l'état de pseudogap et/ou dans l'état supraconducteur.
2. Généraliser et approfondir la méthode d'analyse des spectres de réflectivité de bi-couches pour étudier des multicouches "supra/antiferro", dont la technique de croissance commence à être maîtrisée [173]. Si les fonctions optiques du matériau "supra" peuvent être extraites, cela pourrait fournir des renseignements précieux sur le rôle des corrélations antiferromagnétiques dans les cuprates. Déjà, aujourd'hui, des multicouches "supra/manganite" de très bonne qualité existent [174], qui pourraient constituer un bon point de départ pour l'étude du magnétisme et la supraconductivité dans ces matériaux.

Heureusement qu'il y a des jeunes gens qui reprennent le travail interrompu ...

Bibliographie

- [1] K. ONNES. Nouvelles expériences avec les supraconducteurs. *Solvay*, 1924 : 251–258.
- [2] Per Fridtjof DAHL. *Superconductivity : Its historical roots and development from mercury to the ceramic oxydes*. American Institute of Physics, New York, 1992.
- [3] J. G. BEDNORZ and K. A. MÜLLER. *Z. Phys. B*, **64** :189, 1986.
- [4] M. NUÑEZ-REGUEIRO *et al.* *Science*, **262** :97, 1993.
- [5] L. GAO *et al.* *Phys. Rev. B*, **50** :4260, 1994.
- [6] L. GAO *et al.* *Physica C*, **235-240** :1493, 1994.
- [7] D. T. JOVER *et al.* *Phys. Rev. B*, **54** :4265, 1996.
- [8] C. U. CHU *et al.* *Phys. Rev. Lett*, **58** :405, 1987.
- [9] M. K. WU *et al.* *Phys. Rev. Lett*, **58** :908, 1987.
- [10] H. MAEDA *et al.* *Jap. J. Appl. Phys.*, **27** :L209, 1988.
- [11] Z. Z. SHENG and A. M. HERMANN. *Nature*, **33** :55, 1988.
- [12] H. SHAKED, P. M. KEANE, J. C. RODRIGUEZ, F. F. OWEN, R. L. HITTERMAN, and J. D. JORGENSEN. *Crystal Structures of the High- T_c Superconducting Copper-Oxides*. Elsevier Science, 1994.
- [13] R. M. HAZEN. Crystal structures of high-temperature superconductors. In Donald M. Ginsberg, editor, *Physical Properties of High-Temperature Superconductors II*, pages 121–198, Singapore, 1990. World Scientific.
- [14] J. SCHLESINGER *et al.* *Phys. Rev. Lett*, **65** :801, 1990.
- [15] D. POILBLANC and T. M. RICE. *Phys. Rev. B*, **39** :9749, 1989.
- [16] J. ZAAANEN and O. GUNNARSSON. *Phys. Rev. B*, **40** :7391, 1989.
- [17] S. A. KIVELSON, E. FRADKIN, and V. J. EMERY. *Nature*, **393** :550, 1998.

- [18] Tom TIMUSK and Bryan STATT. The pseudogap in high-temperature superconductors : an experimental survey. *Rep. Prog. Phys.*, **62** :61–122, 1999.
- [19] W. E. PICKETT. *Rev. Mod. Phys.*, **61** :433, 1989. Cette référence est une revue sur les calculs de structure de bandes.
- [20] M. IMADA, A. FUJIMORI, and Y. TOKURA. *Rev. Mod. Phys.*, **70** :1039, 1998. Cette référence est une revue sur les transitions métal-isolant.
- [21] P. W. ANDERSON. *The Theory of Superconductivity in the High- T_c Cuprates*. Princeton University Press, 1997.
- [22] T. TIMUSK and D. B. TANNER. Infrared properties of high- T_c superconductors. In Donald M. Ginsberg, editor, *Physical Properties of High-Temperature Superconductors I*, pages 339–407, Singapore, 1990. World Scientific. Cette référence et la suivante sont des revues sur la spectroscopie optique des cuprates.
- [23] D. B. TANNER and T. TIMUSK. Optical properties of high-temperature superconductors. In Donald M. Ginsberg, editor, *Physical Properties of High-Temperature Superconductors III*, pages 363–469, Singapore, 1990. World Scientific.
- [24] R. T. COLLINS *et al.* *Phys. Rev. B*, **39** :6571, 1989.
- [25] P. W. ANDERSON. *Phys. Rev.*, **115** :2, 1959.
- [26] A. AHARONY *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **60** :1330, 1988.
- [27] J. BOUVIER *et al.* *Phys. Rev. B*, **45** :8065, 1992.
- [28] A. I. NAZZAL *et al.* *Physica C*, **153-155** :1367–1368, 1988.
- [29] Hélio TOLENTINO. *Structure électronique des supraconducteurs à haute température critique par spectroscopie d'absorption de niveaux de cœur*. PhD thesis, Université de Paris-XI (Orsay), 1990.
- [30] D. ESTEVE *et al.* *Europhys. Lett.*, **3** :1237, 1987.
- [31] C. E. GOUGH *et al.* *Nature*, **326** :855, 1987.
- [32] J. W. LORAM *et al.* *Physica C*, **341-348** :831–834, 2001.
- [33] R. HACKL. Light scattering from charge and spin excitations in cuprate systems. In J. Bok, G. Deutscher, D. Pavuna, and S. A. Wolf, editors, *The Gap Symmetry and Fluctuations in High- T_c Superconductors*, pages 249–290, New York, 1998. Plenum Press.
- [34] M. RANDERIA and J. C. CAMPUZANO. *cond-mat/9709107*.
- [35] P. G. DE GENNES. *Superconductivity of Metals and Alloys*. Addison-Wesley, 2nd edition, 1989.

- [36] A. POMAR *et al.* *Phys. Rev. B*, **54** :7470, 1996. (Voir aussi les références données dans l'article).
- [37] T. JACOBS *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **75** :4516, 1995.
- [38] D. V. SHOVKUN *et al.* *JETP Letters*, **71** :92, 2000.
- [39] K. KAMARÁS *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **64** :84, 1990.
- [40] H. DING *et al.* *Nature*, **382** :51, 1996.
- [41] C. C. TSUEI *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **73** :593, 1994.
- [42] J. R. KIRTLEY *et al.* *Europhys. Lett.*, **36** :707, 1996.
- [43] J. MESOT *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **83** :840, 1999.
- [44] J. C. CAMPUZANO *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **83** :3709, 1999.
- [45] C. RENNER, B. REVAZ, J-Y. GENOUD, K. KADOWAKI, and O. FISCHER. *Phys. Rev. Lett.*, **80** :149, 1998.
- [46] N. MIYAKAWA *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **80** :157, 1998.
- [47] J. W. LORAM *et al.* *Physica C*, **282-287** :1405, 1997.
- [48] Y. J. UEMURA *et al.* *Phys. Rev. B*, **38** :909, 1988.
- [49] Y. J. UEMURA *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **62** :2317, 1989.
- [50] Y. J. UEMURA *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **66** :2665, 1991.
- [51] Y. J. UEMURA *et al.* *Nature*, **364** :605, 1993.
- [52] O. WALDMANN *et al.* *Phys. Rev. B*, **57** :13422, 1998.
- [53] M. WEBER *et al.* *Phys. Rev. B*, **48** :13022, 1993.
- [54] C. PANAGOPOLOS, J. R. COOPER, and T. XIANG. *Phys. Rev. B*, **53** :11825, 1996.
- [55] W. N. HARDY, S. KAMAL, and D. A. BONN. Magnetic penetration depths in cuprates : A short review of measurement techniques and results. In J. Bok, G. Deutscher, D. Pavuna, and S. A. Wolf, editors, *The Gap Symmetry and Fluctuations in High- T_c Superconductors*, pages 249–290, New York, 1998. Plenum Press.
- [56] D. S. DESSAU *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **71** :2781, 1993.
- [57] C. G. OLSON *et al.* *Science*, **245** :731, 1989.
- [58] C. G. OLSON *et al.* *Phys. Rev. B*, **42** :381, 1990.
- [59] J. C. CAMPUZANO *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **64** :2308, 1990.
- [60] H. DING *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **76** :1533, 1996.
- [61] J. MESOT *et al.* *Phys. Rev. B*, **63** :224516, 2001.
- [62] A. KAMINSKI *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **84** :1788, 2000.

- [63] W. W. WARREN *et al.* *Phys. Rev. Lett*, **62** :1193, 1989.
- [64] M. TAKIGAWA *et al.* *Phys. Rev. B*, **43** :247, 1991.
- [65] H. ALLOUL, T. OHNO, and P. MENDELS. *Phys. Rev. Lett*, **63** :1700, 1989.
- [66] R. E. WLASTEDT, R. F. BELL, and D. B. MITZI. *Phys. Rev. B*, **44** :7760, 1991.
- [67] M. R. NORMAN *et al.* *Nature*, **392** :157, 1998.
- [68] A. G. LOESER *et al.* *Science*, **273** :325, 1996.
- [69] P. J. WHITE *et al.* *Phys. Rev. B*, **54** :R15669, 1996.
- [70] A. V. PUCHKOV, D. N. BASOV, and T. TIMUSK. *J. Phys. Condens. Matter*, **8** :10049, 1996.
- [71] T. VALLA *et al.* *Phys. Rev. Lett*, **85** :828, 2000.
- [72] J. C. CAMPUZANO. Introduction to angle-resolved photoemission spectroscopy, Juin 2001. Cours donné au LPS-Orsay ; J. C. CAMPUZANO, communication privée.
- [73] T. WATANABE *et al.* *Phys. Rev. Lett*, **79** :2113, 1997.
- [74] S. MARTIN *et al.* *Phys. Rev. B*, **41** :846, 1990.
- [75] M. GURVITCH and A. T. FIORY. *Phys. Rev. Lett*, **59** :1337, 1987.
- [76] C. KITTEL. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons, 3^d edition, 1966.
- [77] E. G. MAKSIMOV. *Phys. Usp.*, **43** (10) :965–990, 2000.
- [78] T. WATANABE, T. FUJI, and A. MATSUDA. *Phys. Rev. Lett.*, **79** :2113, 1997.
- [79] K. TAKENAKA *et al.* *Phys. Rev. B*, **50** :6534, 1994.
- [80] Z. KONSTANTINOVIC, Z. Z. LI, and H. RAFFY. *Physica C*, **341-348** :859–862, 2000.
- [81] S. L. COOPER *et al.* *Phys. Rev. B*, **47** :8233, 1993.
- [82] R. P. S. M. LOBO. *Approche expérimentale et conceptuelle de la réponse infrarouge-visible des oxydes supraconducteurs*. PhD thesis, Université d'Orléans, 1996.
- [83] Paola GIURA. *Etude de l'évolution des bandes d'excitation polaronique en fonction du dopage et de la température dans la famille des supraconducteurs à haute température critique : $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{4-y}$* . PhD thesis, Université de Paris-XI (Orsay), 2000.
- [84] Markus Uwe GRÜNINGER. *Of Spin and Charge in the Cuprates*. PhD thesis, Rijksuniversiteit Groningen, 1999.

- [85] J. J. TU *et al.* *cond-mat/0104208 v1*.
- [86] N. L. WANG, A. W. MCCONNELL, B. P. CLAYMAN, and G. D. GU. *Phys. Rev. B*, **59** :576, 1999.
- [87] R. KRUPKE and G. DEUTSCHER. *Phys. Rev. Lett*, **83** :4634, 1999.
- [88] N.-C. YEH *et al.* *Phys. Rev. Lett*, **87** :087003, 2001.
- [89] A. EL AZRAK *et al.* *Phys. Rev. B*, **49** :9846, 1994.
- [90] D. BASOV *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **77** :4090, 1996.
- [91] P. B. ALLEN and J. C. MIKKELSEN. *Phys. Rev. B*, **15** :2953, 1976.
- [92] M. J. HOLCOMB *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **73** :2360, 1994.
- [93] W. A. LITTLE, K. COLLINS, and M. J. HOLCOMB. *J. Supercond.*, **12** :89, 1999.
- [94] C. C. HOMES *et al.* *Phys. Rev. Lett*, **71** :1645, 1993.
- [95] C. C. HOMES *et al.* *Physica C*, **254** :265, 1995.
- [96] C. BERNHARD *et al.* *Phys. Rev. B*, **59** :R631, 1999.
- [97] K. TAMASAKU, Y. NAKAMURA, and S. UCHIDA. *Phys. Rev. Lett*, **69** :1455, 1992.
- [98] S. UCHIDA, K. TAMASAKU, and S. TAJIMA. *Phys. Rev. B*, **53** :14558, 1996.
- [99] A. A. TSVETKOV *et al.* *Nature*, **395** :360, 1998.
- [100] P. W. ANDERSON. *Science*, **279** :1196, 1998.
- [101] A. CHAKRAVARTY, A. SUBDO, P. W. ANDERSON, and S. STRONG. *Science*, **261** :337, 1993.
- [102] D. VAN DER MAREL *et al.* Optical signatures of electron correlations in the cuprates. Lecture notes, Trieste miniworkshop “Strong correlation in the high T_c era”, ICTP, Trieste, Italy, 17-28 July 2000.
- [103] M. NORMAN and C. PÉPIN. *cond-mat/0201415*.
- [104] D. N. BASOV *et al.* *Science*, **283** :49, 1999.
- [105] D. N. BASOV *et al.* *Phys. Rev. B*, **63** :134514, 2001.
- [106] G. S. BOEBINGER *et al.* *Phys. Rev. Lett*, **77** :5417, 1996.
- [107] S. CHAKRAVARTY. *Eur. Phys. J. B*, **5** :337, 1998.
- [108] J. HUBBARD. *Proc. Roy. Soc*, **A276** :238, 1963.
- [109] J. HUBBARD. *Proc. Roy. Soc*, **A277** :237, 1964.
- [110] J. HUBBARD. *Proc. Roy. Soc*, **A281** :401, 1964.
- [111] J. HUBBARD. *Proc. Roy. Soc*, **A285** :542, 1965.

- [112] J. HUBBARD. *Proc. Roy. Soc.*, **A296** :82, 1966.
- [113] P. W. ANDERSON. *Science*, **235** :1196, 1987.
- [114] V. J. EMERY. *Phys. Rev. Lett.*, **58** :2794, 1987.
- [115] F. ZHANG and T. M. RICE. *Phys. Rev. B*, **37** :3759, 1988.
- [116] M. B. J. MEINDERS, H. ESKES, and G. A. SAWATZKY. *Phys. Rev. B*, **48** :3916, 1983.
- [117] Pierre F. MALDAGUE. *Phys. Rev. B*, **16** :2437, 1977.
- [118] D. BAERISWYL, C. GROS, and T. M. RICE. *Phys. Rev. B*, **35** :8391, 1987.
- [119] J. HIRSCH. *Physica C*, **199** :305–310, 1992.
- [120] J. HIRSCH. *Physica C*, **201** :347–361, 1992.
- [121] J. HIRSCH and F. MARSIGLIO. *Phys. Rev. B*, **62** :15131, 2000.
- [122] S. CHAKRAVARTY. *Eur. Phys. J. B*, **5** :337–343, 1998.
- [123] S. CHAKRAVARTY, H. Y. KEE, and E. ABRAHAMS. *Phys. Rev. Lett.*, **82** :2366, 1999.
- [124] R. KUBO. *J. Phys. Soc. Japan*, **12** :570, 1957.
- [125] C. PÉPIN. Communication privée.
- [126] Zorica KONSTANTINOVIĆ. *Influence du dopage sur les propriétés de transport à l'état normal des couches minces de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+y}$. Effet de pseudogap*. PhD thesis, Université de Paris-Sud (Orsay), 2000.
- [127] Z. Z. LI, S. LABDI, A. VAURES, S. MEGTERT, and H. RAFFY. In L. Correa, editor, *Proceedings of the Symposium A1 of the ICAM 91-EMRS*, page 487, New York, 1992. Elsevier.
- [128] M. R. PRESLAND *et al.* *Physica C*, **176** :95, 1991.
- [129] J. L. TALLON *et al.* *Phys. Rev. B*, **51** :12911, 1995.
- [130] Z. KONSTANTINOVIĆ, Z. Z. LI, and H. RAFFY. *Physica B*, **259-261** :567–568, 1999.
- [131] J. CORSON, J. ORENSTEIN, J. N. ECKSTEIN, and I. BOZOVIC. *Physica B*, **280** :212, 2000.
- [132] F. POLACK *et al.* Optical design and performance of the IR microscope beamline at SuperACO – France. In G. L. Carr and P. Dumas, editors, *SPIE Proceedings on Accelerator-based sources of Infrared and Spectroscopic Applications*, volume 3775, pages 13–21, 1999.
- [133] R. BOUSQUET. *Spectroscopie Instrumentale*. Dunod, Paris, 1969.

- [134] R. J. BELL. *Introductory Fourier Transform Spectroscopy*. Academic Press, 1972.
- [135] J. BARDEEN, L. N. COOPER, and J. R. SCHRIEFFER. *Phys. Rev.*, **108** :1175, 1957.
- [136] C. RENNER, B. REVAZ, J-Y. GENOUD, and O. FISCHER. *J. Low. Temp. Phys.*, **105** :1083, 1996.
- [137] F. WOOTEN. *Optical Properties of Solids*. Academic Press, 1972.
- [138] N. W. ASHCROFT and N. D. MERMIN. *Solid State Physics*. Saunders College, 1996.
- [139] M. TINKHAM. *Introduction to Superconductivity*. McGraw-Hill, 2nd edition, 1996.
- [140] J. D. JACKSON. *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, 3^d edition, 1999.
- [141] R. F. WALLIS and M. BALKANSKI. *Many-Body Aspects of Solid State Spectroscopy*. Elsevier Science, 1986.
- [142] D. C. MATTIS and J. BARDEEN. *Phys. Rev.*, **111** :412, 1958.
- [143] W. LAWRENCE and S DONIACH. In E. Kanda, editor, *Proceedings of the 12th International Conference on Low Temperature Physics, Kyoto, Japan*, page 361, 1971.
- [144] R. E. GLOVER and M. TINKHAM. *Phys. Rev.*, **104** :844, 1956.
- [145] M. TINKHAM. *Phys. Rev.*, **104** :845, 1956.
- [146] R. E. GLOVER and M. TINKHAM. *Phys. Rev.*, **108** :243, 1957.
- [147] W. ZIMMERMANN *et al.* *Physica C*, **183** :99–104, 1991.
- [148] G. B. ARFKEN and H. J. WEBER. *Mathematical Methods for Physicists*. Academic Press, 4th edition, 1995.
- [149] E. C. TITCHMARSH. *Introduction to the Theory of Fourier Integrals*. Oxford University Press, 2nd edition, 1937.
- [150] R. de L. KRONIG. *J. Opt. Soc. Am.*, **12** :547, 1926.
- [151] H. A. KRAMERS. *Estratto dagli Atti del Congr. Int. Fis.*, **2** :545, 1927.
- [152] M. ALTARELLI *et al.* *Phys. Rev. B*, **6** :4502, 1972.
- [153] G. FRYE and R. L. WARNOCK. *Phys. Rev.*, **130** :478, 1963.
- [154] R. A FERRELL and R. E GLOVER. *Phys. Rev.*, **109** :1398–1399, 1958.
- [155] M TINKHAM and R. A FERRELL. *Phys. Rev. Lett*, **2** :331–333, 1959.
- [156] J. PRADE *et al.* *Phys. Rev. B*, **39** :2771, 1989.
- [157] E. SHERMAN. Communication privée.

- [158] R. P. S. M. LOBO *et al.* *Phys. Rev. B*. In press.
- [159] G. V. M. WILLIAMS, J. L. TALLON, and J. W. LORAM. *Phys. Rev. B*, **58** :15053, 1998.
- [160] J. BOUVIER and J. BOK. *J. Supercond.*, **13** :995, 2000.
- [161] E. SHERMAN. Communication privée.
- [162] E. MAKSIMOV *et al.* *Sol. St. Comm.*, **112** :449, 1999.
- [163] A. V. PUCHKOV *et al.* *Phys. Rev. B.*, **51** :3312, 1995.
- [164] J. BONCA, P. PRELOSKEV, and I. SEGA. *Phys. Rev. B*, **39** :7074, 1989.
- [165] E. DAGOTTO, J. RIEIRA, and A. P YOUNG. *Phys. Rev. B*, **42** :2347, 1990.
- [166] T. BARNES *et al.* *Phys. Rev. B*, **45** :256, 1992.
- [167] J. HIRSCH and F. MARSIGLIO. *Physica C*, **331** :150–156, 2000.
- [168] S. H. PAN *et al.* *Nature*, **413** :282, 2001.
- [169] F. GERVAIS. In K. J. Button, editor, *Infrared and Millimeter Waves*, volume 8, pages 279–339, New York, 1983. Academic Press.
- [170] T. KUROSAWA. *J. Phys. Soc. Jap*, **16** :1298, 1961.
- [171] F. GERVAIS and B. PIRIOU. *J. Phys. C. Solid State Phys.*, **7** :2374, 1974.
- [172] F. GERVAIS *et al.* *Phys. Rev. B*, **47** :8187, 1993.
- [173] P. PRIETO. Communication privée.
- [174] P. PRIETO *et al.* *J. Appl. Phys*, **89** :8026, 2001.