



HAL
open science

Etude par spectroscopie infrarouge de l'électrodynamique du supraconducteur $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ et de la manganite $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$

Alexandre Zimmers

► **To cite this version:**

Alexandre Zimmers. Etude par spectroscopie infrarouge de l'électrodynamique du supraconducteur $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ et de la manganite $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$. Supraconductivité [cond-mat.supr-con]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2004. Français. NNT: . tel-00007797

HAL Id: tel-00007797

<https://theses.hal.science/tel-00007797>

Submitted on 16 Dec 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



ECOLE SUPERIEURE DE PHYSIQUE
ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES
DE LA VILLE DE PARIS

THÈSE DE DOCTORAT de l'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité : Sciences des Matériaux

présentée par

Alexandre ZIMMERS

pour obtenir le titre de docteur de l'Université Paris 6.

Sujet :

**ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE
L'ELECTRODYNAMIQUE DU SUPRACONDUCTEUR
 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ET DE LA MANGANITE $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$**

Soutenue le 17 septembre 2004 devant la commission d'examen composée
de :

Henri ALLOUL	Rapporteur
Paolo CALVANI	Rapporteur
Nicole BONTEMPS	Directrice de thèse
Guy DEUTSCHER	Examinateur
Antoine GEORGES	Examinateur
Andrew MILLIS	Membre invité
William SACKS	Examinateur

à Sylvia,

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au Laboratoire de Physique du Solide, à l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle de la ville de Paris.

Je tiens à remercier Nicole Bontemps, ma directrice de thèse, pour m'avoir accueilli dès le début de ma thèse aussi chaleureusement au sein de son équipe. Sa disponibilité combinée à une culture et une intuition scientifique remarquables m'ont permis de poursuivre un travail original tout au long de ces trois années. Je remercie également Nicole de m'avoir mis en avant et permis de présenter les résultats obtenus à de multiples occasions.

Je tiens à remercier Ricardo Lobo qui m'a également encadré au cours de cette thèse. Son savoir faire expérimental et informatique m'a permis d'avancer quotidiennement. Sa disponibilité et son humour inhabituel en font une personne incontournable au sein de l'équipe.

J'ai eu la chance au tout début de travailler aux côtés d'Andrés Santander qui finissait à cette époque sa thèse. Je remercie Andrés d'avoir pris le temps de m'expliquer les diverses techniques expérimentales et de nombreux concepts physiques des cuprates aussi clairement.

Différents stagiaires sont passés dans l'équipe de spectroscopie infrarouge. Je remercie ainsi Jan Tomczak, Fabrice Annette pour leurs efforts et leur persévérance.

Je remercie Philippe Monod, Alain Sacuto et Maximilien Cazayous pour nos discussions enrichissantes. J'ai énormément apprécié leur soutien et leur sympathie au cours de ces années au LPS.

Merci tout particulièrement à Arlette Trokiner pour qui j'ai eu le plaisir de travailler lors des travaux pratiques de Physique Thermique à L'ESPCI. Sa sympathie, son humour mélangés à une grande curiosité scientifique en font une personne fort agréable.

Merci aux thésards et postdoc avec qui j'ai partagé le bureau : Yann Gallais, Sébastien Marchand, Mathieu Le Tacon, Eric Le Moal, Dalil Brouri et Saco Nakamae. Travailler avec autant de personnes dans le "thésarium" ne m'a nullement été difficile, mais a au contraire créé un climat de réelle complicité et a donné lieu à des échanges scientifiques extrêmement intéressants.

Merci au groupe de microscopie électronique de Jean-Yves Laval pour m'avoir aidé à caractériser et à préparer certains échantillons. Merci tout particulièrement à Patrick Basoul et à André Dubon pour leur gentillesse et leur patience au cours des études réalisées.

Je remercie Rick Greene et son équipe de l'Université du Maryland pour avoir fourni les échantillons supraconducteurs. Leur expertise dans la préparation et la caractérisation de ces échantillons a permis l'obtention de résultats fiables.

Je remercie Pedro Prieto de nous avoir fourni un échantillon de manganite. Les

résultats et l'analyse réalisés sur ce composé se sont avérés très utiles au cours de l'étude des échantillons supraconducteurs.

Je remercie Henri Alloul et Paolo Calvani d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. J'ai véritablement apprécié leurs commentaires et suggestions sur la manière d'interpréter les résultats. Merci à Guy Deutscher d'avoir présidé mon jury de thèse. Ses questions pertinentes ont permis d'éclaircir certaines parties du manuscrit. Merci à Antoine Georges et William Sacks d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. C'est toujours un honneur d'interagir avec des experts dans le domaine des oxydes à propriétés remarquables.

Merci à Andrew Millis d'avoir collaboré avec notre équipe cette année. Son regard critique sur les mesures et son recul sur les résultats nous ont permis d'avancer de façon significative pour l'interprétation théorique.

Merci à l'équipe de Clio, Orsay dirigée par Jean-Michel Ortega pour le temps d'accès de faisceau au laser à électrons libres. Même si cette étude de pompe/sonde menée par Ricardo Lobo sur les supraconducteurs à hautes températures critiques n'a pas abouti aux résultats espérés, celle-ci m'a permis de me familiariser avec une belle technique expérimentale.

Merci à Chris Homes d'avoir complété certaines mesures dans l'infrarouge très lointain. Celles-ci se sont avérées cruciales dans l'analyse des résultats obtenus.

Merci à Yannick de Wilde et à Florian Formanek d'avoir effectué des mesures AFM sur un échantillon et d'avoir tenté de mesurer par microscopie en champ proche les propriétés optiques de la manganite à l'échelle du nanomètre.

Merci à ma femme, Sylvia, de m'avoir soutenu tout au long de ces années. Son aide et ses encouragements reflètent sa personnalité exceptionnelle.

Je remercie également mes parents qui m'ont soutenu et m'ont permis de compléter ces études dans des conditions idéales.

Je remercie finalement mes amis Stéphane, Benoît, Cédrik, Arnaud, Marc, Sonia et Kamil pour leurs encouragements tout au long de la thèse.

Table des matières

1	Introduction	6
2	Les Cuprates	9
2.1	Structure	9
2.1.1	Dopage et diagramme de phase	11
2.2	Description théorique	12
2.2.1	Théorie des bandes	12
2.2.2	Description schématique de l'isolant de transfert de charge	14
2.2.3	Description exacte de l'isolant de transfert de charge	15
2.2.4	Simplification en une bande.	16
2.2.5	Couplage fort et modèle t-J	17
2.2.6	Couplage Faible	17
2.3	Résultats expérimentaux	21
2.3.1	Etat "normal"	21
2.3.2	Etat très faiblement dopé	25
2.3.3	Pseudogap	29
2.3.4	Phase supraconductrice	33
2.4	Extension des modèles théoriques	40
2.4.1	Modèle RVB	40
2.4.2	Modèle de point critique quantique	40
3	Spectroscopie optique des cuprates	43
3.1	Réponse optique des plans CuO_2 à 300K	44
3.1.1	Modèle Drude + MIB	45
3.1.2	Modèle de Drude généralisé	46
3.2	Cuprates dopés aux trous	48
3.2.1	Réponse optique dans les plans CuO_2	48
3.2.2	Réponse optique suivant l'axe c	49
3.3	Cuprates dopés aux électrons	51
3.3.1	Réponse optique suivant l'axe c	51
3.3.2	Réponse optique dans les plans CuO_2	52
3.4	Problématique	54

4	Echantillons et Méthodes expérimentales	55
4.1	Elaboration des échantillons	55
4.1.1	Méthode de préparation	55
4.1.2	Caractérisation des échantillons	57
4.2	Méthode expérimentale	63
4.2.1	Spectromètre	63
4.2.2	Précision de la mesure	68
4.2.3	Contrôle de la température lors de la mesure	70
5	Spectroscopie infrarouge	71
5.1	Electrodynamique	71
5.1.1	Equations de Maxwell	71
5.1.2	Solution des équations de Maxwell dans le vide	72
5.1.3	Propagation des ondes électromagnétiques dans un milieu	72
5.1.4	Modèle phénoménologique de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$	75
5.2	Modèle microscopique	83
5.2.1	Métal corrélé	83
5.2.2	Transition de phase et brisure de symétrie de la phase métallique	85
5.2.3	Analyse de la variation de $\sigma_1(\omega)$	93
5.3	Inhomogénéités spatiales	100
5.3.1	Modèle de milieu effectif idéal	100
5.3.2	Modèle de Milieu effectif de Bruggeman	100
6	Analyse des spectres et incertitudes	103
6.1	Traitement des données optiques	103
6.1.1	Relations de Kramers-Kronig	103
6.1.2	Modèle en couche mince	107
6.2	Ajustement de la réflectivité et erreurs liées à l'analyse	110
6.2.1	Choix des paramètres lors de l'ajustement des courbes de réflectivité	110
6.2.2	Analyse des erreurs	112
7	Résultats expérimentaux du cuprate PCCO	121
7.1	Etat normal	121
7.1.1	Réflectivité	121
7.1.2	Conductivité optique	125
7.1.3	Transfert de poids spectral	129
7.1.4	Analyse détaillée de l'échantillon optimalement dopé $x=0.15$	135
7.1.5	Diagramme de phase expérimental	136
7.1.6	Modèle d'Onde de Densité de Spin (SDW)	138
7.1.7	SDW et diverses grandeurs physiques des cuprates dopés aux électrons	144
7.1.8	Conclusion	152
7.2	Etat supraconducteur	153
7.2.1	Réflectivité	153
7.2.2	Energie et symétrie du gap supraconducteur	154
7.2.3	Conductivité optique	156

7.2.4	Analyse quantitative des changements en passant dans la phase supraconductrice / Règle de somme FGT	157
8	Les Manganites	163
8.1	Structure	163
8.2	Configuration électronique	164
8.3	Double échange	166
8.3.1	Propriétés de Transport	166
8.4	Transition isolant métal	166
8.4.1	Séparation de phase	167
8.4.2	Résistivité et Aimantation	169
8.4.3	Fraction volumique f	172
8.5	Problématique	173
9	Résultats expérimentaux de la manganite LCMO	175
9.1	Résistivité $\rho(T)$ et aimantation $M(T, H)$	175
9.2	Réfectivité	177
9.3	Analyse	179
9.3.1	Modèle de milieu effectif	179
9.3.2	Résultats	183
9.4	Conclusion	187
10	Conclusion et Perspectives	189

Chapitre 1

Introduction

Au début du siècle dernier, une véritable “guerre du froid” [1] se déroule dans le monde scientifique. Son but est d’atteindre des températures toujours plus basses, en liquéfiant toutes sortes de gaz. En 1908, l’équipe de Kamerlingh Onnes aux Pays-Bas liquéfie l’hélium pour la première fois. Peu après, en 1911, Kamerlingh Onnes et son étudiant Gilles Holts utilisent cet hélium liquide pour effectuer des mesures de transport à des températures inférieures à 4.2K. Ils constatent alors que la résistance du mercure métallique devient brutalement nulle quand la température est inférieure à 4.15K et découvrent ainsi la supraconductivité. Un travail énorme commence alors dans la recherche expérimentale et théorique.

Ces recherches aboutissent en 1957 avec la théorie BCS, qui décrit le mécanisme de la supraconductivité d’un point de vue microscopique. Cette théorie explique tous les résultats expérimentaux de cette époque de façon remarquable et prévoit une température critique maximale de $\sim 30\text{K}$. A l’époque Nb_3Ge détenait le record de T_c de 23K.

En janvier 1986, deux chercheurs du laboratoire d’IBM à Zurich, Alex Müller et Johannes Georg Bednorz, synthétisent un composé céramique supraconducteur à 30K, le record de température critique venait de faire un bond de 7K! D’autres chercheurs trouvent très rapidement, en février 1987, des céramiques supraconductrices ayant des températures critiques supérieures à l’azote liquide. L’engouement scientifique qui s’ensuit est énorme car les applications de ces matériaux sont potentiellement révolutionnaires. Cependant, près de vingt ans plus tard, la température critique n’ayant atteint que 138K, la recherche sur les supraconducteurs s’est peu à peu détournée des applications pour se réorienter vers la compréhension des propriétés fondamentales de ces structures.

Dès 1987, Anderson remarque que des températures de transition aussi élevées ne peuvent pas être expliquées par un couplage électron-phonon et suggère que le mécanisme d’appariement est purement d’origine électronique. Depuis, de nombreuses théories ont été élaborées mais aucune n’a permis d’expliquer le diagramme de phase en entier car celui-ci présente des transitions très variées. A dopage nul, ces oxydes sont des isolants de transfert de charge antiferromagnétiques. En changeant leur stœchiométrie, il est possible d’ajouter des porteurs de charges de type trou. A partir d’un certain dopage ces composés deviennent de très mauvais métaux avec des propriétés de conduction qui restent énigmatiques. A basse température, dans une gamme de dopage bien déterminée, la phase supraconductrice apparaît. A première vue, celle-ci ressemble à une supraconductivité conventionnelle,

car elle présente une résistivité nulle, un effet Meisner et des paires de Cooper. Cependant, on constate que les autres propriétés de cette phase sont quasiment toutes uniques aux cuprates. A partir de 1989, de nombreuses techniques expérimentales permettent de mettre en évidence des anomalies supplémentaires dans une phase appelée pseudogap. La caractérisation de cette phase s'est révélée très importante car elle se trouve dans la région sousdopée du diagramme de phase, située entre deux limites fréquemment utilisées comme point de départ théorique.

En 1989, Tokura *et al.* élaborent une nouvelle famille de cuprates. Ces composés sont extrêmement intéressants, non pas à cause de leur température critique (bien plus faible que le maximum obtenu à l'époque), mais parce que ce sont des cuprates dopés pour la première fois aux électrons. La découverte de ces matériaux permet alors de sonder la symétrie électron-trou dans les oxydes supraconducteurs. Cette comparaison définit des contraintes relativement importantes au niveau des théories car elle est en principe capable de discriminer parmi toutes les propriétés des cuprates celles qui sont universelles à tous les oxydes supraconducteurs.

Cette thèse est consacrée à l'étude des propriétés électrodynamiques du cuprate dopé aux électrons $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (PCCO) par spectroscopie infrarouge. Cette technique couplée à de la cryogénie donne accès aux propriétés électroniques dans une large gamme d'énergie dans différentes phases de ces matériaux. Au cours de cette thèse, nous avons tenté de caractériser les particularités des spectres des composés sousdopés par rapport à un composé surdopé. Nous avons également analysé les changements des propriétés électrodynamiques lors de la transition de phase supraconductrice.

La partie de cette thèse traitant de PCCO est divisée en 6 parties (chapitre 2 à 7). Le chapitre de présentation des cuprates tente modestement de remettre en perspective les avancées théoriques et les résultats expérimentaux obtenus jusqu'à présent dans les oxydes supraconducteurs dopés aux électrons et aux trous. Le chapitre 3 décrit les propriétés optiques des oxydes supraconducteurs les plus pertinentes pour cette thèse. Le chapitre 4 explique l'élaboration et la caractérisation des échantillons ainsi que les techniques expérimentales mises en jeu. Le chapitre 5 fait un rappel très général de la réponse électrodynamique dans les solides. Le chapitre 6 explique la méthode utilisée pour extraire la conductivité optique du composé à partir de mesures de réflectivité et les erreurs commises lors de cette procédure. Finalement dans le chapitre 7, nous présentons les résultats de la phase normale et supraconductrice de $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$.

Parallèlement à ce travail sur les cuprates dopés aux électrons, nous avons effectué une étude plus modeste de la manganite $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO). Celle-ci a permis de caractériser les propriétés optiques d'un système présentant de la séparation de phase (chapitres 8 et 9). Les modèles développés lors de cette analyse ont été transposés aux spectres de PCCO pour vérifier l'homogénéité de ces cuprates. Cette étape s'est avérée cruciale pour montrer que les comportements observés de PCCO sont intrinsèques et ne sont pas dus à des inhomogénéités spatiales des propriétés électroniques.

Chapitre 2

Les Cuprates

2.1 Structure

La caractéristique commune à toutes les structures des cuprates supraconducteurs est la présence de plans cuivre oxygène CuO_2 (voir figure 2.1). Ces plans sont entourés de cations tels que (Y,Ba), (La,Sr) (Pr,Ce), (Bi,Sr) qui forment des plans réservoirs. Dépendant du nombre N de plans CuO_2 contenus dans la maille élémentaire, les composés sont classés en famille à :

- un plan : $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, $Bi_2Sr_2CuO_{6+\delta}$, $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4...$ où les plans CuO_2 sont tous équidistants ;
- à deux plans : $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}...$;
- à trois plans : $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}...$

Si l'on se place dans une famille de cuprates donnée la température critique supraconductrice augmente avec N (pour $N \leq 3$) [2]. Par exemple pour le composé au bismuth, la T_c augmente de 34 , 96, 110K pour $N=1,2$ et 3.

En comparant les structures de PCCO, Y-123, LSCO et Bi-2212 (figure 2.1), on remarque que dans le cuprate PCCO, il n'y a pas d'oxygène apical (indiqué par une flèche figure 2.1), car les cations et O sont décalés verticalement et ne se trouvent pas sur le même plan. Dans cette structure dite T', les atomes de cuivre sont donc en configuration planaire avec 4 atomes d'oxygène¹, contrairement aux structures de YBCO et LSCO où les atomes de cuivre sont entourés d'atomes d'oxygène en configuration octaédrique et tétragonale.

¹cette structure particulière de PCCO réduit considérablement le volume de la cellule élémentaire et limite la solubilité des atomes de Ce lors de la substitution des atomes de Pr.

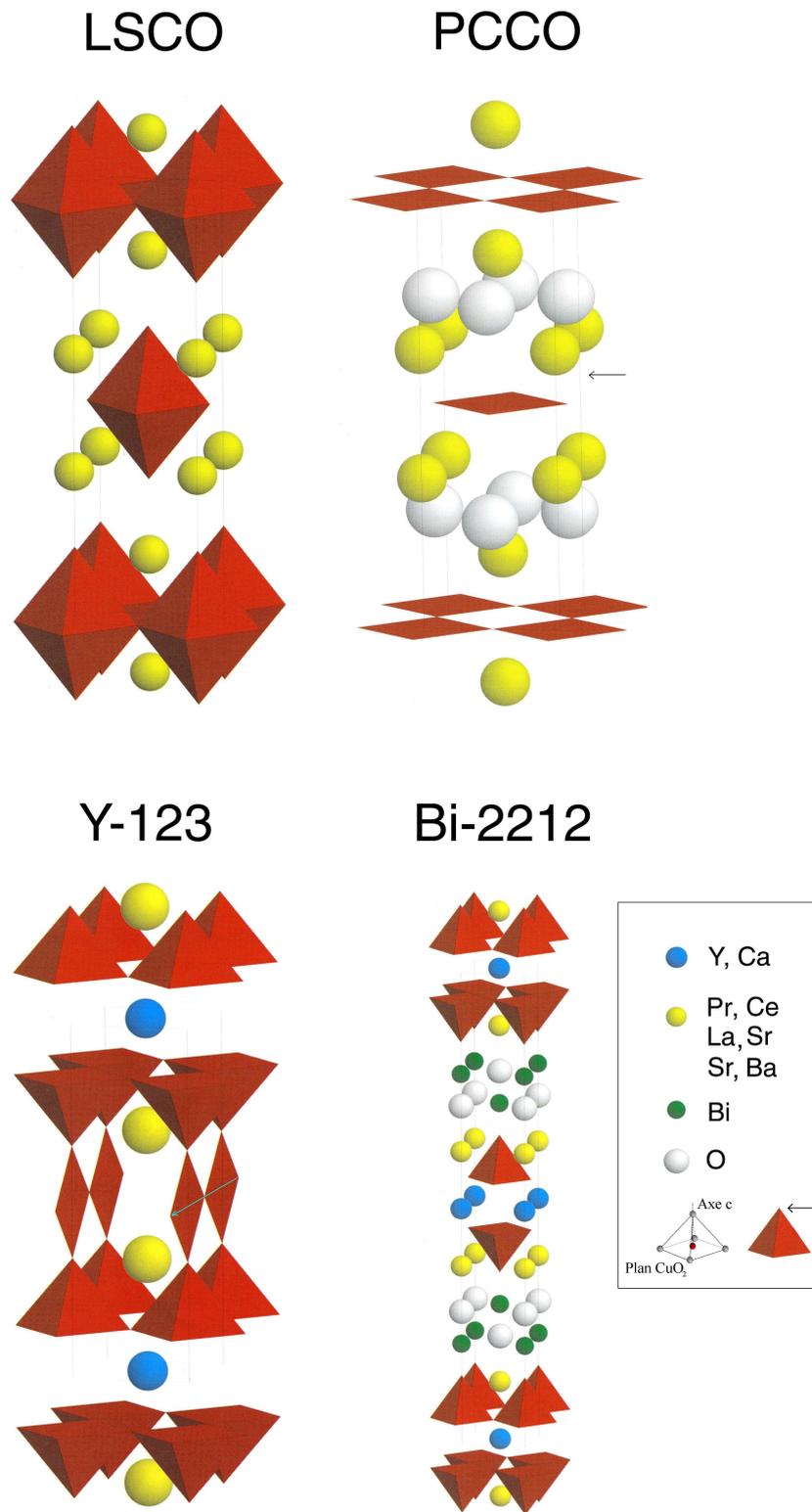


FIG. 2.1 – Structure du composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (appelé communément Y-123), $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (LSCO) et $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$ (PCCO) et $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{6+\delta}$ (Bi-2212). La maille élémentaire est doublée suivant l'axe c pour permettre de mieux distinguer les plans cuivre-oxygène. La flèche dans le légende indique l'emplacement de l'oxygène apical.[3]

2.1.1 Dopage et diagramme de phase

Suivant la famille des oxydes supraconducteurs, il est possible de doper le composé de deux façons différentes :

- En substituant un cation par une autre de valence différente :
Par exemple, pour PCCO on peut substituer une fraction x des cations Pr^{3+} par des cations Ce^{4+} [4]. Pour LSCO, on substitue une fraction x des cations La^{3+} par des cations Sr^{2+} .
- En ajoutant des oxygènes dans le composé.
L'oxygène supplémentaire se place à différents endroits dans la structure suivant la famille de cuprate :
 - Pour BSCCO, l'oxygène est inséré dans les plans BiO ;
 - Pour Y-123 l'oxygène est ajouté au niveau des chaînes CuO (l'emplacement de ces chaînes est indiqué par une flèche dans la figure 2.1). Celles-ci sont vides pour $YBa_2Cu_3O_6$ et pleines pour $YBa_2Cu_3O_7$.

En première approximation, la charge supplémentaire que l'on induit par une substitution cationique ou par ajout d'oxygène se place dans le plan cuivre oxygène CuO_2 .

- si l'on change des cations Re^i en Re^{i-1} ou si l'on ajoute un oxygène O^{2-} dans la structure, les porteurs injectés dans la structure sont des trous. On parle alors de *cuprate dopé aux trous* (cuprate de type-p).
- si l'on change des cations Re^i en Re^{i+1} , les porteurs supplémentaires dans la structure sont des électrons. On parle alors de *cuprate dopé aux électrons* (cuprate de type-n).

Le chiffre “ x ” représente donc le nombre de porteurs supplémentaires dans le plan CuO_2 par maille élémentaire. En réalité, comme nous le verrons dans le chapitre 4 la détermination exacte du dopage des plans cuivre-oxygène reste délicate et ne peut généralement pas être déduite par la formule chimique [5].

Le diagramme de phase obtenu en fonction du dopage est représenté figure 2.2. En traçant symétriquement les phases de cuprates dopés aux trous et dopés aux électrons, on obtient facilement une vue d'ensemble des similitudes et des différences entre ces deux types de composés². De part et d'autre du dopage nul $x=0$ se développe une phase antiferromagnétique (AF). Cette phase s'étend dans une gamme bien plus large du côté électron. A des dopages plus élevés, un dôme supraconducteur apparaît. Du côté dopé électrons, cette phase est beaucoup plus étroite et présente des températures critiques T_c bien plus faibles. Néanmoins un agrandissement de la phase supraconductrice de PCCO, NCCO et LSCO (figure 2.2), permet de voir que le dopage optimal (T_c max) se fait pour $x=0.15$ (PCCO) et $x=0.16$ (d'après l'analyse effectuée sur LSCO par Presland, Tallon *et al.* [6]) suggérant une réelle symétrie des côtés trou et électron. Au dessus de la température

²Au cours de cette thèse, nous avons étudié le cuprate dopé aux électrons PCCO. Dans cette partie introductive, pour établir les caractéristiques générales des cuprates de type-n, nous essayerons donc de citer des mesures effectuées sur ce composé. Lorsque cela ne sera pas possible, nous utiliserons des données du composé $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ (NCCO), un cuprate également dopé aux électrons, dont les propriétés sont très similaires à celles de PCCO.

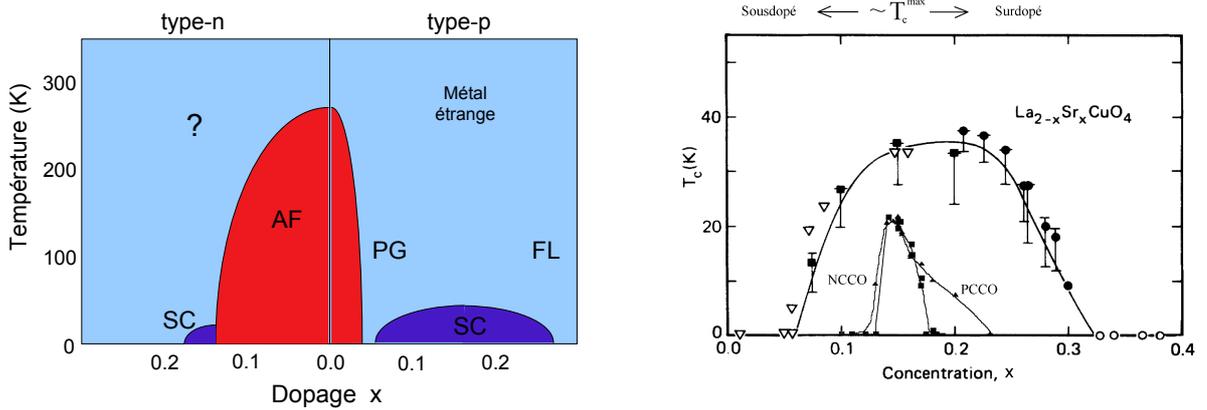


FIG. 2.2 – Gauche : Diagramme de phase général montrant la symétrie des cuprates dopés aux trous (type-p) et aux électrons (type-n). Légende : SC = phase supraconductrice ; AF = phase antiferromagnétique ; PG = pseudogap ; FL = Liquide de Fermi. Droite : Dôme supraconducteur des composés NCCO (cristal) [4], PCCO (couche mince) [7] et LSCO (cristal) [8]. Cet agrandissement de la phase supraconductrice permet de définir un dopage optimal (T_c^{max}). De part et d'autre de cette composition, on définit un côté sousdopé (dopage plus faible) et surdopé (dopage plus élevé). On remarque facilement à quel point la température critique est sensible au dopage du côté sous dopé (entre $x=0.13$ et $x=0.15$) pour les cuprates dopés aux électrons.

critique on distingue du côté trou, une phase de liquide de Fermi (FL), une phase de pseudogap (PG) et à haute température un métal ayant des caractéristiques étranges. Remarquons que dans les cuprates dopés aux électrons, l'existence de ces différentes phases n'est pas aussi bien établie.

2.2 Description théorique

Une question essentielle est alors de savoir si l'on peut décrire les propriétés dans ce diagramme de phase d'un point de vue microscopique. Pour cela, nous développerons succinctement les notions théoriques de la structure électronique des cuprates. Les différences et les similitudes entre les cuprates de type trou et de type électron seront explicitées à chaque fois que cela sera possible. Nous choisirons comme point de départ le dopage nul $x=0$ identique pour les cuprates dopés aux électrons et aux trous et nous nous concentrons sur le plan cuivre oxygène.

2.2.1 Théorie des bandes

La figure 2.3 permet de montrer la modification des niveaux atomiques de Cu et O due à l'environnement cristallin :

- les ions Cu^{2+} sont dans la configuration $3d^9$. Le champ cristallin lève la dégénérescence des orbitales d en stabilisant les orbitales atomiques qui ne pointent pas vers les oxygènes. Suivant la configuration des atomes Cu-O (octaédrique, pyramidal, octaédrique

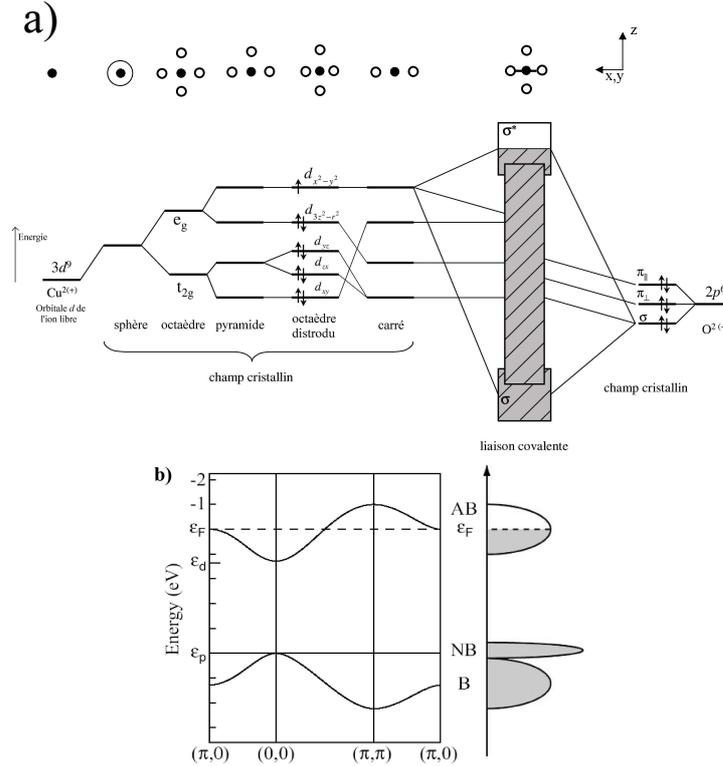


FIG. 2.3 – a) Effet du champ cristallin et hybridation des orbitales atomiques de Cu et O ; b) : calcul de structure de bande des liaisons covalentes Cu-O, on distingue les niveaux liant (B) anti-liant (AB) et non-liant (NB) ; b) : densité d'état équivalente de la structure de bande calculée.

distordu, carré) le champ cristallin peut lever entièrement la dégénérescence de ces deux niveaux t_{2g} et e_g pour former les niveaux d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ ³. On remarque que quelque soit l'environnement du cuivre dans les structures considérées, le niveau $d_{x^2-y^2}$ est toujours le plus défavorable énergétiquement. En remplissant alors les niveaux électroniques avec les 9 électrons de la couche d du cuivre, la dernière orbitale $d_{x^2-y^2}$ se trouve à moitié remplie.

- les ions O^{2-} sont dans la configuration $2p^6$. De la même façon, le champ cristallin lève la dégénérescence en trois niveaux (π_{\parallel} , π_{\perp} , σ) complètement remplis par les 6 électrons de la couche p de l'oxygène.

Le résultat de l'hybridation des orbitales de Cu et O est indiqué schématiquement au centre de la figure 2.3 (a). Le trou de la couche $3d$ du Cu est alors en haut des liaisons covalentes. Le calcul exact par la théorie des bandes est illustré figure 2.3 (b). La bande supérieure (l'état anti-liant (AB)) a un caractère prédominant de type $3d_{x^2-y^2}$. Cette bande étant à moitié remplie, le composé devrait être métallique.

³Par souci de simplification, seuls les niveaux relatifs des différents orbitales sont indiqués, les valeurs absolues peuvent être trouvées dans les références [9, 10]

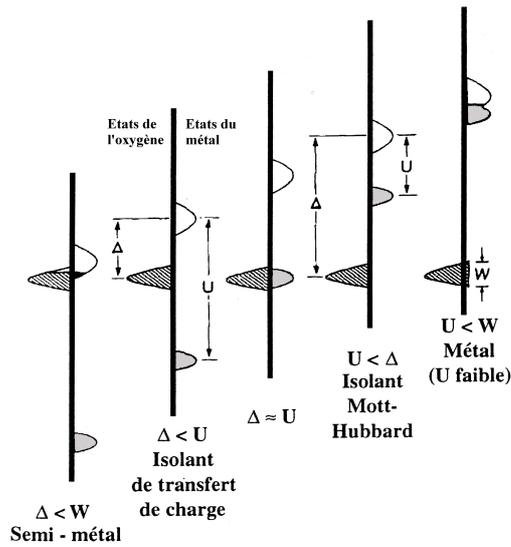


FIG. 2.4 – Effet de la répulsion coulombienne sur la densité d'état suivant les différentes valeurs relative de U , Δ et W .

Expérimentalement, ces composés à dopage nul sont des isolants antiferromagnétiques avec un gap électronique de 1-2eV [11] et une température de Néel de $T_N \sim 280K$. Cet échec de la théorie des bandes met en évidence l'effet des fortes corrélations électroniques dans ces systèmes. En effet, les orbitales d et f sont plus localisées que les orbitales s et p et il est nécessaire de prendre en compte la forte répulsion coulombienne U entre deux électrons de la même orbitale. Cette énergie de répulsion doit alors être comparée avec Δ , l'énergie qui sépare les états vacants du métal des états $2p$ remplis de l'oxygène et W la largeur de bande. Les différentes possibilités des valeurs relatives de U , W et Δ sont indiquées figure 2.4. Dans les oxydes de cuivre supraconducteurs $W < \Delta < U$ [12] les cuprates sont des isolants de transfert de charge.

2.2.2 Description schématique de l'isolant de transfert de charge

L'orbitale $3d_{x^2-y^2}$ se sépare en une bande de Hubbard supérieure (UHB) et en une bande de Hubbard inférieure (LHB) (voir figure 2.5). Le gap $\Delta_{CT}=(\Delta - W)$ représente l'excitation optique d'un transfert de charge (CT) de l'oxygène vers le métal. Du point de vue magnétique, chaque électron se localise sur chaque site Cu et porte un spin 1/2. Le recouvrement *direct* entre les orbitales du cuivre est très faible et ne donne pas lieu à l'interaction principale. Les liaisons Cu-O-Cu forment un angle de 180° et permettent un recouvrement *indirect* de l'orbitale du cuivre en faisant intervenir le ligand O. Cette interaction dite de superéchange [13] engendre un couplage antiparallèle des spins électroniques d'atomes de cuivre, donnant lieu à un ordre antiferromagnétique.

En dopant l'isolant de transfert de charge, deux possibilités ont été proposées.[14, 15, 16]

- le potentiel chimique est ancré au milieu de la bande de transfert de charge Δ_{CT} .

En dopant alors en électrons ou en trous, des états sont créés à l'intérieur du gap

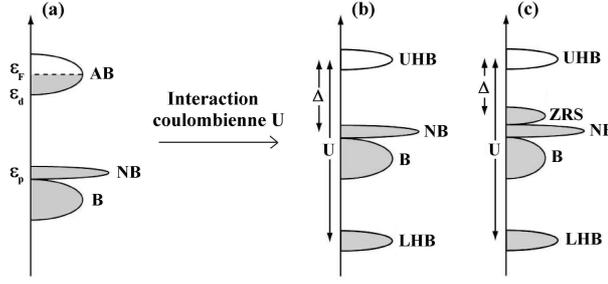


FIG. 2.5 – a) Densité d'état calculée par structure de bande; b) effet de l'interaction coulombienne sur la densité d'état; on remarque qu'il a formation d'une bande de Hubbard supérieure (UHB) et une bande de Hubbard inférieure (LHB) de part et d'autre des niveaux de type $2p$ de l'oxygène non liant (NB) et liant (B); c) hybridation du niveau corrélé Cu avec le niveau non liant des orbitales O créant un état dit de Zhang-Rice (cet effet sera discuté ultérieurement dans le texte) .

(flèches figure 2.6 A).

- le potentiel chimique est translaté vers le haut de la bande de valence en dopant avec des trous (figure 2.6 B) et vers le bas de la UHB en dopant avec des électrons (figure 2.6 C). Cette image similaire au dopage dans les semiconducteurs ne tient pas compte des fortes corrélations dans le système. Si celles-ci sont considérées, le poids spectral de chaque bande doit être renormalisé en fonction du dopage [17].

En théorie, il est possible de discriminer ces scénarios en effectuant des mesures de photoémission et de photoémission inverse sur un même composé faiblement dopé. En effet, cette méthode permettrait de mesurer l'emplacement de l'énergie de Fermi par rapport aux UHB et LHB. Expérimentalement, cette technique n'a pas encore permis d'obtenir des résultats clairs. Comme nous le verrons dans la section 2.3.2 (page 25), la combinaison de mesures optiques et de photoémission sur NCCO suggère fortement que le deuxième scénario est correct (figure 2.6 B et C). Dans le cadre de ce scénario il existe une réelle différence entre les propriétés électroniques des cuprates dopés en électron et celles des dopés en trou. Cette différence à $x=0$ devient beaucoup moins nette lorsque le composé est métallique.

2.2.3 Description exacte de l'isolant de transfert de charge

L'hamiltonien capable de décrire théoriquement l'isolant de transfert de charge dopé dans tout son diagramme de phase est celui de Hubbard à trois bandes :

$$\begin{aligned}
 \mathbb{H} = & -t_{pd} \sum_{\langle ij \rangle} p_j^\dagger (d_i + h.c.) - t_{pp} \sum_{\langle jj' \rangle} p_j^\dagger (p_{j'} + h.c.) \\
 & + \epsilon_d \sum_i n_i^d + \epsilon_p \sum_j n_j^p + U_d \sum_i n_{i\downarrow}^d n_{i\uparrow}^d \\
 & + U_p \sum_j n_{j\downarrow}^p n_{j\uparrow}^p + U_{dp} \sum_{\langle ij \rangle} n_i^d n_j^p \quad (2.1)
 \end{aligned}$$

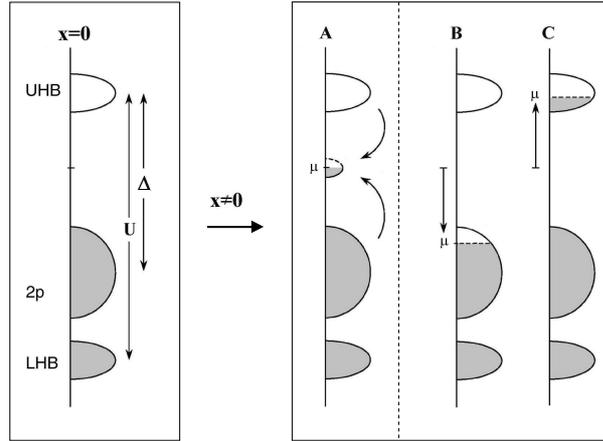


FIG. 2.6 – Dopage de l'isolant de transfert de charge. A $x=0$, les états occupés et non-occupés sont séparés par un gap de $\Delta_{CT}=(\Delta - W)$ (le schéma est simplifié ici par rapport à la figure 2.5 précédente car la bande centrale de type oxygène n'est pas décomposée en bande liante, non-liante et singulet de Zhang-Rice). Scénario (A) : en dopant l'isolant, le potentiel chimique est ancré au milieu de la bande de transfert de charge Δ_{CT} . Des états électroniques sont créés à l'intérieur du gap. Scénario (B) et (C) : En dopant en trou ou en électron, le potentiel chimique est translaté vers le bas de la bande de valence ou vers le haut de la bande de conduction. La renormalisation du poids spectral de ces bandes fortement corrélées lors du dopage n'est pas montrée ici.

Le symbole $\langle \rangle$ restreint la somme aux premiers voisins. p_j et d_i sont les opérateurs fermioniques qui détruisent des trous sur les orbitales p de l'oxygène j et d du cuivre i. $U_{p,d,pd}$ sont les répulsions coulombiennes intra et inter-orbitales et $t_{pp,pd}$ les intégrales de saut entre oxygènes et entre cuivre et oxygène. Cet hamiltonien décrit a priori complètement la structure électronique des cuprates, car il considère explicitement les orbitales $O2p_x$, $O2p_y$ et $Cu3d_{x^2-y^2}$. Cependant sa résolution s'avère extrêmement complexe et reste irréalisable jusqu'à présent.

2.2.4 Simplification en une bande.

Une première simplification de ce modèle a été effectuée par Zhang et Rice [18]. Pour comprendre la méthode employée, revenons sur les diagrammes des densités d'états (figure 2.5). Les auteurs ont remarqué qu'en dopant l'isolant de transfert de charge avec un trou, celui-ci est essentiellement localisé sur l'état non liant de type 2p de l'oxygène. La combinaison de ce trou mobile avec un trou de la bande de Hubbard supérieure peut former un singulet ou un triplet de spin. Le singulet ayant ici une énergie plus basse, il est possible de se débarrasser de l'orbitale de l'oxygène pour ne garder que celle du cuivre, à condition de pouvoir décrire le trou supplémentaire comme un trou de spin nul sur le site de Cu (singulet de Zhang-Rice). Cette observation permet de décrire l'isolant de transfert de charge comme un isolant de Mott Hubbard *effectif* (voir figure 2.4) où le singulet de Zhang-Rice devient la bande de Hubbard inférieure et la bande de Hubbard supérieure reste identique. Ces deux bandes UHB et LHB *effectives* sont alors séparées par un gap

de Mott effectif U_{eff} de l'ordre de Δ . L'hamiltonien complet 2.1 se simplifie pour donner :

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

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, $\langle ij \rangle$ identifie les plus proches voisins et les $n_{i, \sigma} = c_{i, \sigma}^\dagger c_{i, \sigma}$ sont les opérateurs nombre de trous. Le premier terme dans cet hamiltonien décrit l'énergie cinétique en terme de saut d'un site i à j ; ce terme est en compétition avec le second terme dans cet hamiltonien qui représente la répulsion coulombienne favorisant la localisation des électrons. Même si cette approche n'est pas acceptée universellement [19, 20], ce modèle est largement utilisé dans la littérature. Dès 1987, Anderson a suggéré que l'essentiel de la physique des cuprates est contenu de la modèle de Hubbard à une bande.

L'utilisation de ce modèle de Hubbard à une bande se fait généralement en prenant deux cas limites :

- la limite couplage fort $U \gg t$ permet d'étudier l'injection de porteurs dans un isolant de Mott à dopage nul ;
- la limite de couplage faible $U \ll t$ est utilisée à dopage élevé dans l'état métallique et traite des corrélations électroniques en perturbation.

Nous décrirons à présent ces deux limites, puis nous comparerons directement ce modèle aux résultats expérimentaux.

2.2.5 Couplage fort et modèle t-J

Dans la limite $U/t \gg 1$, l'hamiltonien de Hubbard à une bande peut être réécrit en :

$$\mathbb{H} = P_s \left(-t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} (c_{i, \sigma}^\dagger c_{j, \sigma} + h.c.) + \frac{J}{2} \sum_{\langle ij \rangle} (S_i S_j - \frac{n_i n_j}{4}) \right) P_s \quad (2.3)$$

L'opérateur P_s projette dans le sous-espace des états ne présentant pas de double occupation sur un site. $J = 4t^2/U$ est l'énergie de superéchange entre deux Cu^{2+} ; S_i et S_j sont les spins de deux sites Cu proches voisins. n_i et n_j sont les taux d'occupation des sites i et j . A dopage nul $x = 0$, le modèle t-J se simplifie pour donner l'Hamiltonien de Heisenberg :

$$\mathbb{H} = \frac{J}{2} \sum_{ij} \left(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} \right) \quad (2.4)$$

A une dimension les résultats exacts des chaînes de spin 1/2 existent [21]. Cependant dans les cuprates, le problème devient très complexe car la bidimensionnalité et la limite quantique extrême $S=1/2$ donnent lieu à de fortes fluctuations qui ne sont pas prises en compte dans cet hamiltonien 2.4 (voir figure 2.7). La température de Néel est alors réduite de $J \sim 1500K$ à $300K$ [22].

2.2.6 Couplage Faible

La limite de couplage faible du modèle $t - J$ utilise comme point de départ le coté opposé du diagramme de phase dans le régime surdopé (voir diagramme de phase général

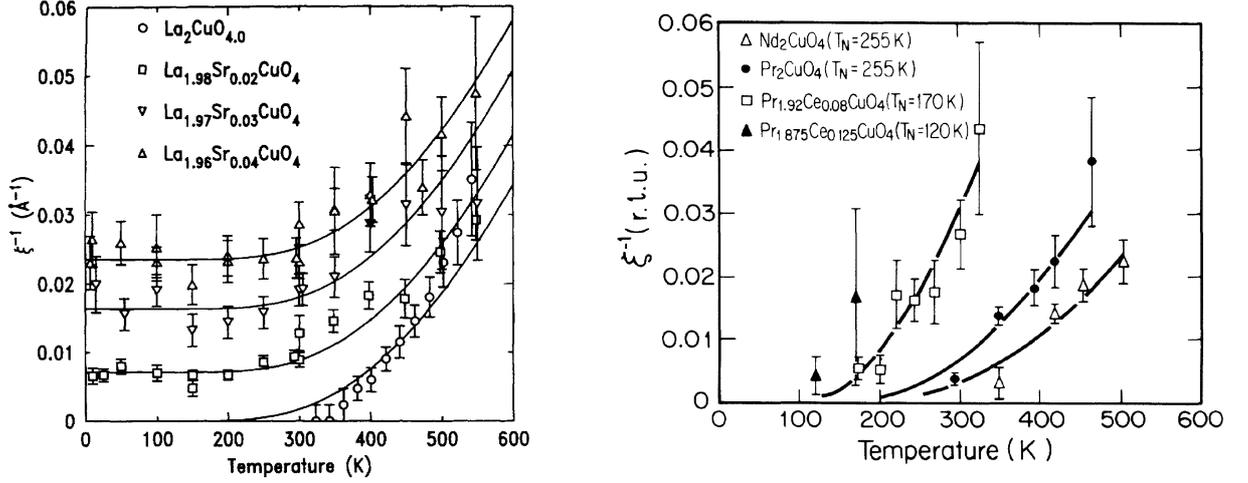


FIG. 2.7 – Longueur de corrélation antiferromagnétique pour LSCO (gauche) [23] et NCCO et PCCO (droite) [24] en fonction de la température et du dopage. A 100K au dessus de la température de Néel (figure 2.18 et 2.18) la longueur de corrélation antiferromagnétique mesurée expérimentalement est supérieure à 100\AA .

figure 2.2). On suppose alors que l'interaction coulombienne est suffisamment écrantée, ce qui permet de décrire les propriétés électroniques en terme de liquide de Fermi ⁴. Les quasiparticules et la surface de Fermi sont bien définies. Le calcul complet de la structure de bande se fait en utilisant la méthode de "Local Density Approximation" (LDA). Les résultats obtenus sont représentés figure 2.8 pour LSCO [25] et NCCO [26]. On remarque que dans les deux composés considérés une seule bande (anti-liante) croise le niveau de Fermi. Notons que dans la famille des oxydes supraconducteurs, cette caractéristique relève de l'exception.

Pour obtenir une expression analytique de la dispersion de cette bande de conduction, il est possible d'ajuster celle-ci en utilisant la relation de dispersion obtenue à partir de l'hamiltonien 2.2 dans la limite $U \ll t$:

$$\epsilon_p = -2t_1(\cos p_x + \cos p_y) + 4t_2 \cos p_x \cos p_y - 2t_3(\cos 2p_x + \cos 2p_y) - \mu \quad (2.5)$$

t_i représente les intégrales de transfert entre premier, deuxième et troisième voisin. Les valeurs d'ajustement t_1 , t_2 et t_3 obtenues pour Bi-2212 [27, 28] sont égales a⁵ :

$$t_1 = 0.38eV \quad (2.6)$$

$$t_2 = 0.32t_1 \quad (2.7)$$

$$t_3 = 0.5t_2 \quad (2.8)$$

⁴La théorie des liquides de Fermi (introduite par Landau) permet de simplifier l'analyse des propriétés physiques des systèmes en interaction, en redéfinissant les porteurs de charges en terme de quasiparticules. Celles-ci sont caractérisées par un temps de vie effectif et une masse effective.

⁵Les valeurs absolues de ces intégrales de transfert varient dans la littérature à $\pm 15\%$. Cependant le rapport entre t_1 , t_2 ne change pratiquement pas car il est nécessaire d'utiliser $t_2/t_1=[0.3, 0.4]$ pour rendre compte de la surface de Fermi mesurée.

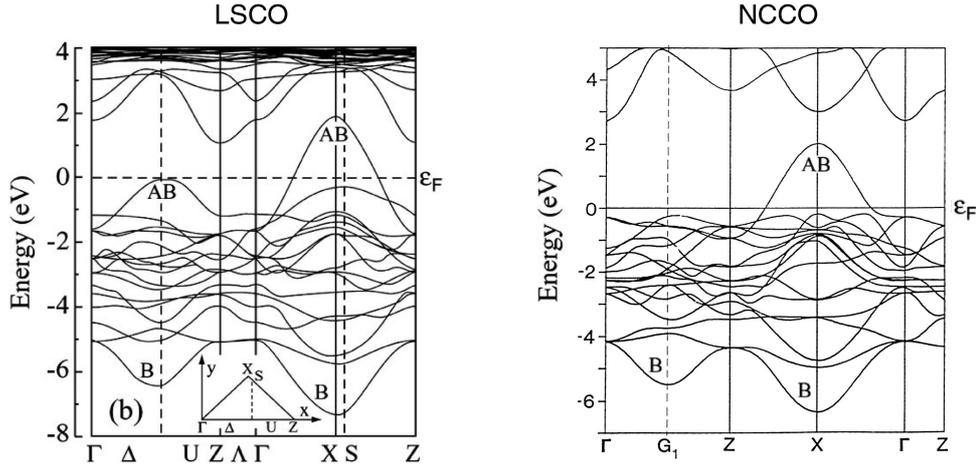


FIG. 2.8 – Structure de bande de LSCO [25] et NCCO [26] calculée par Local Density Approximation' (LDA). Les niveaux de Fermi sont indiqués pour les composés non dopés $x=0$. Pour NCCO optimalement dopé $x=0.15$, le niveau de Fermi est translaté de 0.2eV au dessus du niveau de Fermi tracé dans la figure de droite.

Dans l'état très faiblement dopé, comme nous l'avons remarqué précédemment il est possible de différencier les cuprates dopés aux électrons et dopés aux trous grâce à une structure de bande (figure 2.6). Dans l'état métallique, dans la limite du couplage faible, cette différence n'est plus aussi nette. En effet, si l'on compare les deux structures de bandes calculées (figure 2.8) on constate que celles-ci présentent les mêmes caractéristiques générales. Le niveau de Fermi est placé dans la moitié inférieure de la bande de conduction. Cet emplacement a pour conséquence directe de former des surfaces de Fermi ouvertes de type trou⁶ (voir figure 2.9) dans ces deux composés.

A haute température :

Le modèle de couplage faible prédit que les cuprates se comportent comme un liquide de Fermi. Théoriquement, ces surfaces de Fermi vérifient le théorème de Luttinger. Celui-ci stipule que l'aire comprise à l'intérieur des courbes $\epsilon_p(p_x, p_y)$ (équation 2.5) varie comme $(1+x)$ (partie grisée dans la figure 2.9 de droite).

Basse température :

Les lignes en pointillés sur la figure 2.9 représentent les bords de zone de Brillouin antiferromagnétique. Les parties de la surface de Fermi qui croisent ce bord de zone sont connectées par le vecteur d'onde antiferromagnétique $\mathbf{Q}=(\pi/a, \pi/a)$. La susceptibilité de spin est alors renforcée en ces points de la surface de Fermi. Les conséquences de ce renforcement de la susceptibilité à basse température se traitent différemment suivant la dopage :

- dans la partie surdopée du diagramme de phase, ces interactions ont été décrites

⁶Une surface de Fermi est dite de type trou si elle est centrée autour de (π, π) dans l'espace de phase. De façon complémentaire, une surface de Fermi est dite de type electron si elle est centrée autour de $(0,0)$ dans l'espace de phase.

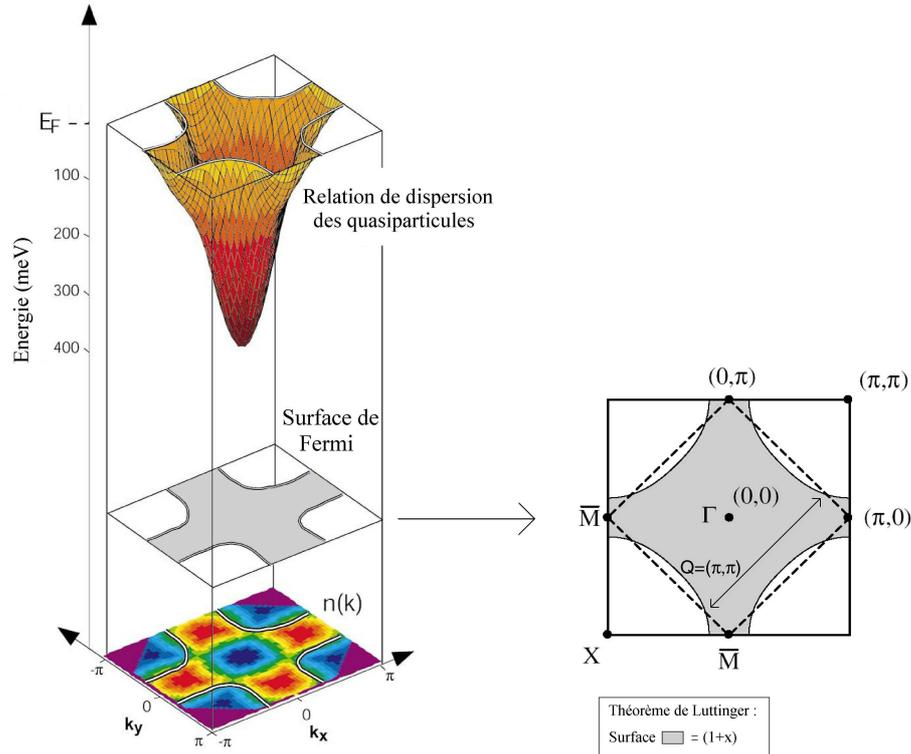


FIG. 2.9 – Gauche : Représentation de la relation de dispersion des quasiparticules suivant k_x et k_y pour le cuprate du type-p ou typ-n. En coupant la relation de dispersion au niveau de Fermi E_F on obtient la surface de Fermi (figure de droite). Les lignes en pointillé représentent les bords de zone de Brillouin antiferromagnétique séparé par le vecteur $Q=(\pi, \pi)$

de façon semi-phénoménologique par Pines [29] dans un modèle de liquide de Fermi quasi antiferromagnétique (NAFL). Ce calcul distingue les quasiparticules connectées par le vecteur antiferromagnétique \mathbf{Q} et les quasiparticules formant le reste de la surface de Fermi. On parle alors de Hot spots (partie de la surface de Fermi avec de quasiparticules ayant un temps de vie très court) et Cold spots (partie de la surface de Fermi avec des quasiparticules ayant un temps de vie très long) .

- Toujours dans ce modèle de bandes, dans la partie sousdopée du diagramme de phase, les corrélations magnétiques sont introduites en perturbation dans le calcul de structure de bande. Le modèle le plus raisonnable introduit un couplage de superéchange AF qui engendre une onde de densité de spin des porteurs de la bande de conduction [30][31]. La modification de la relation de dispersion est présentée figure 2.10. On remarque l'ouverture d'un gap d'amplitude Δ_{SDW} dans certaines directions de la surface de Fermi. Les propriétés physiques de cette phase onde de densité de spin seront discutées plus en détail dans la section 7.1.6 page 138, lors de la présentation des résultats obtenus au cours de cette thèse.

Théoriquement, le passage entre la limite de couplage fort et couplage faible reste très flou. La compréhension des dopages intermédiaires est l'un des plus grands enjeux de la physique des supraconducteurs.

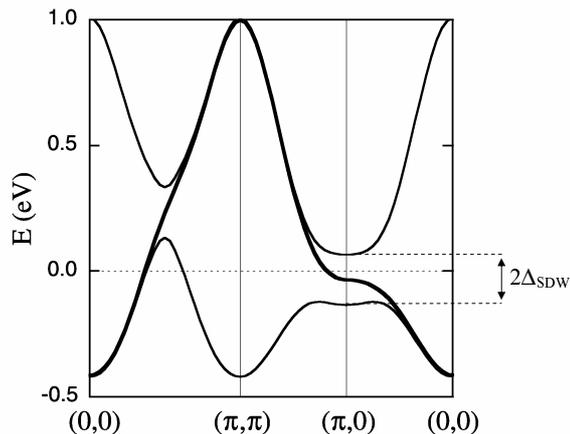


FIG. 2.10 – Calcul de la structure de bande avec (ligne fine) et sans (ligne épaisse) interaction antiferromagnétique [32]. Dans le premier cas, on remarque l’ouverture d’un gap dans certaines portions de la surface de Fermi. Le composé se trouve dans une phase d’onde densité de spin. Plus l’interaction est forte, plus le gap Δ_{SDW} augmente et plus la portion de la Surface de Fermi gappée est importante.

2.3 Résultats expérimentaux

Dans cette deuxième section, nous essayerons de décrire les résultats expérimentaux de l’état normal en fonction du dopage et de la température. Comme nous le verrons, le diagramme de phase des cuprates est très riche en propriétés. Le problème se pose alors de pouvoir discriminer, parmi tous les effets observés, ceux qui sont importants pour comprendre le mécanisme de la supraconductivité. Nous regarderons en premier les limites fort dopage et faible dopage. Nous décrirons ensuite des propriétés physiques observées pour des dopage intermédiaires où l’on observe la phase dite de pseudogap. Dans ce chapitre, nous laisserons de côté la réponse optique des cuprates qui sera traitée dans le chapitre suivant.

2.3.1 Etat “normal”

Cette limite est intuitivement la plus simple dans le modèle $t - J$ car on s’attend à un comportement de type liquide de Fermi. Cependant, nous montrerons que même l’utilisation de cette limite comme point de départ pour comprendre le diagramme de phase est difficilement justifiable.

Mesure de transport

Du côté trou : les mesures de résistivité DC dans le plan ab montrent une variation linéaire en température, contrairement au Liquide de Fermi qui prédit une variation en T^2 (voir figure 2.11)⁷. Notons que cette caractéristique n’est valable que dans le composé op-

⁷dans un liquide de Fermi, cette variation quadratique provient à basse température des interactions quasiparticules-quasiparticules.

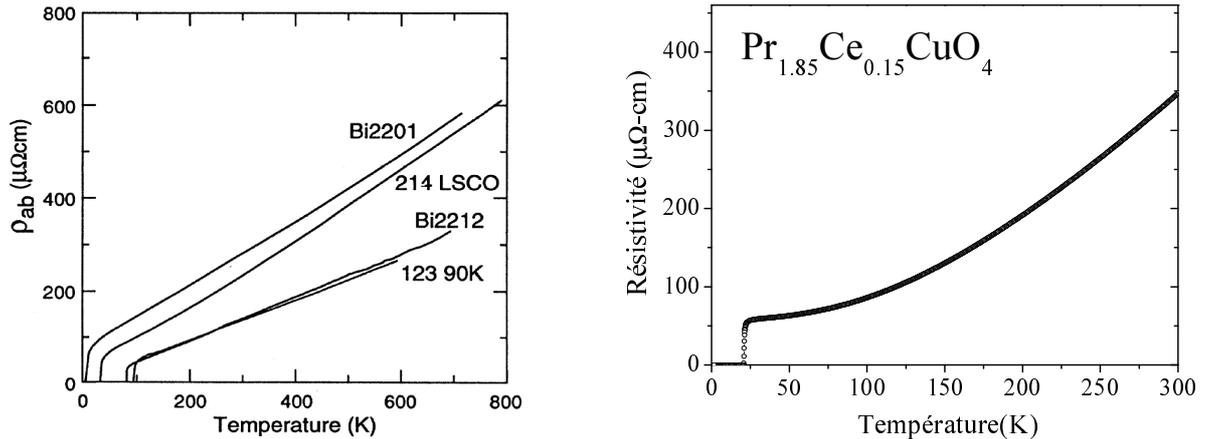


FIG. 2.11 – Gauche[35] : résistivité des cuprates dopés aux trous optimalement dopés. Droite[33] : résistivité du cuprate dopé aux électrons PCCO optimalement dopé ($x=0.15$)

timalement dopé, car de part et d'autre de ce dopage, la résistivité s'écarte de la linéarité. Du côté électron : la variation de la résistivité n'est jamais linéaire. Pour l'optimalement dopé $\rho(T)$ varie comme $T^{1.5}$ (voir figure 2.11). A d'autres dopages $\rho(T) \propto T^\alpha$ avec $\alpha=[1.2;1.6]$ [33]⁸.

Cette déviation du comportement de l'état métallique par rapport au liquide de Fermi se retrouve dans les mesures de spectroscopie infrarouge (chapitre 3) et dans les spectres d'ARPES.

Mesure d'ARPES

Les mesure d'ARPES (angle resolved photoemission spectroscopy) permettent de mesurer la fonction spectrale des quasiparticules du système⁹ $A(k, \omega)$. Dans un liquide de Fermi, la réponse des quasiparticules forme un pic dans les courbes EDC. Ce pic est caractérisé par sa fréquence centrale égale à $\epsilon(k)$ (équation 2.5) et par sa largeur Σ'' (partie imaginaire¹⁰ de la "Self energy" qui représente en première approximation le temps de vie des quasiparticules).

Expérimentalement, dans l'état normal, ce pic n'est pas bien défini dans les spectres EDC des cuprates (comme on peut la voir dans la figure 2.12 de gauche). Il est possible de représenter phénoménologiquement les courbes EDC en supposant que Σ varie en fréquence. La partie imaginaire de cette fonction est tracée figure 2.12 de droite.

Puisque le pic de quasiparticules n'est pas précisément défini dans les courbes EDC, la détermination d'une surface de Fermi devient difficile. Pour tenter néanmoins de définir les

⁸La résistivité $\rho_c(T)$ suivant l'axe c se comporte de façon similaire à $\rho_{ab}(T)$ dans les cuprates dopés aux électrons mais a une variation en température de type isolant pour les cuprates dopés aux trous sousdopés [34]

⁹En se plaçant à une position fixe dans l'espace réciproque et en traçant cette fonction spectrale en fonction de l'énergie ω , on obtient des courbes EDC (energy dispersion curves). Au contraire, en se fixant à une seule énergie et en se déplaçant en k dans la zone de Brillouin, on obtient des spectres MDC (momentum distribution curves). Nous utiliserons principalement les courbes EDC dans ce chapitre.

¹⁰pour une définition de la self énergie voir chapitre 5 page 83

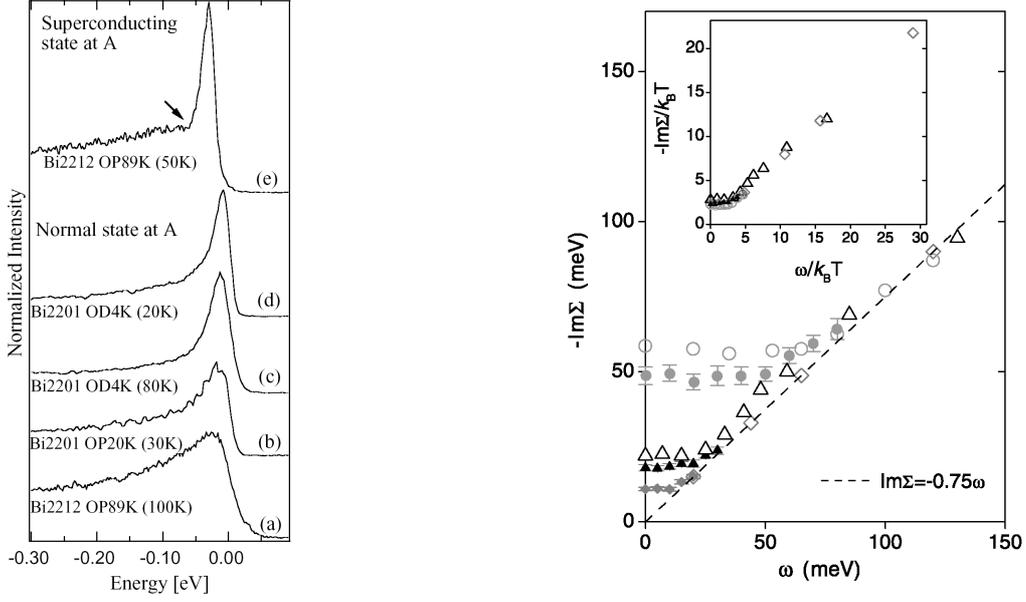


FIG. 2.12 – Gauche[36] : Spectre EDC en fonction du dopage de Bi-2212 et Bi-2201. Dans l'état normal on remarque que le pic des quasiparticules est relativement "bien" défini pour les composés surdopés. Étrangement, dans l'état supraconducteur, le pic de quasiparticules apparaît clairement quelque soit le dopage. Droite[37] : Variation de la partie imaginaire de la self énergie Σ en fonction de la fréquence dans un modèle de liquide Fermi marginal de Bi-2212 entre 300K et 48K. Encart : Σ'' en fonction de Ω/T . Les courbes se superposent ce qui suggère un comportement critique universel. Ce point sera discuté ultérieurement pour le modèle QCP (section 2.4.2 page 40).

contours d'une telle surface, les courbes de EDC sont généralement intégrées sur $\pm 30\text{meV}$ autour de l'énergie de Fermi dans la première zone de Brillouin (voir figure 2.13). Le maximum de l'intensité dans les images obtenues est alors défini comme étant la surface de Fermi.

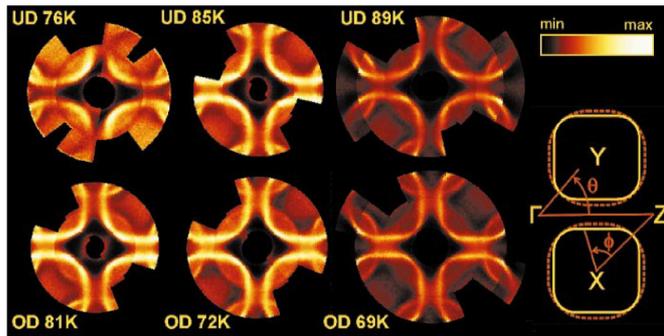


FIG. 2.13 – Surface de Fermi de (Bi,Pb)-2212 déduite en intégrant les spectre EDC à $\pm 30\text{meV}$. [38]

Liquide de Fermi Marginal

Pour expliquer le comportement anormal de la phase métallique Varma *et al.* [39] ont proposé une théorie de liquide de Fermi marginal phénoménologique. L'idée principale est de considérer que les électrons du système interagissent avec un spectre d'excitation bosonique qui a la forme suivante :

$$B(\omega) \propto \min\left(\frac{\omega}{T}, 1\right) \quad (2.9)$$

Ce spectre bosonique n'a pas d'énergie caractéristique à part la température et présente donc un comportement critique quantique [39]. Pour obtenir une convergence de la self energy, il est nécessaire d'introduire une fréquence de coupure ω_c dans l'équation 2.9 (voir figure 2.14). On obtient alors la self énergie des quasiparticules à température nulle de la forme (voir figure 2.14) :

$$\text{Im}\Sigma \propto \omega \quad \text{et} \quad (2.10)$$

$$\text{Re}\Sigma \propto \ln \frac{\omega}{\omega_c} \quad (2.11)$$

Dans le cadre de cette théorie phénoménologique, la résistivité varie linéairement en température et l'inverse du temps de vie effectif (voir section 3.1.2 page 46) varie linéairement en fréquence [39].

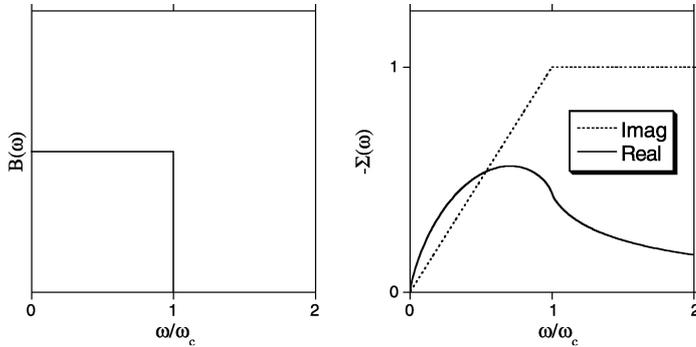


FIG. 2.14 - Gauche : Spectre bosonique ($T=0$) utilisé dans la théorie de liquide de Fermi marginale. Droite : partie réelle et imaginaire de la self énergie déduite à partir de $B(\omega)$ [32].

2.3.2 Etat très faiblement dopé

ARPES - Dans les cuprates dopés aux électrons, si l'on considère que la charge supplémentaire se place dans la bande de Hubbard supérieure, ces composés offrent la possibilité de mesurer le gap effectif de Mott. En effet, comme le potentiel chimique s'ancre en bas de la bande de Hubbard supérieure (UHB), les mesures d'ARPES peuvent sonder les niveaux électroniques des énergies inférieures, dans la bande de Hubbard inférieure¹¹. La dispersion cette bande a ainsi été obtenue pour $x \approx 0$ (voir figure 2.15).

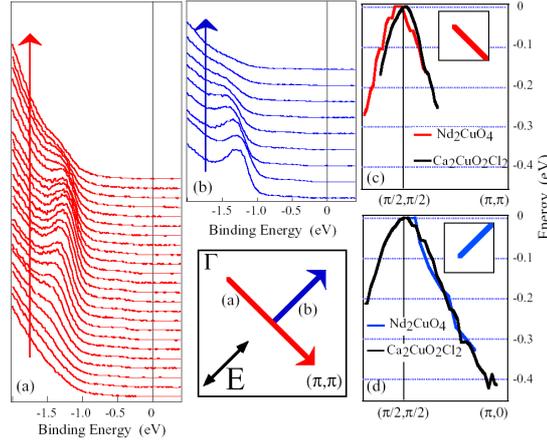


FIG. 2.15 – Spectres de photoémission [40] du composé *NCCO* proche du dopage nul suivant la direction : (a) $(0,0) \rightarrow (\pi,\pi)$ en rouge ; (b) $(\pi/2,\pi/2) \rightarrow (0,\pi)$ en bleu. Les figures (c) et (d) présentent la dispersion de la structure de bande dans la direction indiquée. Notons que les courbes ont été décalées pour pouvoir comparer la bande LHB de *NCO* avec un autre isolant de transfert de charge (*CCOCl*). Ainsi le haut de la bande de *NCCO* figure (c) et (d) n'est pas à 0eV mais à -1.3eV en dessous du niveau de Fermi.

Le maximum est centré à $(\pi/2, \pi/2)$ et à 1.3eV en dessous du niveau de Fermi. La valeur de ce gap est similaire au gap de 1.6eV vu en optique (voir figure 2.16). La légère différence entre ces valeurs absolues a été expliquée par des simulations numériques de modèle t_1, t_2, t_3, U (voir figure 2.16). Cette étude a montré que la forme particulière des bandes LHB et UHB (figure 2.16) engendre un gap optique direct de 1.6eV et un gap indirect en ARPES de 1.3eV .

¹¹Dans les cuprate dopés aux trous, le niveau de Fermi se placent en haut de la bande de Hubbard inférieure (LHB). Il faut alors faire de la photoémission inverse pour sonder le gap de transfert de charge.

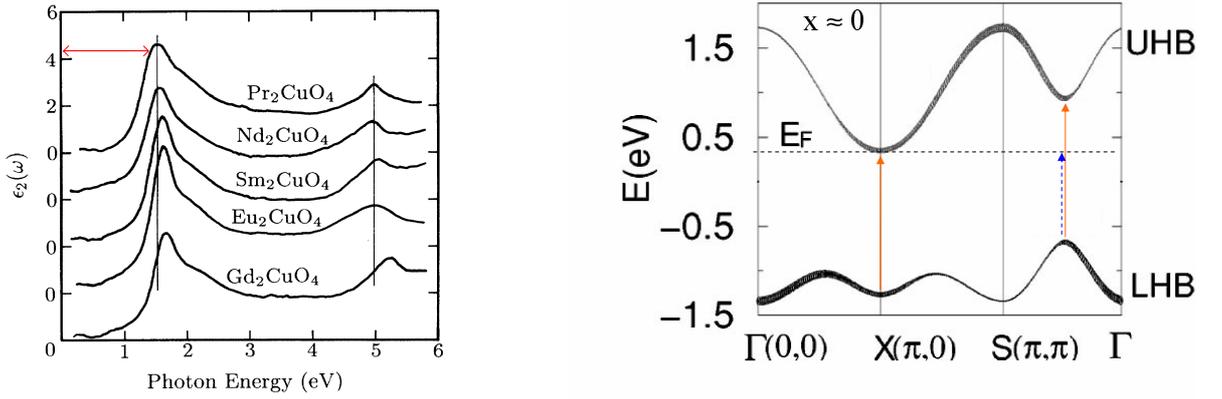


FIG. 2.16 – Gauche[41] : mesure du gap de transfert de charge pour la structure T' Re_2CuO_4 avec $Re=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$. La fonction optique représentée est la partie imaginaire de la fonction diélectrique ϵ_2 . Celle-ci est proportionnelle à σ_1/ω comme nous le montrerons dans le chapitre 5 équation.5.29 Le premier maximum est interprété comme le transfert de $O\ 2p-Cu\ 3d$, le deuxième maximum (autour de $5eV$) est interprété comme le transfert de $O\ 2p-Cu\ 4s$. Droite[42] : Représentation schématique du gap observé en ARPES (flèche bleue) et en optique (flèche rouge). Dans l'état très faiblement dopé, le niveau de Fermi est en bas de la bande UHB. Le minimum du gap optique est à (π, π) et à $(\pi, 0)$ et le minimum vu en ARPES est à $(\pi/2, \pi/2)$. Cette structure de bande est calculée par simulation du modèle t_1, t_2, t_3, U_{eff} pour $x=0$; le niveau de Fermi a été recalibré en bas de la bande UHB pour $x \approx 0$.

Résistivité - A dopage nul les cuprates sont des isolants de transfert de charge. A haute température, comme nous l'avons montré dans la section précédente, la résistivité ne suit pas la théorie de liquide de Fermi mais est néanmoins métallique. La température de transition métal-isolant $T_{Met-Ins}$ entre ces deux limites a pu être déterminée dans tout le diagramme de phase en appliquant un champ magnétique (60T pulsé pour La-214 [43] et 10T pour PCCO [7]) pour détruire la phase supraconductrice.¹² Les résultats sont présentés figure 2.17. On remarque que :

- la ligne de transition $T_{Met-Ins}$ se termine à un dopage critique à l'intérieur du dôme supra pour une composition légèrement supérieure au dopage optimal.
- dans le cas de PCCO, deux types de variations en température ont été utilisées pour tenter d'ajuster le comportement de $\rho(T)$ en température mais sans succès ; (i) en $\log(1/T)$ caractéristique d'une localisation faible et (ii) en $\exp(-T_0/T)^n$ avec $n=1/2, 1/3$ et $1/4$, caractéristique d'un transport variable range hopping (VRH). Comme nous le montrerons, les données d'optique peuvent éventuellement aider à éclaircir ces résultats.
- la transition isolant métal se produit à des températures inférieures à la température de mise en ordre antiferromagnétique [44] comme le montre les flèches dans la figure 2.17.

¹²Le comportement isolant est alors défini ici lorsque $d\rho(T)/dT < 0$. Une définition plus rigoureuse, mais difficilement vérifiable même sous champ magnétique serait $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{\rho(T)} = 0$.

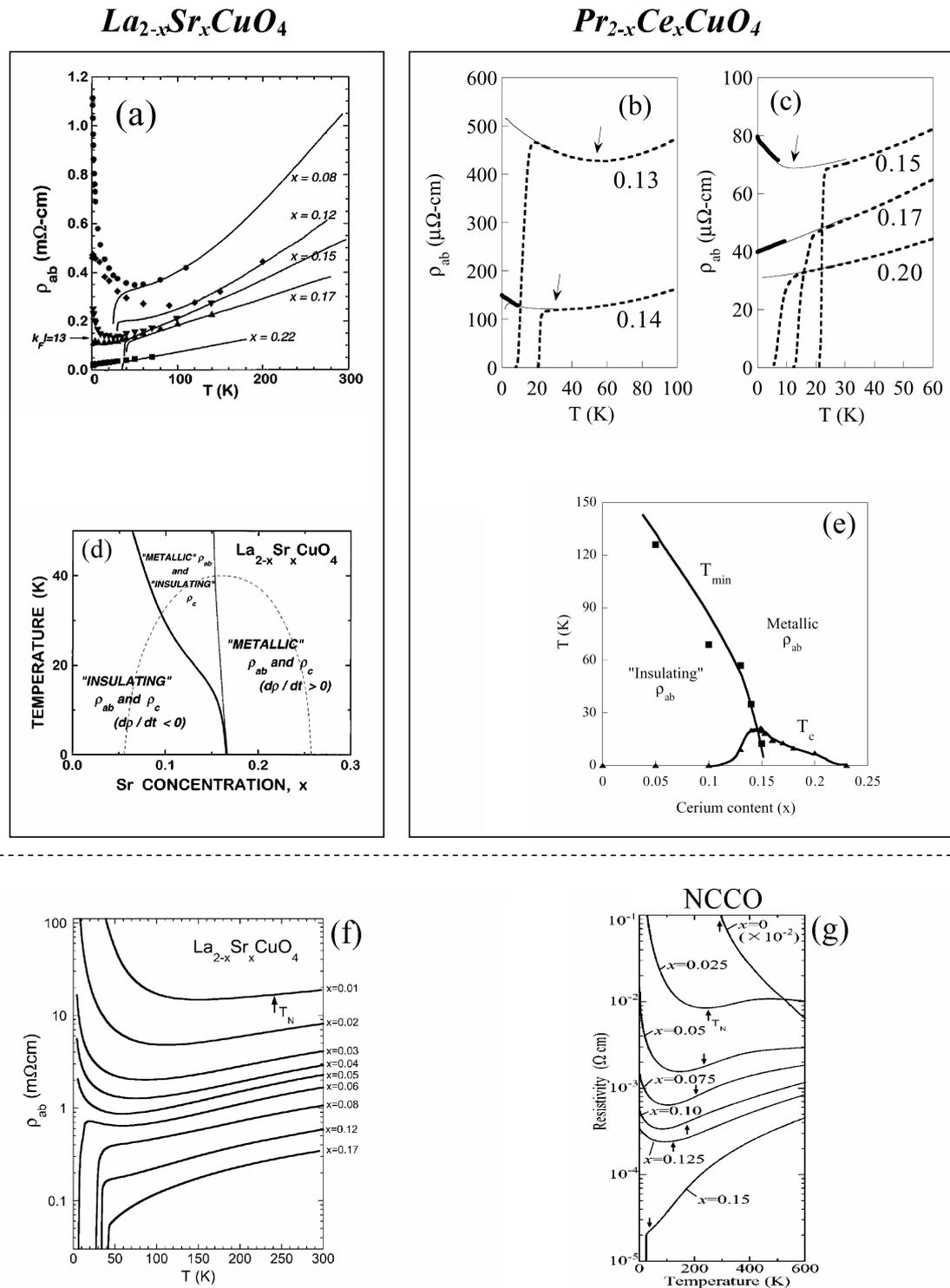


FIG. 2.17 – Résistivité de LSCO (a) [43] et PCCO (b) et (c) [7] en fonction du dopage. A basse température un champ magnétique de 60T (pour La-212) pulsé et 10T (pour PCCO) est appliqué pour éliminer le dôme supraconducteur. La transition isolant-métal (définie comme la température en dessous de laquelle $d\rho(T)/dT < 0$) est tracée figure (d) en fonction du dopage pour LSCO (représentation schématique) et figure (e) pour PCCO. La température de Néel des composés LSCO (f) et NCCO (g) est indiquée par une flèche sur les courbes de résistivité. On remarque que $T_{\text{Met-Ins}} < T_N$.

Neutrons - Dans le cadre du modèle t-J, dans l'état très faiblement dopé il existe une réelle différence entre les cuprates dopés aux électrons et ceux dopés aux trous du point de vue magnétique.

- lorsque l'on rajoute un électron supplémentaire dans l'isolant de Mott effectif, celui-ci se place dans la bande de Hubbard supérieure (qui est essentiellement de type Cu). Un des ions Cu^{2+} devient alors Cu^+ , de spin total nul et ne contribue plus à l'ordre magnétique. L'injection d'électrons dilue donc l'ordre magnétique très régulièrement. (voir figure 2.18(a) du côté gauche).
- lorsque l'on dope du côté trou, le spin supplémentaire est partagé entre les atomes de Cu et d'oxygène (singulet de Zhang-Rice, figure 2.5). L'alignement AF est dilué mais également légèrement frustré. L'ordre magnétique est alors détruit plus efficacement à faible dopage (voir figure 2.18 (a) du côté droit).

Cette explication permet de comprendre qualitativement l'importance de la phase AF du côté électron par rapport à celle du côté trou. Cet effet de dilution se voit bien à faible dopage lorsque l'on remplace les atomes de Cu dans $La_2CuO_{4+\delta}$ par des impuretés non magnétiques Zn. En effet la température de Néel diminue très progressivement lors de cette substitution (voir figure 2.18 (a) du coté droit). Cependant, en augmentant le dopage, des calculs de dilution de spin par méthode Monte Carlo ont montrés que cet argument ne permet pas d'expliquer quantitativement les limites de la phase antiferromagnétique. Comme on peut le voir dans la figure 2.18(b), le seuil de percolation z_p de l'ordre magnétique dans un modèle de dilution AF 2D se produit pour $x = 0.4$. Cette valeur est en bon accord avec le diagramme de phase magnétique AF $La_2Cu_{1-z}(Zn, Mg)_zO_4$, mais elle est beaucoup trop grande pour le cuprate type électron NCCO où $x_c \sim 0.18$ [46]¹³.

¹³En comparant le diagramme de phase de NCCO et la figure 2.2 (page 12), on constate que ce seuil de percolation est situé à l'intérieur du dôme supraconducteur. Pour $0.125 < x < 0.15$ les mesures de μSr [47] suggèrent une coexistence spatiale de phases antiferromagnétique et supraconductrice dans l'échantillon. Il est nécessaire de considérer cette conclusion avec prudence car les échantillons mesurés aux neutrons ont un volume typique de $0.5cm^3$, et, comme nous le verrons dans le chapitre 4 ces cristaux même réduits

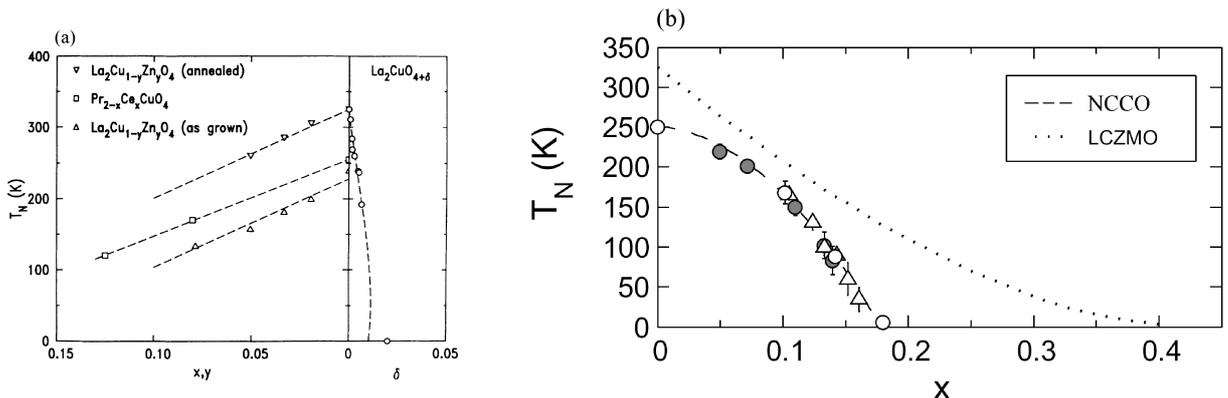


FIG. 2.18 – (a)[45] : Température de Néel de PCCO, $La_2CuO_{4+\delta}$ et $La_2Cu_{1-y}Zn_yO_4$. La phase antiferromagnétique s'étend sur une plus large gamme de dopage lorsque le réseau antiferromagnétique est simplement dilué (pour PCCO et LCZO). (b)[46] : cependant à des dopages plus élevés, on remarque que la température de Néel d'un réseau dilué de spin 1/2 à deux dimensions s'annule autour de $x=0.4$, alors que la T_N de NCCO s'annule autour de $x=0.18$.

2.3.3 Pseudogap

Le diagramme de phase général (figure 2.2) indique la présence d'une phase dite de pseudogap (PG) du coté sousdopé des cuprates dopés aux trous. Cette phase se caractérise par diverses anomalies observées expérimentalement que nous tenterons de décrire.

RMN- Historiquement la RMN fut la première spectroscopie à mettre en évidence un comportement anormal dans les composés sousdopés. Dès 1989, les courbes de $(T_1T)^{-1}$ montraient un maximum à une température T^* bien au dessus de T_c (voir figure 2.19). Cette quantité étant proportionnelle à la partie imaginaire de la susceptibilité de spin $\chi''(Q_{AF}=(\pi,\pi),\omega)$, la température T^* a été interprétée comme la signature de l'ouverture d'un gap de spin en $q = (\pi, \pi)$.

En diminuant la température, les mesures RMN ont également mis en évidence une anomalie décroissance du Knight shift K_s du coté sousdopé[48] (voir figure 2.19 de droite). Cette quantité est proportionnelle à la partie réelle de la susceptibilité $\chi'(q = 0, \omega)$. Dans un liquide de Fermi, K_s représente la susceptibilité de Pauli qui varie très peu en température. Dans les cuprates dopés aux trous K_s varie fortement avec la température. La décroissance du Knight shift en dessous de la température T° a été interprétée comme l'ouverture d'un pseudogap en $q = 0$. Cette température est cependant difficile à définir mais on peut facilement voir qu'elle est bien supérieure à T^* . Le lien exact entre ces deux processus ne fait pas encore l'objet d'un consensus.

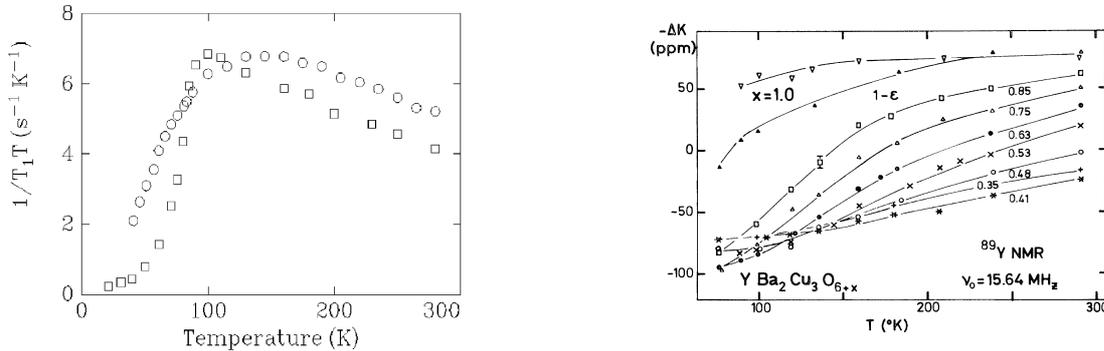


FIG. 2.19 – Gauche[49, 50] : mesure de $({}^{63}T_1T)^{-1}$ en fonction de la température de Y-123 optimalement dopé (symboles carrés) et sousdopé $T_c = 60K$ (symboles ronds). Droite[48] : mesure du Knight shift en fonction de la température de Y-123 pour différents dopages

Peu d'expériences ont été réalisées en RMN dans les cuprates dopés aux électrons car le moment magnétique¹⁴ du Nd ou du Pr masque quasiment toutes les propriétés intéressantes. Cependant Williams *et al.* [52] affirment que le T_1 mesuré sur le cuivre dans PCCO (sous un champ magnétique H supérieur à H_{C2}) n'est pas perturbé par le magnétisme de Pr. Comme $(T_1T)^{-1}$ ne fait qu'augmenter lorsque la température diminue, ils en déduisent l'absence de pseudogap.

peuvent avoir des gradients de Ce relativement importants.

¹⁴Des mesures de diffusion élastique des neutrons ont estimé le moment magnétique du Pr à $\sim 0.08\mu_B$ [51]

Résistivité - Du côté trou, en dessous de la température T^* , $\rho(T)$ montre un décrochement très net de la linéarité du côté sous dopé (voir figure 2.20)[53]. Au contraire, du côté électron, aucune anomalie n'a été reportée à haute température dans les courbes de résistivité $\rho \propto T^\alpha$.

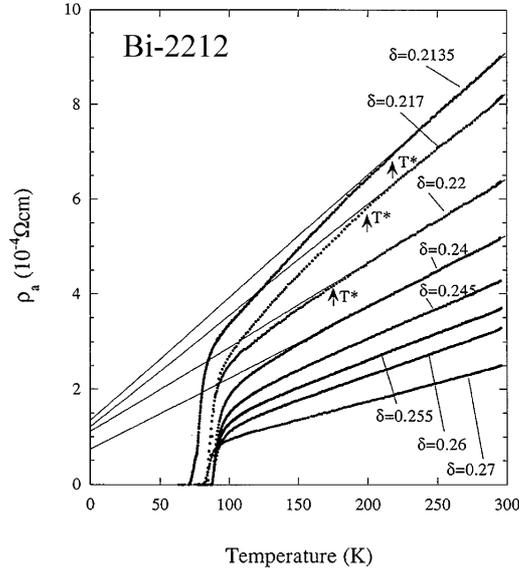


FIG. 2.20 – Résistivité de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{6+\delta}$ en fonction de la température dans le régime sousdopé[53]. On remarque que la résistivité décroche à T^* par rapport au comportement linéaire à des températures relativement élevées.

Photoémission - La photoémission étant une technique relativement nouvelle, il a fallu attendre jusqu'en 1996 pour observer la phase pseudogap. Celle-ci se manifeste dans les courbes EDC par un décalage des spectres par rapport au niveau de Fermi ("leading edge")(voir figure 2.21(a)). L'ouverture de ce gap dans les excitations électroniques présente une anisotropie dans l'espace des k . A $T = T^*$, le gap s'ouvre suivant les directions antinodales. En diminuant la température, ce gap s'ouvre progressivement jusqu'aux régions nodales (voir figure 2.21(b)). Proche de T_c le pseudogap a donc une symétrie d identique au gap supraconducteur (comme nous le verrons section 2.3.4). Cette similitude avec le gap supraconducteur se voit clairement si l'on symétrise les courbes EDC (mesure à (π, π)) par rapport à l'énergie de Fermi.(figure 2.21(c)). On remarque en effet que le pseudo gap évolue de façon continue dans le gap supraconducteur pour $T < T_c$.

Dans les cuprates dopés aux électrons, l'observation de ce pseudogap n'a pas été réalisée mais ceci pourrait être dû aux énergies mises en jeu qui sont de l'ordre de la résolution expérimentale.

Parallèlement au "leading edge", les spectres EDC de photoémission ont mis en évidence une structure à haute énergie (100meV-200meV) du côté sousdopé (dont l'évolution en température n'a pas été encore mesurée). Celui-ci se manifeste proche des régions antinodales dans les cuprates dopés aux trous et dans la région $(0.65\pi, 0.3\pi)$ pour les cuprates dopés aux électrons. Cette dissymétrie a été interprétée par le fait que les surfaces de Fermi des cuprates dopés aux trous et des cuprates dopés aux électrons ne croisent pas aux mêmes endroits la zone de Brillouin antiferromagnétique (voir figures 2.22 (c) et (d)).

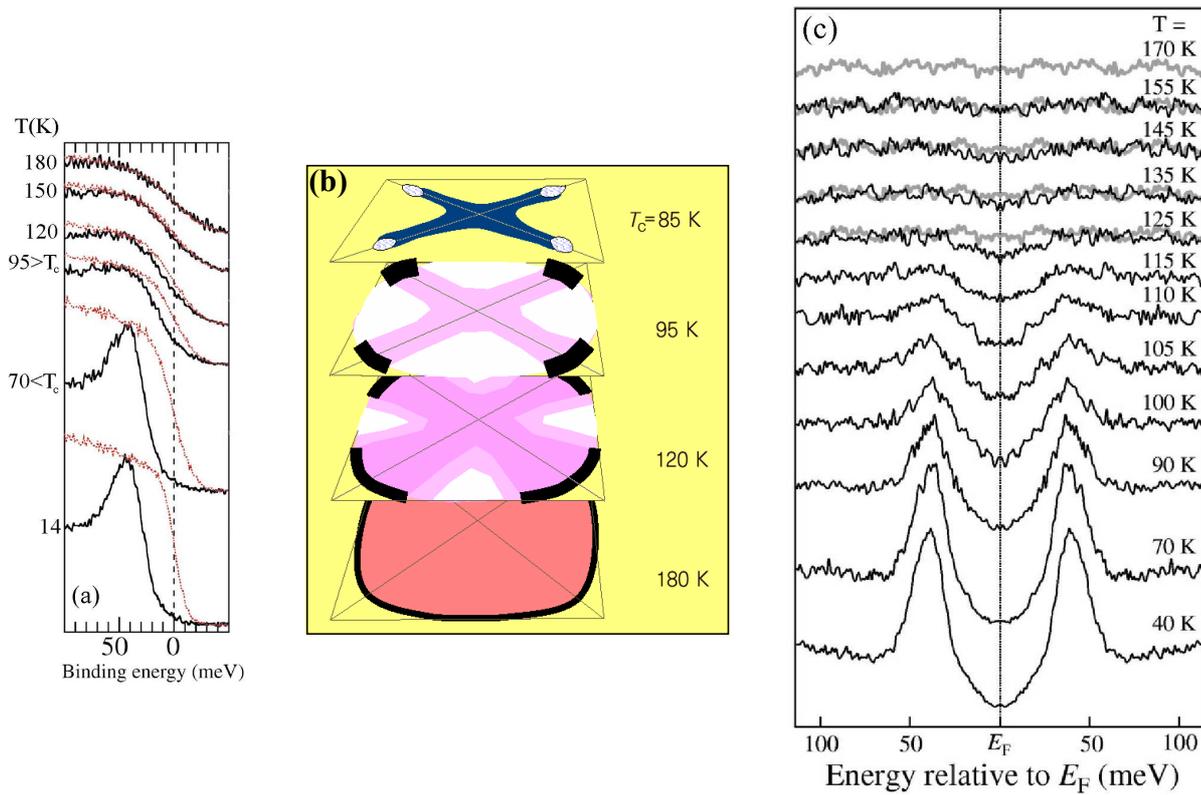


FIG. 2.21 – (a) courbes Signature du pseudogap de faible énergie dans Bi-2212 (sousdopé $T_c = 85K$) autour des régions antinodales $(\pi, 0)$ [54] (les courbes claires représentent les spectres EDC de référence de Pt). (b) représentation schématique de l'ouverture du pseudogap dans l'espace de phase en fonction de la température[54]. (c) symétrisation des spectres EDC de Bi-2223 ($T_c = 108K$) dans les régions antinodales. On remarque que le "leading edge" évolue de façon continu dans le gap supraconducteur[55].

Remarquons enfin que les pseudogaps de faible énergie et de haute énergie dans les cuprates dopés aux trous semblent être reliés car leur dépendance en fonction du dopage est similaire (voir figure 2.23).

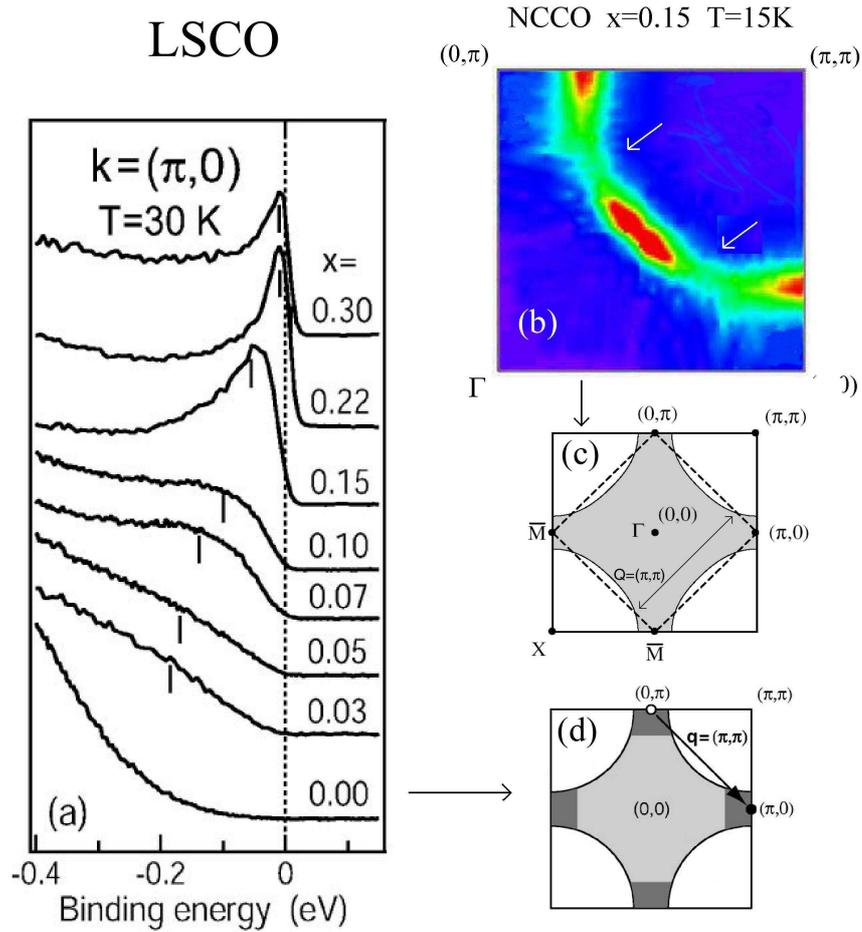


FIG. 2.22 – Spectre EDC de LSCO à 30K en fonction du dopage x [56, 57]. La valeur du gap de haute énergie est indiquée par un trait. (b) surface de Fermi de NCCO $x=0.15$. Un gap de haute énergie $\sim 100\text{meV}$ est présent en $(0.65\pi, 0.3\pi)$ (indiqué par les flèches blanches)[40]. (c) représentation schématique du croisement de la surface de Fermi avec la zone de Brillouin antiferromagnétique dans les dopés aux électrons (c) et dopés aux trous (d).

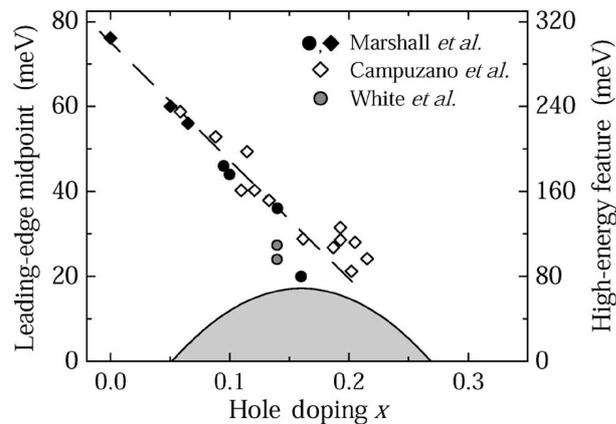


FIG. 2.23 – Evolution de l'amplitude du pseudogap de haute (losange) et de basse énergie (cercle) en fonction du dopage[57].

2.3.4 Phase supraconductrice

A première vue, la phase supraconductrice des cuprates n'est pas si différente de celle des supraconducteurs classiques. Elle présente en effet une résistance nulle et un effet Meissner. Les mesures de marches de Shapiro dans Y-123 et de quantification du flux magnétique [58] ont montré que les objets supraconducteurs ont une charge de $2e$ et des mesures de RMN [59, 60] ont montré que ces porteurs s'appariaient dans l'état singulet. Pour comprendre les différences fondamentales entre les supraconducteurs à haute température critique et les supraconducteurs conventionnels, il est nécessaire de décrire en premier lieu la théorie BCS. Celle-ci permet de comprendre remarquablement bien tous les résultats expérimentaux des supraconducteurs conventionnels¹⁵.

Supraconducteur conventionnel et théorie BCS

La théorie BCS (Bardeen, Cooper, Schrieffer 1957 [62]) a été la première théorie microscopique de l'état supraconducteur. Son élaboration a nécessité les outils de théorie à N-corps développés dans les années 1950. L'idée clé de cette théorie est de montrer que l'interaction électron-phonon peut engendrer une interaction attractive entre les électrons. Ce mécanisme peut se comprendre de la façon suivante : quand un électron bouge à travers le réseau cristallin, celui-ci attire les ions positifs sur son passage (représenté dans la figure 2.24). A cause de la masse importante des ions, leur dynamique est beaucoup plus lente que celle des électrons en mouvement. La région reste distordue même après que l'électron initial l'ait quittée. Cette région polarisée positivement attire à son tour un deuxième électron. Ce mécanisme permet donc une interaction attractive entre deux électrons via les interactions avec le réseau. Cette interaction est à la même position spatiale mais se trouve décalée dans le temps. Ces deux électrons forment alors une paire, dite paire de Cooper. L'interaction entre ces deux électrons peut s'écrire (dans un modèle

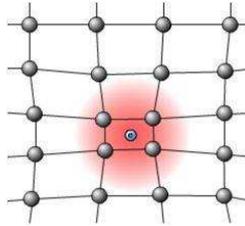


FIG. 2.24 – Représentation schématique de la déformation du réseau lors du passage d'un électron.

”jellium” [63]) :

$$V(\mathbf{q}, \omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{q^2 + k_s^2} + \frac{4\pi^2 e^2}{q^2 + k_s^2} \frac{\omega_{\mathbf{q}}^2}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2} \quad (2.12)$$

¹⁵Récemment, les mesures basse température sur le composé MgB_2 ont montré une phase supraconductrice en dessous de 40K. Ce composé est considéré comme un supraconducteur conventionnel mais présente des aspects plus complexes tels que l'existence de 2 gap supraconducteurs sur différentes portions de la surface de Fermi [61]

où $1/k_s$ est un longueur d'écrantage, $\omega_{\mathbf{q}}$ la fréquence d'un phonon de vecteur d'onde q . Le premier terme est la répulsion coulombienne écrantée, et le deuxième terme est l'interaction via les phonons. Celui-ci est attractif pour $\omega < \omega_{\mathbf{q}}$. Cette expression est cependant trop simple pour rendre compte de l'état supraconducteur car elle devient nulle pour $\omega = 0$. Cependant cette équation illustre bien le fait que l'interaction via le phonon peut être du même ordre de grandeur que la répulsion coulombienne. L'état fondamental du système à N-corps a été deviné par Cooper :

$$|\Psi_{\mathbf{G}}\rangle = \prod_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_M} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow}^*) |\phi_0\rangle \quad (2.13)$$

Avec $|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1$ et $|\phi_0\rangle$ l'état du vide. La probabilité d'occuper une paire ($\mathbf{k} \uparrow \mathbf{k} \downarrow$) est $|v_{\mathbf{k}}|^2$, alors que la probabilité qu'elle ne soit pas occupée est $|u_{\mathbf{k}}|^2 = 1 - |v_{\mathbf{k}}|^2$. En utilisant la méthode variationnelle, on trouve :

$$u_{\mathbf{k}}^2, v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2}(1 \pm \epsilon_k/E_k) \quad (2.14)$$

E_k représente l'énergie d'excitation d'une quasiparticule de vecteur d'onde k ; Cette énergie est égale à :

$$E_k = \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta_k^2} \quad (2.15)$$

où ϵ_k est la dispersion de l'état normal et Δ_k représente un gap dans le spectre des excitations élémentaires de l'état supraconducteur (voir figure 2.25 de gauche). La variation BCS du gap en fonction de la température est tracée figure 2.25. A température nulle on trouve¹⁶ :

$$\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c} = 3.52 \quad (2.16)$$

Pour $T \lesssim T_c$, on trouve :

$$\Delta(T) \approx 3.2 T_c \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \quad (2.17)$$

Dans la théorie BCS, on suppose en général que l'interaction responsable de l'appariement est isotrope, ce qui entraîne un gap isotrope de symétrie s , $\Delta_k = \Delta$. Néanmoins, d'autres symétries sont possibles tant qu'elles restent compatibles avec les représentations irréductibles du groupe ponctuel de symétrie. Les cuprates (dopés aux trous et aux électrons) faisant partie du groupe D_{4h} , on trouve alors que les symétries $d_{x^2-y^2}$, g , et d_{xy} sont également possibles [66], ainsi que certaines combinaisons linaires telles que $d_{x^2-y^2} + is$, $d_{x^2-y^2} + id_{xy}$ et $s + id_{x^2-y^2}$.

Phase supraconductrice des cuprates

Décrivons à présent les résultats expérimentaux des cuprates supraconducteurs.

¹⁶Ce rapport est calculé dans un traitement BCS en couplage faible. Comme nous le verrons, ce rapport est beaucoup plus élevé dans les cuprates, ce qui suggère une théorie de couplage fort. Celle-ci fut élaboré par Eliashberg [64]. Dans cette théorie le rapport de l'équation 2.16 peut atteindre 5.1.

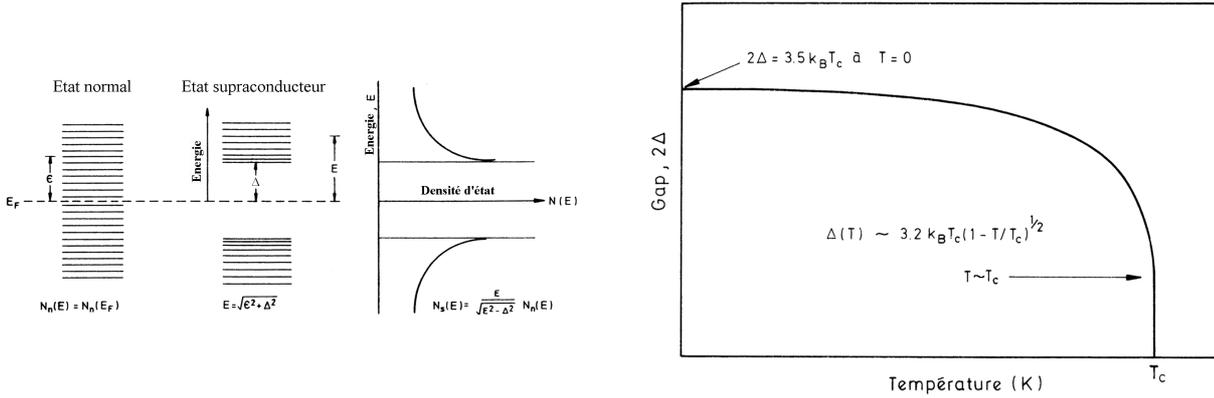


FIG. 2.25 – Gauche : ouverture d'un gap dans la densité d'état à basse température. Droite dépendance en température du gap [65].

Symétrie du gap

L'identification de la symétrie du gap supraconducteur suscita de nombreuses recherches, car l'on estimait à l'époque que cette découverte permettrait de discriminer les différents types de mécanisme d'appariement. Décrivons brièvement les résultats de ces recherches.

Supraconducteur dopé au trous - Les mesures de chaleur spécifique, de RMN et de longueur de pénétration ont permis d'établir la présence d'excitation à basse énergie dans l'état supraconducteur, suggérant la présence de nœuds dans la symétrie du gap. Des mesures relativement récentes d'ARPES et de transformé de Fourier d'images Tunnel (par Davis *et al.* [67]) ont confirmé ce résultat en indiquant que le minimum du gap supraconducteur est à 45° sur la surface de Fermi (voir figure 2.26).

Toutes ces mesures sont cependant sensibles uniquement à l'amplitude du gap et non à sa phase. Des mesures de Corner Squid et de tri-cristal ont permis d'établir un changement de phase de part et d'autre des nœuds. Le consensus actuel est établi autour de la symétrie de gap $d_{x^2-y^2}$ (voir figure 2.26) :

$$\Delta_k = \Delta_0(\cos k_x a - \cos k_y a) \quad (2.18)$$

Supraconducteur dopé aux électrons - Les mesures de longueur de pénétration dans PCCO sousdopé montrent une décroissance trop faible à basse température pour être la signature d'une symétrie s . Pour le composé optimalement dopé et surdopé, cette variation de $\lambda(T)$ s'ajuste parfaitement avec un gap de symétrie $d_{x^2-y^2}$. Des mesures de tri-cristal (dans des configurations bien particulières, voir figure 2.27) ont montré un demi quantum de flux caractéristique de la symétrie $d_{x^2-y^2}$. L'anisotropie du gap supra dans l'espace réciproque a été observée en ARPES mais la valeur du gap 2Δ est inférieure à la limite de la résolution expérimentale.

Du côté dopé aux électrons, la comparaison de mesures similaires tend donc progressivement vers un consensus de symétrie $d_{x^2-y^2}$ du gap supraconducteur. Cependant le

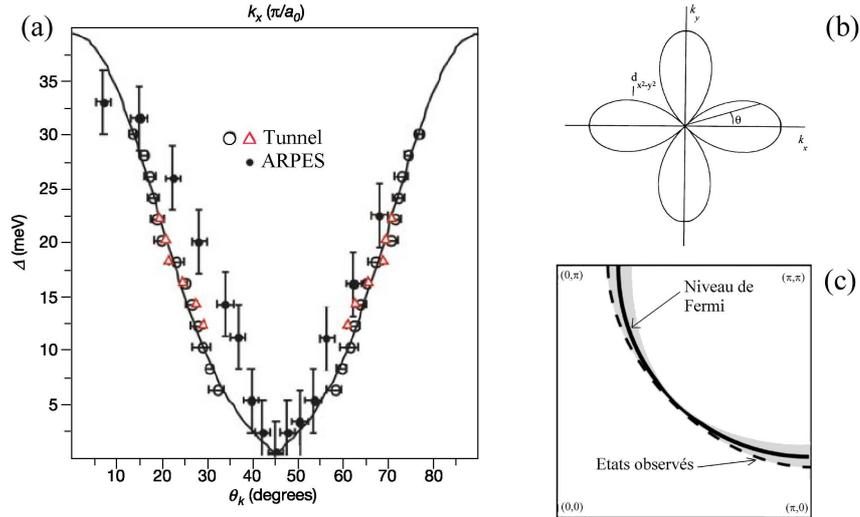


FIG. 2.26 – (a) Gap supraconducteur mesuré en ARPES et STM (traitement des images par transformée de Fourier) [67, 68] pour Bi-2212 optimalement dopé en fonction de l'angle sur la surface de Fermi (définie figure (b)). Les figures (b) et (c) représentent deux manières habituelles de montrer la symétrie $d_{x^2-y^2}$ du gap supraconducteur : la figure (b) représente l'amplitude absolue du gap supraconducteur ; la figure (c) représente l'ouverture du gap sur la surface de Fermi.

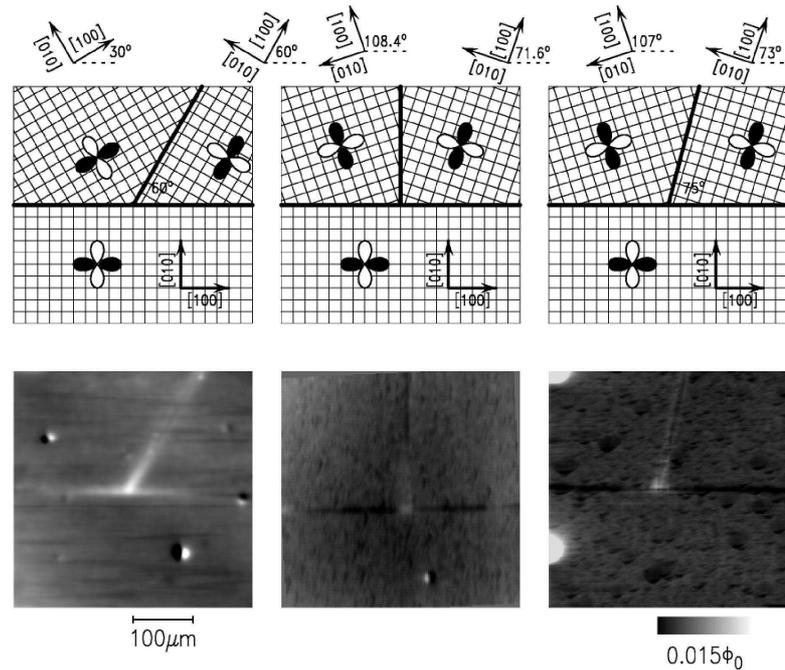


FIG. 2.27 – Expérience de Tricristal de Tseui et al. sur NCCO optimalement dopé $x = 0.15$ [69]. L'orientation des grains est indiquée dans les figures du haut. La figure de gauche montre le cas où une jonction π est réalisée. Des mesures de magnétométrie montrent la présence d'un demi quantum de flux dans cette configuration uniquement (figure du bas) conformément à une symétrie $d_{x^2-y^2}$.

débat reste ouvert car plusieurs mesures de jonction tunnel sont contradictoires. En effet certains groupes ont montré que le pic de conduction à tension nulle, caractéristique d'un gap $d_{x^2-y^2}$ [70], est présent dans les composés PCCO sousdopés mais pas dans les composés optimalement dopés et surdopés [71]. L'idée d'un changement de symétrie en fonction du dopage et plus particulièrement d'une composante supplémentaire dans le paramètre d'ordre du côté surdopé (voir tableau 2.1) a également été suggérée pour les cuprates dopés aux trous [72].

Longueur de cohérence

La longueur de cohérence des supraconducteurs classiques est de plusieurs centaines d'Angstrom alors que celle des cuprates est de l'ordre de 20Å dans le plan (ab) pour les cuprates de type trou et de 80Å pour les cuprates de type électron [73]. Suivant l'axe c , la longueur de cohérence est de 2Å (type trou) et de 8Å (type électron). Les cuprates sont alors essentiellement composés de plans Josephson couplés.

Rapport entre Δ et T_c

Comme nous l'avons mentionné auparavant, dans la théorie BCS le rapport entre le gap supra et la température critique est de 3.52 dans la limite de couplage faible (équation 2.16). Pour les cuprates dopés aux trous, des mesures d'ARPES et de tunnel ont mesuré la dépendance du gap supraconducteur en fonction du dopage [74]. Comme on peut le voir figure 2.28 le maximum du gap Δ ne suit pas la température critique; le rapport passe de 6 dans le surdopé à 15 dans le sousdopé. Dans les composés sousdopés ce rapport peut difficilement être expliqué par la théorie BCS, même dans la limite de couplage fort.

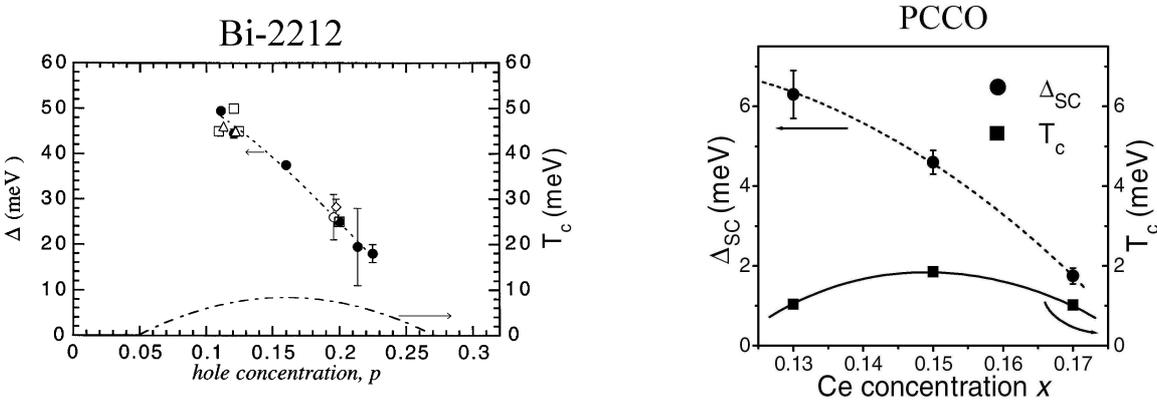


FIG. 2.28 – Gauche : Mesure de gap supraconducteur vu par ARPES (symbole ouvert) et tunnel (symbole plein) [74]. Droite : Gap supraconducteur de PCCO mesuré en tunnel [71]

La comparaison des figures 2.28 (gap supraconducteur) et 2.23 page 32 (pseudogap) permet de se rendre compte des remarquable similitude de l'évolution du gap supraconducteur et du pseudogap dans le diagramme de phase. Dans les cuprates dopés aux électrons, la faible valeur du gap ne permet pas de suivre sa dépendance en dopage en ARPES. Les mesures de tunnel [71] et de Raman [75] ont trouvé une variation du rapport $2\Delta/k_B T_c$

similaire aux dopés trous. Celui-ci est égal à 3.4 (surdopé $x=0.17$) et à 12.4 (soudopé $x=0.13$)(figure 2.28)

Energie d'appariement

Dans la théorie BCS, l'attraction entre deux électrons se fait via les interactions avec le réseau. L'énergie des phonons du système est alors l'énergie caractéristique du mécanisme d'appariement. En comparant des mesures de spectroscopie infrarouge au dessus et en dessous de la température critique, il est possible de quantifier cette énergie caractéristique d'appariement par la règle de somme Ferrell, Glover et Tinkham (FGT) (voir section 5.2.3 page 96). Pour les supraconducteurs conventionnels, celle-ci est de l'ordre de 5Δ (\sim énergie des phonons). Pour les cuprates supraconducteurs de type trou soudopés, ce même type d'analyse montre que l'énergie d'appariement est de l'ordre de $1.5eV \sim 30\Delta$ (Bi-2212) et $0.5eV \sim 20\Delta$ (Y-123) [76, 77, 78]. Ces mesures semblent difficiles à concilier avec un mécanisme de type BCS dans la limite propre ou sale.

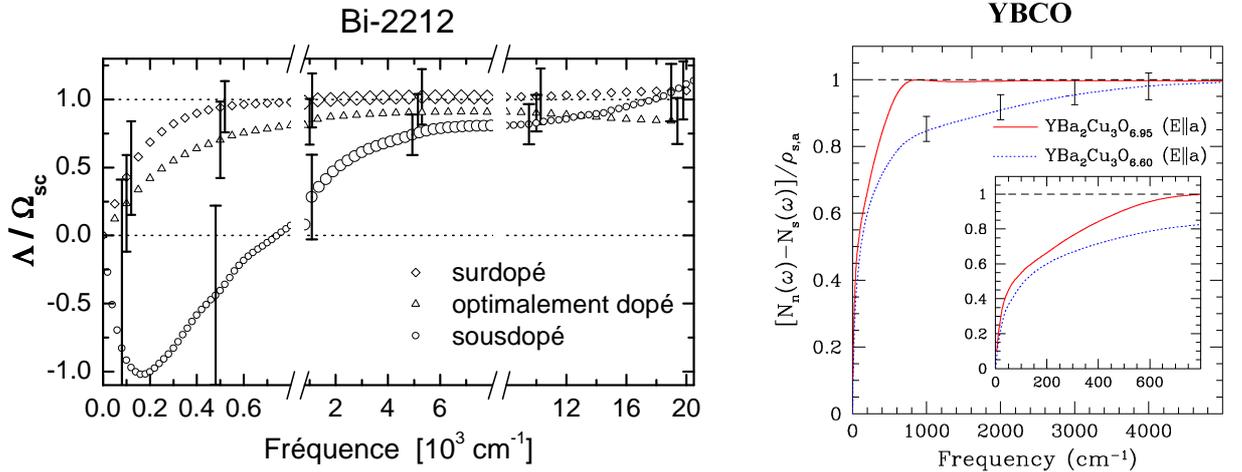


FIG. 2.29 – Gauche[76] : Règle de somme FGT mesurée pour Bi-2212 soudopé, optimalement dopé et surdopé. Droite[77] : Règle de somme FGT mesurée pour YBCO soudopé et optimalement dopé. Ces courbes montrent qu'il est nécessaire d'intégrer $\Delta\sigma_1 = \sigma_{1N} - \sigma_{1S}$ jusqu'à de hautes énergies pour retrouver le poids spectral transféré dans le condensat superfluide dans le cas soudopé.

Résumons grâce au tableau 2.1 les propriétés caractéristiques des supraconducteurs conventionnels, des cuprates dopés aux électrons et dopés aux trous.

	Supraconducteur conventionnel Nb $T_c=9.2\text{K}$	Cuprate dopé aux trous Bi-2212	Cuprate dopé aux électrons PCCO / NCCO
Energie du gap Δ [sousdopé ; surdopé]	1.5meV	[50 ; 18]meV	[6 ; 2]meV
Symétrie du gap [sousdopé et optimalement dopé] [surdopé]	s	$d_{x^2-y^2}$ $d_{x^2-y^2}$ ou $(d_{x^2-y^2} + is, d_{x^2-y^2} + id_{xy})$?	$d_{x^2-y^2}$ $d_{x^2-y^2}$ ou s ?
Longueur de Corrélation ξ [optimalement dopé]	$\sim 400\text{Å}$	$\xi_{ab} \sim 20\text{Å}$ $\xi_c \sim 2\text{Å}$	$\xi_{ab} \sim 80\text{Å}$ $\xi_c \sim 8\text{Å}$
Longueur de pénétration λ [optimalement dopé]	$\lambda_{ab} \sim 4500\text{Å}$	$\lambda_{ab} \sim 2000\text{Å}$	$\lambda_{ab} \sim 2600\text{Å}$
Rapport $2\Delta/k_B T_c$ [sousdopé ; surdopé]	~ 3.5	$\sim [15 ; 6]$	$\sim [14 ; 3.5]$
Energie de FGT [sousdopé]	4Δ	20-30 Δ	?

TAB. 2.1 – Tableau récapitulatif des différentes valeurs des supraconducteurs conventionnels et des cuprates dopés aux électrons et aux trous.

2.4 Extension des modèles théoriques

Décrivons à présent les deux approches théoriques les plus utilisées pour comprendre le diagramme de phase des cuprates.

2.4.1 Modèle RVB

Le modèle de “Resonance Valence Bond” (RVB) a d’abord été introduit par Anderson [79]. Cette démarche consiste à augmenter progressivement les interactions coulombiennes entre les quasiparticules à partir du modèle t-J. Cette idée fut prolongée par Kotliar *et al.* et Nagaosa *et al.* qui sont arrivés au diagramme de phase RVB (figure 2.30(a)). Dans ce diagramme, T_{RVB} correspond à la formation de dimère de spin et T_{BE} correspond à la température à laquelle les excitations de charge deviennent cohérentes. La formation de l’état supraconducteur se produit uniquement en dessous de ces deux températures. Dans ce diagramme de phase, le pseudogap est alors un gap de spin. Ce modèle implique que la ligne de “crossover” pseudogap se termine du côté surdopé du diagramme de phase.

2.4.2 Modèle de point critique quantique

Une deuxième approche pour comprendre le diagramme de phase des cuprates pose comme hypothèse que la phase pseudogap est en compétition ou en coexistence avec la phase supraconductrice. Cette explication permet de comprendre la décroissance de T_c du côté sousdopé car le phase pseudogap détruit partiellement la surface de Fermi

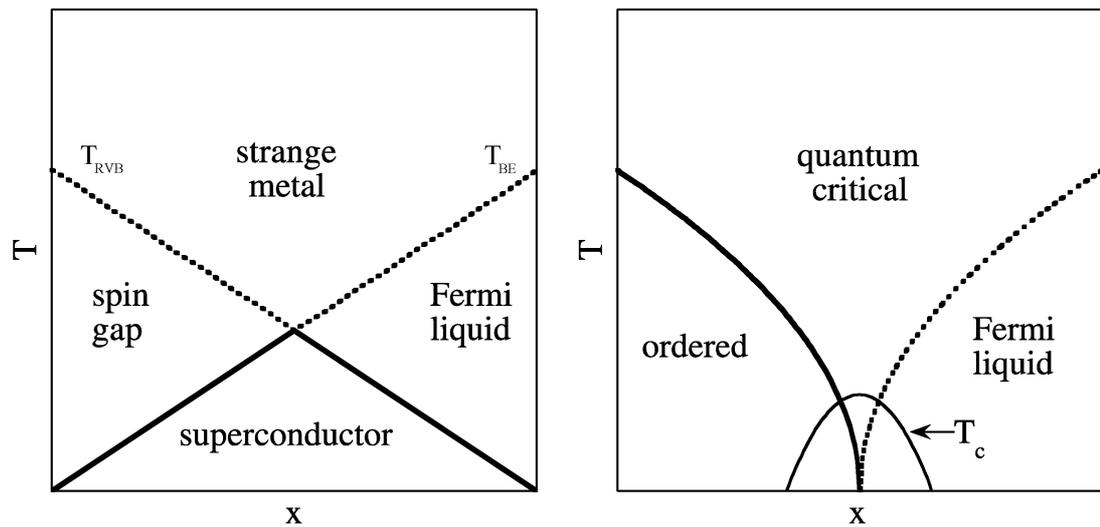


FIG. 2.30 – Gauche : Diagramme de phase du modèle RVB. Droite diagramme de phase du modèle QCP. Les lignes en pointillées repèrent des lignes de “crossover” alors que les lignes pleines représentent de vrais transitions de phases.

et celle-ci n'est donc plus accessible lors de la formation du condensat superfluide. Ces approches reposent sur la présence d'un point critique quantique[80] (une transition de phase à $T=0$) dont l'emplacement peut varier selon les modèles. Plusieurs théories placent ce QCP à l'intérieur du dôme supraconducteur (voir figure 2.30 de droite). A $T = 0$ et $x > x_c$, on trouve la phase désordonnée, une phase liquide de Fermi. Pour $x < x_c$ on trouve une phase ordonnée qui varie suivant les modèles : onde de densité de charge, de spin commensurable incommensurable, courant orbitaux... Pour $T \neq 0$, les cuprates se trouvent dans une phase dont les caractéristiques sont critiques. La validité de ce modèle est soutenue par :

- la linéarité de la résistivité en température (figure 2.11)
- la linéarité du taux de diffusion effectif en fréquence (figure 3.4)
- la linéarité universelle de la partie imaginaire de la self énergie en fréquence (figure 2.12 encart).
- les mesures de transport sous champ magnétique de Bobinger *et al.* et Fournier *et al.* qui ont montré que la transition isolant-métal se produit jusqu'à une concentration x_c dans le dôme supraconducteur(figure 2.17).
- d'autres résultats expérimentaux des cuprates dopés aux électrons que nous décrivons dans la section 7.1.7 page 147.

Chapitre 3

Spectroscopie optique des cuprates

Au cours de cette thèse, nous avons sondé la réponse électrodynamique du cuprate PCCO par spectroscopie infrarouge complétée par le visible. Nous avons choisi d'effectuer pour cela des mesures de réflectivité, une technique largement utilisée. Cependant, il est également possible de mesurer l'absorption et la transmission du système. Toutes ces techniques ne mesurent que la partie réelle de la fonction réponse du système. Comme nous le verrons dans le chapitre 6, il est possible de remonter à la partie imaginaire de la fonction réponse par relation de Kramers Kronig ou en appliquant un modèle phénoménologique qui respecte la causalité ¹. Toutes les fonctions réponses optiques obtenues par ces techniques caractérisent la réponse macroscopique du solide, reliée aux propriétés microscopiques du système. Dans cette thèse nous nous intéresserons exclusivement aux propriétés électroniques.

Une fois qu'une des fonctions réponses optiques est déterminée il est alors possible d'en déduire toutes les autres fonctions réponses du système. Les relations entre toutes ces grandeurs seront traitées dans le chapitre 5. La fonction la plus naturelle dans l'étude des milieux conducteurs, est la conductivité optique $\sigma(\omega) = \sigma_1 + i\sigma_2$ (ou la fonction diélectrique $\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2$). Cette fonction a l'avantage d'être la somme de contributions individuelles des excitations du solide optiquement actives. L'appareillage expérimental utilisé (voir chapitre 4) nous permet de mesurer entre 3meV et 3eV. Dans cette gamme d'énergie qui couvre 3 ordres de grandeur, on peut avoir accès à une grande variété d'excitations. On peut mesurer par exemple le gap supraconducteur (quelques meV dans les supraconducteurs conventionnels ou dans les cuprates ayant une basse température critique), les phonons et les excitations interbandes (1-2eV et au delà). Comme nous le verrons dans la section traitant des erreurs expérimentales (section 6.2), il est effectivement nécessaire de mesurer la réflectivité sur plus de trois ordres de grandeur pour minimiser les erreurs des spectres lors de l'analyse. Présentons à présent les propriétés optiques des oxydes supraconducteurs les plus pertinentes pour cette thèse. Une revue complète des propriétés optiques se trouve référence [81, 11, 50]

¹Parmi les diverses techniques expérimentales optiques utilisées citons finalement l'ellipsométrie qui permet de mesurer la partie réelle *et* imaginaire de la fonction diélectrique. D'autres complications rentrent alors en jeu surtout pour des composés très anisotropes comme les cuprates

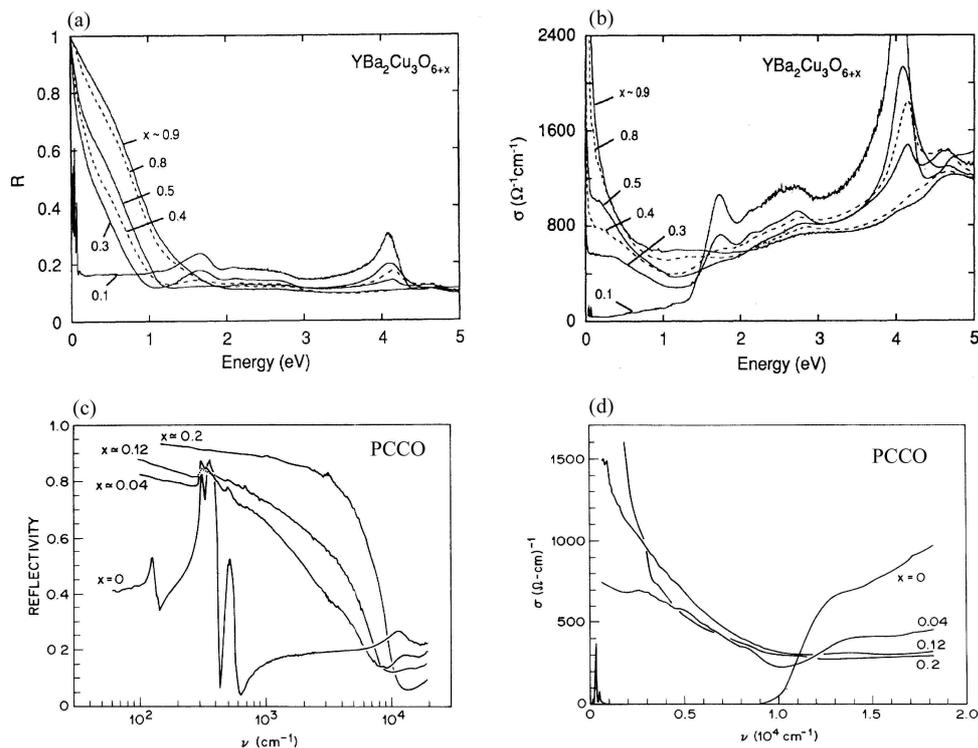


FIG. 3.1 – Figure (a) et (c) réflectivité (en échelle logarithmique pour PCCO) et (b) et (d) conductivité optique de Y-123 et PCCO dans une large gamme spectrale à 300K. Les dopages sont indiqués sur chaque courbe. [82, 83]

3.1 Réponse optique des plans CuO_2 des cuprates dopés aux électrons et aux trous à 300K

La figure 3.1 reporte la réflectivité et la conductivité optique typique des cuprates dopés aux trous et aux électrons. Ces mesures présentent divers dopages de l'isolant de transfert de charge jusqu'à l'état métallique.

Au dopage nul $x=0$, la conductivité est quasiment nulle jusqu'à 1.5eV (PCCO) et 1.7eV (Y-123) qui représente l'énergie du gap de transfert de charge entre O $2p$ et Cu $3d$ (décrit figure 2.16 page 26). Lorsque ces composés sont dopés on observe un transfert de poids spectral de la bande de transfert de charge vers un pic de conduction centré à fréquence nulle.² Pour des composés métalliques, l'explication de la forme des spectres optiques n'a pas atteint de consensus. La réflectivité ne forme pas un bord de plasma très net mais décroît quasiment linéairement en fréquence avec la fréquence jusqu'à la fréquence de plasma écranté (avec quelques structures supplémentaires)³.

²Le 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.

³D'expérience, on observe cette caractéristique pour les "bons" échantillons. Cependant, suivant les composés et les dopages, la réflectivité peut devenir plus au moins bombée (voir référence [11] pour LSCO).

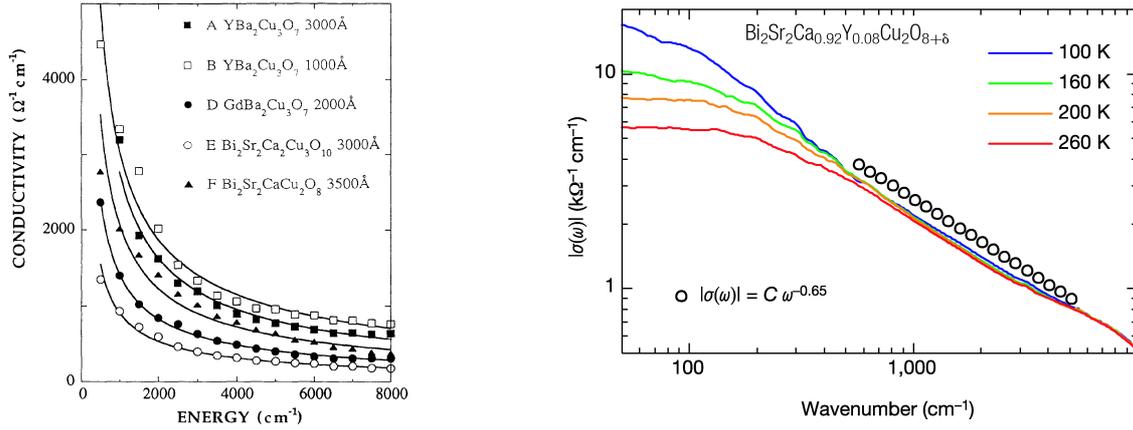


FIG. 3.2 – Gauche : ajustement de la conductivité optique de plusieurs composés. Les lignes montrent l'ajustement en $\omega^{-\alpha}$ avec $\alpha=0.77$ (échantillon A), 0.70 (B), 0.77 (D), 0.76 (E) et 0.76 (F). Droite : conductivité optique de Bi-2212 dopé Y en échelle log-log. Les cercles correspondent à une variation de $\sigma_1 = C\omega^{-0.65}$. [84, 85]

En conductivité optique cette caractéristique se traduit par un pic centré à fréquence nulle dont la décroissance est en $\omega^{-\alpha}$ jusqu'à 0.5eV , avec $\alpha \sim 0.7$ [84, 85] (voir figure 3.2). Cette caractéristique est anormale par rapport à un composé métallique simple où les quasiparticules libres du système forment un pic de Drude centré à fréquence nulle qui décroît en fréquence comme $1/\omega^2$. Pour comprendre la particularité de ces spectres optiques deux types de description ont été proposés : un modèle à deux composantes [Modèle Drude + MIB] ou un modèle à une seule composante [Modèle de Drude généralisé].

3.1.1 Modèle Drude + MIB

Dans ce modèle, la conductivité optique peut être décomposée en un pic de Drude (qui représente le gaz d'électrons libres) et des bandes infrarouges moyennes (MIB). Un exemple de cette décomposition est indiqué dans la figure 3.3 pour YBCO ($x=7$) et NCCO optimalement dopé ($x=0.15$). Dans le cadre de ce modèle, l'interprétation des bandes infrarouges moyennes est sujette à d'intenses recherches et de débats. Citons les modèles d'absorption les plus développés :

- Absorption d'origine polaronique (autopiégeage de l'électron dans la perturbation du potentiel du réseau créé par lui-même). Un exemple de ce type d'absorption est montré figure de droite 3.3 par la bande "d" [86]. Cette description repose sur une analyse fine de la conductivité qui manifeste des indices très nets de couplage anharmonique électron-phonon.
- Bipolaronique (deux électrons piégés de le même puit de potentiel) [87] ;
- Magnon et Bimagnon (absorption quantifiée des ondes de spins)⁴.
- Etats électroniques localisés (dus au désordre par exemple [89]).

⁴Pour des nombreuses références à propos des magnons dans les cuprates, voir par exemple la thèse de Markus Grüninger [88], en particulier le Chapitre 5.

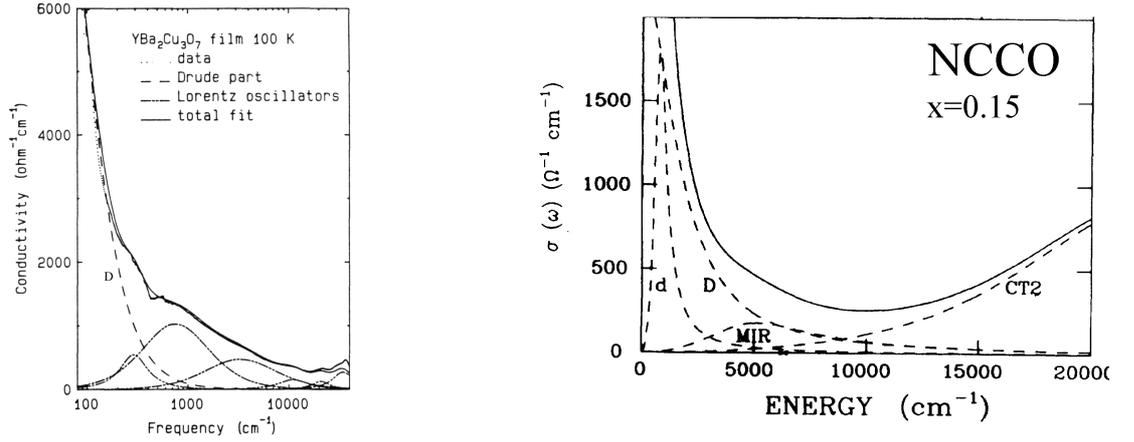


FIG. 3.3 – Exemple de décomposition de la conductivité optique de Y-123 [11] et de NCCO $x=0.15$ [86]. Dans les deux figures la bande D est ajusté à partir d'un modèle de Drude. Pour Y-123 les bandes à fréquences finies sont calculé à partir d'un modèle phénoménologique de Lorentz (voir section 5.1.4 page 80). Pour NCCO, la bande MIR et CT2 (bande de transfert de charge) sont modélisé de façon identique, cependant la bande "d" est calculé à partir d'un modèle spécifique d'absorption polaronique.

Ces descriptions microscopiques peuvent justifier une décomposition de la conductivité optique en Drude+MIB et permettent de comprendre la présence d'une bande infrarouge moyenne à faible dopage comme on peut le voir dans la figure 3.1(b) pour Y-123 $x=0.1$.

3.1.2 Modèle de Drude généralisé

La deuxième approche pour analyser de la conductivité de ces oxydes supraconducteurs consiste à dire que la variation de cette fonction réponse jusqu'à $\sim 1eV$ est uniquement due aux porteurs de charge libre dans un modèle d'électrons fortement corrélés. De façon phénoménologique, il est possible de représenter cette conductivité basse fréquence avec un modèle de Drude généralisé [90].

$$\sigma = \frac{\epsilon_0 \Omega_p^2}{1/\tau(\omega) - i\omega(1 + \lambda(\omega))} \quad (3.1)$$

Comme on peut le voir dans cette équation on suppose alors que la masse effective $m^*(\omega)$ (où $m^*/m = 1 + \lambda(\omega)$) et le temps de vie effectif $\tau(\omega)$ des quasiparticules varient en fonction de la fréquence. Un exemple de taux de diffusion $1/\tau(\omega)$ ainsi obtenu pour Bi-2212 est indique figure 3.4 [91]). On remarque que ces courbes présentent une linéarité quasi parfaite en fréquence pour ω supérieur à la fréquence de phonon (ici $\sim 1000cm^{-1}$).⁵ En abaissant la température, ces courbes sont décalées parallèlement vers le bas. Les changements de $1/\tau$ à une fréquence donnée varient en première approximation comme la résistivité. Une interprétation de cette linéarité a été donnée par Varma *et al.* dans un

⁵cette linéarité n'est valable qu'en dessous de $2000cm^{-1}$, car à plus haute fréquence l'effet de bande de transfert de charge se fait ressentir.

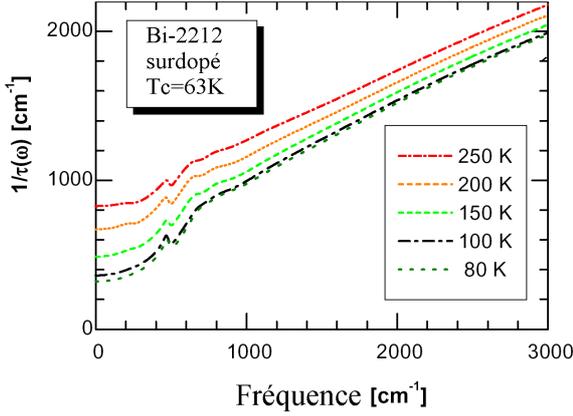


FIG. 3.4 – Variation du temps de vie des quasiparticules de Bi-2212 surdopé $T_c = 63\text{K}$ dans un modèle de Drude généralisé [90]. Pour un métal simple $\tau(\omega)$ devrait être une constante.

modèle phénoménologique de liquide de Fermi marginal. Celui-ci est décrit dans le section 2.3.1 page 24.

Cependant même dans le cadre du liquide de Fermi marginal, il devient néanmoins souvent nécessaire d'introduire un bande infrarouge moyenne pour rendre compte des données optiques de Y-123 optimalement dopé en dessous de 1eV (8000cm^{-1})[87]. Un cas extrême est représenté figure 3.5

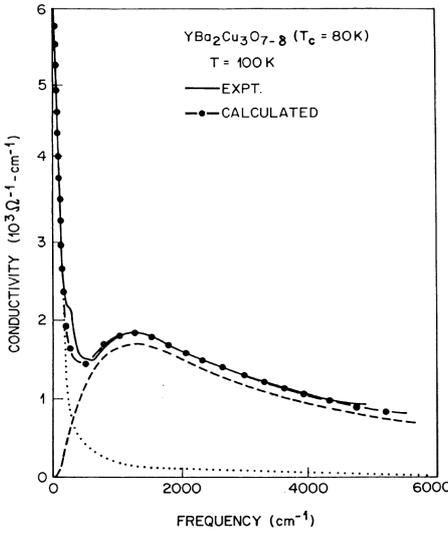


FIG. 3.5 – Conductivité optique de Y-123 optimalement dopé à 100K (en trait plein). L'ajustement (en pointillé-trait) est la somme d'un modèle de liquide de Fermi marginal (petit point) et d'une bande infrarouge moyenne (tirés)[11].

L'identification et la description de tous ces phénomènes définit précisément la spectroscopie. Dans le cadre de cette thèse nous ne tenterons pas de décrire dans un premier temps l'état normal de ce point de vue. Nous essayerons de quantifier la modification des spectres en fonction de la température et d'en tirer des conclusions très générales qui ne dépendent pas de modèles spécifiques. Dans un deuxième temps, un modèle microscopique sera utilisé afin de décrire correctement les résultats expérimentaux obtenus.

3.2 Cuprates dopés aux trous

3.2.1 Réponse optique dans les plans CuO_2

Phase supraconductrice

Dans un supraconducteur conventionnel, en dessus de la température critique, la réflectivité augmente et se rapproche de 100% entre 0 et 2Δ . Les spectres de réflectivité infrarouges des cuprates dopés aux trous augmentent considérablement en dessous d'une énergie caractéristique (épaulement à $\sim 500cm^{-1}$ pour Y-123) dans la phase supraconductrice (voir figure 3.6). Un long débat que nous n'évoquerons pas ici discute de l'identification du gap supraconducteur, associé à cet épaulement [92]. Cependant, il est important de remarquer pour la suite que cette énergie caractéristique ne change pas en fonction du dopage.

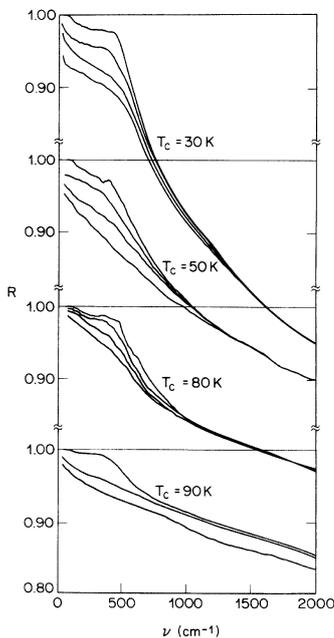


FIG. 3.6 – *Réflectivité infrarouge de plan (ab) de Y-123 [92]. Les températures de mesure sont $(T_c : T) = (30K : 10, 100, 150, 250K)$; $(50K : 10, 100, 150, 250K)$; $(80K : 10, 40, 80, 150K)$ et $(90K : 20, 100, 200K)$.*

Phase de pseudogap

Comme nous l'avons mentionné précédemment, du côté sousdopé du diagramme de phase, de nombreuses anomalies ont été remarquées par diverses techniques expérimentales. Un pseudogap s'ouvre au niveau de Fermi, associé donc à une perte de densité d'états. Si un gap se développe dans la structure électronique de ces systèmes, les spectres des excitations électroniques devrait diminuer à basse fréquence. Or, comme on peut le voir dans le figure 3.7 de droite, en intégrant $\sigma_1(\omega)$ de 0 à $\omega_c = 100, 1000, 10000$ et $20000cm^{-1}$, le poids spectral de basse fréquence ne fait qu'augmenter lorsque la température diminue. Comme nous le verrons dans la section 5.2.3, ce comportement est typiquement celui de porteurs libres du système⁶. Cette phase de pseudogap ne se manifeste pas directement

⁶Dans un métal simple, les porteurs libres du système forment un pic de Drude centré à fréquence nulle et de largeur $1/\tau$. Lorsque la température diminue le temps de vie des quasiparticules augmente

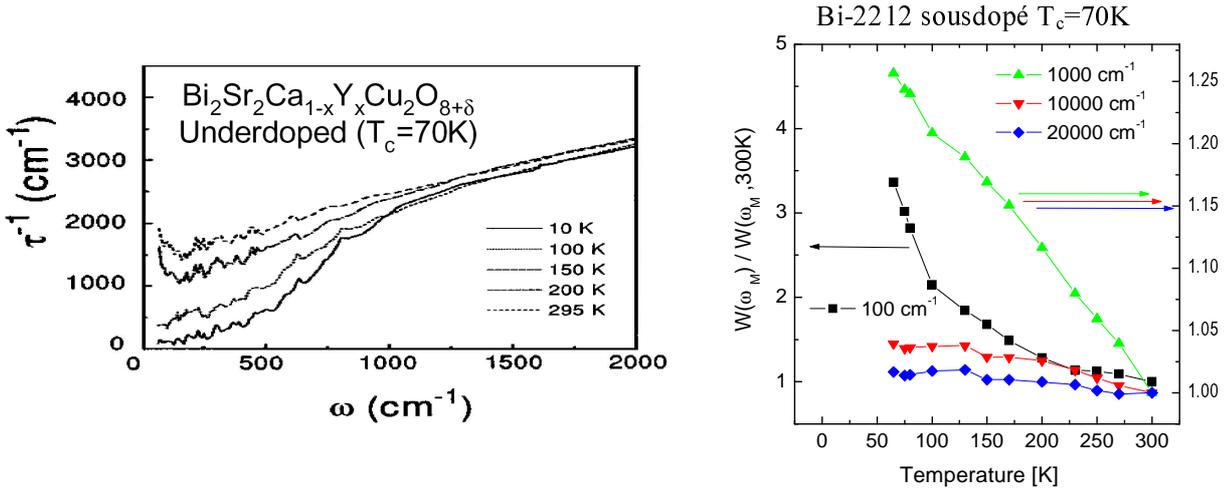


FIG. 3.7 – Gauche[93] : taux de diffusion de Bi-2212 dopé Y en fonction de la fréquence et de la température. On remarque une dépression de cette quantité en dessous de 1000cm^{-1} pour $T < T^*$. Cette caractéristique a été interprétée comme la signature indirecte de l’ouverture d’un pseudogap. Droite[91] : Evolution du nombre de porteur effectif à basse énergie en fonction de la température. La signification exacte de cette quantité sera présentée dans le chapitre 5. L’augmentation régulière de W lorsque la température diminue représente un comportement de type métallique.

dans la conductivité optique des plans ab [76].

La manifestation du pseudogap de basse énergie s’observe cependant de façon *indirecte* en traçant le taux de diffusion effectif (dans un modèle de Drude généralisé équation 3.1) en fonction de la fréquence et de la température (figure 3.7 de gauche). En effet comme on peut le voir figure 3.7, on remarque que $1/\tau(\omega)$ présente une diminution en dessous de $\omega \sim 100\text{meV}$ pour $T < T^*$. Cette énergie ne change pratiquement pas, ni avec la température (pour un même composé) ni avec le dopage et correspond à l’épaule dans la réflectivité.

3.2.2 Réponse optique suivant l’axe c

Supraconducteur

Dans l’état supraconducteur, les paires de Cooper peuvent se propager de façon cohérente (par effet Josephson) entre les plans CuO_2 . Cette effet se traduit par un bord de plasma très raide à des fréquences de $10 - 200\text{cm}^{-1}$ suivant les matériaux [94, 95, 96]. Ce bord de plasma est relié à la densité superfluide et diminue lorsque la température augmente et se rapproche de T_c (voir figure 3.8 de gauche).

et le pic de Drude rétrécit. En intégrant de 0 à $\omega \sim 1/\tau(300\text{K})$, on constate alors une augmentation de ce poids spectral (comme montré dans le figure 3.7). Cette augmentation à basse fréquence est bien sûr compensée par une diminution de poids spectral au dessus $\omega \sim 1/\tau(300\text{K})$ (autrement dit, la queue du pic de Drude diminue lorsque la température diminue). Pour une description de ce transfert de poids spectral dans différentes phases des cuprates voir section 5.2.3 page 96)

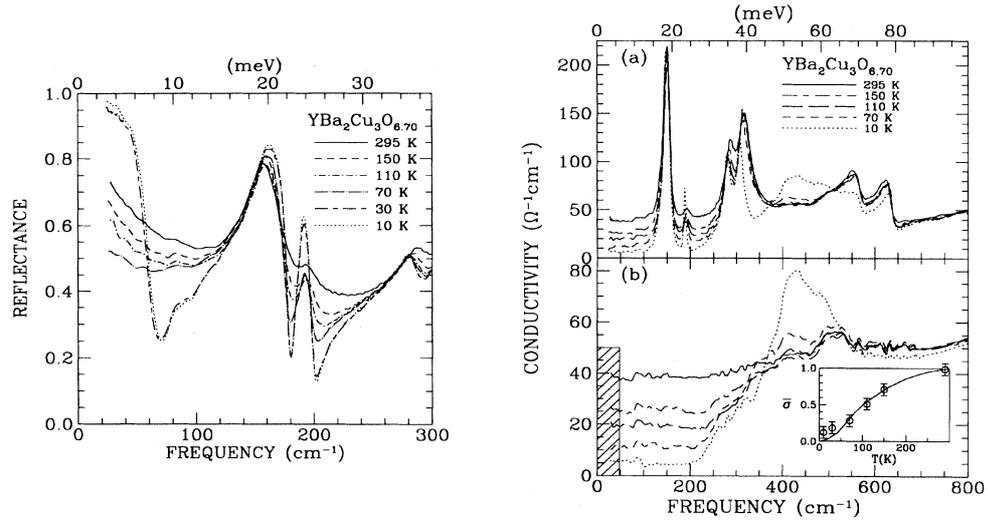


FIG. 3.8 – *Gauche* : Réflectivité de Y-123 sousdopé ($T_c=63K$). Le bord de plasma Josephson apparaît à 80 cm^{-1} dans l'état supraconducteur. *En haut à droite* : Conductivité optique générée à partir de la réflectivité. *Bas* : conductivité optique avec 6 phonons soustraits pour ne laisser que la contribution électronique. Un perte de poids spectral (pseudogap) est visible bien au-dessus 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]

Pseudogap

Des mesures optiques suivant l'axe c ont permis de mettre en évidence directement la phase pseudogap dans la conductivité optique. Comme on peut le voir dans la figure 3.8 de droite, Y-123 montrent une suppression de $\sigma_c(\omega)$ en dessous de $\sim 400\text{ cm}^{-1}$ à des températures bien au-dessus de la température critique T_c . Cette diminution est comparable aux variations du Knight shift, comme on peut le voir dans l'encart de la figure 3.8. L'amplitude de ce gap optique diminue lorsque le dopage augmente et il n'y a

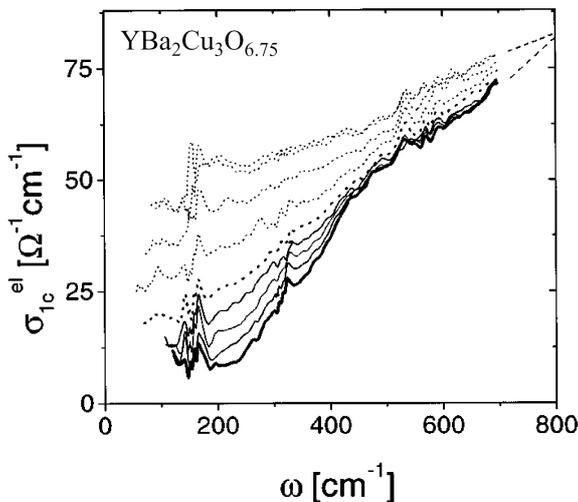


FIG. 3.9 – *Conductivité optique suivant l'axe c de Y-123 sousdopé*. Dans ces spectre les contributions des sept phonons et d'une bande large autour de 500 cm^{-1} ont été retirées. Les lignes en pointillé représentent l'extrapolation au-delà de la gamme spectrale mesurée[95].

pas de pseudogap pour le composé surdopé. Dans les courbes présentées, le pseudogap et le gap supraconducteur s'ouvrent à la même énergie. Cette constatation suggère que la nature du pseudogap est liée très étroitement à la phase supraconductrice telle que dans le modèle de paires préformées (voir section 2.4.1). Néanmoins, cette similitude de ces deux gammes d'énergies n'est pas universelle. Bernhard *et al.* [95] ont mesuré la fonction diélectrique complexe de Y-123 sousdopé en fonction de la température par ellipsométrie. Comme on peut le voir figure 3.9, en dessous de T_c la conductivité optique σ_C montre une diminution en dessous de 450cm^{-1} . A des température plus élevées que T_c , une diminution de σ_C s'effectue en dessous de $\sim 800\text{cm}^{-1}$. Si cette deuxième énergie caractéristique est associée au pseudogap, alors le gap supraconducteur et le pseudogap sont découplés en énergie.

3.3 Cuprates dopés aux électrons

Nous tenterons de présenter dans la dernière partie de ce chapitre une synthèse des résultats importants sur le gap et le pseudogap obtenus dans les cuprates dopés aux électrons. Les mesures optiques sur ces composés sont moins abondantes dans la littérature que celles sur les cuprates dopés aux trous. En effet, à notre connaissance, il n'existe pas de mesures du pseudogap suivant l'axe c en température et il n'existe pas non plus de mesures montrant un changement de réponse optique de l'état supraconducteur dans le plan CuO_2 .

3.3.1 Réponse optique suivant l'axe c

Etat supraconducteur

En mesurant la réflectivité à très basse énergie, Basov *et al.* ont mis en évidence le bord de plasma supraconducteur dans NCCO optimalement dopé (voir figure 3.10)

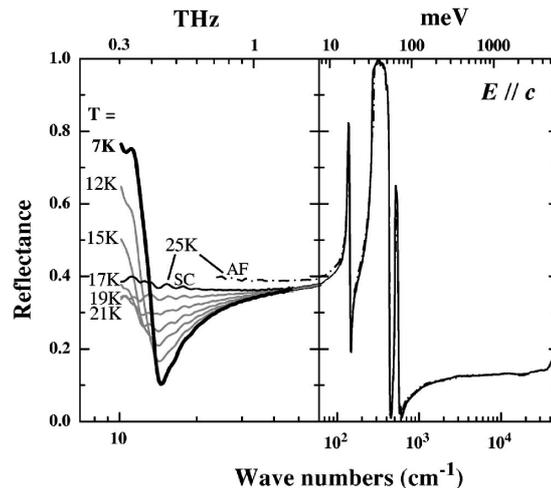


FIG. 3.10 – Réflectivité de NCCO optimalement dopé entre $T = T_c$ et 7K. Le bord de plasma Josephson apparaît à 15cm^{-1} dans l'état supraconducteur[97].

3.3.2 Réponse optique dans les plans CuO_2

Pseudogap

En analysant la conductivité optique suivant les plans ab dans NCCO optimalement dopé avec un modèle de Drude généralisé, Homes *et al.* ont montré un phénomène analogue à celui qui a été observé dans les cuprates dopés aux trous à savoir un décrochement en dessous de 1500cm^{-1} dans les spectres en dessous de 140K pour les courbes $1/\tau(\omega)$. (voir figure 3.11) D'autres mesures plus récentes par Onose *et al.* ont permis de mettre en évidence

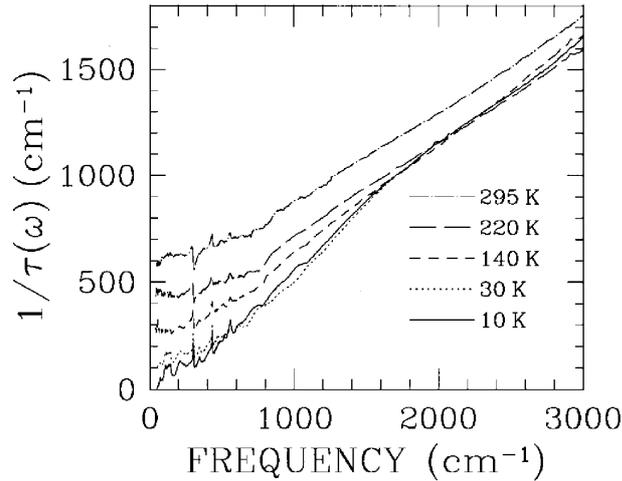


FIG. 3.11 – Variation du temps de vie des quasiparticules de NCCO optimalement dopé $x=0.15$ dans un modèle de Drude généralisé [90].

un pseudogap de haute énergie directement dans les courbes de réflectivité et de conductivité optique de NCCO dans des cristaux sousdopés *non-supraconducteurs* [98] (voir figure 3.12). A 300K ces courbes montrent un comportement isolant (pour $x=0$) et métallique (pour $x=0.15$). A basse température, on observe une diminution de la réflectivité autour de 2000cm^{-1} (figure 3.12(a)). Ce phénomène se traduit en conductivité optique par une structure creux/bosse dont la fréquence augmente lorsque le dopage diminue (figure 3.12(b)). En intégrant la conductivité optique au voisinage du creux de cette structure (figure 3.12(c)). Onose *et al.* ont pu mettre en évidence une perte de poids spectral en dessous d'une température.⁷ Ce pseudogap de haute énergie a pu être mesuré pour des échantillons dopés jusqu'à $x=0.125$. Ces échantillons sont tous non supraconducteurs. Un échantillon supraconducteur optimalement dopé a également été mesuré mais ne présente pas de perte de poids spectral à fréquence finie. Les températures d'ouvertures de ce pseudogap sont tracées figure 3.13 dans le diagramme de phase de NCCO.

⁷Il est important de remarquer que l'analyse de poids spectral a été effectuée dans une gamme spectrale dont la limite inférieure est à fréquence finie (région grisée figure 3.12(c)). Pour affirmer l'existence d'un pseudogap de façon rigoureuse, il est nécessaire d'intégrer dans toute la gamme spectrale de 0 à Ω ($\Omega \sim 0.025\text{eV}$ pour $x=0.05$ par exemple). En effet, comme nous le verrons dans la section 7.1.3 (page 131), le rétrécissement d'une bande infrarouge moyenne et d'un Drude peut générer des comportements en température de N_{eff} similaires à ceux observés figure 3.12(c) encart)

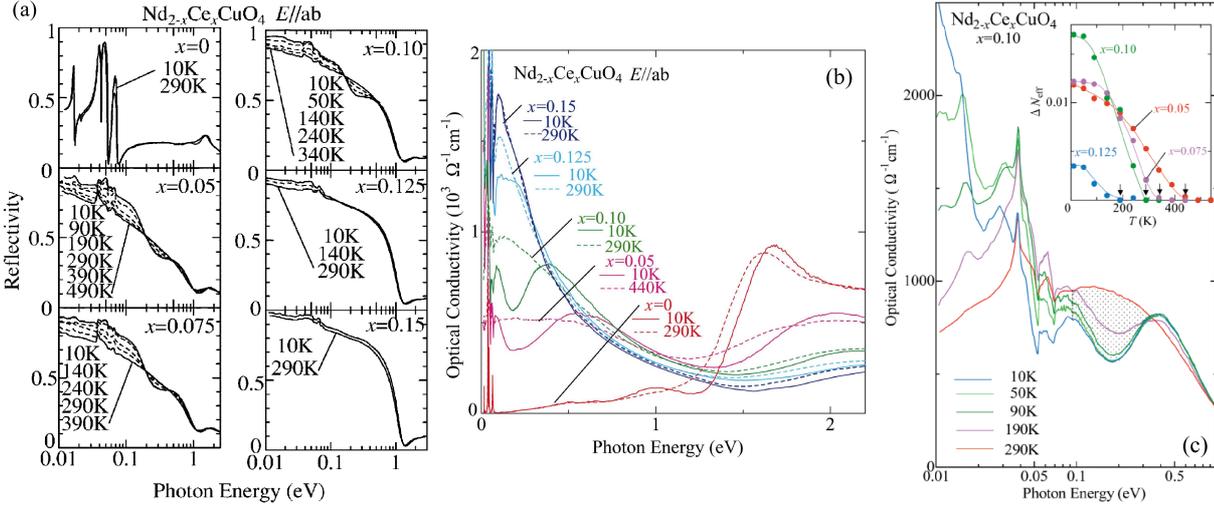


FIG. 3.12 – (a) Réflectivité NCCO de $x=0$ à $x=0.15$ en fonction de la température. La structure inhabituelle autour de 1600cm^{-1} est analysé grâce aux courbes de conductivité optique (b). Le pseudogap se manifeste dans σ_1 par un creux dans la conductivité optique (à 0.25eV pour $x=0.05$ par exemple) pour des composés sousdopé non supraconducteur $x < 0.125$. (c) : Région intégrée de la conductivité optique N_{eff} lors de l'analyse de l'ouverture de ce pseudogap (voir texte). Encart : Nombre de porteurs effectifs N_{eff} tracés en fonction de la température pour les 5 échantillons étudiés[98].

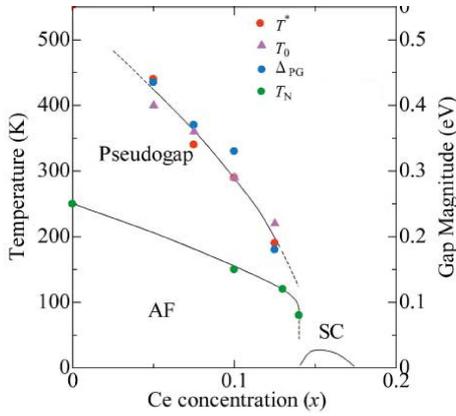


FIG. 3.13 – température d'ouverture du pseudogap de haute énergie de NCCO en fonction du dopage[98]. Dans ce diagramme de phase, la température supraconductrice et température de Néel (mesuré par diffusion élastique des neutrons [99]) sont également indiquées.

Notons que des mesures similaires sur NCCO ont été réalisées avant par Calvani *et al.*[100] qui observent cette même structure dans la réflectivité à haute énergie (voir figure 3.14 de gauche). La conductivité optique générée à partir de ces spectres a été décomposée en Drude + bandes infrarouges moyennes (voir figure 3.3 de droite, page 46 pour $x=0.15$). Dans le cadre de cette décomposition le creux dans la réflectivité est dû aux variations en température des fréquences centrales et des largeurs des bandes Drude + MIB. Un exemple de ces variations est reporté figure 3.14 de droite qui montre la fréquence centrale de la bande d'absorption polaronique entre 300K et 25K en fonction du dopage.

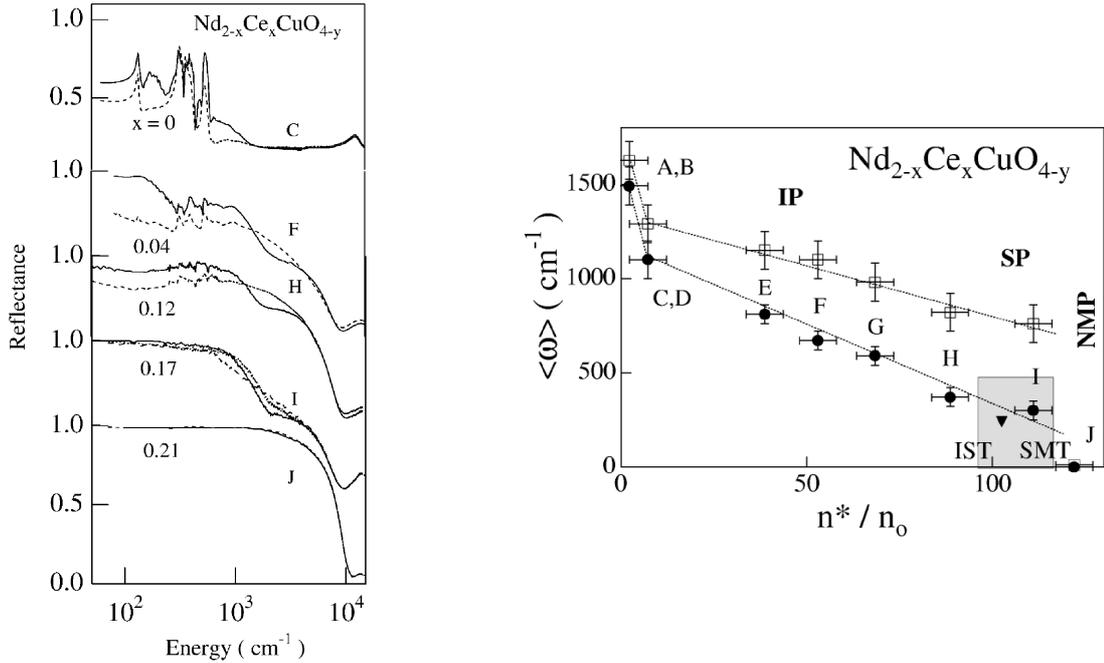


FIG. 3.14 – Gauche[100] : Réflectivité des plans (ab) de NCCO de $x=0$ à $x=0.21$ à $300K$ (en trait plein) et $20K$ (pointillé). A basse température on remarque un creux dans la réflectivité autour de 2000 cm^{-1} . Droite[100] : Fréquence centrale de la bande d'absorption polaronique dans NCCO à $300K$ (carré) et $20K$ (cercle) en fonction du nombre de porteur effectif n^*/n_0^* . On remarque un décalage vers les basses fréquences de cette bande d'absorption lorsque la température diminue.

3.4 Problématique

L'ouverture de ce gap a été reliée par Onose *et al.* à un ordre antiferromagnétique (une onde de densité de spin dans la bande de conduction). Comme nous l'avons montré section 2.2.6 (page 17), cette explication permet également de comprendre la forme déconnectée de la surface de Fermi de NCCO $x=0.15$. Cependant, la fermeture de ce pseudogap n'a pas été observée en ARPES car les mesures ont été uniquement réalisées à $15K$.

En comparant l'ARPES et l'optique, on remarque alors un problème dans la cohérence des résultats. En effet, en optique le pseudogap de haute énergie n'est visible que dans des échantillons non supraconducteurs jusqu'à $x=0.125$ alors que la photoémission mesure une surface de Fermi partiellement gappée même dans un échantillon supraconducteur optimalement dopé.

Cette incohérence apparente peut provenir du fait que l'on compare des échantillons préparés différemment. En effet, comme nous le verrons dans le chapitre 4, la méthode d'élaboration des échantillons peut s'avérer très importante. Dans cette thèse, nous avons choisi d'étudier une série d'échantillons préparés de façon identique. Ceci nous permettra de déterminer les limites de ce pseudogap de haute énergie en température et en dopage.

Chapitre 4

Elaboration des échantillons et Méthodes expérimentales

Ce chapitre est consacré à la description des échantillons et des techniques expérimentales utilisées. Nous traiterons tout d'abord de l'élaboration et de la caractérisation du cuprate dopé aux électrons $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (PCCO) et de la manganite $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO). Une description plus détaillée du cuprate PCCO sera faite car les propriétés physiques de ce composé changent rapidement avec le dopage. Nous présenterons ensuite la spectroscopie infrarouge/visible utilisée ainsi que la cryogénie mise en place.

4.1 Elaboration des échantillons

Les échantillons étudiés lors de cette thèse ont été élaborés par deux laboratoires :

- la manganite nous a été fournie par l'équipe de Pedro Prieto à Universidad del Valle Cali, Colombia.
- les cuprates dopés aux électrons PCCO nous ont été fournis par l'équipe de Richard Greene, University of Maryland, USA.

Ces échantillons sont tous sous forme de couche mince. Les deux principaux avantages par rapport aux monocristaux sont : (i) la grande homogénéité en oxygène, (ii) un rapport signal sur bruit important grâce à une grande surface optique. Malgré leurs avantages, les couches minces restent rarement étudiées car leurs spectres optiques peuvent contenir une contribution importante provenant du substrat. Cette contribution peut être éliminée en utilisant une procédure d'analyse expliquée dans la partie 6.1.2 (page 107).

4.1.1 Méthode de préparation

LCMO

La manganite LCMO a été élaborée par pulvérisation cathodique DC (DC Sputtering). Cette technique utilise un plasma à basse pression pour générer des ions positifs qui bombardent une cible. Quand l'énergie cinétique de ces ions est 4 à 5 fois plus grande que l'énergie de liaison des atomes de la cible, ces derniers sont éjectés et diffusent à

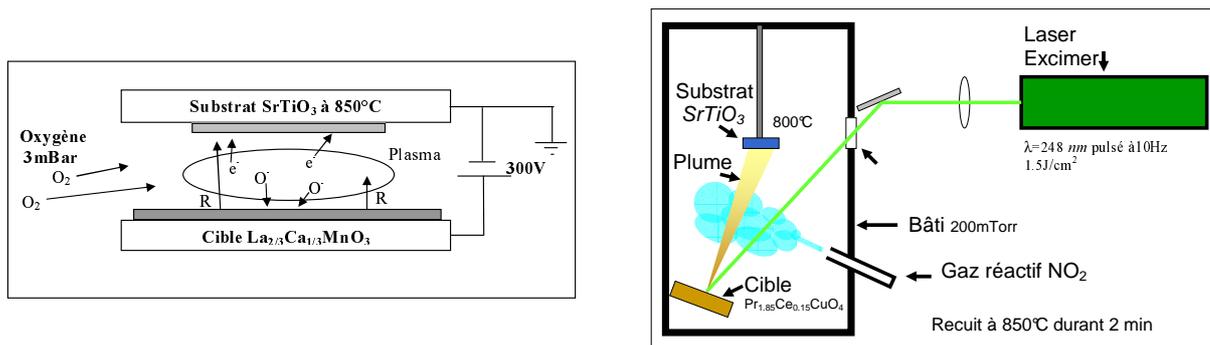


FIG. 4.1 – Schéma du bâti de pulvérisation cathodique DC (gauche) et d'ablation laser pulsée (droite). Les conditions indiquées sont celles utilisées pour synthétiser $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ et $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$.

travers le plasma. Un champ électrique, créé entre la cible et le substrat, accélère les ions arrachés vers le substrat placé à l'opposé de la cible (voir figure 4.1). Les conditions spécifiques utilisées pour épitaxier la couche mince LCMO étudiée avec un dopage $x=1/3$ sont traitées dans la référence [101] et sont résumées dans la figure 4.1. Des mesures de diffraction X (θ - 2θ) de la couche mince étudiée confirment que la structure cristallisée est orthorhombique (voir figure 8.1 page 164).

PCCO

Ce cuprate en couche mince a été élaboré par la technique d'ablation laser pulsé. Celle-ci consiste à utiliser un laser haute puissance pour évaporer de la matière d'une cible de la composition du matériau que l'on veut obtenir. Le jet de particules (dit "plume") est éjecté de façon normale par rapport à la surface de la cible. La matière évaporée se condense sur le substrat placé à l'opposé dans le bâti (voir figure 4.1).

En rajoutant un gaz dit réactif O_2 , N_2 ou H_2 dans le bâti, il est possible d'épitaxier des oxydes, des nitrates et des hydrures.

Les interactions au niveau de la cible sont elles complexes. Pour expliquer ces interactions, il est nécessaire de combiner plusieurs domaines de la physique et de la chimie. La description de tels processus étant en dehors du cadre de cette étude, nous nous contenterons de décrire les conditions optimales d'épitaxie.

Pour PCCO, celles-ci ont été étudiées de façon systématique par Maiser et *al.* [102] Pour un dopage compris entre $x=[0;0.25]$, cette équipe a optimisé les conditions d'épitaxie en essayant de minimiser la résistivité de l'état normal et en maximisant la température critique. Les paramètres ajustés indépendamment pour quinze compositions x différentes sont :

- la température de l'échantillon lors du dépôt est optimisée à 800°C ;
- le substrat utilisé est SrTiO_3 car son paramètre de maille ($a=3.902\text{Å}$) s'accorde avec celui de PCCO ($a=3.953\text{Å}$) à 1.3% ;
- le temps et la température de recuit ($850^\circ\text{C}/2\text{min}$) suite au dépôt.

Les valeurs de ces paramètres sont résumées figure 4.1 pour l'échantillon optimalement dopé. Le diagramme de phase obtenu (tracé figure 4.2) est reproductible.

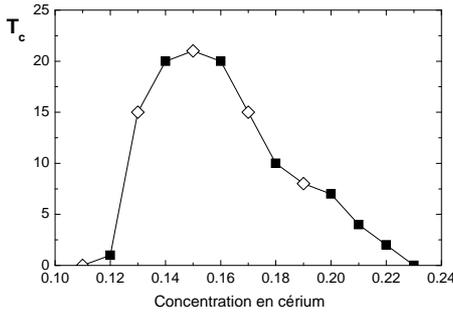


FIG. 4.2 – Diagramme de phase des composés PCCO sous forme de couche mince. Les quatre échantillons étudiés sont indiqués par des losanges ouverts[7].

Les échantillons étudiés ont les concentration x en cérium suivantes :

- $x=0$, isolant de transfert de charge (données provenant de publication sur un monocristal [103]). Cette composition sera utile par la suite comme référence du comportement isolant).
- $x=0.11$, échantillon sousdopé non supraconducteur, d'épaisseur 2890\AA (épaisseur déterminée optiquement en ajustant l'espacement des franges d'interférence des spectres de réflectivité dans le visible. Pour plus de détails voir section 6.1.2, page 107).
- $x=0.13$, échantillon supraconducteur sousdopé, d'épaisseur 3070\AA , ayant une $T_c=15\text{ K}$ (température définie lorsque la résistance est nulle voir figure 4.3).
- $x=0.15$, échantillon supraconducteur optimalement dopé, d'épaisseur 3780\AA , ayant une $T_c=21\text{ K}$.
- $x=0.17$, échantillon supraconducteur surdopé, d'épaisseur 3750\AA , ayant une $T_c=15\text{ K}$.

L'emplacement des compositions dans le diagramme de phase est indiqué figure 4.2 et leur résistivité présentée figure 4.3.

4.1.2 Caractérisation des échantillons

Diffraction RayonX / Orientation de la couche mince

La diffraction par rayon X effectuée par Maiser et *al.* [102] des échantillons a permis de vérifier que :

- la structure est de symétrie tétragonale T' (groupe d'espace $I4/mmm$) (représenté figure 4.4).
- les échantillons sont monophasés ;
- A 98%, l'axe c de l'échantillon est perpendiculaire ($\pm 0.1^\circ$) au substrat. Les conséquences optiques des 2% restant seront quantifiées section 6.2.2 page 112.
- La longueur c du paramètre de maille augmente de façon linéaire avec la concentration en Cérium.

Concentration en Ce

Des études portant sur l'élaboration des cuprates dopés aux électrons [104] [105] ont montré que les monocristaux de NCCO ont tendance à développer une ségrégation des

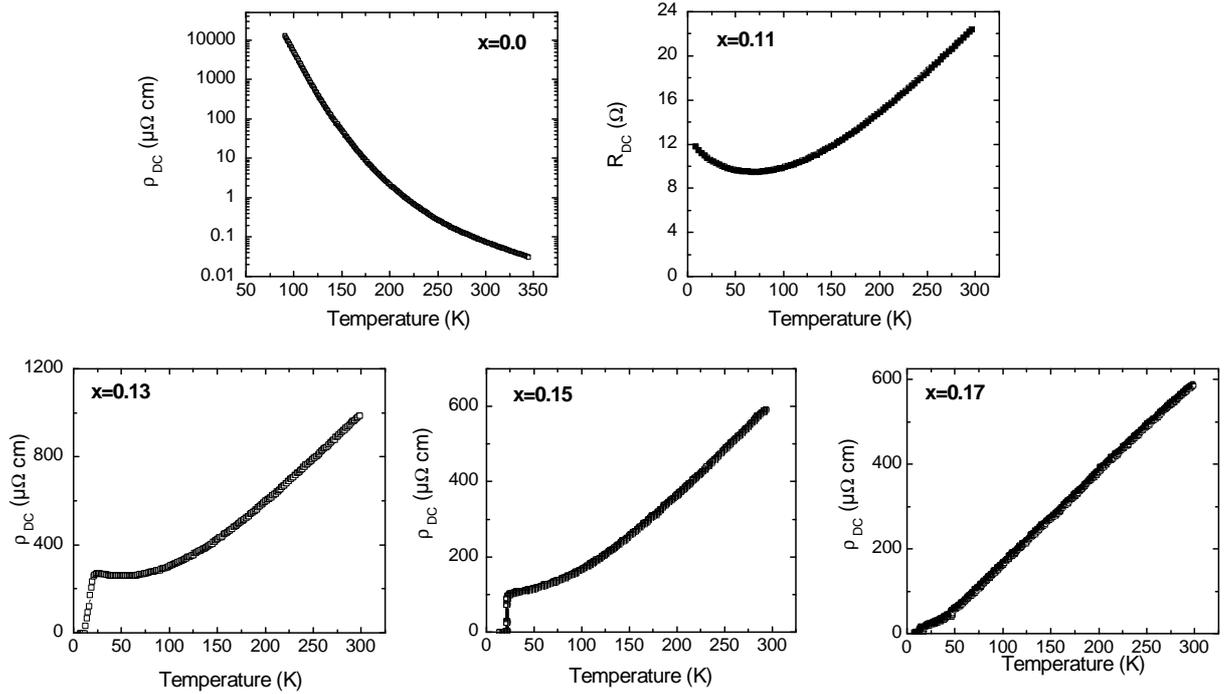


FIG. 4.3 – Résistivité des quatre échantillons étudiés et résistivité de l'isolant de transfert de charge $x=0$ [103] (seule la résistance a été mesurée pour $x=0.11$)

ions Ce dans différents domaines suivant l'axe c pour des épaisseurs supérieures à $20\mu\text{m}$. En se plaçant dans un de ces domaines, on observe également un gradient de concentration en Ce qui se développe $\sim 0.001Ce/\mu\text{m}$. Ceci risque de poser problème, non pas en optique, mais pour des techniques exigeant des échantillons de grand volume, comme la diffusion des neutrons.

La concentration nominale en cérium de la couche mince et son homogénéité spatiale ont été mesurées par microscopie électronique (en premier par Maiser et *al.* puis par des mesures complémentaires par une étude dans le cadre de cette thèse). Décrivons le principe de cette méthode. Le faisceau d'électrons de 15KeV d'un microscope est capable d'arracher des électrons des différentes couches électroniques des atomes constituant le matériau observé. Lorsqu'un électron est éjecté, il est remplacé par un électron d'une couche supérieure. Un photon d'énergie égale à la différence d'énergie entre les deux couches est émis. Il en résulte une émission en cascade jusqu'au remplacement des électrons des couches les plus profondes. Ces rayons X émis peuvent alors être détectés de deux manières, par spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDS) ou par spectromètre à dispersion d'énergie (EDX). :

Analyse WDS effectuée par Maiser et *al.*

Dans cette configuration, l'analyseur du microscope est un spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDS). Il est constitué de cristaux capables de diffracter les rayons X émis par l'échantillon, permettant ainsi d'envoyer une longueur d'onde spécifique dans

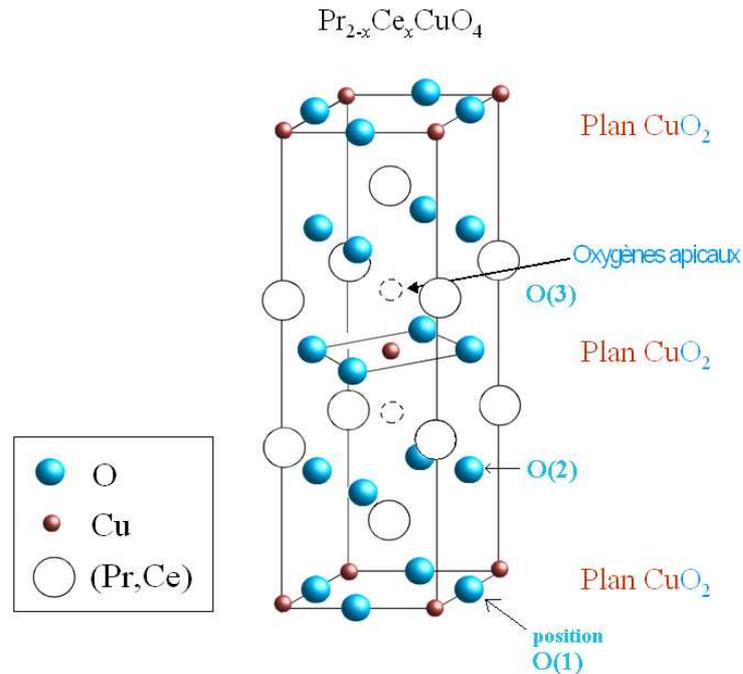


FIG. 4.4 – Structures T' du cuprate dopé aux électrons PCCO. Les trois sites possibles $O(1)$, $O(2)$ et $O(3)$ pour les atomes d'oxygène dans PCCO sont définis dans cette figure (l'axe c dans cette représentation est doublé par rapport à la maille élémentaire par souci de clarté). Cette structure est différente de la structure T des cuprates dopés aux trous, car idéalement elle ne présente pas d'oxygènes apicaux (en pointillés). En conséquence, dans la maille élémentaire des dopés trous, tels que $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ et $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, les atomes de cuivre sont entourés respectivement d'atomes d'oxygène en configuration octaédrique et tétragonale. Au contraire, dans les dopés électrons, le cuivre est en configuration planaire avec 4 atomes d'oxygène.

un détecteur. La résolution 10eV est suffisamment grande pour isoler la raie $L_{\alpha 1}$ du composé Ce. Cette méthode permet d'analyser séparément différentes longueurs d'ondes des rayons X émis. Néanmoins pour obtenir un signal suffisant, l'intensité du faisceau incident d'électrons utilisée doit être très importante ; ceci détériore la résolution spatiale. On obtient donc une composition moyennée sur plusieurs dizaines de microns. Maiser et *al.* ont vérifié de cette façon que la composition des échantillons est égale à la composition de la cible $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ à $x \pm 0.01$.

Analyse EDX complémentaire effectuée dans le cadre de cette thèse

Pour vérifier l'homogénéité spatiale de la composition de l'échantillon¹ $x=0.15$, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage, avec l'analyseur en mode spectromètre à dispersion d'énergie (EDX). Le détecteur utilisé est un cristal de germanium. Chaque photon généré crée de multiples paires électron-trou dont l'énergie totale est égale à l'énergie du photon incident. Une tension appliquée sur le cristal permet de séparer ces

¹les choix de cette composition sera expliqué dans le chapitre 7

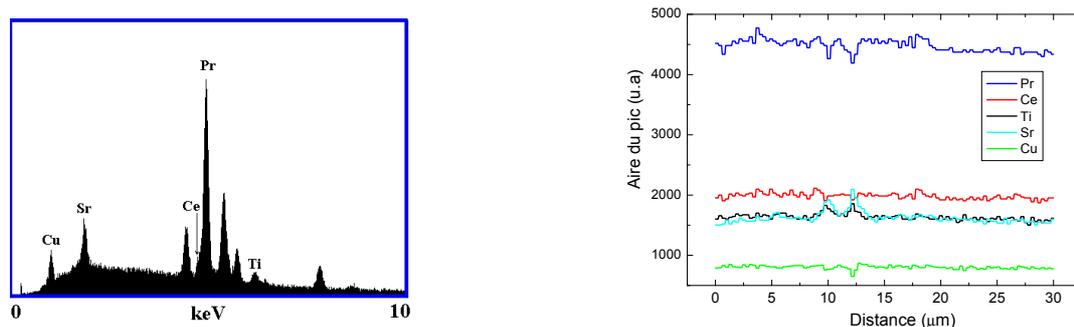


FIG. 4.5 – Gauche : Spectre X obtenu par microscopie à balayage en un point donné de l'échantillon. On peut identifier des raies caractéristiques des éléments Pr, Cu, Ti, Sr, et Ce (épaulement dans le pic de Pr). Droite : analyse de la composition chimique au centre de l'échantillon sur une distance de $30\mu\text{m}$.

paires electron-trou pour faire apparaître chacune de ces charges comme un saut dans la tension appliquée. On obtient un histogramme d'intensité X en fonction de l'énergie avec une résolution de 200eV (voir figure 4.5). On identifie des raies caractéristiques des éléments Pr, Ce, Cu mais aussi des éléments du substrat Sr et Ti.

En intégrant l'aire des différentes raies, on ne peut néanmoins pas remonter à la composition de l'échantillon car il faut étalonner chaque élément par un facteur correctif d'émission. On peut néanmoins faire une analyse comparative précise d'un pic à différents endroits de l'échantillon. Le signal est suffisant pour cartographier la concentration des divers éléments présents dans l'échantillon à l'échelle du micron. La cartographie obtenue sur une ligne de longueur $30\mu\text{m}$ au centre de l'échantillon est tracée figure 4.5. Les modulations des signaux associés à chaque composé (de l'ordre de 10%) ont été analysées en utilisant un programme évaluant les corrélations. On peut ainsi vérifier que l'augmentation dans une courbe se traduit systématiquement ou non par une augmentation ou une diminution dans une autre courbe. Les résultats de cette analyse ne montrent aucune corrélation, indiquant que les variations observées ne représentent que le bruit de l'analyse et que l'échantillon est homogène en cérium $x\pm 0.01$ à l'échelle du micron par rapport à la composition nominale.

Concentration en oxygène

Lors de l'élaboration de ces couches minces, un gaz dit réactif (NO_2 ou O_2 à 200mTorr) est nécessaire dans le bâti pour épitaxier ces oxydes. Les échantillons obtenus sont isolants et ne deviennent pas supraconducteurs. Pour obtenir des composés métalliques avec une phase supraconductrice, il faut procéder à un recuit de ces échantillons en les plaçant dans un gaz inerte tel que de l'argon durant plusieurs minutes et en les chauffant à 850°C . De nombreuses études ont tenté de comprendre les changements de composition lors de ce recuit.

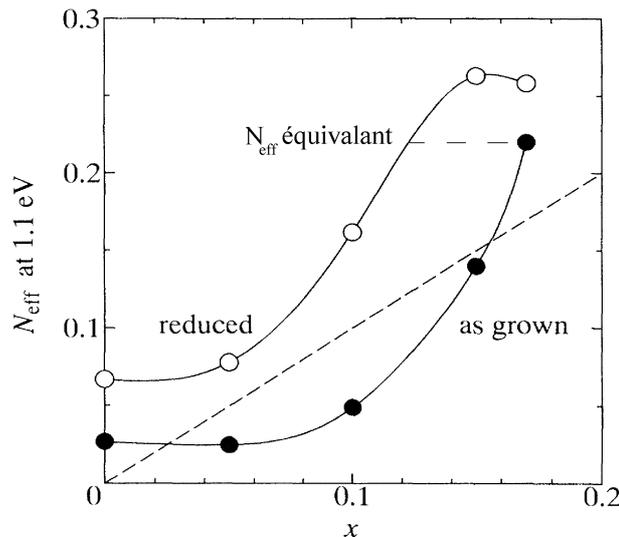


FIG. 4.6 – Variation du nombre de porteurs dans la bande de conduction évalué par optique en fonction du dopage. Les symboles pleins représentent des échantillons non réduits. Les symboles vides représentent les échantillons réduits. La ligne en pointillés représente les valeurs prévues dans un modèle simple où le changement d'un ion Pr^{3+} par un ion Ce^{4+} ajoute un électron libre dans le système [106].

A) Une des plus précises a été réalisée par diffraction élastique des neutrons sur NCCO [107]. Dans cette étude, la transformée de Fourier des spectres de diffraction dans des échantillons réduits et non réduits a permis de quantifier les proportions atomiques sur chaque site de la maille élémentaire. Malgré des variations très faibles, il en ressort que (d'après [107]) :

- dans la structure T' idéale (sans O(3)), il y a 4 oxygènes par maille élémentaire.
- expérimentalement, on trouve 3.95 oxygène par maille élémentaire, ce qui indique un déficit d'oxygène réparti sur les trois sites (1.96 O(1) + 1.93 O(2) + 0.06 O(3)).
- lors du recuit, il y a diminution du nombre d'oxygènes, on parle alors de réduction. Cependant seul le nombre d'oxygène apicaux change significativement (0.06 (avant recuit) \rightarrow 0.04 (après recuit)).

B) Cette réduction a deux conséquences directes :

- d'un point de vue chimique, le système est dopé en électrons car les oxygènes retirés étaient en configuration électronique O^{2-} . Cette augmentation des porteurs libres a été mesurée [106] en intégrant des spectres de conductivité optique sur la largeur de la bande de conduction $\sim 1.1\text{eV}$ (ceci représente comme on le verra section 7.2 une bonne approximation de la fréquence de plasma Ω_p). La figure 4.6 reporte les résultats pour des échantillons réduits et non réduits. On peut penser que ce changement de dopage peut être suffisant pour rendre le composé supraconducteur à basse température. Si on utilise la figure 4.6 cette hypothèse ne peut pas être vérifiée car même l'échantillon le plus surdopé $x=0.17$ non réduit possède un N_{eff} équivalent à celui d'un échantillon réduit de $x=0.12$ *non supraconducteur* (voir pointillés figure 4.6).

- en enlevant des oxygène apicaux, la structure se rapproche de la structure parfaite T' . L'apparition de la phase supraconductrice laisse penser que les oxygènes apicaux jouent un rôle d'impureté, qui empêche le développement de cette phase.

C) Dernièrement, une équipe a réussi à étendre en dopage le dôme supraconducteur du diagramme de phase [108]. Pour obtenir les températures critiques représentées dans la figure 4.7, il a été nécessaire de recuire les monocristaux à une température très élevée (1080°C) durant 3 jours. Une des hypothèses pour interpréter ce diagramme de phase surprenant est de supposer qu'à cette température, des oxygènes apicaux O(3) mais également les oxygènes en position O(2) (dans les plans réservoirs) peuvent s'échapper de la structure. Ceci peut entraîner un changement de dopage non contrôlé et fausser l'estimation du x représenté figure 4.7.

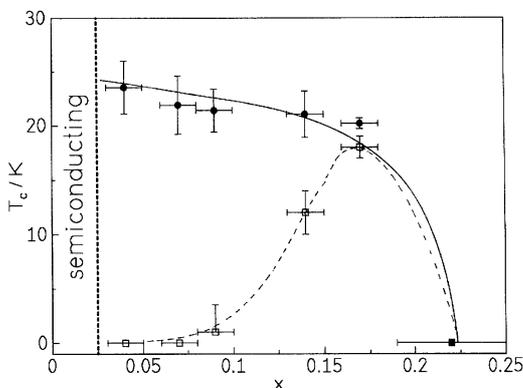


FIG. 4.7 – Diagramme de phase obtenu après recuit de monocristaux de PCCO à haute température (1080°C) durant 3 jours [108].

Nous avons cité trois études pour tenter de décrire le changement de composition lors du recuit, mais beaucoup d'autres mesures ont été réalisées². Il est très difficile de les comparer car les méthodes de recuit sont très différentes. De façon générale, l'estimation du nombre d'oxygène O(2) doit être considérée avec prudence car les changements observés en infrarouge et en neutrons sont toujours à la limite de la résolution expérimentale (dans les conditions de recuit conventionnelles). L'ensemble de ces résultats montrent qu'il convient d'être très vigilant sur la nature et les conditions de recuit des échantillon. De ce point de vue, le choix de couche mince avec des recuits très contrôlés nous paraît d'autant plus fondé. Idéalement une étude en fonction du recuit devrait être réalisée. Nous avons mesuré les propriétés optiques en fonction du dopage en cérium et en fonction de la température sur des échantillons pour lesquels le recuit a été optimisé, pour chaque dopage, pour obtenir T_c max et ΔT_c min. On considérera en première approximation que tous les échantillons étudiés de la même série ont le même dopage en oxygène.

²Certaines de ces études aboutissent à des conclusions diamétralement opposées : une étude des pics de phonons par transmission infrarouge semble conclure au contraire que ce ne sont pas les oxygènes apicaux qui sont retirés lors du recuit [109]

4.2 Méthode expérimentale

4.2.1 Spectromètre

Avant de décrire le schéma global de notre expérience, il est nécessaire d'expliquer le principe général utilisé pour éclairer un objet à différentes longueurs d'ondes. Il existe deux grandes méthodes, le spectromètre dispersif et le spectromètre à transformée de Fourier. Décrivons tout d'abord la plus intuitive : le spectromètre dispersif.

Principe général du spectromètre dispersif à réseau

Le spectromètre est constitué de trois parties principales. La source, le réseau de diffraction et le récepteur de flux. La source émet un spectre large. Comme on le voit dans la figure 4.8, une lumière de longueur d'onde λ arrivant sur un réseau avec un angle α , sera diffractée avec un angle β . La relation entre ces quantités est donnée par :

$$\sin \alpha + \sin \beta = kN\lambda \quad (4.1)$$

où N est le nombre de lignes par millimètre et $k = 1, 2, 3, \dots$. Grâce au réseau de diffraction, on peut sélectionner dans la zone du première ordre de diffraction, par une fente, la longueur d'onde désirée (figure 4.8). La longueur d'onde sélectionnée traverse l'objet étudié pour être ensuite détectée par un photomultiplicateur. L'utilisation d'une caméra CCD permet aujourd'hui d'enregistrer le signal pour toutes les longueurs d'onde simultanément. La résolution $\delta\lambda$ sur la longueur d'onde sélectionnée est linéairement proportionnelle au diamètre du cache utilisé (ou à la taille du pixel dans une camera CCD). Plus le cache est petit, plus $\delta\lambda$ est petit et plus le temps d'acquisition augmente pour un signal sur bruit équivalent. Ceci est l'inconvénient le plus important du spectromètre dispersif.

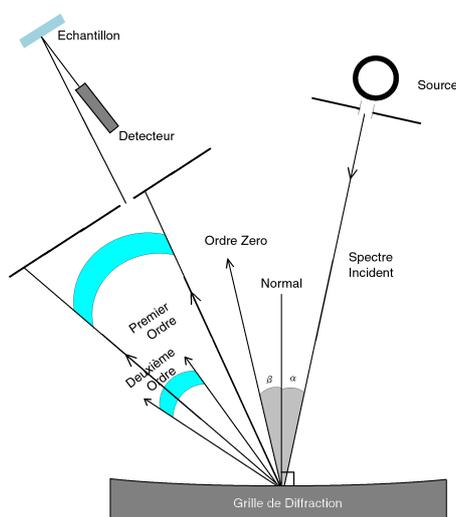


FIG. 4.8 – Représentation schématique d'un spectromètre dispersif

Décrivons maintenant le principe de la deuxième méthode, le spectromètre à transformée de Fourier.

Principe général de la Spectrométrie 'interférentielle' par transformation de Fourier

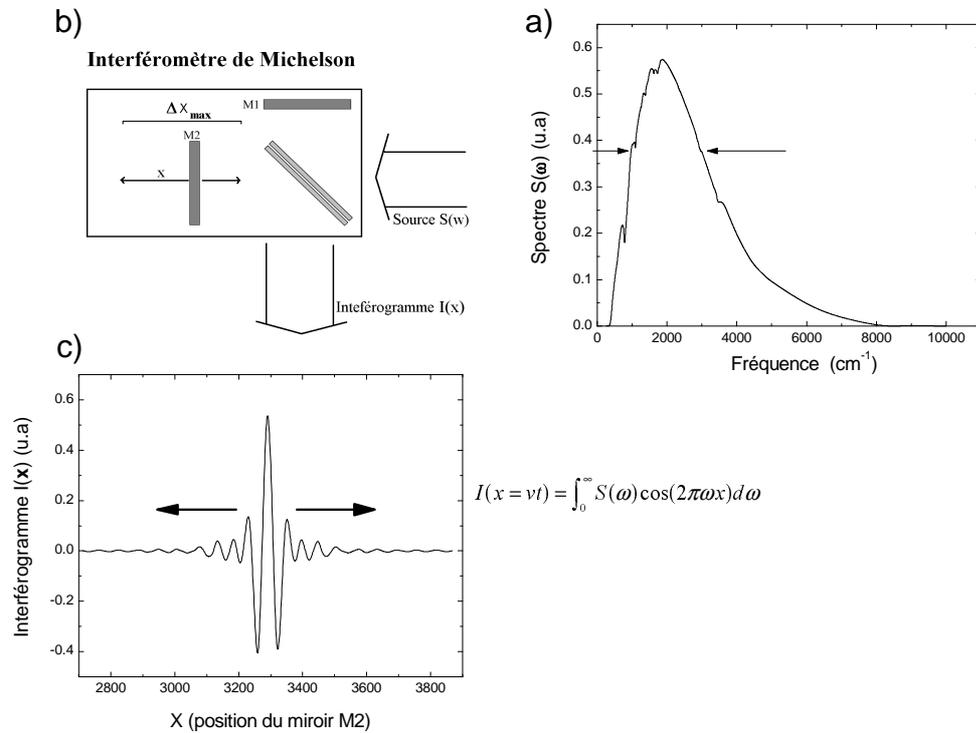


FIG. 4.9 – Représentation schématique du fonctionnement de l'interféromètre de Michelson. (a) spectre de la source (b) interféromètre de Michelson (c) interférogramme de la source. De façon générale, l'amplitude de la modulation sur l'interférogramme (flèches dans (c)) s'accroît d'autant plus vite que l'étendue spectrale du rayonnement incident décroît (flèches dans (a)).

Le principe de la spectroscopie par transformation de Fourier a été tabli au début du vingtième siècle par A.A.Michelson. Les premières mesures ont pu commencer il y a une trentaine d'années, grâce à la commercialisation d'ordinateurs puissants. Son principe est très différent de celui que nous venons juste de décrire. Au lieu de sélectionner spatialement la longueur d'onde à l'aide d'une fente, le spectre de la source est décomposé dans le temps et dans l'espace à l'aide d'un interféromètre de Michelson (figure 4.9).

Si l'on utilise un laser comme source, son spectre émis est un pic delta $\delta(\omega - \omega_0)$. En passant dans l'interféromètre de Michelson, le chemin optique se divise en deux. A la sortie, les champs électriques se recombinent différemment selon la position du miroir x et l'intensité lumineuse varie comme $\cos(2\pi\omega_0 x)$ ³. De façon plus général, si la source émet un spectre $S(\omega)$, celui-ci est changé, après avoir traversé le Michelson, en sa transformée de Fourier :

$$I(x) = \int_0^\infty S(\omega) \cos(2\pi\omega x) d\omega \quad (4.2)$$

³la position du miroir mobile M2 dans le Michelson est cruciale lors de cette mesure. Celle-ci est déterminée par les franges d'interférence d'un faisceau laser HeNe passant également par le Michelson.

où $I(x)$ est appelé interférogramme (avec ω en cm^{-1}). La figure 4.9 schématise ce principe. Le spectre de la source représentée correspond à la gamme $[580;4000] cm^{-1}$.

Cet interférogramme est alors dirigé sur l'objet que l'on désire étudier. La lumière réfléchie (ou transmise) par l'échantillon est mesurée par le détecteur qui mesure la partie dépendant du temps. L'ordinateur effectue alors une transformée de Fourier inverse pour établir le spectre réfléchi (ou transmis) par l'échantillon.

Avantages du spectromètre à transformée de Fourier par rapport au spectromètre dispersif :

- L'avantage dit de Jacquinot : la lumière ne passe pas à travers des fentes, ce qui augmente le flux lumineux [110] [111]. Ceci augmente le rapport signal/bruit dans l'infrarouge lointain car le bruit dans cette gamme spectrale est limité par le bruit thermique du détecteur infrarouge (bolomètre).
- L'avantage dit de Fellgett : l'observation simultanée de tous les éléments spectraux pendant le temps de la mesure permet d'augmenter le rapport signal/bruit d'un facteur \sqrt{N} par rapport au spectromètre dispersif dans le domaine de l'infrarouge lointain (N étant le nombre d'intervalles élémentaires du spectre proportionnel à Δx_{max}). Par contre, dans le domaine du visible où le bruit est dominé par les fluctuations des photons émis par la source, on perd l'avantage Fellgett.
- Le temps d'acquisition d'un spectre étant diminué par un facteur N par rapport à une détection "monocanal", ceci augmente les chances de succès d'une expérience (dans notre cas, pour garder une bonne stabilisation de la température).
- La résolution par interférométrie est $\Delta\omega=1/N\Delta x_1$, où Δx_1 est la distance totale parcourue par le miroir 2 à partir du maximum figure 4.9 (C). Le spectromètre utilisé, permet d'atteindre un résolution de $0.01 cm^{-1}$ mais pratiquement, nous n'avons besoin que d'une résolution de $2 cm^{-1}$.

Maintenant que nous avons vu le principe général de la spectrométrie par transformation de Fourier, décrivons le schéma global du spectromètre utilisé.

Description du spectromètre à transformée de Fourier IFS 66v Bruker

La figure 4.10 représente schématiquement le chemin optique dans le spectromètre à transformée de Fourier utilisé IFS 66v Bruker. Regardons les différents éléments dans le chemin optique.

Les sources - Trois types de sources sont utilisés : une lampe à vapeur de mercure dans l'infrarouge lointain, une barrette chauffée de carbure de silicium émettant un spectre proche d'un corps noir à $T \sim 1300 K$ dans l'infrarouge moyen et un filament de tungstène dans le visible.

L'interféromètre de Michelson - Comme nous l'avons montré dans la figure 4.9, celui-ci est composé d'un miroir fixe M1 et d'un miroir M2 pouvant se déplacer d'une longueur x . Entre ces deux miroirs se trouve une lame semi-réfléchissante qui permet de séparer le faisceau en deux. Nous avons utilisé quatre lames séparatrices couvrant différentes gammes spectrales : Mylar $6\mu m$, Mylar $23\mu m$, KBr, CaF_2 .

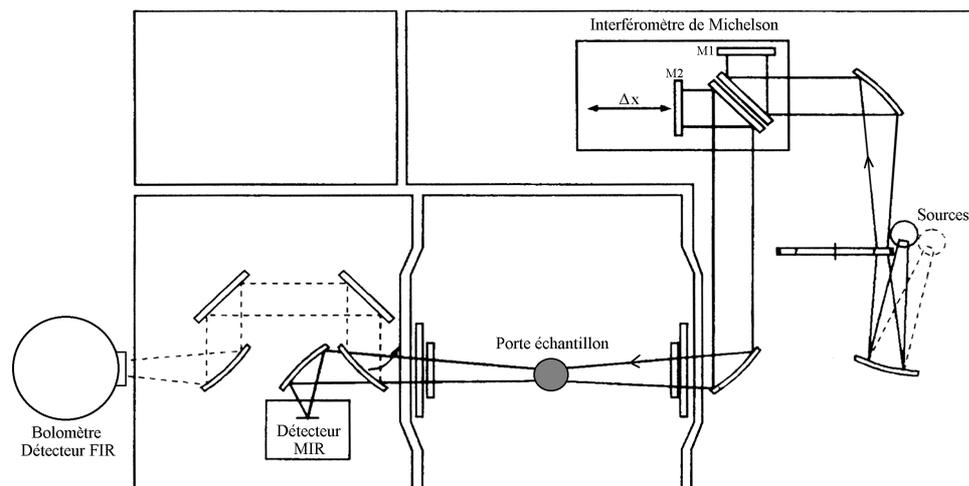


FIG. 4.10 – Schéma du spectromètre à transformé de Fourier de Bruker IFS-66v/s.

Mesure - L'interférogramme à la sortie du Michelson est ensuite dirigé vers l'échantillon ou vers le miroir de référence. Ces deux éléments sont situés dans un porte échantillon (voir ci-dessous) qui est lui même placé dans un cryostat avec deux types de fenêtre différentes : polypropylène (PP), et ZnSe (voir tableau 4.1 pour les gamme spectrale de ces fenêtres).

Filtres - Dans l'infrarouge lointain nous avons placé des filtres tels que de la poudre de cristal de quartz et du polyéthylène noir afin d'éliminer la lumière en dehors de la gamme spectrale étudiée.

Détecteurs - Par un jeu de miroir, le faisceau peut être alors dirigé vers l'un des détecteurs : détecteur bolométrique Si (dopé B) dans l'infrarouge lointain et [DTGS (pyroélectrique), Si (photodiode), InSb ou GaP (photoconducteurs)] de l'infrarouge moyen jusqu'au proche UV.

Traitement du signal et Informatique - A la sortie du détecteur, le signal est traité par une carte électronique à transformée de Fourier rapide qui retransforme l'interférogramme $I(x)$ en spectre $S(\omega)$ ⁴. Les données sont finalement enregistrées sur ordinateur.

Plusieurs combinaisons des sources, des lames séparatrices, des détecteurs et des filtres, permettent de couvrir une gamme spectrale de $[35 ; 21000] \text{ cm}^{-1}$. Les combinaisons utilisées sont indiquées dans le tableau 4.1. Décrivons enfin le porte échantillon utilisé pour l'étude des couches minces.

⁴dans l'infrarouge lointain, avant de prendre la transformée de Fourier inverse, le signal passe par un filtre "passe haut" pour éliminer des sources de bruit à 50Hz.

Gamme spectrale (cm ⁻¹)	Source	Lame séparatrice	Fenêtre de cryostat	Miroir de référence	Détecteur	Spectromètre
20-100	Vapeur de mercure	Si	PP	Au (éaporé)	Bolomètre Si (dopé B)	Bruker IFS-113
50-100	Vapeur de mercure	Mylar 23 μm	PP	Au	Bolomètre Si (dopé B)	Bruker IFS-66 V/s
80-620	Carbure de silicium	Mylar 6 μm	PP	Au	Bolomètre Si (dopé B)	Bruker IFS-66 V/s
580-4000	Carbure de silicium	KBr	ZnSe	Au	DTGS	Bruker IFS-66 V/s
3700-9700	Tungstène	CaF ₂	PP	Ag	InSB	Bruker IFS-66 V/s
9300-17000	Tungstène	CaF ₂	PP	Ag	Si	Bruker IFS-66 V/s
15900-21000	Tungstène	CaF ₂	PP	Ag	Ga P	Bruker IFS-66 V/s

TAB. 4.1 – Tableau des différentes combinaisons nécessaires pour couvrir la gamme spectrale [20;21000]. Les spectres dans chaque gamme spectrale sont mesurés à 15 températures différentes.

Canne de réflectivité

La canne de réflectivité, spécialement mise au point dans notre laboratoire par R.Nahoum, permet de mesurer d'une part la réflectivité de l'échantillon et d'autre part, en pivotant la canne de π , la réflectivité d'un miroir (figure 4.11). Les erreurs de mesure sont alors limitées par la différence de chemin optique. Celles-ci sont liées à une différence de positionnement angulaire de l'échantillon et du miroir de référence. Celui-ci étant réglé à 1mrad, on obtient une reproductibilité de 0.1% dans les spectres de réflectivité. Notons que l'angle d'incidence de la lumière sur l'échantillon est de l'ordre de 8°. On

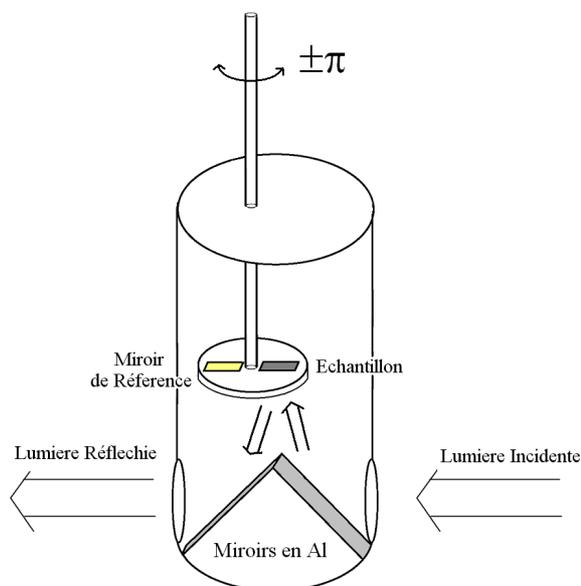


FIG. 4.11 – Schéma du porte échantillon utilisé pour mesurer la réflectivité absolue. L'angle d'incidence sur l'échantillon est de 8°. La résistance mesurant la température n'est pas indiquée, elle se trouve dans le bloc support à côté de l'échantillon.

peut néanmoins négliger les excitations électroniques dans l'échantillon suivant l'axe c car l'incidence, après la traversée de l'interface, est quasi-normale à la surface pour deux raisons :

- les matériaux étudiés présentent une forte anisotropie suivant l'axe c . De ce fait l'indice suivant le plans ab est au minimum ~ 100 plus important que l'indice suivant l'axe c .
- l'indice de réfraction est un ordre de grandeur plus important dans la couche mince que dans le gaz hélium présent dans le cryostat. Le rayon lumineux se rapproche donc de la normale dans l'échantillon.

Un diaphragme est placé juste devant la position échantillon/miroir pour s'assurer que la partie illuminée est identique dans chaque mesure. Ce "détail" est critique pour garantir la précision de la mesure.

En prenant le rapport du flux réfléchi par l'échantillon et par le miroir, on élimine toutes les contributions dans le chemin optique, afin d'obtenir la réflectivité absolue de l'échantillon.

4.2.2 Précision de la mesure

Utilisation d'un miroir de référence

Le miroir de référence parfait doit réfléchir 100% du flux incident dans la gamme spectrale utilisée ce qui n'est pas le cas ici car l'or a une réflectivité supérieur à 99% en général mais pas strictement 100%. Ceci génère donc une erreur $\leq 1\%$ proche de l'erreur expérimentale introduite par d'autres facteurs. Cependant comme nous le montrerons dans le chapitre 7, le flux réfléchi par le cuprate PCCO est très proche de celui du miroir de référence (Au) dans l'infrarouge lointain. Pour ne pas commettre d'erreur importante dans la conductivité déduite à partir de ces spectres, il devient critique de corriger au mieux l'erreur systématique due au miroir de référence. Pour cela, nous avons mesuré à l'aide d'un ellipsomètre-visible $[12000;37000] \text{ cm}^{-1}$ à 300K la réflectivité absolue de l'or et de l'argent (figure 4.12).

Les mesures d'ellipsometrie s'arrêtent néanmoins à 12000 cm^{-1} . Pour pouvoir corriger les spectres des échantillons mesurés à plus basse énergie nous avons modélisé la réflectivité des miroirs par un modèle de Drude-Lorentz (décrit section 5.1.4 page 81). Il est ainsi possible de prolonger ces spectres de référence à basse fréquence (figure 4.13).

Cet ajustement permet ensuite d'évaluer la dépendance en température des spectres des miroirs à partir d'une mesure en température du temps de vie des électrons libres de ces systèmes. On obtient une bonne estimation de ces variations en utilisant des courbes publiées de résistivité de couches épaisse d'or et d'argent similaires.

Les spectres d'or et d'argent ainsi obtenus ont été raccordés de 300K à 5K et sont tracés dans la figure 4.13.

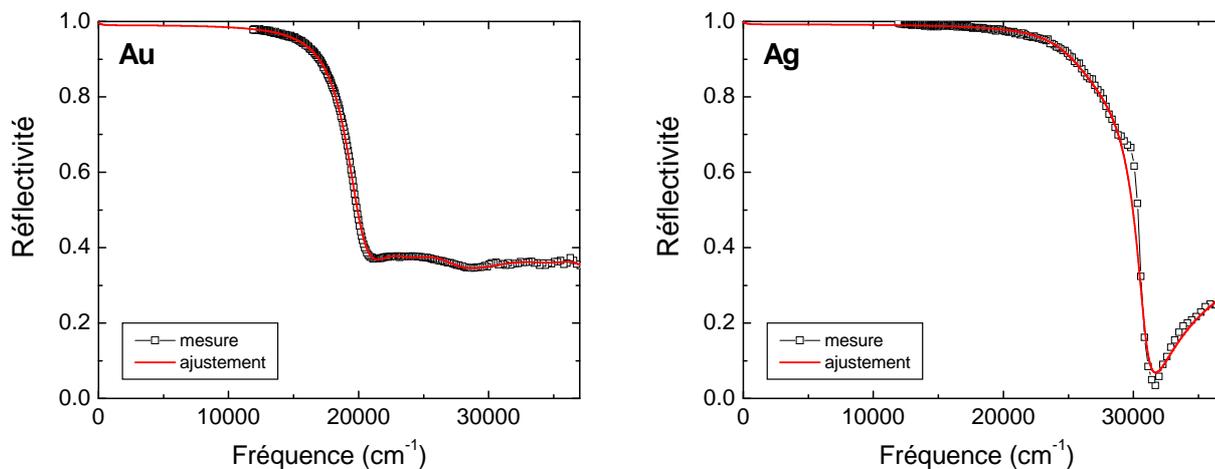


FIG. 4.12 – Mesure de la réflectivité absolue des miroirs Au (gauche) et Ag (droite) par ellipsométrie. Les ajustements par un modèle de Drude/Lorentz sont indiqués en rouge.

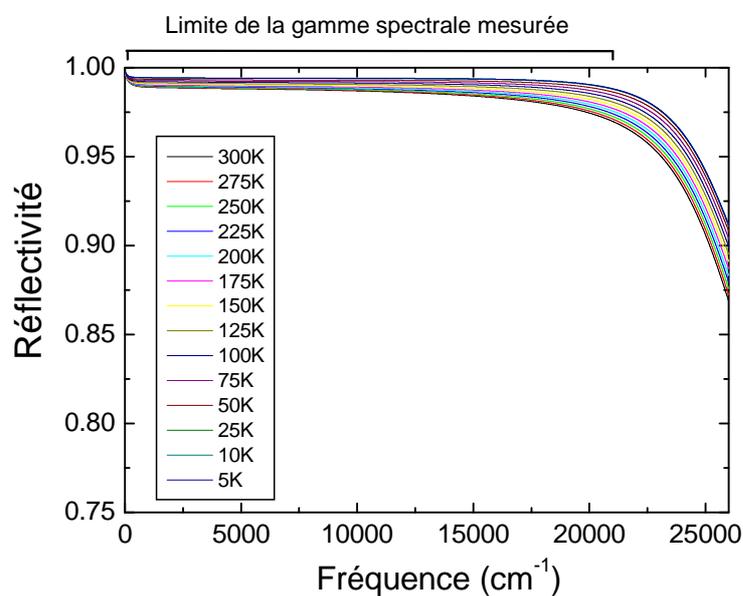


FIG. 4.13 – Spectres de réflectivité combinés des miroirs d'argent et d'or en fonction de la température. Ces courbes ont été utilisées pour corriger les spectres mesurés. L'erreur induite par l'utilisation d'une référence est alors réduite à $\sim 0.1\%$.

Raccordement des spectres expérimentaux

Les spectres de réflectivité sont mesurés dans sept gammes spectrales différentes. Les spectres doivent être raccordés car il apparaît souvent un décalage entre deux gammes spectrales. Ce décalage est dû à une modification toujours possible du chemin optique lors du changement des sources / séparatrices / détecteurs / températures. Le maximum de différence toléré est de 1%. La gamme spectrale infrarouge moyenne $[580;4000] \text{ cm}^{-1}$ sert de point de départ lors des raccords. Cette gamme est habituellement choisie car elle est la mieux caractérisée au laboratoire et à l'usine. Les spectres mesurés de PCCO et LCMO présentent également une dispersion et une variation en température importantes, permettant des raccords non ambigus.

Réflectivité dans l'infrarouge lointain

Nous avons collaboré avec C .C Homes au Brookhaven National Laboratory (BNL) pour pouvoir prolonger les spectres optiques jusqu'à 15 cm^{-1} pour certains échantillons. Ces mesures ont été effectuées avec un spectromètre interférentiel similaire Bruker-113, spécialement adapté pour l'infrarouge lointain. La référence a été mesurée en évaporant de l'or sur l'échantillon. Les éléments utilisés dans ce spectromètre sont résumés dans le tableau 4.1. Dans leur domaine de recouvrement, les mesures sur le IFS66v, et le IFS-113 (BNL) se recoupent à moins de 0.2% en valeur absolue.

En conclusion, on estime une erreur systématique de $\pm 0.5\%$ sur la valeur absolue de la réflectivité.

4.2.3 Contrôle de la température lors de la mesure

Le porte échantillon décrit précédemment se trouve placé à l'intérieur d'un cryostat. Celui-ci est refroidi grâce à une circulation d'hélium contrôlée par une vanne pointeau. Typiquement, nous utilisons un flux de 1L/heure lors des expériences. Ce système permet de refroidir l'échantillon et d'effectuer des mesures de 300 K à 5 K. Pour stabiliser la température de l'échantillon, une résistance chauffante est placée dans le chemin du flux d'hélium. Une deuxième résistance calibrée "carbon-glass" est placée directement à coté de l'échantillon pour mesurer la température de l'échantillon à $\pm 0.1K$.

Chapitre 5

Spectroscopie infrarouge

5.1 Electrodynamique

Dans ce chapitre, nous traiterons de l'interaction des ondes électromagnétiques avec la matière. Après avoir introduit les équations de Maxwell et les grandeurs physiques associées aux solides, nous décrivons la propagation et la dispersion de la lumière dans un milieu. Un modèle phénoménologique sera développé pour rendre compte de la réponse optique de charges libres et liées. Les variations quantitatives de la conductivité optique en fonction de la température seront calculées dans plusieurs états : métallique, onde de densité de spin, supraconducteur. Nous introduirons le concept de poids spectral et de règle de somme.

5.1.1 Equations de Maxwell

Les équations qui gouvernent les phénomènes électromagnétiques sont les équations de Maxwell :

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (5.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \mathbf{J} \quad (5.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (5.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (5.4)$$

\mathbf{D} est le vecteur déplacement électrique,

\mathbf{H} le vecteur champ magnétique,

\mathbf{E} le champ électrique de l'onde se propageant dans le milieu,

\mathbf{B} le champ électrique et l'induction magnétique de l'onde se propageant dans le milieu,

\mathbf{J} la densité de courant,

ρ la densité de charge.

5.1.2 Solution des équations de Maxwell dans le vide

Dans le vide et en l'absence de courant et de charges ($\mathbf{J}=0$ et $\rho = 0$), $\mathbf{D}=\epsilon_0 \mathbf{E}$ et $\mathbf{B}=\mu_0 \mathbf{H}$. Les deux premières équations deviennent :

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (5.5)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = 0 \quad (5.6)$$

En combinant les équations 5.3 et 5.6, on obtient :

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (5.7)$$

Cette équation est la plus simple possible pour une onde sans dissipation. Une solution possible de cette équation différentielle est l'onde harmonique :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (5.8)$$

et de la même façon, on trouve pour \mathbf{H} :

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{H}_0 e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t - \phi)} \quad (5.9)$$

avec \mathbf{k} le vecteur d'onde.

5.1.3 Propagation des ondes électromagnétiques dans un milieu

Puisque nous nous intéressons ici aux propriétés optiques des solides, discutons de l'influence de la matière sur la propagation des ondes électromagnétiques. Définissons pour cela les paramètres des matériaux.

Paramètres des matériaux

La présence du milieu dans un champ magnétique et électrique peut engendrer des dipôles électriques, des moments magnétiques, des charges polarisées et des courants induits. Pour différencier ces effets, on sépare artificiellement les électrons liés "b" (bound) et libres "f" (free) dans le système. La densité de courant se décompose alors en $\mathbf{J}^{\text{total}} = \mathbf{J}^{\text{b}} + \mathbf{J}^{\text{f}}$.

Si l'on considère des longueurs d'onde bien plus grande que (i) la distance interatomique et (ii) le libre parcours moyen¹ ℓ des électrons libres, alors on se trouve dans l'approximation locale et il est possible de considérer la valeur moyenne spatiale du champ électrique et du champ magnétique. Si l'on considère que le flux lumineux utilisé lors d'une expérience est faible, alors la réponse du système est proportionnelle à la perturbation : on se trouve dans l'approximation linéaire. Dans le cadre de ces approximations, il est

¹ $\ell \sim [5, 200] \text{Å}$ comme nous le verrons dans le chapitre 7

possible de décrire l'effet de l'onde électromagnétique sur le milieu par :

$$\mathbf{P} = \chi_e^b \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (5.10)$$

$$\mathbf{M} = \chi_m \mu_0 \mathbf{H} \quad (5.11)$$

$$\mathbf{J}_{cond} = \sigma_1^f \mathbf{E} \quad (5.12)$$

$$\rho_{total} = \rho_{ext} + \rho_{pol} \quad (5.13)$$

avec ϵ_0 et μ_0 la permittivité et la perméabilité du vide, et c la vitesse de la lumière égale à $1/\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$;

\mathbf{P} est la polarisation du système (moment dipolaire par unité de volume) ;

\mathbf{M} est l'aimantation macroscopique du système (moment magnétique par unité de volume) ;

\mathbf{J}_{cond} est la densité de courant des électrons libres ;

σ_1^f est la conductivité de électrons libres ;

ρ_{ext} est la densité de charges extérieures ;

ρ_{pol} est la densité de charges polarisées ;

χ_e est la susceptibilité électrique.

χ_m est la susceptibilité magnétique.

En l'absence de charges extérieures $\rho_{ext} = 0$. Pour une polarisation homogène, les parties positive et négative s'annulent à l'intérieur du matériau, $\rho_{pol} = 0$ dans la limite des grandes longueurs d'onde. Le champ électrique \mathbf{E} et le vecteur de déplacement électrique \mathbf{D} peuvent être reliés par :

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = (1 + \chi_e^b) \epsilon_0 \mathbf{E} \equiv \epsilon^b \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (5.14)$$

où ϵ^b est la fonction diélectrique des électrons liés.

Le champ magnétique \mathbf{H} et l'induction magnétique \mathbf{B} peuvent être reliés par :

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mathbf{M} = (1 + \chi_m) \mu_0 \mathbf{H} \equiv \mu \mu_0 \mathbf{H} \quad (5.15)$$

avec μ la perméabilité magnétique.²

Ces vecteurs peuvent être introduits dans les équations de Maxwell 5.2 à 5.3 :

$$\nabla \cdot (\epsilon^b \epsilon_0 \mathbf{E}) = 0 \quad (5.16)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial (\epsilon^b \epsilon_0 \mathbf{E})}{\partial t} + \sigma^f \mathbf{E} \quad (5.17)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial (\mu_0 \mathbf{H})}{\partial t} \quad (5.18)$$

$$\nabla \cdot (\mu_0 \mathbf{H}) = 0 \quad (5.19)$$

$$(5.20)$$

²La susceptibilité magnétique χ_m est typiquement cinq ordres de grandeurs plus faible que la susceptibilité diélectrique χ_e . Pour cette raison les propriétés magnétiques peuvent généralement être négligées par rapport aux propriétés diélectriques lorsque l'onde électromagnétique passe à travers le milieu. Nous supposons donc à partir de maintenant que $\mu = 1$.

En imposant une solution de la forme :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega)e^{(-i\omega t)} \quad \text{et} \quad (5.21)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{H}_0(\mathbf{r}, \omega)e^{(-i\omega t - \phi)} \quad (5.22)$$

(i) On peut calculer le rotationnel ($\nabla \times$) des deux termes de l'équation 5.18 :

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = \nabla \times \left(-\frac{\partial(\mu_0 \mathbf{H})}{\partial t} \right) \quad (5.23)$$

$$\nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} = i\omega \nabla \times \mathbf{H} \quad (5.24)$$

En utilisant l'équation 5.16 on note que $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$ (si $\epsilon^b \neq 0$). L'équation 5.24 est alors égale à :

$$-\nabla^2 \mathbf{E} = i\omega \nabla \times \mathbf{H} \quad (5.25)$$

(ii) On peut alors calculer la dérivée par rapport au temps ($\frac{\partial}{\partial t}$) des deux termes de l'équation 5.17, on trouve :

$$i\omega \nabla \times \mathbf{H} = i\omega \mu_0 (\sigma^f \mathbf{E} - i\omega \epsilon^b \epsilon_0 \mathbf{E}) \quad (5.26)$$

En comparant les équations 5.26 et 5.25 on trouve :

$$-\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E} \left[\epsilon^b + \frac{i\sigma^f(\omega)}{\epsilon_0 \omega} \right] = \frac{n^2 \omega^2}{c^2} \mathbf{E} = \mathbf{k}^2 \mathbf{E} \quad (5.27)$$

Cette équation a la forme habituelle d'une équation d'onde, si l'on définit la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ complexe :

$$\epsilon(\omega) = \left[\epsilon^b + \frac{i\sigma^f(\omega)}{\epsilon_0 \omega} \right] \quad (5.28)$$

Cette fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ complexe totale caractérise la réponse optique de toutes les charges (libres et liées) dans le système. On peut alors redéfinir $\epsilon^b \rightarrow \epsilon^b + \delta\epsilon^b$ à condition de redéfinir $\sigma^b \rightarrow \sigma^b + i\omega \delta\epsilon_0 \epsilon^b$. Par construction ce changement arbitraire ne modifie pas l'équation de Maxwell 5.17. On obtient finalement :

$$\epsilon(\omega) = 1 + i \frac{\sigma(\omega)}{\epsilon_0 \omega} \quad (5.29)$$

Nous avons choisi de décrire la physique du matériau par sa fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2$. En reliant $\epsilon(\omega)$ aux autres fonctions optiques utilisées, on montre que toute autre fonction optique complexe du milieu contient la même information.

L'indice de réfraction complexe est égal à $\eta = n + ik = \sqrt{\epsilon(\omega)}$ où la partie réelle et imaginaire se décomposent en :

$$n(\omega) = \sqrt{\left[\frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} + \epsilon_1(\omega)}{2} \right]} \quad \text{et} \quad (5.30)$$

$$k(\omega) = \sqrt{\left[\frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega)}{2} \right]} \quad (5.31)$$

A l'interface entre deux milieux différents 1 et 2, les coefficients complexes de réflexion (r) et de transmission (t) sont donnés par :

$$r_{12} = \frac{\eta_1 - \eta_2}{\eta_1 + \eta_2} \quad \text{et} \quad (5.32)$$

$$t_{12} = \frac{2\eta_1}{\eta_1 + \eta_2} \quad (5.33)$$

La conductivité optique généralisée du matériaux est d'après l'équation 5.29 :

$$\sigma(\omega) = i\epsilon_0\omega[1 - \epsilon(\omega)] \quad (5.34)$$

Dans les unités de spectroscopie que nous utiliserons ($[\omega] = \text{cm}^{-1}$ et $[\sigma_1] = \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), la partie réelle et imaginaire de la fonction $\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2$ s'écrivent :

$$\sigma_1(\omega) = \frac{2\pi}{Z_0}\omega\epsilon_2(\omega) \quad \text{et} \quad (5.35)$$

$$\sigma_2(\omega) = \frac{2\pi}{Z_0}\omega[1 - \epsilon_1(\omega)] \quad (5.36)$$

où $Z_0 = \sqrt{\mu_0/\epsilon_0}$ est l'impédance du vide égale à 377Ω . Regardons à présent, les modèles simples permettant de décrire la fonction diélectrique des différentes excitations dans le solide.

5.1.4 Modèle phénoménologique de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$

Dans le vide, la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ décrite précédemment est égale à 1. Cette valeur change en présence d'interaction avec (i) les porteurs libres et (ii) les porteurs liés. Ce deuxième type d'interaction se trouve à fréquence finie et comprend un certain nombre de processus physiques (dipolaire, ionique, électronique). La figure 5.1 schématise les effets de ces interactions sur les variations de la fonction diélectrique. On peut ainsi remarquer que la valeur de $\epsilon(\omega)$ augmente par rapport à 1 pour chaque interaction supplémentaire. On remarque également que les fréquences caractéristiques des phénomènes mis en jeu s'étendent sur 4-5 ordres de grandeurs. Développons les modèles phénoménologiques qui permettent de décrire la fonction diélectrique dans certains cas simples.

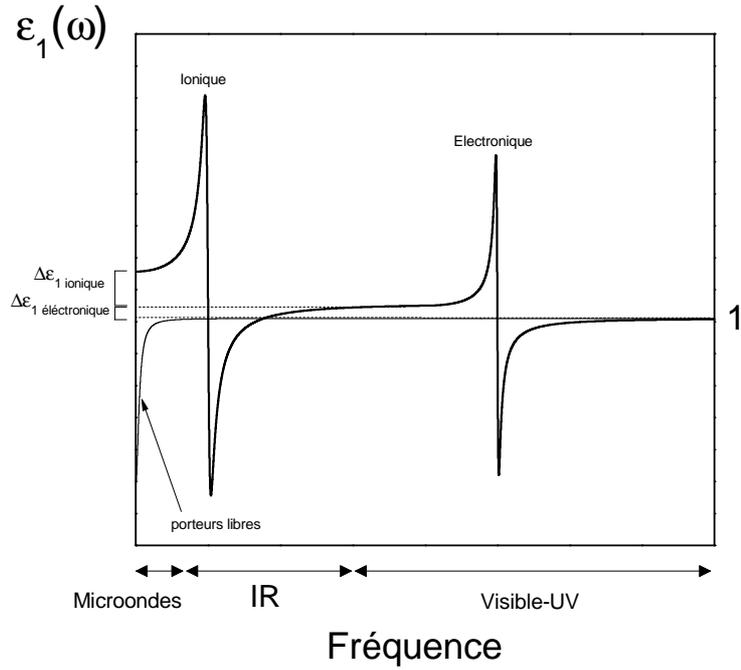


FIG. 5.1 – Représentation schématique de la modification de la partie réelle de la fonction diélectrique en présence d'interactions dans le solide.

Modèle de Drude

Le modèle de Drude permet de décrire les métaux comme un gaz d'électrons se déplaçant de façon diffusive. L'hypothèse centrale du modèle est l'existence d'un temps de relaxation moyen τ , qui gouverne la relaxation de la quantité de mouvement moyenne $\langle \mathbf{p} \rangle$ du système vers l'équilibre ($\langle \mathbf{p} \rangle = 0$). L'équation de relaxation s'écrit :

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{p} \rangle = -\frac{\langle \mathbf{p} \rangle}{\tau} \quad (5.37)$$

En présence d'un champ électrique local \mathbf{E}_{loc} l'équation du mouvement s'écrit :

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{p} \rangle = -\frac{\langle \mathbf{p} \rangle}{\tau} - e \mathbf{E}_{loc} \quad (5.38)$$

La densité de courant est donnée par $\mathbf{J} = -ne\mathbf{p}/m^*$; où n est la densité de porteurs, m^* la masse effective des porteurs et $-e$ la charge électronique. Pour un champ électrique statique $\frac{d\langle \mathbf{p} \rangle}{dt} = 0$, donc

$$\sigma_{dc} = \frac{\mathbf{J}}{\mathbf{E}_{loc}} = \frac{ne^2\tau}{m^*} \quad (5.39)$$

Si le champ électrique local est alternatif de la forme $\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E}_0 e^{-i(\omega t)}$, l'équation du mouvement est :

$$m^* \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + \frac{m^*}{\tau} \frac{d\mathbf{r}}{dt} = -e \mathbf{E}_{Loc} \quad (5.40)$$

Si l'on impose une solution harmonique du type $\tilde{\mathbf{r}} = \tilde{\mathbf{r}}_0 e^{-i\omega t}$, on trouve :

$$\tilde{\mathbf{r}} = \frac{-e\mathbf{E}_{\text{Loc}}/m^*}{\omega^2 + i\gamma_D\omega} \quad (5.41)$$

Avec $\gamma_D=1/\tau$. Le moment dipolaire induit de ce mode collectif est $-e\tilde{\mathbf{r}}$, la polarisation induite s'écrit alors³ :

$$\mathbf{P} = \frac{e^2 n}{m^*} \frac{1}{-\omega^2 - i\gamma_D\omega} \langle \mathbf{E}_{\text{loc}} \rangle = \chi_L \epsilon_0 \mathbf{E} = [\epsilon_L(\omega) - 1] \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (5.46)$$

La solution de la fonction diélectrique est :

$$\epsilon_D(\omega) = 1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_D)} \quad (5.47)$$

où Ω_p est la *fréquence de plasma*, définie comme :

$$\Omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m^*}, \quad (5.48)$$

En présence d'autres excitations à fréquence finie au dessus de Ω_p , il faut replacer le chiffre 1 par la constante diélectrique provenant de la fonction diélectrique de ces oscillateurs. Ce décalage sera appelé ϵ_∞ . La fréquence caractéristique du système (lorsque $\epsilon_D = 0$) devient alors la fréquence de plasma écrantée :

$$\tilde{\Omega}_p = \sqrt{\frac{\Omega_p^2}{\epsilon_0} - \frac{1}{\tau^2}} \quad (5.49)$$

³Le champ électrique utilisé dans ces expressions est local E_{loc} . Le passage entre le champ appliqué E_{macro} et le champ E_{local} est un problème compliqué. Ces deux valeurs ne sont égales qu'en milieu dilué. E_{loc} est le champ à l'intérieur d'une sphère de rayon r_1 supérieur à r_0 (où r_0 est grand par rapport à la taille de maille élémentaire a). On écrit alors :

$$E_{\text{loc}}(r) = E_{\text{loc}}^{\text{proche}}(r) + E_{\text{loc}}^{\text{eloigne}}(r) \quad (5.42)$$

Les champs éloignés étant nombreux, leur contribution est automatiquement moyennée $E_{\text{loc}}^{\text{eloigne}}(r) = 0$. De la même façon le champ macroscopique est égal à :

$$E_{\text{macro}}(r) = E_{\text{macro}}^{\text{proche}}(r) + E_{\text{macro}}^{\text{eloigne}}(r) \quad (5.43)$$

Si l'on considère $a \ll r_0 \ll r_1 \ll \lambda$, on trouve :

$$E_{\text{loc}}^{\text{eloigne}} = -\frac{P}{3\epsilon_0} \quad (5.44)$$

Dans le cas simple cubique la contribution des dipôles très proches est nulle, alors :

$$E_{\text{loc}}(r) = E(r) + 0 + \frac{P}{3\epsilon_0} \quad (5.45)$$

Nous supposons par la suite que $\langle E_{\text{loc}} \rangle = E_{\text{macro}}$. Cette hypothèse permet de trouver une fonction diélectrique dans le modèle de Drude (et Lorentz qui sera présenté dans le prochain paragraphe) qui contient les caractéristiques essentielles de la réponse optique des charges libres (et liées) dans le système.

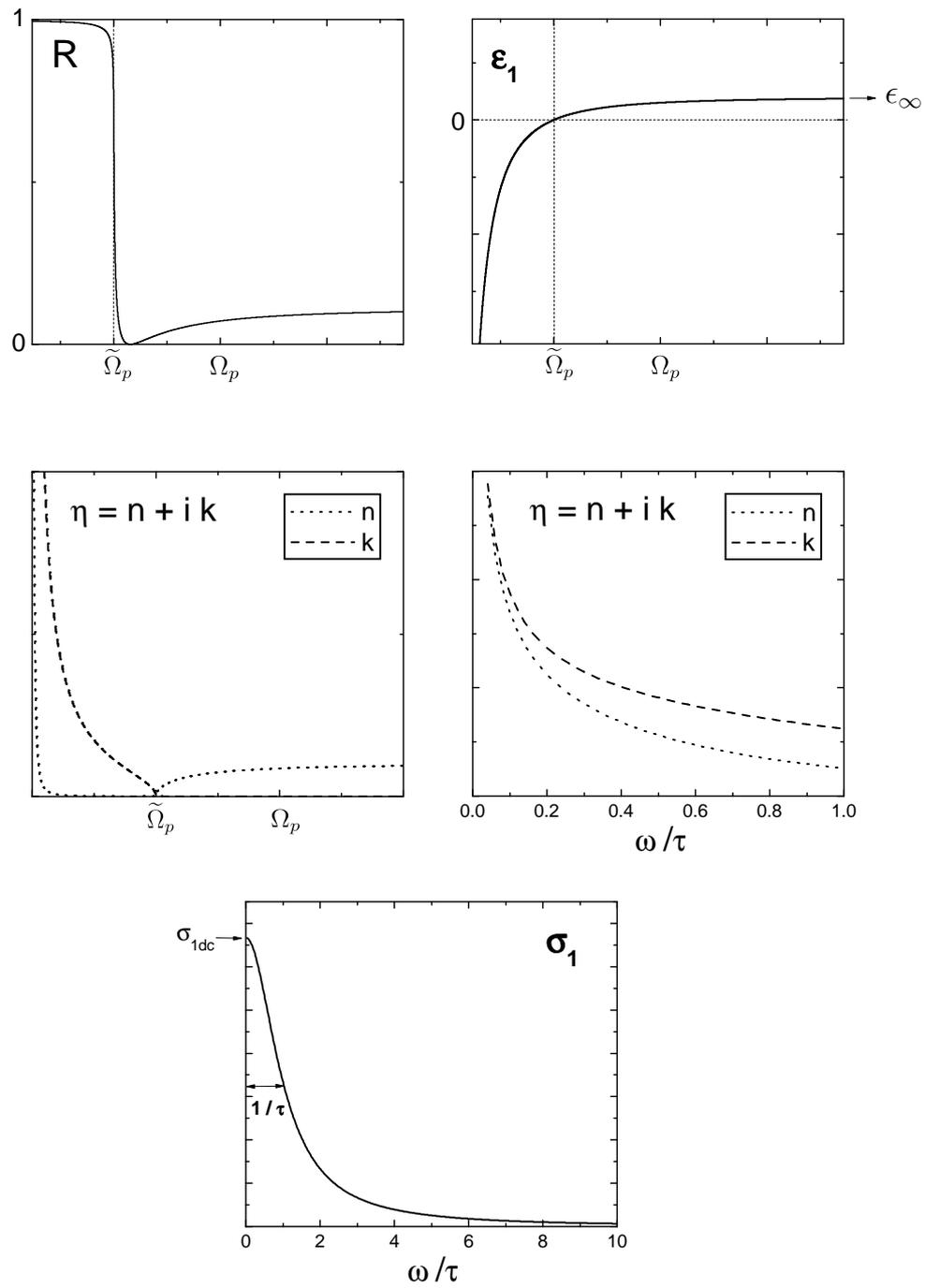


FIG. 5.2 – Fonction optique dans le modèle de Drude. $\epsilon_\infty = 4$ et $\Omega_p/\tau = 400$.

Décrivons les différentes limites de cette fonction diélectrique. Pour cela réécrivons $\epsilon_D(\omega)$ en fonction de la conductivité DC σ_{dc} et du temps de vie τ :

$$\epsilon_D(\omega) = 1 + \frac{i\sigma_{dc}}{\omega\epsilon_0(1 - i\omega\tau)} = 1 + \frac{ine^2\tau/m}{\omega\epsilon_0(1 - i\omega\tau)} \quad (5.50)$$

A basses fréquences : $\omega\tau \ll 1$

$$\epsilon_D(\omega) = 1 + \frac{ine^2\tau}{m^*\omega\epsilon_0} \simeq \frac{ine^2\tau}{m^*\omega\epsilon_0} \simeq \frac{i\sigma_{dc}}{\omega\epsilon_0} \quad (5.51)$$

Dans le domaine de l'épaisseur de peau $\delta = \sqrt{\frac{2}{\sigma_{dc}\mu_0\omega}}$: il ya à la fois propagation et absorption $n \sim k \sim \sqrt{\frac{\sigma_{dc}}{2\epsilon_0\omega}}$ (voir figure 5.2).

A hautes fréquences : $\omega\tau \gg 1$

$$\epsilon_D(\omega) = 1 - \frac{ne^2\tau}{m^*\omega^2\epsilon_0\tau} \simeq 1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2} \quad (5.52)$$

Si $\omega < \Omega_p$, $\epsilon(\omega) < 0$ (voir figure 5.2). L'onde est évanescence, non propagative.

Si $\omega > \Omega_p$, $\epsilon(\omega) > 0$ (voir figure 5.2). Le métal est transparent.

A la fréquence de plasma

Le zéro de la fonction diélectrique détermine la fréquence du mode optique longitudinal. Ceci se produit à la fréquence $\tilde{\Omega}_p$ (voir la fonction $\epsilon(\omega)$ figure 5.2). Décrivons une image physique de la fréquence de plasma en terme de mode collectif du gaz d'électrons.

Si l'on considère au temps $t=0$ un gaz d'électrons au repos à une dimension, dans une distance Δx il y a $n\Delta x$ électrons. Si à un temps t , le gaz d'électrons est décalé, comme indiqué dans la figure 5.3, alors par conservation du nombre d'électrons :

$$n(t)(\delta x + \Delta g) = n_0\Delta x \quad (5.53)$$

$$\Rightarrow n(t) \simeq n_0\left(1 - \frac{dg}{dx}\right) \quad (5.54)$$

Puisque les ions positifs sont immobiles, l'ensemble crée une densité de charges non compensées $\rho(x) = n_0e\frac{dg}{dx}$.

A une dimension $\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho(X)}{\epsilon_0}$ s'écrit :

$$\frac{dE_x}{dx} = \frac{n_0e}{\epsilon_0} \frac{dg}{dx} \quad (5.55)$$

Comme $E(g=0)=0$ alors $E(x) = \frac{n_0e}{\epsilon_0}g(x)$, ceci crée une force de rappel $-eE(x)$. L'équation de mouvement d'un électron s'écrit alors :

$$m^* \frac{d^2g(x)}{dt^2} + \frac{n_0e^2}{\epsilon_0}g(x) = 0 \quad (5.56)$$

Avec une fréquence de plasma propre $\Omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m^*\epsilon_0}}$

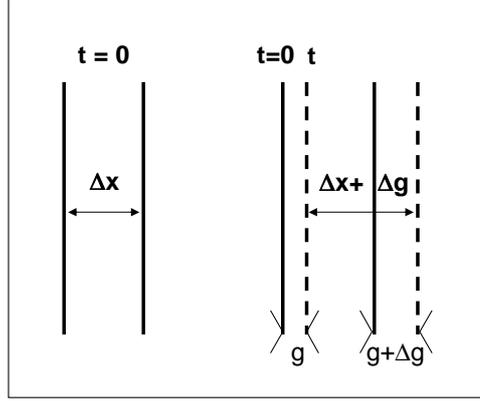


FIG. 5.3 – Image physique permettant de trouver l'équation de mouvement des électrons à une dimension.

Modèle de Lorentz

Le modèle de Lorentz permet de décrire phénoménologiquement la réponse des porteurs liés lors d'une perturbation par une onde électromagnétique. De la même façon que l'on a écrit l'équation de mouvement pour les électrons libre (équation 5.40), on peut écrire pour les électrons liés :

$$\bar{m} \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + \bar{m} \gamma_{\text{TO}} \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \bar{m} \Omega_{\text{TO}}^2 \mathbf{r} = -e_L \mathbf{E}_{\text{loc}}, \quad (5.57)$$

où le terme $\bar{m} \gamma_{\text{TO}} \frac{d\mathbf{r}}{dt}$ est un terme d'amortissement proportionnel à la vitesse de l'oscillateur, introduit de façon phénoménologique, représentant un mécanisme de perte d'énergie. \bar{m} est la masse réduite de l'oscillateur et $-e_L$ sa charge effective. Le terme $\bar{m} \Omega_{\text{TO}}^2 \mathbf{r}$ est la constante de rappel de l'oscillateur.

Calculons la fonction diélectrique de Lorentz en utilisant la méthode développée pour le modèle de Drude. La solution de cette équation sous forme d'une onde harmonique $\tilde{\mathbf{r}} = \tilde{\mathbf{r}}_0 e^{-i\omega t}$ est :

$$\tilde{\mathbf{r}} = \frac{-e_L \mathbf{E}_{\text{loc}} / \bar{m}}{(\Omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2) - i\gamma_{\text{TO}} \omega}. \quad (5.58)$$

La polarisation du système s'écrit :

$$\mathbf{P} = \frac{e_L^2 N}{\bar{m} V} \frac{1}{(\Omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2) - i\gamma_{\text{TO}} \omega} \langle \mathbf{E}_{\text{loc}} \rangle = \chi_L \epsilon_0 \mathbf{E} = [\epsilon_L(\omega) - 1] \epsilon_0 \mathbf{E}, \quad (5.59)$$

La fonction diélectrique solution de cette équation est :

$$\epsilon_L(\omega) = 1 + \frac{e_L^2 N}{\epsilon \bar{m} V} \frac{1}{(\Omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2) - i\gamma_{\text{TO}} \omega}. \quad (5.60)$$

Pour trouver la contribution de plusieurs oscillateurs, il suffit d'additionner les fonctions diélectriques de chaque oscillateur :

$$\epsilon_L(\omega) = 1 + \sum_j \frac{\Delta \epsilon_j \Omega_{\text{TO}j}^2}{(\Omega_{\text{TO}j}^2 - \omega^2) - i\gamma_{\text{TO}j} \omega}, \quad (5.61)$$

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

$$\Delta\epsilon_j \equiv \frac{e_{L,j}^2 N_j}{\epsilon_0 \bar{m}_j V_j} \frac{1}{\Omega_{TOj}^2}. \quad (5.62)$$

On remarque alors que ϵ_∞ qui avait permis de définir la fréquence de plasma écrantée dans le modèle de Drude est alors égal à :

$$\epsilon_\infty = 1 + \sum_{\omega > \Omega_p} \frac{\Delta\epsilon_j \Omega_{TOj}^2}{(\Omega_{TOj}^2 - \omega^2) - i\gamma_{TOj}\omega} = \sum_{\omega > \Omega_p} \Delta\epsilon_j \quad (5.63)$$

pour $\omega \ll \Omega_{TO}$.

Les fonctions optiques obtenues avec cette fonction diélectrique sont tracées figure 5.4 Lorsque $\epsilon_L \neq 0$, seul les modes de vibrations transverses sont possibles. Ω_{TO} représente la fréquence propre de ces modes transverses. A cette fréquence la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique diverge.

On peut définir Ω_{LO} comme la fréquence pour laquelle $\epsilon_L = 0$. Pour $\omega \ll \Omega_{TO}$ la partie réelle de la conductivité optique est très faible. La partie réelle de la fonction diélectrique sature. La lumière est transmise sans presque aucune atténuation.

Pour $\omega \lesssim \Omega_{TO}$, la proximité de la fréquence Ω_{TO} contribue à une forte absorption. La réflectivité augmente sur une gamme de fréquences caractérisée par la largeur de σ_1 entre $[\Omega_{TO} - \gamma_{TO}/2, \Omega_{TO} + \gamma_{TO}/2]$.

Entre Ω_{TO} et Ω_{LO} , la partie réelle de la fonction diélectrique est négative, l'onde est évanescente, non propagative, $R \simeq 1$

Pour $\omega > \Omega_{TO}$ $\epsilon_1(\omega) > 0$, l'onde électromagnétique varie trop rapidement par rapport à la fréquence propre de l'oscillateur, le milieu est donc transparent.

Fonction diélectrique complète

La fonction diélectrique complète que l'on utilise pour ajuster les données optiques est alors la somme de $\epsilon(\omega)$ du modèle de Drude et $\sum_j \epsilon_j(\omega)$ du modèle de Lorentz :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty^{exp} - \frac{\Omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_D)} + \sum_j \frac{\Delta\epsilon_j \Omega_{TOj}^2}{(\Omega_{TOj}^2 - \omega^2) - i\gamma_{TOj}\omega} \quad (5.64)$$

Où ϵ_∞^{exp} est égal à 1 si l'on mesure de $[0, \infty]$. En pratique, en mesurant de $[\omega_{min}, \omega_{max}]$ cette constante représente la somme de force d'oscillateur $\sum_j \Delta\epsilon_j(\omega > \omega_{max})$ de toutes les excitations en dehors de la gamme spectrale mesurée.

Nous verrons chapitre 6 que le choix d'une telle fonction $\epsilon(\omega)$ phénoménologique doit permettre de reproduire la réponse optique des échantillons étudiés. Cependant, une fois cet ajustement effectué il est important de noter que les paramètres qui interviennent ne représentent a priori pas les processus physiques responsables des interactions lumière/matière. Pour cela, il faudrait développer un modèle microscopique capable de rendre compte des fonctions optiques. Ceci sera effectué dans les prochaines sections pour la phase "onde de densité de spin" et la phase "supraconductrice".

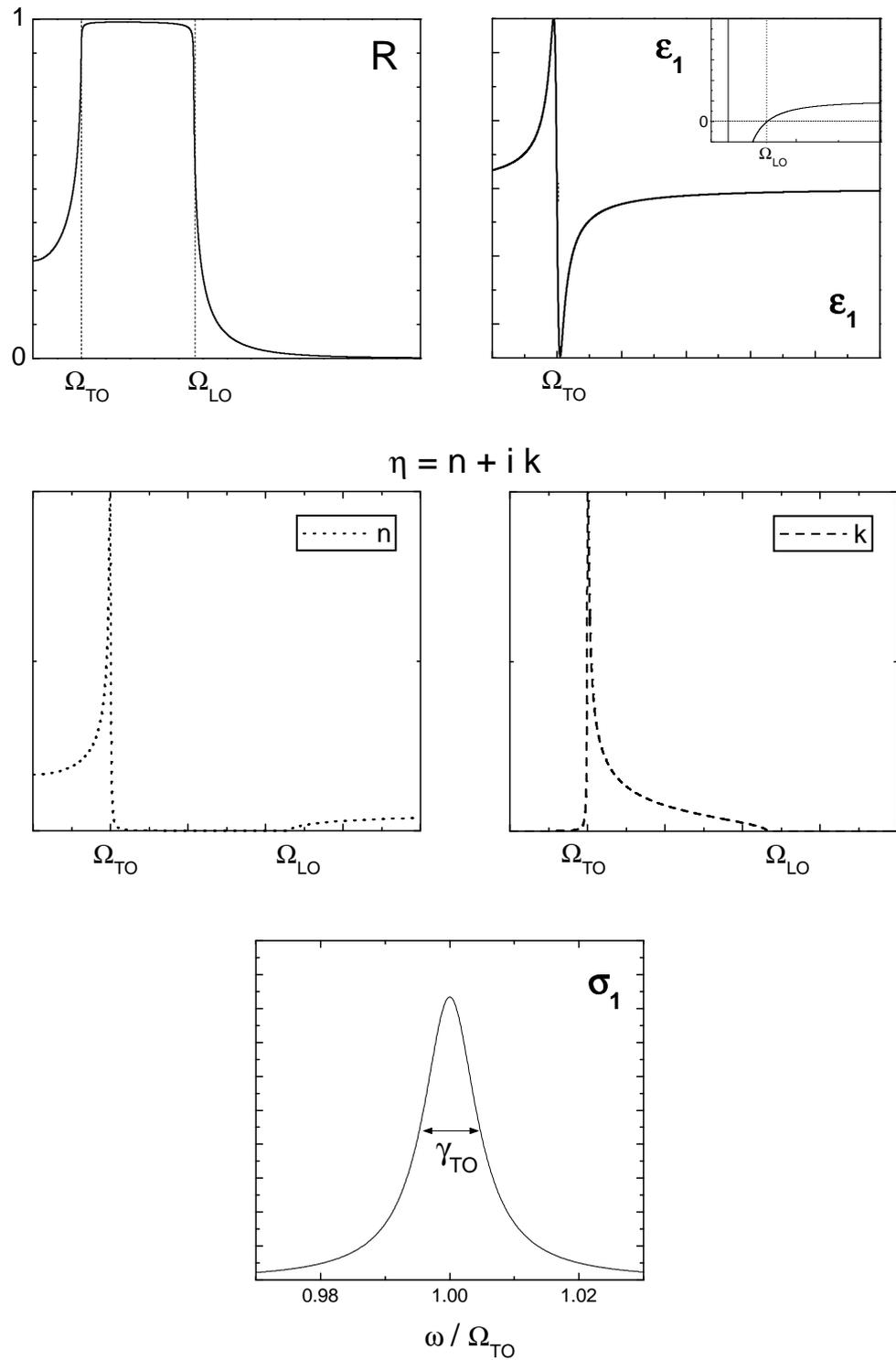


FIG. 5.4 – Fonctions optiques dans le modèle de Lorentz avec $\Omega_p/\gamma_{TO}=100$ et $\Delta\epsilon=100$

5.2 Modèle microscopique et fonction réponse des systèmes à électrons fortement corrélés

En l'absence d'interaction avec le réseau environnant et sans interaction électron-électron, les électrons libres du système suivent la statistique de Fermi-Dirac et forment un gaz de Fermi. Les interactions entre électrons renormalisent la masse et le temps de vie des électrons. Le système est alors appelé un Liquide de Fermi. Ces caractéristiques restent néanmoins inchangées si l'on considère les porteurs de charge comme des quasiparticules avec un temps de vie effectif et une masse effective. Ce liquide de Fermi est un état désordonné. En présence d'interactions entre les électrons et entre électrons et phonons, une brisure de symétrie dans le système peut se produire et le système subit une transition de phase vers un état ordonné de la matière. Lors d'une transition vers un état d'onde de densité de spin ou de charge par exemple, la symétrie de translation est brisée. Dans la phase supraconductrice, la symétrie dite d'invariance de jauge est brisée. Des modes collectifs associés à ces différentes phases se couplent directement à la lumière. Avant d'évaluer ce couplage, décrivons le formalisme des fonctions réponse du système au dessus de la température de transition, dans la phase dite "normale".

5.2.1 Métal corrélé

Décrivons la manière dont un système fortement corrélé se comporte lorsqu'un électron y est ajouté. Pour cela, on considère un système à N électrons dans l'état fondamental $|\Psi_0\rangle$. L'injection d'un électron à l'instant $t=0$, de moment \mathbf{k} , est décrit par l'opérateur $\mathbf{c}_\mathbf{k}^+$. La fonction d'onde du système est égale à :

$$|\Psi\rangle(t = 0^+) = \mathbf{c}_\mathbf{k}^+|\Psi_0\rangle \quad (5.65)$$

Après un temps t , cette fonction d'onde aura évolué et sera décrite par :

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-iH't}\mathbf{c}_\mathbf{k}^+|\Psi_0\rangle \quad (5.66)$$

où $e^{-iH't}$ est l'opérateur d'évolution temporelle.

Considérons à présent la fonction d'onde d'un système où l'on injecte un électron dans le système au temps t :

$$|\Psi_e\rangle = \mathbf{c}_\mathbf{k}^+e^{-iH't}|\Psi_0\rangle \quad (5.67)$$

Le recouvrement de $|\Psi(t)\rangle$ et $|\Psi_e\rangle$ permet de calculer si la fonction d'onde $|\Psi(t)\rangle$ "ressemble" à celle d'un électron et du système dans son état fondamental qui aurait évolué indépendamment sans interagir.

$$\langle\Psi_e|\Psi(t)\rangle = \langle\Psi_0|e^{iH't}\mathbf{c}_\mathbf{k}e^{-iH't}\mathbf{c}_\mathbf{k}^+|\Psi_0\rangle = iG(\mathbf{k}, t), \quad t > 0 \quad (5.68)$$

La fonction qui caractérise le recouvrement de ces fonctions d'onde est appelée la fonction de Green $G(\mathbf{k}, t)$. Pour un système sans interaction, l'opérateur création modifie la fonction d'onde à N électrons :

$$\mathbf{c}_\mathbf{k}^+|\Psi_0^N\rangle = \sqrt{N+1}|\Psi_0^{N+1}\rangle \quad (5.69)$$

Alors la fonction de Green se calcule :

$$iG(\mathbf{k}, t) = \langle \Psi_e | \Psi(t) \rangle = e^{iE_N t} \langle \Psi_0^N | \mathbf{c}_{\mathbf{k}} | \Psi_0^{N+1} \rangle e^{-iE_{N+1} t} = e^{-i\Delta E_k t} \quad (5.70)$$

où ΔE_k est l'énergie de l'électron rajouté $E_{N+1} - E_N$.

Ce calcul n'est plus valable en présence d'interactions. L'existence d'une surface de Fermi dans ces matériaux permet néanmoins de décrire "le portait robot" de la fonction de Green du système [112]. Si l'on injecte un électron avec une impulsion \mathbf{k} loin de la surface de Fermi, il y a une rapide décohérence de la fonction d'onde initiale. Au contraire lorsque l'électron est injecté proche de la surface de Fermi, cette décohérence est beaucoup plus lente, ce qui permet d'introduire une seconde échelle de temps. Pour décrire cette propagation cohérente, on parle de quasiparticules. Celle-ci se comporte comme un électron "habillé" des interactions dans le système. La fonction de Green s'écrit alors comme la somme d'une partie cohérente et d'une partie incohérente :

$$G(\mathbf{k}, t) \simeq Z_k e^{i(\mu - E_k)t} e^{-\Gamma_k t} + G_{inc}(t) \quad (5.71)$$

où Z_k et Γ_k sont le poids et la largeur du pic de quasiparticules dans la densité spectrale en fonction de l'énergie. $Z_k=1$ et $\Gamma_k \rightarrow 0$ mènent au système sans interaction. On appelle alors $G_0(\mathbf{k}, \omega)$ cette fonction de Green sans interaction.

La transformé de Fourier de l'équation 5.71 donne :

$$G(\mathbf{k}, \omega) \simeq Z_k \frac{1}{\omega + \mu - E_k + i\Gamma_k} + G_{inc}(\omega) \quad (5.72)$$

Pour décrire les interactions dans le système, il est pratique de définir la self-énergie :

$$G(\mathbf{k}, \omega)^{-1} = G_0(\mathbf{k}, \omega)^{-1} - \Sigma(\mathbf{k}, \omega) \quad (5.73)$$

La diffusion des porteurs est alors décrit par :

$$\Gamma_k \propto \text{Im} \Sigma(\mathbf{k}, \omega) \quad (5.74)$$

La surface de Fermi est alors définie par l'emplacement dans l'espace réciproque des pôles de G :

$$\mu - \epsilon_{k_F} - \Sigma(k_F, 0) = 0 \quad (5.75)$$

En l'absence de brisure de symétrie ou d'ordre à longue porte, le volume (en 3D) ou la surface (2D) de la surface de Fermi est donné par le théorème de Luttinger. Celui ci reste valable avec ou sans interaction.

Conductivité optique

Si l'on représente les porteurs libres par un modèle de Drude avec un temps de vie τ et un vitesse de Fermi $v(\mathbf{k})$, on peut écrire le tenseur de conductivité de la n -ième bande dans un modèle semiclassique comme [113] :

$$\bar{\sigma}^{(n)}(\omega) = e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \mathbf{v}_n(\mathbf{k})}{[1/\tau_n(\epsilon_n(\mathbf{k}))] - i\omega} \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right)_{\epsilon=\epsilon_n(\mathbf{k})}. \quad (5.76)$$

où f est la fonction de Fermi et e la charge des porteurs. Cette formule a l'avantage de montrer clairement que la conductivité optique moyenne la réponse des porteurs sur l'espace des vecteurs d'onde. Cette moyenne est cependant pondérée par le carré de la vitesse des électrons (pour les éléments diagonaux de la conductivité), et par le temps de vie des porteurs libres.

Dans un modèle plus complet, la partie réelle σ_{1xx}^{qp} de la conductivité optique σ_{xx}^{qp} se calcule avec la formule de Kubo. Celle ci peut s'écrire sous la forme :

$$\sigma_{1xx}^{qp}(\omega) = \frac{e^2}{\hbar c} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{[f(\omega') - f(\omega' + \omega)]}{\omega} \int \frac{d^2p}{(2\pi)^2} Tr[\mathbf{j}_x(p) Im\mathbf{G}(p, \omega') \mathbf{j}_x(p) Im\mathbf{G}(p, \omega' + \omega)] \quad (5.77)$$

où c est le paramètre de maille suivant, e la charge des porteurs, f est la fonction de Fermi. $j_x = \frac{\partial \epsilon_p}{\partial p_x}$, ou ϵ_p est la dispersion des quasiparticules calculé a partir de la théorie des structures de bande (voir section 2.2.6 page 17).

Toute la physique des corrélations présentes dans le système est alors comprise dans la self-énergie. Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ [39]. Lors de la discussion des résultats, nous aborderons ce problème d'un point de vue phénoménologique. Lors de l'analyse des variations spectrales observées, une self-énergie capable de reproduire les caractéristiques principales des fonctions optiques à haute température sera introduite dans les calculs comme point de départ. Nous nous sommes focalisés lors de cette thèse sur le changement des fonctions réponses lors d'une brisure de symétrie dans le système quand la température diminue

5.2.2 Transition de phase et brisure de symétrie de la phase métallique

Décrivons à présent la réponse optique dans l'état "supraconducteur" et "onde de densité de spin".

Phase supraconductrice

Deux méthodes permettent de décrire la réponse optique d'un supraconducteur.

Modèle de Gorter-Casimir-London - Le modèle Gorter-Casimir-London suppose qu'en dessous d'une température critique T_c , une partie $n_s(T)$ des électrons se condense. A T_c et à température nulle on trouve $n_s(T \rightarrow 0) \rightarrow n$ (où n est la densité totale). Dans le cadre de ce modèle ces deux fluides sont mis en parallèle. La perturbation par un champ électrique entraine un courant électrique qui se propage uniquement à travers le condensat. L'équation du mouvement s'écrit :

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_s}{dt^2} = -e\mathbf{E}, \quad (5.78)$$

où \mathbf{r}_s est la position du super-électron, $-e$ sa charge, m sa masse et \mathbf{E} le champ macroscopique. Si l'on impose une solution harmonique du type $\tilde{\mathbf{r}} = \tilde{\mathbf{r}}_0 e^{-i\omega t}$, on trouve :

$$\tilde{\mathbf{r}} = \frac{-e\mathbf{E}/\bar{m}}{\omega^2}. \quad (5.79)$$

Le moment dipolaire induit de ce mode collectif est $-e\tilde{\mathbf{r}}$ et la polarisation induite s'écrit :

$$\mathbf{P} = \frac{e^2 n}{m} \frac{1}{-\omega^2 - \omega} \langle \mathbf{E}_{\text{loc}} \rangle = \chi_L \epsilon_0 \mathbf{E} = [\epsilon_L(\omega) - 1] \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (5.80)$$

La solution de la fonction diélectrique est :

$$\epsilon_L(\omega > 0) = 1 - \frac{\Omega_L^2}{\omega^2} \quad (5.81)$$

où Ω_L est la *fréquence de London*, définie comme

$$\Omega_L^2 = \frac{n_s e^2}{\epsilon_0 m}, \quad (5.82)$$

En utilisant l'équation 5.29 :

$$\epsilon_L(\omega) = 1 + i \frac{\sigma_L(\omega)}{\epsilon_0 \omega} \quad (5.83)$$

La conductivité optique à fréquence finie est égale à :

$$\sigma_L(\omega > 0) = i \frac{\epsilon_0 \Omega_L^2}{\omega}, \quad (5.84)$$

En rajoutant le condensat superfluide à fréquence nulle $\delta(\omega)$, responsable de la résistivité nulle, σ_L devient :

$$\sigma_L = \frac{\pi \epsilon_0 \Omega_L^2}{2} \delta(\omega) + i \frac{\epsilon_0 \Omega_L^2}{\omega}, \quad (5.85)$$

De façon équivalente, si l'on prend en compte le condensat superfluide, la fonction diélectrique complexe s'écrit :

$$\epsilon_L = 1 - \frac{\Omega_L^2}{\omega^2} + i \frac{\pi \Omega_L^2}{2\omega} \delta(\omega). \quad (5.86)$$

Les fonctions spectrales de ce modèle sont montées indiquées 5.5. Dans ces fonctions réponses calculées on remarque que :

- $R = 1$ jusqu'à Ω_L .
- l'aire en dessous de $\sigma_1(T > T_c)$ est entièrement transférée dans le pic $\delta(\omega)$ à $T=0$ par construction.
- ce pic delta $\delta(\omega)$ se traduit dans la partie imaginaire de la conductivité optique σ_2 par une décroissance en $1/\omega$.

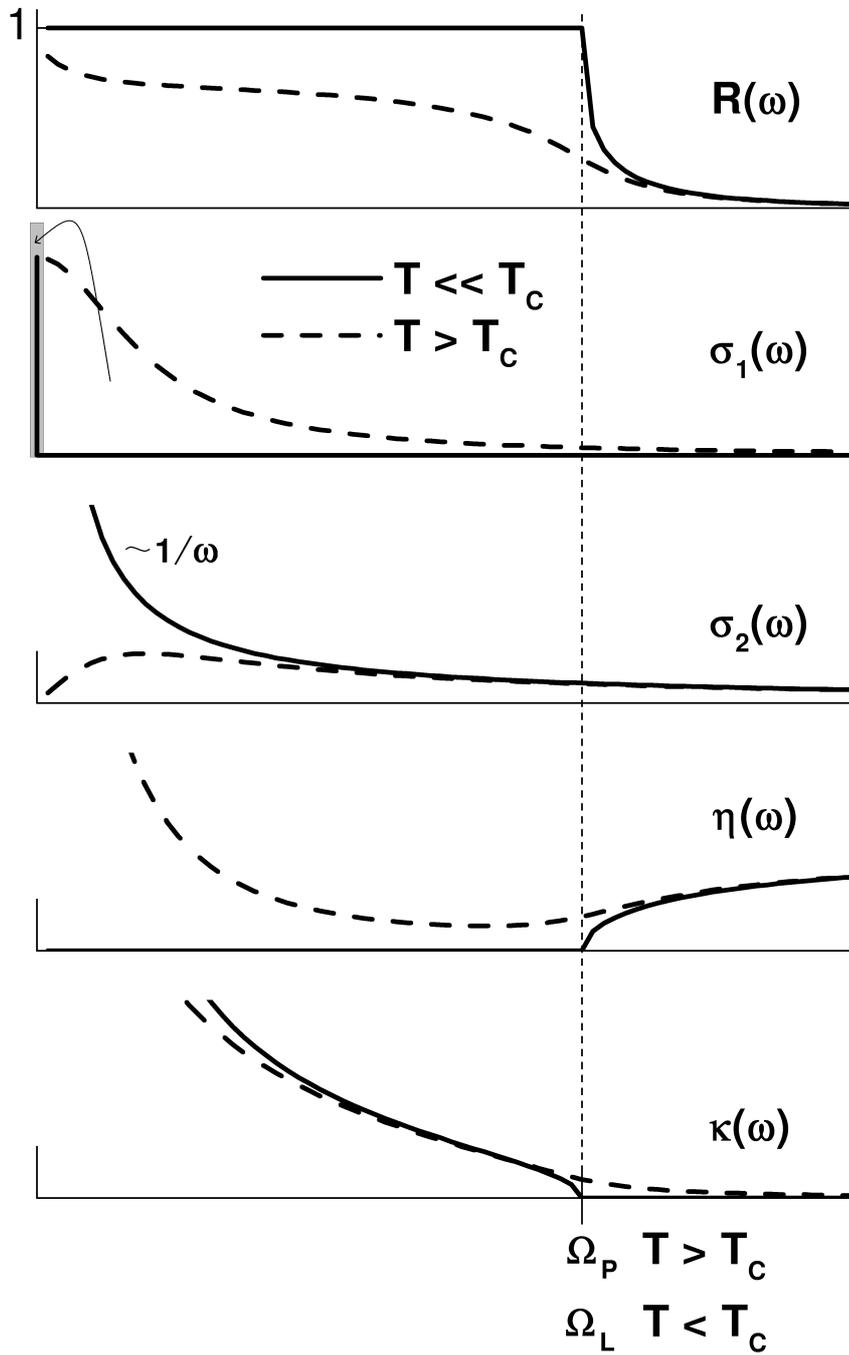


FIG. 5.5 – Fonctions spectrales dans le modèle de Gorter-Casimir-London. Pour $T > T_c$ les fonctions spectrales sont celles d'un modèle de Drude avec $\gamma_D/\Omega_p = 0.2$. La fonction $\delta(\omega)$ dans σ_1 représente le condensat superfluide.

Modèle de Mattis-Barden - Dans la théorie BCS, il apparaît une bande interdite d'énergie au niveau de la surface de Fermi. L'observation de ce gap par spectroscopie passe par un processus de brisure de paire de Cooper [65], donc il ne peut y avoir d'absorption ($\sigma > 0$) que si $\omega \geq 2\Delta$. La réponse optique des supraconducteurs BCS avec un gap isotrope (absence de nœud et symétrie s) a été calculée par Mattis et Bardeen [114].

Pour $T > T_c$, et en l'absence de perturbation, et sans processus de diffusion, les électrons suivent la statistique de Fermi-Dirac et possèdent des solutions d'onde plane. Un temps de vie fini est introduit en utilisant des centres de diffusions distribués de façon aléatoire dans le solide. Ces calculs se limitent (i) aux systèmes isotropes (la diffusion ne dépend pas du vecteur d'onde électronique), (ii) aux systèmes où le libre parcours moyen est très supérieur à la séparation atomique et (iii) aux systèmes dans la limite sale ($1/\tau_{QP} \gg \Delta_0$). Dans ces conditions, il est possible de déterminer une densité de courant pour l'état normal dépendant de la fréquence. En appliquant la même méthode en dessous de T_c , les auteurs ont calculé la dépendance en fréquence de la densité de courant prévu par la théorie BCS. Le rapport de densité de courant au dessus et en dessous de T_c permet de trouver le rapport entre la conductivité de l'état supraconducteur et de l'état normal :

Pour cela, il est utile d'écrire la température, la fréquence et l'énergie par particule en unités du gap Δ :

$$\tau = \frac{k_B T}{\Delta}, \quad \nu = \frac{\hbar \omega}{\Delta}, \quad \text{et} \quad \xi = \frac{E}{\Delta}, \quad (5.87)$$

et de définir les fonctions :

$$K_1(\xi, \nu) = \frac{\xi^2 + 1 + \nu\xi}{\sqrt{[(\xi + \nu)^2 - 1](\xi^2 - 1)}}, \quad (5.88)$$

$$K_2(\xi, \nu) = \frac{\xi^2 + 1 + \nu\xi}{\sqrt{[(\xi + \nu)^2 - 1](1 - \xi^2)}}. \quad (5.89)$$

Les rapports de conductivité s'écrivent sous la forme⁴

$$\frac{\sigma_{1,s}(\nu)}{\sigma_N} = \frac{2}{\nu} \int_1^\infty [f(\xi, \tau) - f(\xi + \nu, \tau)] K_1(\xi, \nu) d\xi + \frac{1}{\nu} \int_{1-\nu}^{-1} [1 - 2f(\xi + \nu, \tau)] K_1(\xi, \nu) d\xi, \quad \text{et} \quad (5.90)$$

⁴le rapport calculé suppose que $\sigma_{1,s}$ et $\sigma_{1,N}$ sont à la même température. Pour pouvoir comparer ces calculs aux résultats expérimentaux il faudrait être capable de mesurer $\sigma_{1,N}$ pour $T < T_c$.

Dans le cas des supraconducteurs conventionnels, T_c est suffisamment faible pour que la conductivité soit limitée déjà à $T > T_c$ par la diffusion élastique. On s'attend donc à ce que σ_N n'évolue plus en température.

Pour les cuprates, lorsque la supraconductivité apparaît la conductivité est encore dominée par les processus inélastiques et le problème se pose donc d'évaluer ce que serait σ_N si le système était normal (et non supra) à la température où l'on mesure $\sigma_{1,s}$. Ceci est possible en principe en appliquant un champ magnétique.

Pour les cuprates dopés aux trous, la grandeur du champ magnétique H_{c2} rend cette mesure impossible pour l'instant.

Pour les cuprates dopés aux électrons H_{c2} est de l'ordre de 10 Tesla. Les mesures sont possibles expérimentalement. Néanmoins comme nous le verrons dans la présentation des résultats les fonctions telles que la réflectivité ne changent pratiquement plus en dessous de $T \sim 2T_C$

$$\frac{\sigma_{2,s}(\nu)}{\sigma_N} = \frac{1}{\nu} \int_{\bar{\nu}}^1 [1 - 2f(\xi + \nu, \tau)] K_2(\xi, \nu) d\xi, \text{ avec} \quad (5.91)$$

$$\bar{\nu} = \begin{cases} 1 - \nu; & \nu < 2 \\ -1; & \nu > 2. \end{cases}$$

Ce calcul a été étendu par Zimmermann *et al.* [115] quelque soit le rapport entre $1/\tau_{QP}$ et Δ_0 .

Les résultats numériques des trois cas : $1/\tau_{QP} = \Delta_0$, $1/\tau_{QP} \gg \Delta_0$ (limite sale); $1/\tau_{QP} \ll \Delta_0$ (limite propre) sont montrés figure 5.6, 5.7 et 5.8 si l'on suppose une évolution de gap de type BCS :

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta_0} = \tanh \left[\frac{T_c \Delta(T)}{T \Delta_0} \right]. \quad (5.92)$$

Onde de densité de Spin

Les ondes de densité de spin représentent une brisure de symétrie de translation du réseau comme nous l'avons décrit dans le chapitre 2. En l'absence d'impureté et de défaut dans le réseau, l'onde de densité de spin présente une conductivité finie à fréquence nulle. En l'absence d'amortissement, cette conductivité DC devient infinie. De plus, les excitations de porteurs à travers le gap crée une absorption au dessus d'une fréquence finie $\omega = 2\Delta_{SDW}/\hbar$. Ces caractéristiques sont similaires à celles observées dans les supraconducteur que l'on vient de décrire.

Néanmoins des différences importantes existent, entraînant des propriétés électrodynamiques fondamentalement différentes de celles des supraconducteurs. En effet, l'interaction entre le mode collectif et les impuretés introduit une force de rappel k dans l'équation du mouvement. Ceci génère une contribution à fréquence finie du mode collectif à $\omega_0 = (k/m^*)^{1/2}$, où m^* est la masse effective. Egalement, l'interaction du mode collectif avec les modes de vibration et les imperfections du réseau entraîne un amortissement, c'est à dire une largeur spectrale finie de la résonance du mode collectif. En se plaçant dans le même cadre que les calculs de Mattis-Bardeen, Gürner *et al.* [116] ont calculé la conductivité en dessous de la température critique T_{SDW} . Celle-ci est donnée par :

$$\frac{\sigma_{1,s}(\omega, T)}{\sigma_N} = \frac{2}{\omega} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{[f(\xi) - f(\xi + \hbar\omega)](\xi^2 - \Delta^2 + \hbar\omega\xi)}{(\xi^2 - \Delta^2)^{1/2}[(\xi + \hbar\omega)^2 - \Delta^2]^{1/2}} d\xi \quad (5.93)$$

$$\frac{\sigma_{2,s}(\omega, T)}{\sigma_N} = \frac{1}{\omega} \int_{-\Delta - \hbar\omega, \Delta}^{\Delta} \frac{[1 - 2f(\xi + \hbar\omega)](\xi^2 - \Delta^2 + \hbar\omega\xi)}{(\Delta^2 - \xi^2)^{1/2}[(\xi + \hbar\omega)^2 - \Delta^2]^{1/2}} d\xi \quad (5.94)$$

$$(5.95)$$

La dépendance en fréquence et en température de $\sigma_1(\omega)$ et $\sigma_2(\omega)$ est tracée figure 5.9 dans le cas de la limite sale⁵ $\ell/\pi\xi=0.1$. Contrairement aux résultats obtenus dans le

⁵Ces limites s'appliqueront dans le cas du cuprate $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ car comme on le verra expérimentalement $\ell/\pi\xi \ll 1$ (pour $x=0.15$ à 225K)

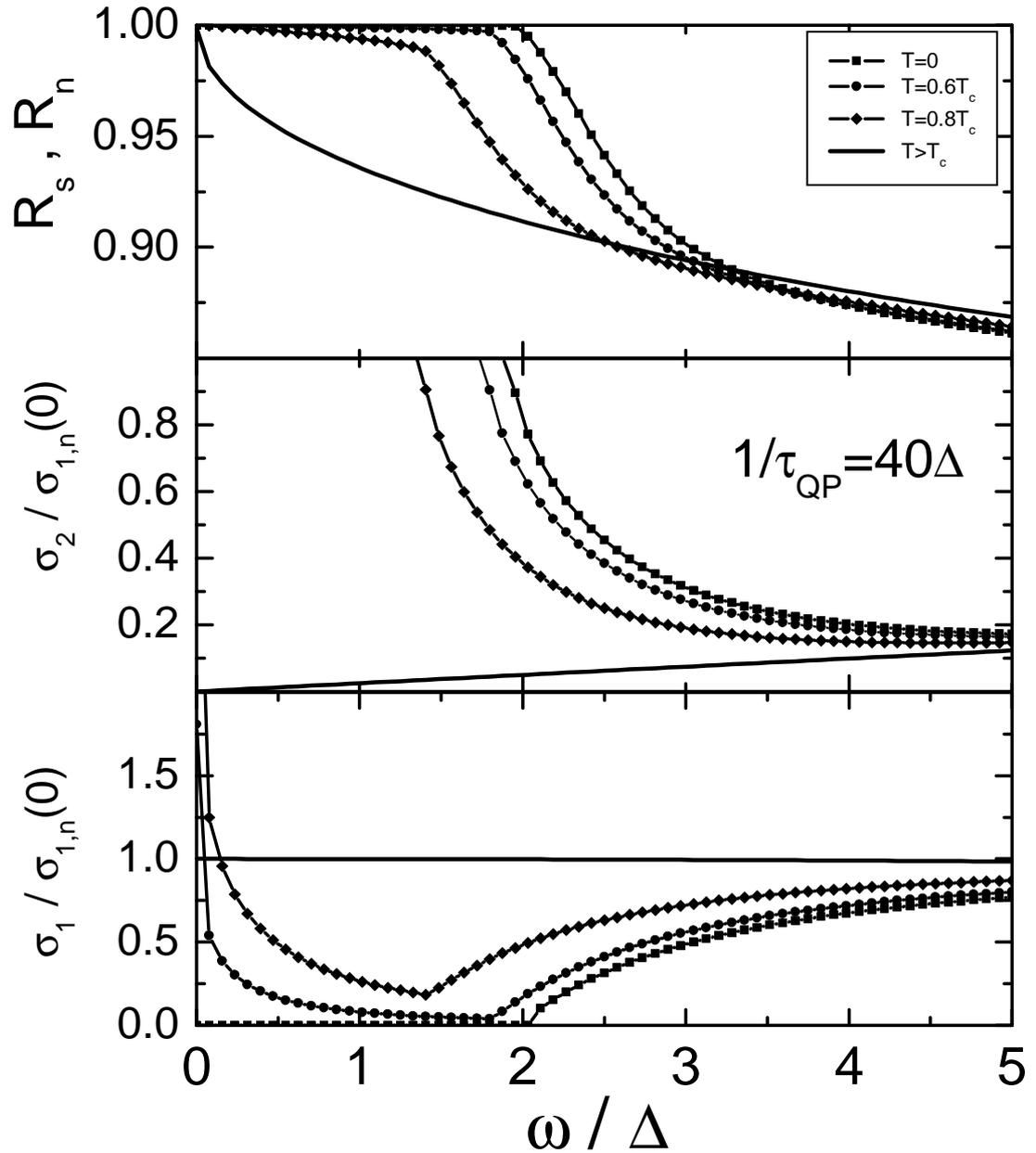


FIG. 5.6 – Fonctions spectrales dans le modèle Mattis-Bardeen. Pour $T > T_c$ les fonctions spectrales sont celles d'un model de Drude avec $\gamma_D/\Omega_p = 0.0075$ (ce rapport est basé sur les résultats expérimentaux obtenu pour le cuprate $Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ à 25K). Pour $T < T_c$ l'évolution en température de l'ouverture du gap supra est prédite par la théorie BCS. On choisit $1/\tau_{QP} = 40\Delta$.

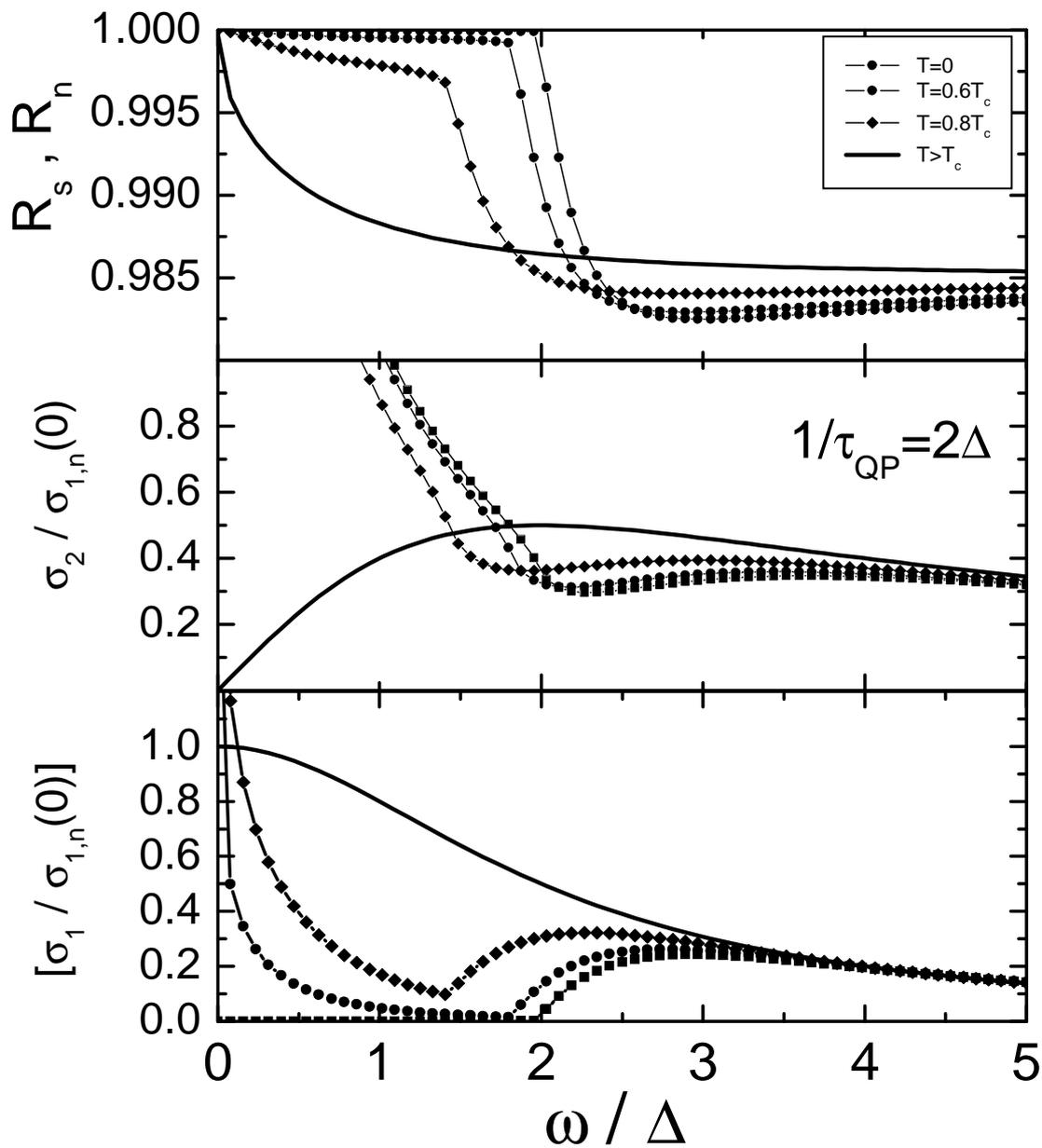


FIG. 5.7 – Fonctions spectrales dans le modèle Mattis-Bardeen. Pour $T > T_c$ les fonctions spectrales sont celles d'un model de Drude avec $\gamma_D/\Omega_P=0.0075$. Pour $T < T_c$ l'évolution en température de l'ouverture du gap supra est prédite par la théorie BCS. On choisit $1/\tau_{QP} = 2\Delta$.

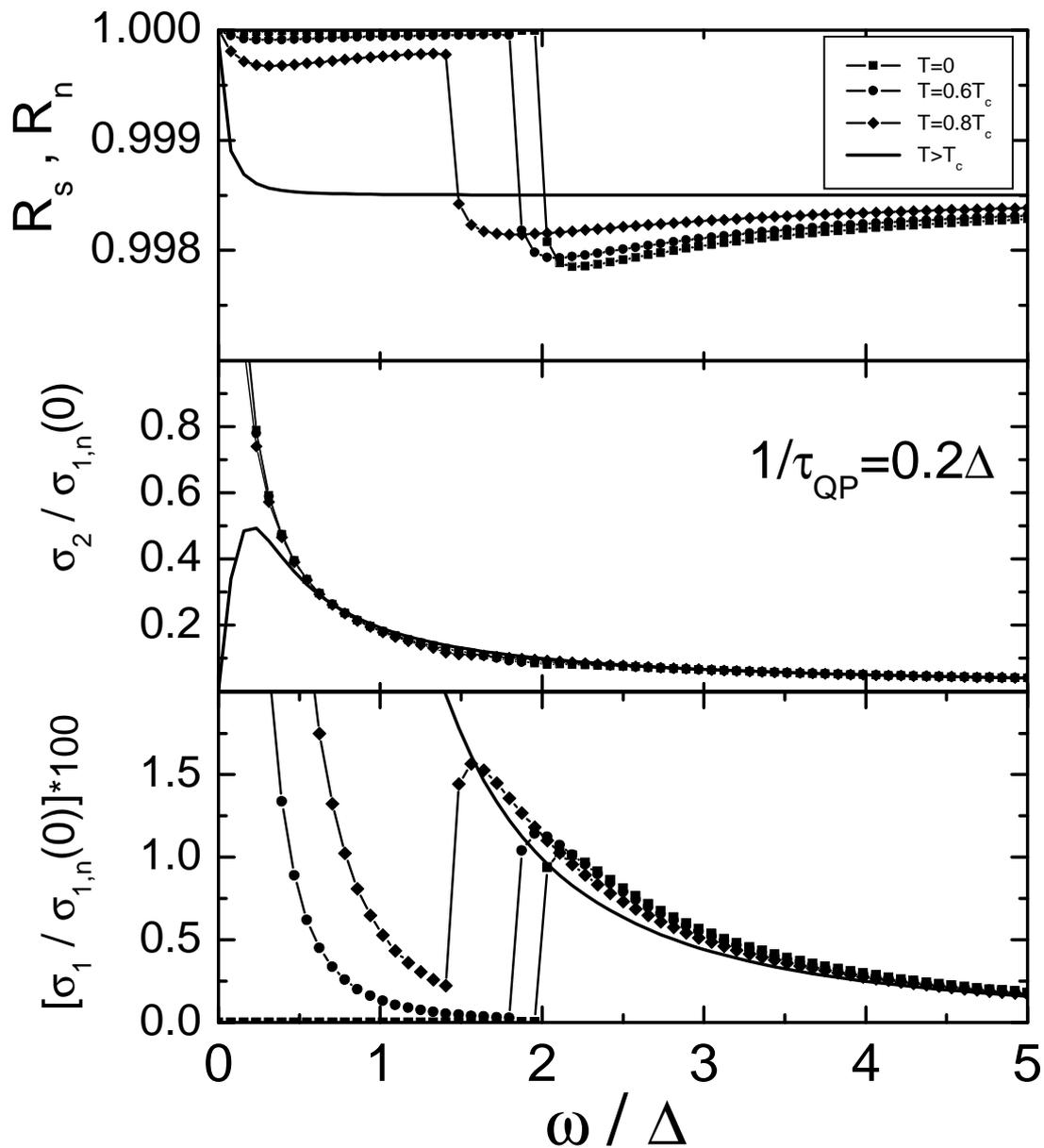


FIG. 5.8 – Fonctions spectrales dans le modèle Mattis-Bardeen. Pour $T > T_c$ les fonctions spectrales sont celles d'un modèle de Drude avec $\gamma_D/\Omega_p = 0.0075$. Pour $T < T_c$ l'évolution en température de l'ouverture du gap supra est prédite par la théorie BCS. On choisit $1/\tau_{QP} = 0.2\Delta$.

modèle de Mattis-Bardeen dans l'état supraconducteur, $\sigma(\omega)$ présente une augmentation à des énergies supérieures au gap. Cette redistribution du poids spectral sera discutée dans la section suivante.

Ces résultats ont été calculés pour une surface de Fermi 1D où l'emboîtement est parfait entre les deux lignes formant la surface de Fermi. En deux dimensions, les résultats sont similaires si la surface de Fermi forme un carré de longueur (π, π) (voir figure 5.10).

Les systèmes quasi bi-dimensionnels étudiés n'ont pas une telle surface de Fermi car les interactions avec les deuxièmes et troisièmes voisins modulent ce carré.

Dans l'espace des phases, l'emboîtement dû à une onde de densité de spin ne se produit alors qu'à certains endroits de la surface de Fermi. La méthode permettant de calculer la conductivité optique d'un système qui présente un gap partiel au niveau de sa surface de Fermi sera présentée lors de l'analyse des résultats.

5.2.3 Analyse de la variation de $\sigma_1(\omega)$

Poids spectral et règle de somme

Les variations de la partie réelle de la conductivité optique seront étudiées en utilisant le concept de poids spectral définie par :

$$W(\omega_B, \omega_H, T) = \int_{\omega_B}^{\omega_H} \sigma_1(\omega) d\omega \quad (5.96)$$

Cette intégrale de σ_1 représente un nombre effectif de porteurs à une température donnée dans une gamme spectrale $[\omega_B, \omega_H]$. Si l'on calcule ce poids spectral de $[0, \infty]$, les relations de Kramers-Kronig permettent de déterminer des règles de somme fondamentales, très utiles lors de l'analyse des spectres de conductivité. Dans le cadre des hypothèses suivantes :

- $\Re f(x)$ et $x\Im f(x)$ sont des fonctions continûment différentiables pour $x > x_0$ (où x_0 peut être choisi arbitrairement grand).
- $\Re f(x)$ et $x\Im f(x)$ tendent vers zéro plus rapidement que $1/x$ quand $x \rightarrow \infty$.

Alors lorsque $x_0 \rightarrow \infty$, les relations de Kramers-Kronig [117, 118, 119] sont :

$$\Re f(x_0) = -\frac{2}{\pi x_0^2} \int_0^{\infty} x \Im f(x) dx \quad (5.97)$$

$$\Im f(x_0) = \frac{2}{\pi x_0} \int_0^{\infty} \Re f(x) dx. \quad (5.98)$$

Ces relations sont indépendantes des détails microscopiques des systèmes étudiés.

Règle de somme de $\epsilon(\omega)$ et $\sigma(\omega)$

Ces relations peuvent être appliquées à $\epsilon(\omega)$ et $\sigma(\omega)$ à condition qu'elle vérifient les hypothèses citées ci-dessus. Lorsque $\omega \rightarrow \infty$, les électrons du système ne sont plus liés et réagissent comme un plasma de charges libres. La fréquence de ce gaz électronique se

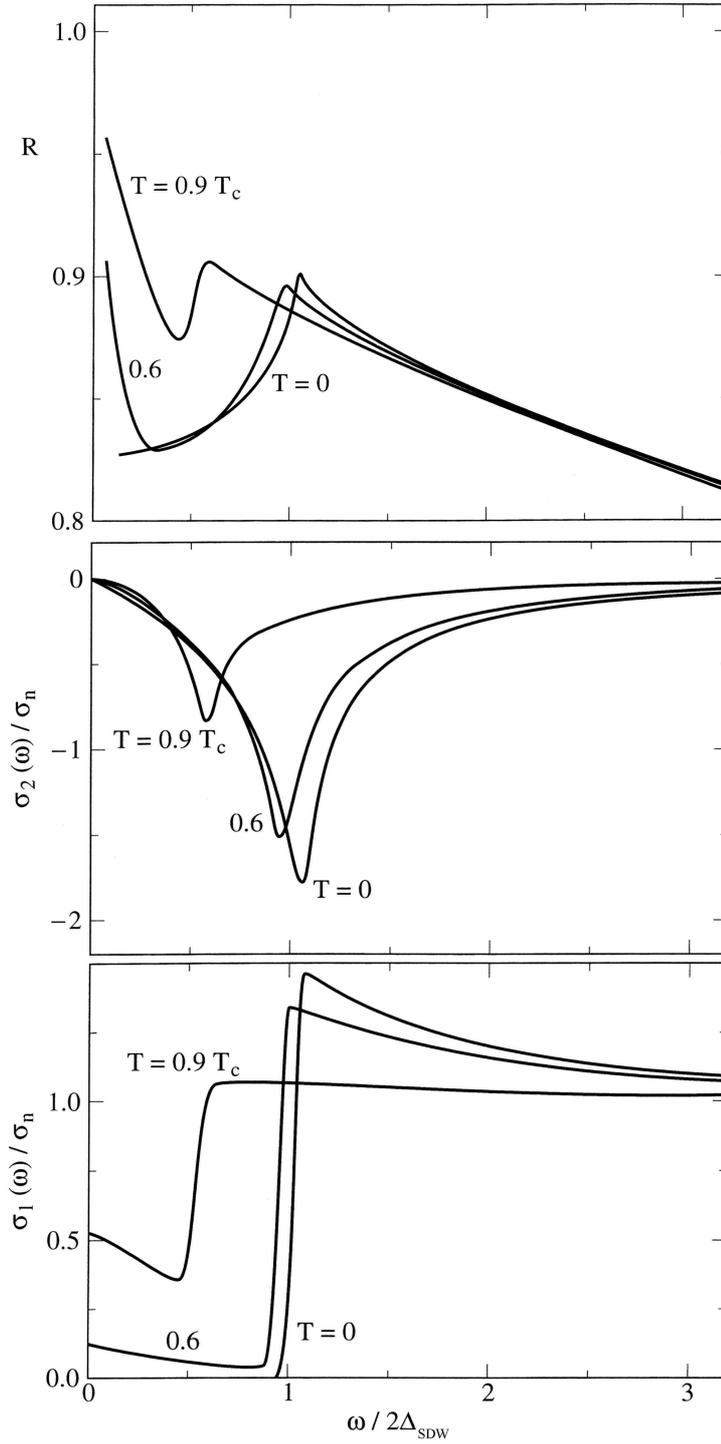


FIG. 5.9 – Fonctions spectrales d'un état onde de densité de spin[116]. Pour $T > T_c$ les fonctions spectrales sont celles d'un modèle de Drude avec $\Omega_p = 10000 \text{ cm}^{-1}$ et $\gamma_D = 16 \text{ cm}^{-1}$. Pour $T < T_c$; $\ell/\pi\xi = 0.1$. L'ouverture du gap suit une variation de type BCS (équation 5.92).

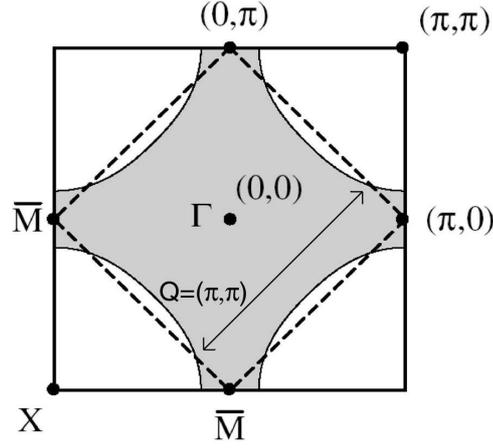


FIG. 5.10 – Emboîtement parfait d'une surface de Fermi carré (en pointillés) et emboîtement partiel de la surface de Fermi des cuprates (en traits pleins)

calculé avec la densité totale d'électron n_{eT} et m la masse nue des électrons :

$$\Omega_{TP}^2 = \frac{n_{eT} e^2}{\epsilon_0 m}, \quad (5.99)$$

La réponse de Drude à haute fréquence est alors donnée par :

$$\epsilon_1(\omega) \rightarrow 1 - \frac{\Omega_{TP}^2}{\omega^2} \quad (5.100)$$

$$\epsilon_2(\omega) \rightarrow \frac{\Omega_{TP}^2 \gamma_{TP}}{\omega^3}, \quad (5.101)$$

où γ_{TP} est l'inverse du temps de vie. Ces quantités tendent vers zéro lorsque $\omega \rightarrow \infty$ plus rapidement que $1/\omega$, on peut donc appliquer les relations 5.97 et 5.98 :

$$\int_0^\infty \omega \epsilon_2(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \Omega_{TP}^2 \quad (5.102)$$

$$\int_0^\infty [\epsilon_1(\omega) - 1] d\omega = -\frac{\pi}{2} \frac{\sigma_1(0)}{\epsilon_0}. \quad (5.103)$$

De façon équivalente on trouve pour la conductivité optique :

$$\int_0^\infty \sigma_1(\omega) d\omega = \frac{\pi \epsilon_0}{2} \Omega_{TP}^2 \quad (5.104)$$

$$\int_0^\infty \frac{\sigma_2(\omega)}{\omega} d\omega = \frac{\pi}{2} \sigma_1(0). \quad (5.105)$$

L'équation 5.104 traduit la conservation de la charge électronique totale. Cette relation permet de calculer une valeur de poids spectral $W(0, \infty)$ indépendante de la température. Cette valeur de référence sera très utile lors de l'analyse de la conductivité optique et des variations du poids spectral $W(\omega_B, \omega_H, T)$ en fonction de la température.

Variation du poids spectral dans un métal

Analysons le comportement du poids spectral en fonction de la température, pour un composé métallique.

Les spectres de conductivité présentés figure 5.11 ont été calculé en utilisant le modèle de Drude. En émettant une hypothèse sur la variation de la résistivité $\rho(T)$ ($\propto T$ ou $\propto T^2$) en fonction de la température, on peut déterminer la variation du temps de vie $\tau(T)$. L'utilisation de cette variation dans le modèle de Drude permet de déterminer $\sigma_1(\omega)$ en fonction de la température (voir figure 5.11) On peut alors calculer le poids spectral $W(\omega_B, \omega_H, T)$. Cette quantité est tracée en fonction de la température figure 5.11. On remarque qu'à l'échelle de la figure pour, $\omega_H=3000cm^{-1}$, le poids spectral est conservée (à 6% près) et la règle de somme 5.104 est respectée. En coupant l'intégrale à plus basse fréquence, W augmente lorsque la température diminue. Cette augmentation du poids spectral à basse fréquence provient du rétrécissement du pic de Drude comme on peut le voir dans σ_1 . Ce comportement est identique quelque soit l'évolution de la résistivité DC supposée. *Dans l'état métallique, il y a un transfert de poids spectral de haute à basse énergie lorsque la température diminue.*

Variation du poids spectral dans l'état onde de densité de spin

Si l'on utilise les conductivités optiques du modèle d'onde de densité de spin présentées dans la section précédente (figure 5.9), on peut effectuer la même analyse que pour le composé métallique. Les résultats de la variation du poids spectral en fonction de la fréquence de la température sont présentés figure 5.12.

Contrairement à l'état métallique, à basse fréquence le poids spectral diminue lorsque la température diminue. Cette variation traduit l'ouverture d'un gap au niveau de Fermi de $2\Delta_{SDW}$. En intégrant de 0 à ∞ la règle de somme est respectée. En effet, l'aire perdue en dessous du gap est compensée par l'aire accumulée en dessus du gap 2Δ . *Dans l'état onde densité de spin, il y a un transfert de poids spectral de basse à haute énergie lorsque la température diminue.*

Variation du poids spectral dans l'état supraconducteur

La conductivité présentée figure 5.6 permet d'analyser la variation de poids spectral dans l'état supraconducteur BCS en fonction de la température. Celle ci est présentée figure 5.13.

Similairement à la phase onde de densité de spin, l'ouverture d'un gap se traduit par une perte de poids spectral à fréquence finie pour $\omega < 2\Delta$. Expérimentalement, il est possible d'intègre de 0^+ à ω_H est non de 0 à ω_H . Pour l'onde densité de spin cela ne fait aucune différence. Au contraire dans l'état supraconducteur en intégrant à partir de 0^+ , le poids spectral obtenu ne comprend pas le poids spectral du condensat superfluide. Ceci se voit clairement si l'on intègre de 0^+ a ∞ car la règle de somme n'est pas respectée (voir

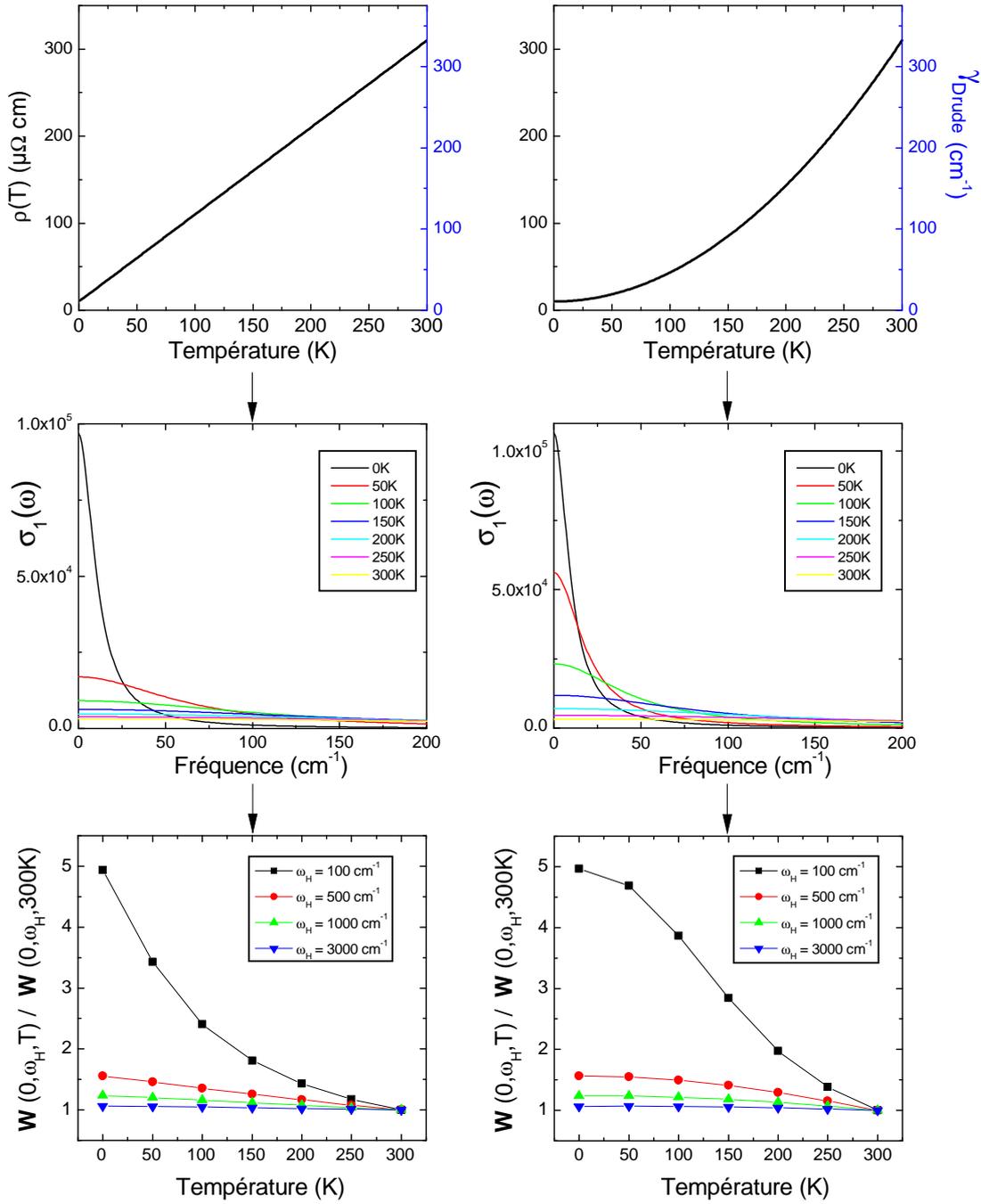


FIG. 5.11 – Résistivité, temps de vie, conductivité optique et variation de poids spectral (avec $\omega_B=0$) en fonction de la température dans un métal. Deux types de variations en température ($\rho(T) \propto T$ ou $\propto T^2$) ont été choisies comme hypothèse initiale. Les poids spectraux ont été normalisés à leur valeur à 300K afin de les présenter comme les résultats expérimentaux, pour des raisons expliquées dans le chapitre 6

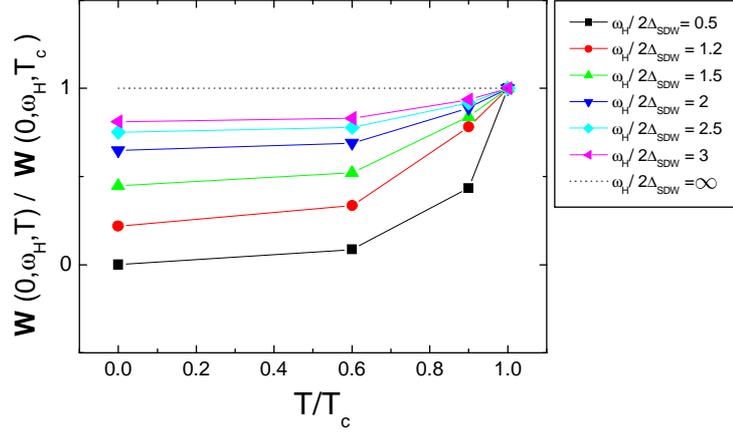


FIG. 5.12 – Calcul de poids spectral en fonction de la température dans l'état onde densité de spin. Les poids spectraux ont été normalisés à leur valeur à T_c afin de les présenter comme les résultats expérimentaux, pour des raisons expliquées dans le chapitre 6

figure 5.13) L'aire perdue (hachurée dans le figure 5.13) est égale à :

$$W_N(\infty) - W_S(\infty) \quad (5.106)$$

où les indices N et S indiquent les états “normal” et “supraconducteur”. Dans la théorie de London :

$$\rho_s = \frac{\pi\epsilon_0}{2} \Omega_L^2. \quad (5.107)$$

la relation de Ferrel-Glover-Tinkham établit que ces deux quantités sont égales :

$$\rho_s = W_N(\infty) - W_S(\infty) \quad (5.108)$$

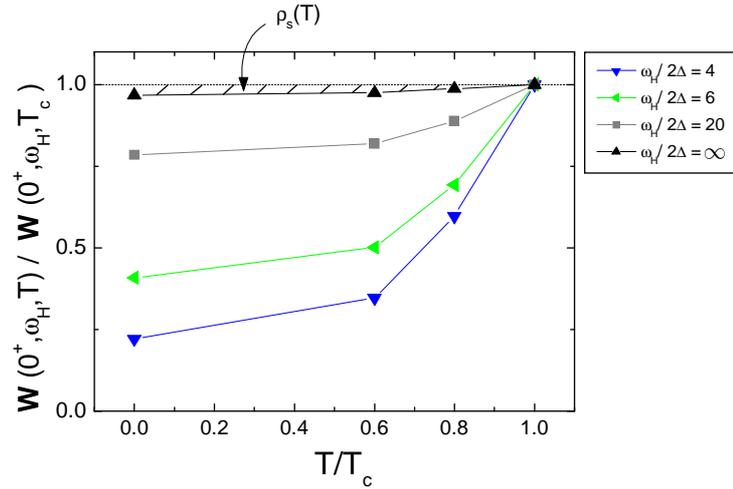


FIG. 5.13 – Calcul de poids spectral en fonction de la température dans l'état supraconducteur. Les poids spectraux ont été normalisés à leur valeur à T_c afin de les présenter comme les résultats expérimentaux, pour des raisons expliquées dans le chapitre 6

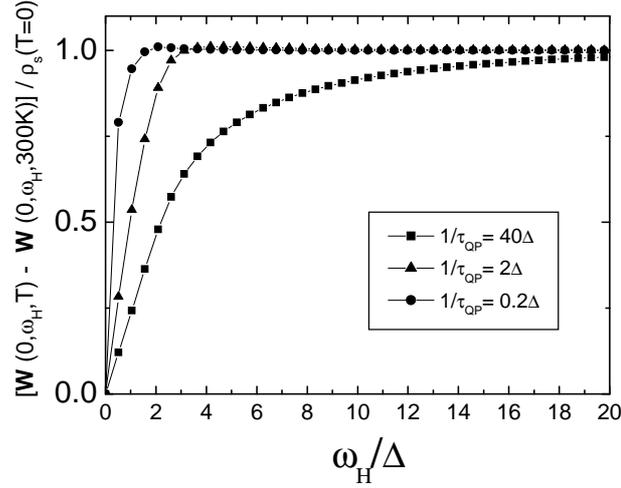


FIG. 5.14 – Comparaison des changements du poids spectral pour $T > T_c$ et $T=0$ en fonction de la température. La relation de Ferrel-Glover-Tinkham est satisfaite à diverses énergies suivant la limite propre ou sale du supraconducteur.

La figure 5.13 ne permet pas de déterminer la fréquence ω_H nécessaire pour respecter la relation de Ferrel-Glover-Tinkham. Traçons pour cela, figure 5.14, la différence du poids spectral à $T > T_c$ et $T < T_c$ en fonction de la fréquence.

On remarque que pour des supraconducteurs dans la limite propre, la relation de Ferrel-Glover-Tinkham est satisfaite autour de 2Δ . Dans la limite sale, il faut intégrer sur une gamme de fréquence allant jusqu'à 20Δ pour rendre compte du poids spectral du condensat superfluide (à moins de 2%). Il y a donc une gamme d'énergie ($2-20\Delta$) sur laquelle il faut intégrer pour satisfaire la règle de FGT.

5.3 Inhomogénéités spatiales

Jusqu'à présent nous avons calculé la réponse spectrale de matériaux supposés homogènes spatialement. Cette condition sera vérifiée expérimentalement pour le cuprate dopé aux électrons $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. Néanmoins comme nous l'avons vu dans le chapitre introductif cette condition n'est pas vérifiée dans le cas dans la manganite $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$. Pour analyser les spectres d'un milieu macroscopiquement inhomogène, c'est à dire un milieu dont les quantités, $\sigma(\omega)$ la conductivité optique, $\epsilon(\omega)$ la fonction diélectrique, varient dans l'espace, nous avons utilisé l'approximation de milieu effectif (EMA)

5.3.1 Modèle de milieu effectif idéal

Un modèle de milieu effectif idéal permettrait de calculer la réponse optique du système en utilisant l'histogramme des tailles des différents domaines présents dans le système, et en connaissant les fonctions optiques de chaque phase indépendamment.

Ce calcul très général n'a jamais abouti car la réponse optique d'un mélange n'est pas simplement la somme des réponses optiques de chaque domaine. En effet, l'influence d'un domaine sur un autre est essentiel et dépend de la forme et de l'emplacement spatial relatif des inhomogénéités. Ce calcul peut être réalisé cependant pour certains arrangements spécifiques de sphères métalliques dans une matrice diélectrique en considérant tous les effets de polarisation et d'induction mutuels (voir théorie de Mie [120]).

5.3.2 Modèle de Milieu effectif de Bruggeman

Le modèle effectif le plus utilisé est celui de Bruggeman⁶. Pour décrire ce modèle effectif, considérons un mélange aléatoire de deux types de grain A et B, dont les proportions respectives sont f et $(1 - f)$. On suppose que chaque grain est de forme sphérique. Ces deux milieux sont caractérisés par deux fonctions diélectriques $\epsilon_a(\omega)$ et $\epsilon_b(\omega)$. Pour calculer la fonction diélectrique effective $\epsilon_{eff}(\omega)$, imaginons que chaque grain, au lieu d'être entouré par son milieu aléatoire, est immergé dans un milieu homogène effectif ayant une fonction diélectrique $\epsilon_{eff}(\omega)$. Si l'on perturbe le milieu par une onde électromagnétique dont la longueur d'onde est plus grande que la taille des grains, le champ électrique à l'intérieur d'un grain i est uniforme, et se calcule en électrostatique par :

$$E_{in}(t, \omega) = E_0 e^{-i\omega t} \frac{3\epsilon_{eff}}{\epsilon_i + 2\epsilon_{eff}} \quad (5.109)$$

où $\epsilon_i = \epsilon_a$ ou ϵ_b ; et $E_0 e^{-i\omega t}$ est le champ électrique loin du grain. La condition d'auto-cohérence nécessite que la moyenne du champ électrique à l'intérieur du grain soit égale à $E_0 e^{-i\omega t}$:

$$f E_0 e^{-i\omega t} \frac{\epsilon_{eff}}{\epsilon_A + 2\epsilon_{eff}} + (1 - f) E_0 e^{-i\omega t} \frac{\epsilon_{eff}}{\epsilon_B + 2\epsilon_{eff}} = E_0 e^{-i\omega t} \quad (5.110)$$

⁶d'autres modèles de milieu effectif existent dont le modèle de Maxwell-Garnet. celui ci suppose que le mélange est composé d'une matrice et de petits objets isolés à l'intérieur. Le modèle de Bruggeman a l'avantage de traiter les deux phases de façon symétrique et de pouvoir faire varier le rapport volumique entre chaque phase de 0 à 1.

Cette équation se simplifie pour devenir :

$$f \frac{\epsilon_a - \epsilon_{eff}}{\epsilon_a + 2\epsilon_{eff}} + (1 - f) \frac{\epsilon_b - \epsilon_{eff}}{\epsilon_b + 2\epsilon_{eff}} = 0 \quad (5.111)$$

Ce modèle permet de trouver les propriétés optiques d'un mélange de plusieurs phases (ici deux) à condition de connaître les propriétés optiques des deux phases ($\epsilon_a(\omega)$ et $\epsilon_b(\omega)$) pures⁷ ainsi que la fraction volumique des deux phases dans le système à chaque température étudiée.

Si f varie de 0 à 1, ce système percole à un pourcentage f_c . Celui-ci dépend principalement de la forme des objets constituant les deux phases ainsi que la dimensionnalité du système. Dans un cas simple, pour des sphères en 3 dimensions, $f_c = 0.16$.

La longueur caractéristique d'un système qui percole est sa longueur de corrélation ξ . Celle-ci peut être perçue en première approche comme la taille typique de grand cluster déconnecté de la phase a (mais de taille finie) en dessous de f_c , et comme la taille typique de grand cluster déconnecté (mais de taille finie) de la phase b au dessus de f_c . Si f s'approche de f_c , la longueur de corrélation diverge :

$$\xi \propto |f - f_c|^{-\nu} \quad (5.112)$$

où ν est un exposant critique variant suivant la dimensionnalité du système. S'il l'on compare la longueur de corrélation du système ξ avec la longueur d'onde optique utilisé λ on peut alors distinguer deux régimes :

- le régime homogène ($\lambda > \xi$). L'objet étudié est effectivement homogène à l'échelle λ . Les détails de la structure du réseau de percolation ne sont pas importants dans les propriétés étudiées.
- Le régime inhomogène ($\lambda < \xi$). La topologie du mélange étudié influence directement les propriétés étudiées.

Le modèle de milieu effectif (équation 5.111) est valable quand :

- la taille des grains est bien plus petite que la longueur d'onde optique ;
- la forme de toutes les particules métalliques est identique (par exemple une ellipsoïde).

Au voisinage du seuil de percolation, ces deux conditions ne sont plus remplies. En effet les clusters deviennent très irréguliers et certaines atteignent une taille macroscopique. Le modèle de milieu effectif n'est alors plus valable. Pour maximiser le domaine où l'on peut appliquer l'équation 5.111, il est souhaitable de choisir la longueur d'onde λ la plus grande possible ainsi que nous le verrons dans le chapitre 9.

⁷dans le cas de la manganite $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ étudiée, $\epsilon_a(\omega)$ et $\epsilon_b(\omega)$ sont les fonctions diélectriques complexes des phases métallique-ferromagnétique et isolante-paramagnétique.

Chapitre 6

Analyse des spectres et incertitudes

Dans ce chapitre, nous traiterons des méthodes utilisées pour extraire les fonctions optiques intrinsèques des matériaux à partir de la réflectivité mesurée. Nous analyserons ensuite les erreurs commises lors de cette procédure.

6.1 Traitement des données optiques

Deux cas se présentent lorsque l'on traite des spectres de réflectivité. Si l'échantillon est massif (épaisseur infinie) on peut utiliser les relations de Kramers-Kronig pour extraire les fonctions optiques complexes du composé. Si l'échantillon mesuré est sous forme de couche mince, il est alors nécessaire de développer un modèle de bi-couche capable d'extraire la contribution du substrat.

6.1.1 Relations de Kramers-Kronig

Dans le chapitre précédent nous avons décrit la réponse d'un milieu à une onde électromagnétique grâce à la fonction réponse $\epsilon(\omega)$. Nous avons également montré que la réflectivité R , la transmission T , l'absorption A , l'indice de réfraction η et la conductivité optique σ sont d'autres exemples de fonctions réponses complexes du milieu. Des considérations générales de causalité permettent de trouver des relations entre les parties réelle et imaginaire de ces fonctions réponses. Celles-ci ont été décrites en premier par Kramers [121] et Kronig [122]. Ces relations ont une importance pratique car elles permettent de déduire une fonction réponse complexe alors qu'une seule partie (réelle ou imaginaire) de cette fonction est connue.

Nous commencerons par expliquer les arguments de causalité mis en jeu, puis nous développerons les relations de Kramers-Kronig pour plusieurs fonctions optiques.

Causalité - Dans le cadre de l'approximation de la réponse linéaire, la réponse H du système à une perturbation externe G est donnée par :

$$H(\mathbf{r}, t) = \int \int_{-\infty}^{\infty} F(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') G(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' dt' \quad (6.1)$$

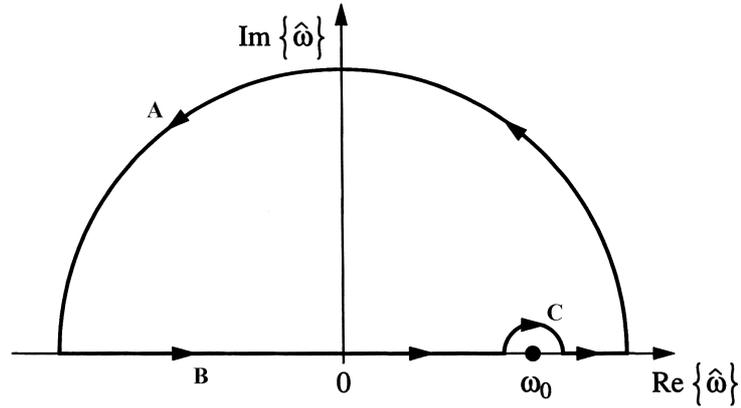


FIG. 6.1 – Intégrale de contour de $f(\omega)$ dans le plan complexe. le contour est divisé en trois section A, B et C.

où F est la fonction réponse du système. Celle-ci pourrait être la conductivité optique, la fonction diélectrique, la susceptibilité ou tout autre fonction optique telle que l'indice de réfraction. Si l'on néglige toute dépendance spatiale de la perturbation externe et que l'on se restreint à l'approximation locale alors l'équation 6.1 devient :

$$H(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(t-t')G(t')dt' \quad (6.2)$$

La transformée de Fourier de la fonction réponse du système F s'écrit alors :

$$f(\omega) = \int F(t-t')e^{i\omega(t-t')}dt \quad (6.3)$$

Si l'on considère dans la suite du calcul que la fréquence ω est complexe, avec $\omega = \omega_1 + i\omega_2$. Alors $f(\omega)$ s'écrit :

$$f(\omega) = \int F(t-t')e^{i\omega_1(t-t')}e^{-\omega_2(t-t')}dt \quad (6.4)$$

Par causalité, la réponse du système ne peut pas précéder la cause. Ceci se traduit par :

$$F(t-t') = 0 \quad \text{pour } t-t' < 0 \quad (6.5)$$

Pour $t < t'$ l'équation 6.4 est donc nulle. Pour $t > t'$, le terme $e^{-\omega_2(t-t')}$ dans l'équation 6.4 est limitée dans la partie supérieure du plan complexe (voir figure 6.1).

Puisque $f(\omega)$ ne présente pas de pôle, en intégrant la fonction $f(\omega)$ sur un contour fermé dans le plan supérieur (décrit figure 6.1), on trouve par le théorème de Cauchy :

$$\oint_{Total} \frac{f(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega = 0 \quad (6.6)$$

Décomposons cette intégrale sur les trois parties du cercle (A), (B) et (C) :

$$\oint_A \frac{f(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega + \oint_B \frac{f(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega + \oint_C \frac{f(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega = 0 \quad (6.7)$$

– La partie de l'intégrale sur la grande partie du cercle (section A) tend vers zéro lorsque $\omega \rightarrow \infty$.

– La partie de l'intégrale sur le plus petit cercle (section C) de rayon η est égale à :

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} \oint_{\eta} \frac{f(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega = -i\pi f(\omega_0) \quad (6.8)$$

– la partie de l'intégrale sur l'axe réel des fréquences (section B) est égale à la partie principale :

$$\oint_B \frac{f(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega = \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(\omega_0)}{\omega' - \omega_0} d\omega \quad (6.9)$$

En utilisant l'équation 6.7, 6.8 et 6.9 on obtient alors l'égalité :

$$f(\omega_0) = \frac{1}{i\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(\omega_0)}{\omega' - \omega_0} d\omega \quad (6.10)$$

La partie réelle et imaginaire de $f(\omega)$ peuvent alors s'écrire :

$$\Re f(\omega_0) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Im f(\omega)}{\omega - \omega_0} dx \quad \text{et} \quad (6.11)$$

$$\Im f(\omega_0) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Re f(x)}{\omega - \omega_0} dx. \quad (6.12)$$

Puisque physiquement la réponse du système et la perturbation externe sont des grandeurs mesurables, alors elles doivent être réelles. Par conséquent, la fonction réponse est aussi réelle :

$$f(-x) = f^*(x). \quad (6.13)$$

Les relations 6.11 et 6.12 deviennent alors :

$$\Re f(x_0) = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{x \Im f(x)}{x^2 - x_0^2} dx \quad \text{et} \quad (6.14)$$

$$\Im f(x_0) = -\frac{2x_0}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\Re f(x)}{x^2 - x_0^2} dx \quad (6.15)$$

Ces relations peuvent être utilisées pour relier la partie réelle et imaginaire de divers fonctions réponses.

Relation de Kramers-Kronig des fonctions optiques

Fonction diélectrique - En définissant la fonction réponse comme $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ dans les relations 6.14 et 6.15, et en s'assurant que $\epsilon(\omega \rightarrow \infty) = 1$, on trouve :

$$\epsilon_1(\omega_0) - 1 = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\omega \epsilon_2(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad \text{et} \quad (6.16)$$

$$\epsilon_2(\omega_0) = -\frac{2\omega_0}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_1(\omega) - 1}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (6.17)$$

Conductivité optique - Pour la conductivité optique $\sigma(\omega)$:

$$\sigma_1(\omega_0) = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega \sigma_2(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad \text{et} \quad (6.18)$$

$$\sigma_2(\omega_0) = -\frac{2\omega_0}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\sigma_1(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (6.19)$$

Réfectivité - La réfectivité complexe est définie par $\tilde{r} = \rho e^{(i\phi)}$.

$R = |\rho|^2$ représente l'amplitude de l'onde réfléchiée à la surface de l'élément ; ϕ représente le changement de phase de l'onde électromagnétique lors de cette réflexion. On peut donc écrire :

$$\tilde{r}(\omega) = \sqrt{R} e^{(i\phi)} \quad (6.20)$$

On définit :

$$f = \log r = \log(\sqrt{R} e^{(i\phi)}) \quad (6.21)$$

$$f = \frac{1}{2} \log(R) + i\phi \quad (6.22)$$

Les parties réelle et imaginaire de f sont :

$$f' = \frac{1}{2} \log(R) \quad (6.23)$$

$$f'' = \phi \quad (6.24)$$

D'après l'équation 6.15 on peut relier f' et f'' par :

$$f'' = -\frac{2\omega_0}{\pi} \int_0^\infty \frac{f'}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (6.25)$$

Alors R et ϕ sont reliés par :

$$\phi(\omega_0) = -\frac{\omega_0}{\pi} \int_0^\infty \frac{\log R(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (6.26)$$

Ces relations de Kramers-Kronig sont utilisées par la plupart des opticiens pour extraire la conductivité optique des mesures de réfectivité. Ceci peut se faire à condition de mesurer la réfectivité massive du composé (exemple pour un monocristal). Cette analyse n'est pas sans erreur car il est nécessaire d'émettre une hypothèse sur l'extrapolation haute et basse fréquence en dehors de la gamme spectrale mesurée.

Au cours de notre étude, nous avons mesuré les réfectivités de couches minces. Pour en extraire la conductivité optique, on ne peut pas appliquer les relations de Kramers-Kronig car les spectres mesurés contiennent une contribution du substrat. Pour remonter à σ_1 , nous avons utilisé un modèle de couche mince dont les résultats sont strictement équivalents à l'utilisation des relations de Kramers Kronig. Les erreurs d'ajustement commises en utilisant ce modèle de couche mince seront analysées dans la deuxième partie de ce chapitre.

6.1.2 Modèle en couche mince

Comme nous l'avons montré dans la section 5.1.4, la fonction diélectrique d'un solide peut être modélisée par une somme d'oscillateurs de Drude-Lorentz. Ceux-ci sont caractérisés par une fréquence centrale, une force et une largeur. En ajustant ces paramètres et en introduisant la fonction diélectrique ainsi créée dans un modèle qui prend en compte la couche mince du matériau étudié et le substrat (modèle de bi-couche), il est possible de reproduire les spectres mesurés.

Choix du modèle de bi-couche

Dans les spectres de réflectivité mesurés, on n'observe pas de franges d'interférences dues à de multiples réflexions de l'onde électromagnétique dans le substrat car la face arrière de celui-ci est rugueuse et diffuse la lumière.¹ La face arrière du substrat ne jouant aucun rôle, le modèle de bi-couche le plus approprié pour reproduire la réflectivité suppose que le substrat a une épaisseur infinie ; ceci afin qu'il n'y ait pas de réflexion sur la surface arrière du substrat. Dans ce modèle, le champ électrique de l'onde électromagnétique réfléchié par le système est tracé figure 6.2).

où E_i représente le champ incident, $E_r^{(0)}$ la réflexion directe, $E_r^{(n)}$ les réflexions d'ordre n

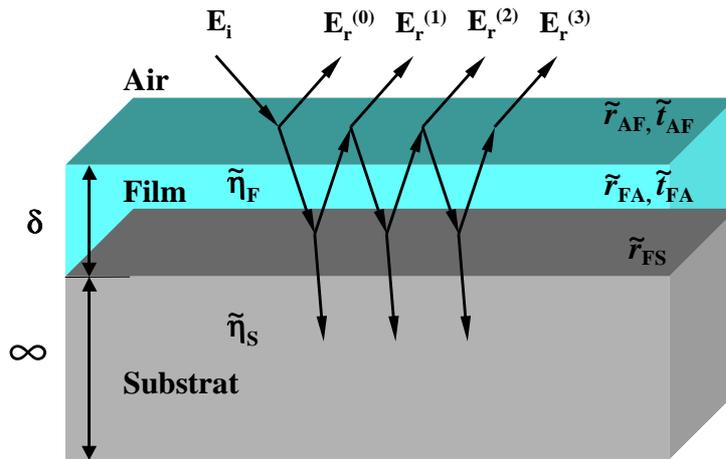


FIG. 6.2 – Modèle de bi-couche utilisé pour modéliser la réflectivité des couches minces étudiées.

dues aux réflexions multiples à l'intérieur du film et δ est l'épaisseur du film.

Les indices utilisés définissent les interfaces rencontrées : air-film (AF), film-air (FA) et film-substrat (FS).²

A l'interface entre deux milieux différents les coefficients complexes de réflexion (\tilde{r}) de

¹ces franges d'interférences sont au contraire facilement observables dans les mesures de transmission où la surface arrière du substrat est polie. Avec une largeur typique de substrat de 0.3mm, ces franges sont espacées de 4 cm^{-1} dans l'infrarouge lointain pour le substrat MgO

²Dans la figure 6.2, l'échantillon est entouré d'air. L'indice "A" (utilisé par la suite dans \tilde{t} et \tilde{r}) doit néanmoins être compris au sens large et peut représenter n'importe quel gaz. Expérimentalement par exemple l'échantillon est placé dans un cryostat à circulation d'hélium.

transmission (\tilde{t}) sont donnés par :

$$\begin{aligned}\tilde{r}_{\text{AF}} = -\tilde{r}_{\text{FA}} &= \frac{1 - \tilde{\eta}_{\text{F}}}{1 + \tilde{\eta}_{\text{F}}} \\ \tilde{r}_{\text{FS}} &= \frac{\tilde{\eta}_{\text{F}} - \tilde{\eta}_{\text{S}}}{\tilde{\eta}_{\text{F}} + \tilde{\eta}_{\text{S}}} \\ \tilde{t}_{\text{AF}} &= \frac{2}{1 + \tilde{\eta}_{\text{F}}} \\ \tilde{t}_{\text{FA}} &= \frac{2\tilde{\eta}_{\text{F}}}{1 + \tilde{\eta}_{\text{F}}}.\end{aligned}\quad (6.27)$$

On définit :

$$\tilde{A}_{\text{F}} = e^{2i\frac{\omega}{c}\tilde{\eta}_{\text{F}}\delta} \quad (6.28)$$

$$\alpha = e^{i\frac{\omega}{c}\tilde{\eta}_{\text{F}}\delta}\tilde{r}_{\text{FS}}e^{i\frac{\omega}{c}\tilde{\eta}_{\text{F}}\delta} \quad (6.29)$$

Pour calculer le champ électrique réfléchi dans ce modèle de bi-couche, il suffit de sommer le champ électrique des multiples réflexions dans le système :

$$\mathbf{E}_r = \sum_{n=0}^{\infty} \mathbf{E}_r^{(n)} \quad (6.30)$$

où

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_r^{(1)} &= \tilde{t}_{\text{AF}}\alpha\tilde{t}_{\text{FA}}\mathbf{E}_i, \\ \mathbf{E}_r^{(2)} &= \tilde{t}_{\text{AF}}\alpha\tilde{r}_{\text{FA}}\alpha\tilde{t}_{\text{FA}}\mathbf{E}_i = \tilde{t}_{\text{AF}}\tilde{t}_{\text{FA}}\alpha^2\tilde{r}_{\text{FA}}\mathbf{E}_i, \\ &\vdots \\ \mathbf{E}_r^{(n)} &= \frac{\tilde{t}_{\text{AF}}\tilde{t}_{\text{FA}}}{\tilde{r}_{\text{FA}}}\alpha^n\tilde{r}_{\text{FA}}^n\mathbf{E}_i.\end{aligned}\quad (6.31)$$

s'il l'on définit :

$$\beta = \alpha\tilde{r}_{\text{FA}} \quad \text{et} \quad \tau = \frac{\tilde{t}_{\text{AF}}\tilde{t}_{\text{FA}}}{\tilde{r}_{\text{FA}}}, \quad (6.32)$$

Alors l'équation 6.30 devient :

$$\mathbf{E}_r = \mathbf{E}_r^{(0)} + \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{E}_r^{(n)} = \mathbf{E}_i \left[\tilde{r}_{\text{AF}} + \tau \sum_{n=1}^{\infty} \beta^n \right] = \mathbf{E}_i \left[\tilde{r}_{\text{AF}} + \frac{\tau\beta}{1-\beta} \right]. \quad (6.33)$$

La réflectivité est alors donnée par :

$$R = |\tilde{\rho}|^2 = \left| \tilde{r}_{\text{AF}} + \frac{\tau\beta}{1-\beta} \right|^2 = \left| \tilde{r}_{\text{AF}} + \frac{\tilde{t}_{\text{AF}}\tilde{t}_{\text{FA}}\tilde{r}_{\text{FS}}\tilde{A}_{\text{F}}}{(1-\tilde{r}_{\text{FS}}\tilde{r}_{\text{FA}})\tilde{A}_{\text{F}}} \right|^2 \quad (6.34)$$

Pour ajuster la réflectivité mesurée en utilisant l'équation 6.34 il faut :

- introduire une fonction d'essai de l'indice de réfraction complexe du matériau étudié η_{F} . Celui-ci se calcule à partir de la fonction diélectrique d'essais (voir équation 5.64 section 5.1.4 page 81) dans le modèle Drude-Lorentz par $\tilde{\eta}_{\text{F}} = \sqrt{\tilde{\epsilon}_{\text{F}}}$.

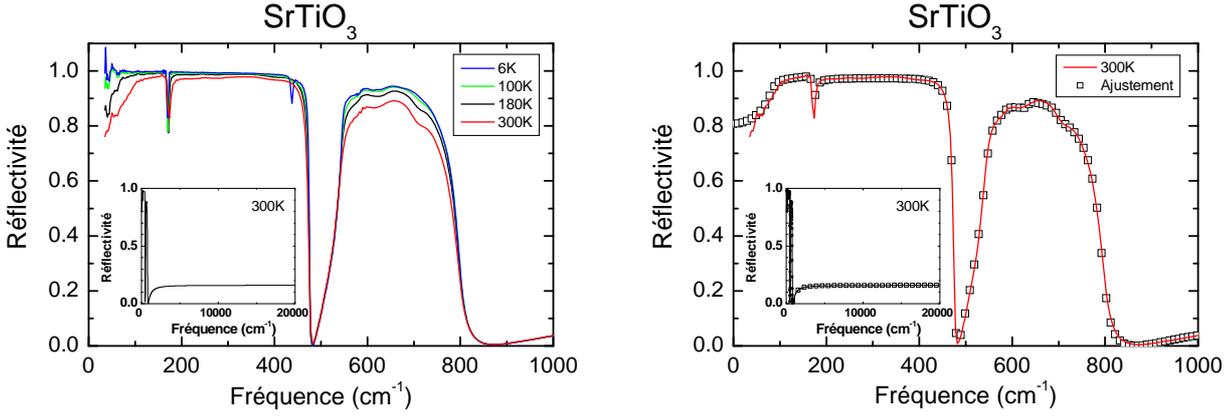


FIG. 6.3 – Gauche : Réflectivité du substrat $SrTiO_3$ entre 300K et 5K dans l'infrarouge lointain. On remarque que le mode mou autour de 180 cm^{-1} présente une forte variation en température. Droite : Exemple d'ajustement à 300K d'un spectre de réflectivité de $SrTiO_3$.

- connaître l'épaisseur δ de la couche mince étudiée. Celle-ci est estimée dans un premier temps lors de la fabrication. En ajustant les franges d'interférence du spectre de réflectivité dans le visible, on peut estimer l'épaisseur à $\sim 5\%$. Une mesure de RBS a été réalisée sur un des échantillons après toutes les mesures optiques. L'épaisseur est ainsi déterminé à $\pm 10\%$ et dans cette marge d'incertitude, est compatible avec celle déterminé optiquement.
- connaître l'indice de réfraction complexe du substrat $\tilde{\eta}_S$ et cela à toutes les températures étudiées. Pour cela la réflectivité du substrat a été mesurée indépendamment.

Les spectres obtenus du substrat $SrTiO_3$ sont représentés figure 6.3. Pour obtenir l'indice de réfraction du substrat à partir de ces mesures de réflectivité, il est possible d'appliquer les relations de Kramers-Kronig sur R (page 105) car les spectres sont ceux d'un échantillon massif. On obtient alors un tableau de données de $\tilde{\eta}_S(\omega)$. Il est également possible d'ajuster la réflectivité en créant une fonction diélectrique ϵ_S capable de reproduire la réflectivité mesurée. La fonction $\tilde{\eta}_S(\omega)$ est alors analytique et elle se caractérise par les paramètres d'une dizaine d'oscillateurs ³.

Nous avons choisi la solution analytique car elle permet d'introduire $\tilde{\eta}_S$ plus facilement dans le code utilisé pour ajuster les fonctions optiques des couches minces (voir figure 6.3).

³La réflectivité de $SrTiO_3$ a été ajustée en utilisant le modèle de Lyddane-Sach-Teller généralisé (LSTG). Celui-ci permet de rendre compte tout particulièrement du couplage photon-phonon dans système isolant [123]. La fonction diélectrique de ce modèle s'écrit :

$$\frac{\epsilon_{\text{LSTG}}(\omega)}{\epsilon_\infty} = \prod_j \frac{\Omega_{LOj}^2 - \omega^2 + i\gamma_{LOj}\omega}{\Omega_{TOj}^2 - \omega^2 + i\gamma_{TOj}\omega} \quad (6.35)$$

Avec Ω_{TO} la fréquence de résonance et γ_{TO} l'amortissement des modes transverses. Ω_{LO} la fréquence de résonance et γ_{LO} l'amortissement des modes longitudinaux.

6.2 Ajustement de la réflectivité et erreurs liées à l'analyse

Pour ajuster la réflectivité, nous utilisons un code développé par R.Lobo, qui laisse un contrôle total à l'utilisateur. Il permet d'introduire de nouveaux oscillateurs de type Drude-Lorentz à chaque fois que cela est nécessaire. Cette procédure "manuelle" a l'avantage de maîtriser en temps réel les valeurs et le nombre de paramètres utilisés ainsi que de tester plusieurs jeux de paramètres possibles. Il a pour inconvénient de demander à l'utilisateur... de la patience et du temps. Nous commencerons par décrire l'ajustement des spectres, puis nous analyserons les erreurs liées à cette procédure.

6.2.1 Choix des paramètres lors de l'ajustement des courbes de réflectivité

La figure 6.4 reporte deux ajustements typiques pour le composé PCCO optimalement dopé aux deux températures extrêmes. Ces courbes nous permettent d'apprécier la précision globale de l'ajustement et les difficultés rencontrées dans certaines gammes d'énergies.

Il est intéressant de noter que plusieurs jeux de paramètres permettent de modéliser la réflectivité du système sans que pour autant la conductivité finale soit modifiée [91]. Donnons un exemple concret de deux types d'ajustement :

- l'ajustement de Drude-Lorentz est le modèle le plus général. Celui-ci consiste à construire une fonction diélectrique représentant le film en sommant la contribution d'un Drude (quasiparticules libres) et d'oscillateurs à fréquences finies dont certains ont un poids spectral comparable au pic de Drude.
- l'ajustement avec deux contributions de Drude. Celui-ci consiste à construire une fonction diélectrique représentant le film en sommant la contribution de deux Drude (quasiparticules libres) ayant deux temps de vie et deux densités de porteur bien distinctes. Quelques oscillateurs de faible amplitude dans la gamme de fréquence infrarouge moyenne [1000, 5000] cm^{-1} sont néanmoins nécessaires pour un bon ajustement des courbes expérimentales.

Certaines caractéristiques des modèles théoriques décrits dans le chapitre 2 peuvent justifier les deux types d'ajustements :

- L'ajustement à deux Drude peut être interprété comme la contribution de deux fluides à différents endroits de la surface de Fermi. On retrouve cette anisotropie dans l'espace réciproque dans les théories de Cold Spots et Hot spots (voir section 2.2.6 page 20).
- certains oscillateurs à fréquence finie de l'ajustement Drude-Lorentz peuvent être modélisés par des excitations polaroniques [86] (voir section 3.1.1 page 45).
- indépendamment de l'ajustement choisi, les fonctions optiques du composé peuvent être interprétées dans le cadre de la théorie du Liquide de Fermi marginal (voir section 2.3.1 page 24).

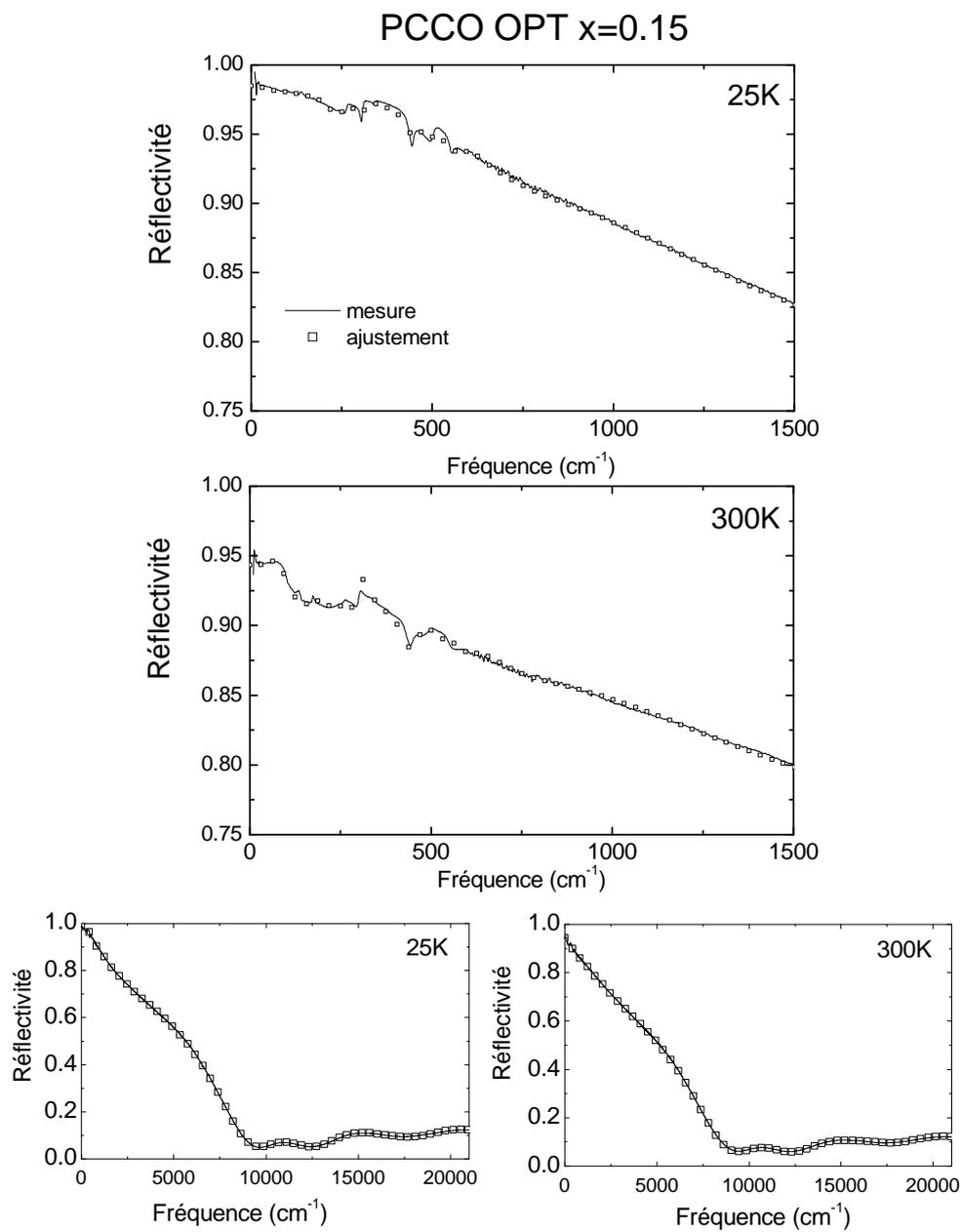


FIG. 6.4 – Exemple d'ajustement de la partie basse fréquence des courbes de réflectivité du composé optimalement dopé à 25 K (haut), et 300 K (milieu) entre $[\omega_{min}; 1500]$ cm^{-1} . Bas : Ajustement sur toute la gamme spectrale $[\omega_{min}; 21000]$ cm^{-1} .

Il est très important de noter que les fonctions optiques générées à partir des différents ajustements se superposent, dans la gamme spectrale mesurée, à moins de quelques % en valeurs relatives. Cette différence résiduelle s'explique essentiellement par la précision absolue de l'ajustement, de l'ordre de 0.2% en utilisant le modèle de Drude-Lorentz (plus flexible) et de l'ordre de 0.5% si on utilise les deux Drude. Puisque, après l'ajustement, les paramètres ne sont pas analysés en vue d'une interprétation physique éventuelle, nous avons utilisé le modèle de Drude-Lorentz car il est plus flexible et permet un meilleur ajustement.

6.2.2 Analyse des erreurs

Dans cette section nous analyserons les erreurs liées aux mesures et à l'ajustement de la réflectivité. Les deux variables des spectres étudiés sont la température T et la fréquence ω . Les erreurs commises seront non seulement analysées en fonction de ces deux variables $\delta R(\omega)$ et $\delta R(T)$, mais nous distinguerons également si ces erreurs sont aléatoires ou systématiques. Cette distinction nous permettra d'évaluer plus précisément dans le chapitre suivant leurs conséquences dans l'analyse de $\sigma_1(\omega)$.

Erreurs liées à la mesure

- **1** la valeur relative des spectres obtenus dépend de la précision du contrôle en température de l'échantillon. Celle-ci est de 0.1K entre 300K et 5K. Les erreurs commises dans les spectres de réflectivité dues au contrôle de température sont totalement négligeables ($\delta R(\omega, T)/R(\omega, T)=0.001\%$).
- **2** Une des erreurs de mesure provient de la précision de l'orientation de l'échantillon et du miroir de référence. Un alignement à 10^{-3} rad permet d'obtenir $\delta R(\omega, T)/R(\omega, T)=0.1\%$. Cette erreur étant identique à chaque température, elle s'écrit $\delta R(\omega)/R(\omega)=0.1\%$. Cette erreur est systématique, indépendante de la température, et proche de la résolution ultime de spectromètre.
- **3** Les spectres peuvent être modifiés en fonction de la qualité de l'échantillon. Comme nous l'avons mentionné dans la section 4.1.2 page 57 concernant l'élaboration des couches minces, l'axe c est perpendiculaire au substrat dans 98% de l'échantillon. Il est parallèle au substrat dans les 2% restant. En utilisant un calcul de milieu effectif (décrit dans la section 5.3.2 page 100) on peut quantifier la modification d'un spectre de réflectivité avec 2% de l'échantillon mal aligné (voir figure 6.5) :
 - à 300K on constate que $\delta R(\omega)/R(\omega)$ n'est pas constante et présente de la dispersion. Le maximum (2% en relatif) se produit autour de 5000 cm^{-1} . Dans cette gamme spectrale, comme nous le montrerons, cette erreur dans la réflectivité entraîne une erreur de 2% sur une gamme 4 fois plus grande dans la valeur relative de la conductivité optique générée. La différence de poids spectral due à ces 2% de grains orientés c varie de 2% à 3% dans toute la gamme spectrale.
 - à 25K, si l'on effectue la même analyse, ces conclusions restent identiques. Les

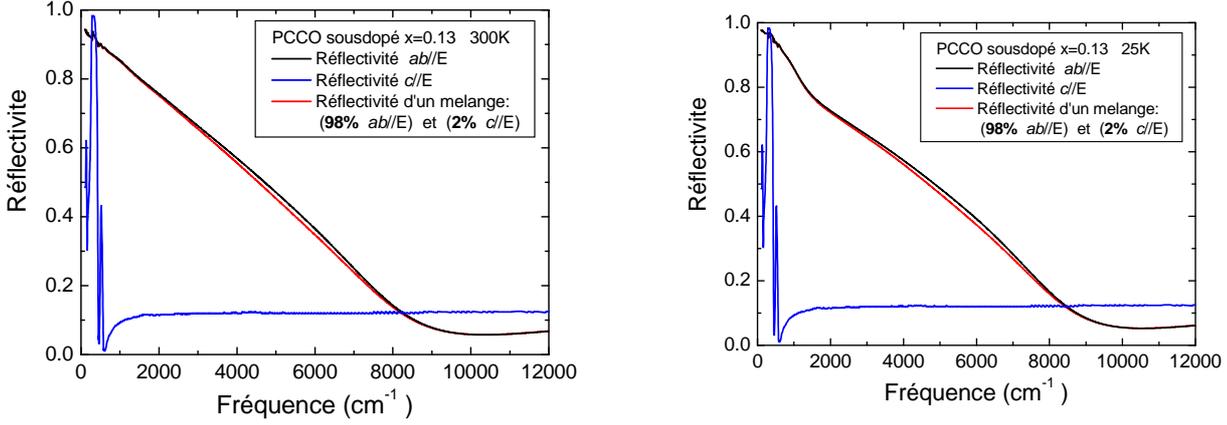


FIG. 6.5 – Perturbation du spectre de réflectivité de PCCO $x=0.13$ à 300K (gauche) et 25K (droite) avec le modèle de milieu effectif en utilisant 2% du spectre de réflectivité suivant l'axe c . Notons que dans ces calculs seuls les spectres suivant l'axe $(ab)//E$ varient en température. En effet, par manque de données, les spectres suivant l'axe c sont considérés indépendants de la température.

2% d'échantillon mal orienté génèrent une erreur systématique, indépendante de la température en première approximation.

- 4 L'écart entre les spectres pour différentes gammes spectrales peut changer avec la température (tout en restant moins de 1% voir section 4.2.2 page 70). Le fait de se recalculer sur le gamme spectrale de l'infrarouge moyen minimise cette erreur absolue de la réflectivité à $\pm 0.5\%$.
- 5 le spectromètre utilisé et la surface de $\sim 0.2\text{cm}^2$ des échantillons permettent d'obtenir une reproductibilité de $\delta R(\omega) = 0.1\%$ entre $[35, 21000] \text{ cm}^{-1}$.

Conséquence des erreurs liées à la mesures

Au vu de cette analyse si l'on veut comparer les mesures de différents échantillons, il faut prendre en compte l'erreur 3 (2 à 3%). Si l'on veut analyser sur un échantillon, la variation en température, il faut considérer les erreurs 2, 4, et 5. Cependant en normalisant les résultats obtenus par rapport à une température donnée, il est possible de minimiser les erreurs indépendantes de la température (2 et 5) lors de l'analyse de σ_1 . Cet effet se montre explicitement si l'on calcule l'erreur du poids spectral $W(T)$ normalisé à 300K :

$$\frac{\delta\left(\frac{W_T}{W_{300K}}\right)}{\left(\frac{W_T}{W_{300K}}\right)} = \delta \log\left(\frac{W_T}{W_{300K}}\right) = \delta \log(W_T) - \delta \log(W_{300K}) = \frac{\delta W_T}{W_T} - \frac{\delta W_{300K}}{W_{300K}} \sim 0 \quad (6.36)$$

Décrivons à présent les erreurs liées à l'ajustement. Elles seront décrites en utilisant la quantité $\Delta R/R$ (où ΔR correspond à la différence entre la mesure et l'ajustement).

Erreurs liées à l'ajustement

Erreurs liées à l'ajustement, en fonction de la fréquence

Les erreurs liées à l'ajustement et qui dépendent de la fréquence seront décomposées en deux parties : (i) celles à l'intérieur de la gamme spectrale mesurée (ii) et celles provenant des limites spectrales mesurées.

1) Dans le gamme spectrale mesurée

La différence ΔR absolue entre la réflectivité mesurée et l'ajustement (exemple figure 6.4) reste toujours inférieure à 0.2% en valeur absolue. En valeur relative $\Delta R/R$ on obtient une erreur de moins de 0.5% (entre [20,7000] cm^{-1} et de moins de 3% (entre [7000,21000] cm^{-1}). Pour quantifier les erreurs liées à ces différences, nous avons délibérément simulé $\Delta R/R$ par une perturbation gaussienne à diverses énergies dans des spectres supposés exacts. La figure 6.6 représente schématiquement les simulations effectuées et permet de définir les valeurs calculées :

- Ω_g représente la fréquence centrale de la perturbation gaussienne.
- R_g représente la valeur de la réflectivité du spectre non perturbé à Ω_g .
- $\Delta R_{max}/R$: représente l'amplitude de la perturbation de la réflectivité.
- $\Delta\sigma_{1max}/\sigma_1$ représente l'amplitude de la perturbation générés dans σ_1 .
- $\Delta\omega_R$ représente l'étendue de la perturbation de la réflectivité. Les limite sont définies lorsque : $\Delta R/R = 1\% \Delta R_{max}/R$.
- $\Delta\omega_{\sigma_1}$ représente l'étendue en énergie de la perturbation de la conductivité optique. Les limite sont définies lorsque : $\Delta\sigma_1/\sigma_1 = 1\% \Delta\sigma_{1max}/\sigma_1$.
- $\delta W_{\Omega_g}/W_{\Omega_g}$ représente la différence du poids spectral perturbé à la fréquence Ω_g par rapport au poids spectral non-perturbé à la fréquence Ω_g .
- $\delta W/W_{total}$ représente la différence du poids spectral total ($\omega=21000 \text{ cm}^{-1}$) perturbé par rapport au poids spectral total non-perturbé.

Résumons grâce au tableau 6.1 les caractéristiques des perturbations générées dans différentes gammes spectrales.

En se déplaçant dans le spectre de basse à haute fréquence, la réflectivité passe de ~ 1 à

Ω_g	R_g	$\Delta R_{max}/R$	$\Delta\sigma_{max}/\sigma$	$\Delta\omega_R$	$\Delta\omega_{\sigma}$	$\Delta W_{\Omega_g}/W_{\Omega_g}$	$\Delta W_{total}/W_{total}$
500 cm^{-1}	0.9	1%	10%	400	1300	3%	0.02%
5000 cm^{-1}	0.5	1%	1%	2000	7500	0.3%	0.14%
15000 cm^{-1}	0.1	1%	2%	4000	9000	0.01%	0.2%

TAB. 6.1 – Tableau des erreurs liées aux différences entre les spectres mesurés et l'ajustement ; les quantités sont définies dans le texte.

0.1. Une perturbation d'amplitude équivalente du spectre de réflectivité induit une erreur relative $\Delta\sigma_{1max}/\sigma_1$ de une à dix fois plus grande que $\Delta R_{max}/R$. Cette perturbation est deux à trois fois plus étendue que la perturbation initiale.

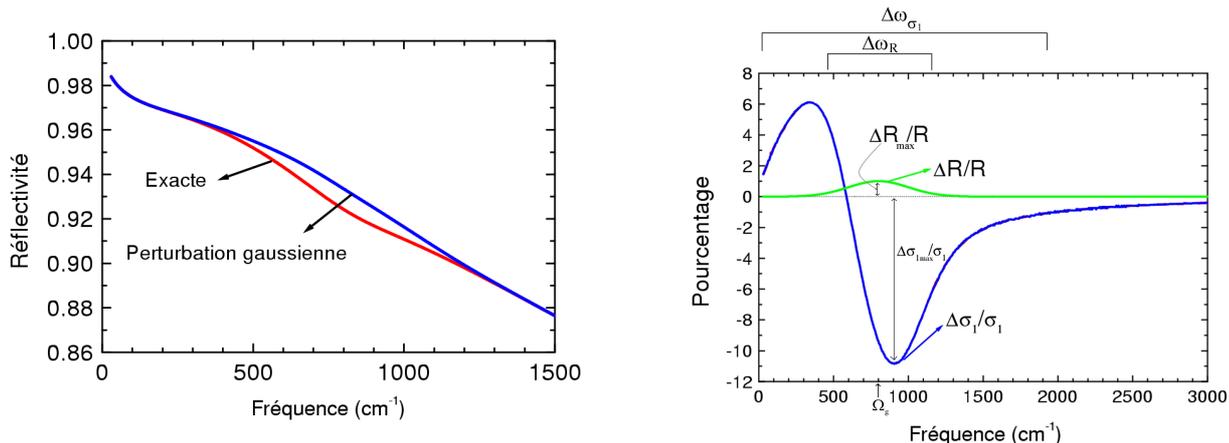


FIG. 6.6 – Gauche : Représentation schématique de la perturbation gaussienne d'un spectre de réflectivité considérée exacte [91]. Cette perturbation peut représenter une erreur dans l'ajustement ou une erreur expérimentale. Droite : Représentation schématique de l'erreur induite sur la partie réelle de la conductivité optique du système.

Une perturbation à basse fréquence génère une différence relative de poids spectral $\Delta W/W$ de 3% à $\omega=\Omega_g$. Celle-ci devient inférieure à 0.2% lorsque $\omega=4\Omega_g$. Pour des perturbations à plus haute fréquence, la différence du poids spectral relative reste inférieure à 0.2%.

2) Erreurs dues aux limites de la gamme spectrale mesurée

La gamme spectrale mesurée va de : $[\omega_{min}; 21000] \text{ cm}^{-1}$ avec $\omega_{min} = 35 \text{ cm}^{-1}$ pour les échantillons $x=0.11$ et 0.13 ; avec $\omega_{min} = 15 \text{ cm}^{-1}$ pour $x=0.15$ et $x=0.17$. Décrivons l'influence de ces limites spectrales sur les fonctions optiques extraites de l'ajustement.

De $[21000, \infty] \text{ cm}^{-1}$

Deux possibilités se présentent pour simuler la réponse optique à haute énergie :

- le terme dans la fonction diélectrique, construite lors de l'ajustement, qui correspond à cette réponse haute énergie est représenté par $\epsilon(\omega > 21000 \text{ cm}^{-1}) = \epsilon_{\infty}^{exp}$. Cette solution est la plus simple et ϵ_{∞} est alors un paramètre d'ajustement. Les excitations telles que les transitions interbandes de hautes énergies n'étant pas reproduites, les fonctions optiques générées sont alors modifiées dans la gamme spectrale mesurée. Or, on peut montrer qu'elles sont affectées jusqu'à la moitié de la dernière fréquence mesurée ($\sim 10\,000 \text{ cm}^{-1}$). Remarquons que ces erreurs sont systématiques dans chaque spectre de réflectivité ajusté, car en première approximation les poids des transitions à haute énergie ne changent pas en fonction de la température.
- pour le composé PCCO il est possible d'exploiter des spectres de réflectivité déjà publiés allant de $15\,000 \text{ cm}^{-1}$ à $320\,000 \text{ cm}^{-1}$ à température ambiante [106] pour

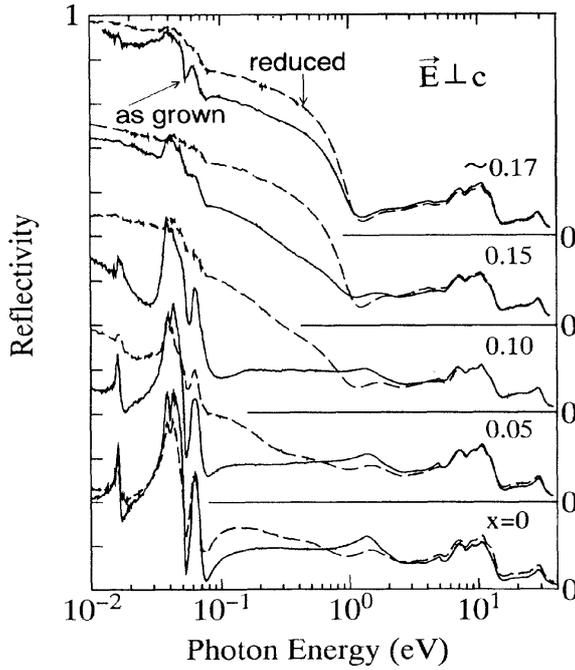


FIG. 6.7 – Spectres de réflectivité à haute énergie [106], utilisés pour l’ajustement de la réflectivité. Seules les courbes dites “reduced” sont comparables à notre étude. La différence entre “as grown” et “reduced” a été développée dans la partie concernant l’élaboration des échantillons (section 4.1.1 page 56).

prolonger nos mesures à haute énergie (voir figure 6.7). La fonction diélectrique est alors ajustée jusqu’à des fréquences beaucoup plus élevées ($\omega > 320\,000\text{ cm}^{-1}$) et on ne fait plus appel au paramètre ϵ_{∞}^{exp} . Ce changement minimise les erreurs dans la limite supérieure de la gamme spectrale dans l’hypothèse où la réponse à haute énergie reportée dans la littérature est correcte.

De $[0, \omega_{min}] \text{ cm}^{-1}$

L’ajustement génère une extrapolation basse fréquence (hors de la gamme spectrale mesurée). Le terme prédominant est une contribution de Drude, car lors de l’ajustement, comme on peut le voir figure 6.4, il prolonge la réflectivité de façon continue jusqu’à 0 cm^{-1} . La conductivité optique extrapolée forme alors un pic de Drude à basse fréquence (voir figure 6.9). σ_1^{DC} représente la limite DC de la conductivité optique $\sigma_1(0)$. La figure 6.8 illustre l’inverse de cette quantité en fonction de la température, ainsi que la résistivité ρ_{DC} mesurée. On constate alors que pour les trois composés $x=0.13, 0.15$ et 0.17 ⁴ les variations relatives en température sont identiques⁵. Cependant, la valeur absolue de la résistivité DC est deux à trois fois plus grande que l’extrapolation optique. Cette différence est l’un des aspects les plus difficiles à expliquer dans toute cette étude. Cette anomalie

⁴seule la résistance de l’échantillon $x=0.11$ a été mesurée.

⁵Pour évaluer les barres d’erreur, on remarque que la réflectivité intrinsèque à la plus basse fréquence mesurée de 300K à 25K s’étend entre $R(\omega_{min})=[0.965;0.983]$ pour $x=0.13$; $[0.970;0.985]$ pour $x=0.15$ et $[0.979;0.996]$ pour $x=0.17$. R varie donc sur 2% typiquement. Les diverses extrapolations possibles doivent décrire la réflectivité qui va évoluer dans ce domaine de façon continue. Donc pour 12 températures dans l’état normal $\delta R/R = 0.16\%$. L’erreur sur la conductivité optique $\Delta\sigma_1/\sigma_1$ et donc sur $\delta\rho_{DC}/\rho_{DC}$ est de l’ordre de 8%.

est souvent présente dans la littérature mais n'est jamais analysée précisément. Cette différence s'explique habituellement par des joints de grains présents entre les domaines dans la couche mince épitaxiée. Si les domaines sont grands par rapport à la longueur d'onde, ils modifient uniquement les mesures de résistivité DC. Pour la première fois, grâce à l'extension basse fréquence cette explication est improbable. En effet, la limite inférieure des fréquences mesurées est de $\omega_{min}=15 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \lambda=0.7 \text{ mm}$. Cette longueur d'onde étant bien plus grande que la taille type d'un domaine, les mesures optiques devraient également être sensibles aux parois de domaine.

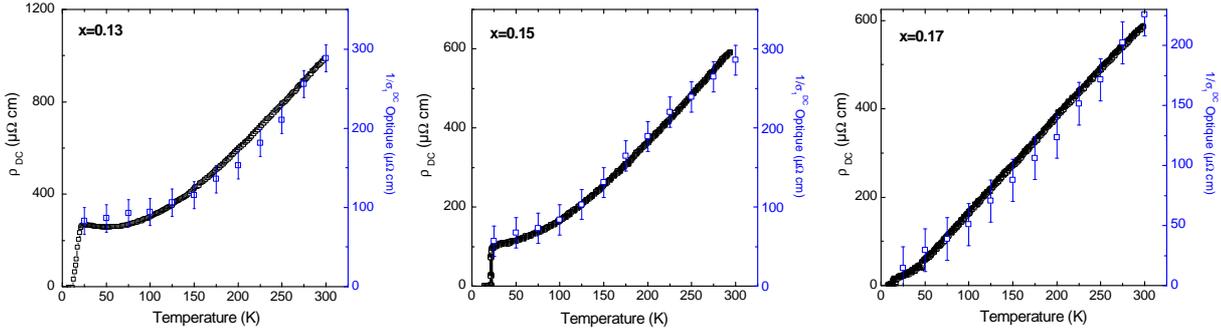


FIG. 6.8 – Résistivité $\rho_{DC}(T)$ et extrapolation à fréquence nulle de $1/\sigma_1$ en fonction de la température pour $x=0.13$, 0.15 et 0.17 .

Pour tenter de corriger la différence entre les valeurs absolues de ρ_{DC} et $1/\sigma_1^{DC}$, on peut supposer qu'il faut modifier l'extrapolation à basse fréquence de l'ajustement. Pour cela nous avons introduit une forte structure entre $[0, \omega_{min}] \text{ cm}^{-1}$ (voir figure 6.9). Le pic ainsi fabriqué peut être assimilé à des états localisés[89]. Cet ajustement permet par définition d'obtenir $\rho_{DC}=1/\sigma_1^{DC}$. Estimons l'influence de cette structure hypothétique dans l'analyse de poids spectral de la conductivité optique.

Si l'on regarde σ_1 extrait avec et sans localisation (figure 6.10), on constate que la différence en valeur relative est inférieure à 5% au dessus de 20 cm^{-1} , et que les différences d'aires entre ces deux courbes pour $\omega < \omega_{croisement} \text{ cm}^{-1}$ et entre $\omega > \omega_{croisement} \text{ cm}^{-1}$ sont égales en valeur absolue mais de signes opposés.

Cette compensation se mesure en intégrant les deux conductivités possibles de 0 à 1000 cm^{-1} . Les valeurs obtenues sont tracées figure 6.10 gauche⁶. L'écart relatif de ces poids spectraux est reporté figure 6.10 droite. Si l'on intègre jusqu'à 200 cm^{-1} , quelque soit l'extrapolation choisie, les poids spectraux s'égalisent à moins de 1%. Cette compensation illustre qu'une analyse de poids spectral effectuée sur ces courbes est indépendante de l'extrapolation utilisée si l'on intègre de 0 à ω_H avec $\omega_H > 200 \text{ cm}^{-1}$.

⁶ $W(0, \omega_H, 300K)$ représente l'intégrale de σ_1 de 0 à ω_H . Dans ce calcul ω_H varie de 0 à 1000 cm^{-1} . Pour une définition complète de W , voir section 5.2.3 page 93.

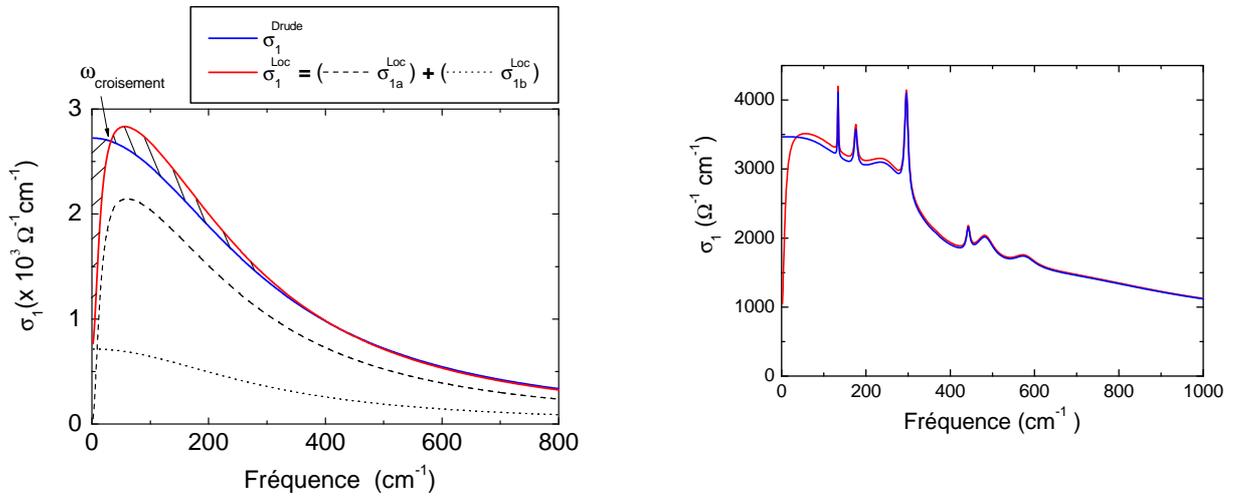


FIG. 6.9 – Gauche : Représentation schématique de la conductivité optique avec (σ_1^{Loc}) et sans pic (σ_1^{Drude}) à fréquences finies. On peut décomposer σ_1^{Loc} en deux contributions : $\sigma_1^{Loc} = \sigma_{1a} + \sigma_{1b}$. Avec σ_{1a} une lorentzienne centrée autour de 65 cm^{-1} et σ_{1b} la contribution des porteurs libres assurant la bonne extrapolation DC $\sigma_1^{Loc}(DC) = (1/3)\sigma_1^{Drude}(DC)$ Droite : pic de localisation introduit dans la conductivité optique de PCCO $x=0.13$ à 300K pour obtenir $\rho_{DC} = 1/\sigma_1^{DC}$.

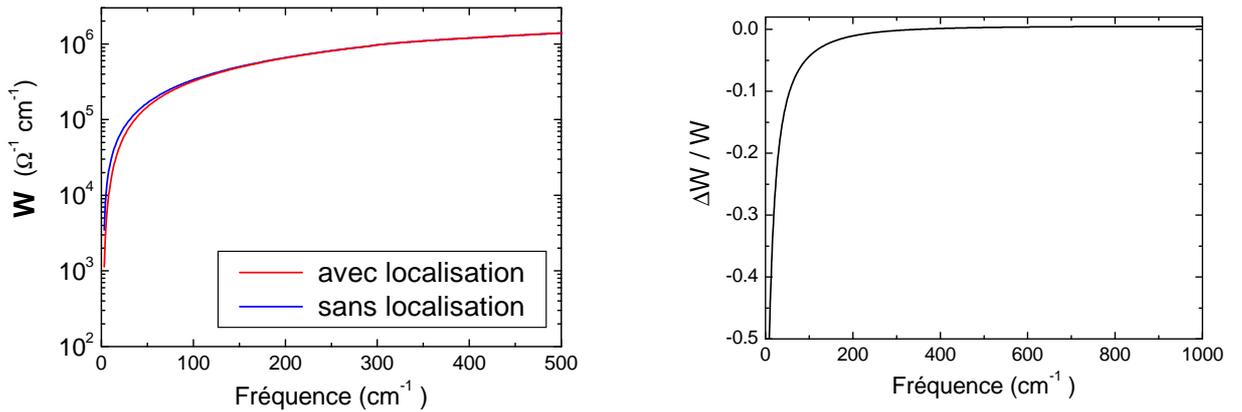


FIG. 6.10 – Gauche : poids spectral en fonction de l'énergie de deux conductivités avec et sans localisation tracé figure 6.9. Droite : différence entre les poids spectraux calculés. Cette différence est inférieure au % si l'on intègre σ_1 de 0 cm^{-1} jusqu'à 200 cm^{-1} .

Erreurs liées à l'analyse en fonction de la température

A plus basse température (25K), des erreurs supplémentaires $\Delta R/R$ surviennent pendant l'ajustement (différentes cette fois à chaque température) dans les gammes spectrales caractéristiques des phonons $[0;600] \text{ cm}^{-1}$. On peut aisément les comprendre car à basse température le couplage électron-phonon crée des structures asymétriques de type Fano [86, 103] (voir exemple figure 6.4 à $\omega=300 \text{ cm}^{-1}$). Ces erreurs (0.5% dans le pire des cas pour l'échantillon surdopé à 25 K) sont néanmoins très localisées et négligeables dans les variations du poids spectral de l'infrarouge moyen.

Conclusion des erreurs liées à l'ajustement

En conclusion, cette analyse permet de montrer que les ajustements des spectres de PCCO peuvent générer la conductivité optique avec une précision relative de $\pm 5\%$ dans la gamme spectrale mesurée. Le poids spectral $W(\omega, T)$ obtenue a une précision relative en fréquence de $\pm 1\%$ si l'on intègre de 0 à ω_H avec $\omega_H > 200 \text{ cm}^{-1}$.

Nous avons utilisé le même jeu de paramètres initiaux dans l'ajustement pour chaque composition et pour chaque température. Ceci implique que les erreurs commises lors de l'ajustement sont systématiques pour chaque température. Comme nous l'avons vu dans le cas des erreurs de mesures (équation 6.36), ces erreurs systématiques deviennent négligeables si l'on normalise les résultats obtenus par rapport à une température donnée.

Nous prendrons donc le soin lors de l'analyse de la conductivité optique $\sigma(\omega)$ d'utiliser uniquement les variations de poids spectraux normalisées $W(\omega_B, \omega_H, T)/W(\omega_B, \omega_H, 300K)$.

Conclusions générales de l'analyse des erreurs

En conclusion, nous estimons que la taille de l'échantillon et la précision du spectromètre génèrent des erreurs de type aléatoire de 0.01%. Les erreurs systématiques sont au maximum $\delta R/R=2\%$ et proviennent de l'alignement ainsi que de l'épitaxie de l'échantillon.

En effectuant un ajustement de la réflectivité, on obtient la conductivité optique avec une précision relative $\Delta\sigma_1/\sigma_1=5\%$. Ces erreurs sont aléatoires entre $[0;200] \text{ cm}^{-1}$, car elles dépendent de l'extrapolation choisie mais deviennent systématiques à plus hautes fréquences. Le poids spectral calculé à partir de σ_1 présente des erreurs systématiques qui peuvent s'éliminer si l'on normalise les valeurs obtenues par rapport à une température. Le poids spectral présente également des erreurs aléatoires à basses fréquences liées à l'extrapolation DC. Celles-ci sont $\leq 1\%$ si l'on intègre $\sigma_1(\omega)$ de 0 à ω_H avec $\omega_H > 200 \text{ cm}^{-1}$.

Chapitre 7

Résultats expérimentaux du cuprate $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats expérimentaux du cuprate dopé aux électrons $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (PCCO). Avant toute analyse des données, nous commencerons toujours par décrire les modifications des spectres bruts de réflectivité à diverses températures. Plusieurs fonctions optiques seront ensuite évaluées et utilisées afin de réaliser une étude quantitative. Les résultats obtenus seront finalement interprétés dans le cadre d'un modèle théorique.

7.1 Etat normal

7.1.1 Réflectivité

La figure 7.1 et 7.2 montre les réflectivités des échantillons étudiés $x=0.11, 0.13, 0.15, 0.17$ dans toute la gamme spectrale mesurée, ainsi que $x=0$ (provenant de la référence [103]) à des fins de comparaison¹. Ces courbes paraissent à première vue très similaires entre elles ; décrivons leurs caractéristiques communes à haute température.

Le minimum dans la réflectivité, autour de $\sim 10\,000\text{cm}^{-1}$, est défini comme la fréquence de plasma écranté $\tilde{\Omega}_p$ (voir équation 5.49 page 77).

Au dessus de cette fréquence, les oscillations de la réflectivité sont dues à des franges d'interférences venant des multiples réflexions dans la couche mince. Une large excitation autour de Ω_{CT} centrée entre ~ 12000 et 16000cm^{-1} suivant le dopage déforme légèrement ces oscillations. Cette excitation est attribuée à un transfert de charge de O $2p$ vers le Cu $3d_{x^2-y^2}$ [106](voir figure 2.16 page 26). Celle-ci devient clairement visible dans les composés à faible dopage (voir les spectres pour $x=0$ figure 7.1).

En dessous de $\sim 10\,000\text{cm}^{-1}$, la réflectivité est typique d'un cuprate, comprenant des structures très fines supplémentaires comprises entre 30 et 1000cm^{-1} provenant des phonons du substrat SrTiO_3 (indiqués par des flèches figure 7.2 pour $x=0.13$).

¹les mesures et l'analyse de l'échantillon $x=0.11$ ont été réalisées dans le cadre du stage de DEA de Jan Tomczak

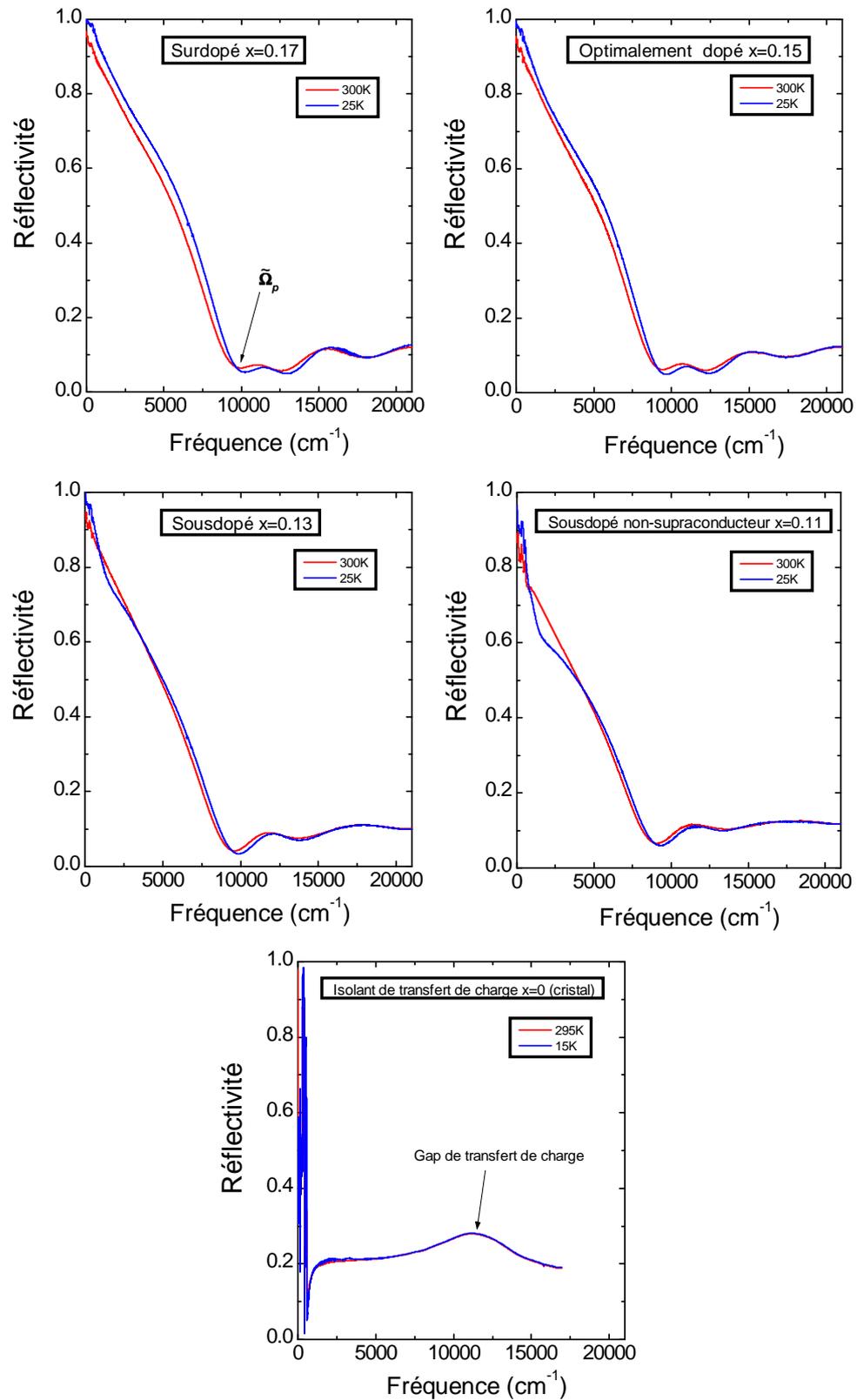


FIG. 7.1 – Courbes de réflectivité pour les dopages $x=0, 0.11, 0.13, 0.15$ et 0.17 dans toute la gamme spectrale mesurée, à deux températures 300K et 25K dans l'état normal.

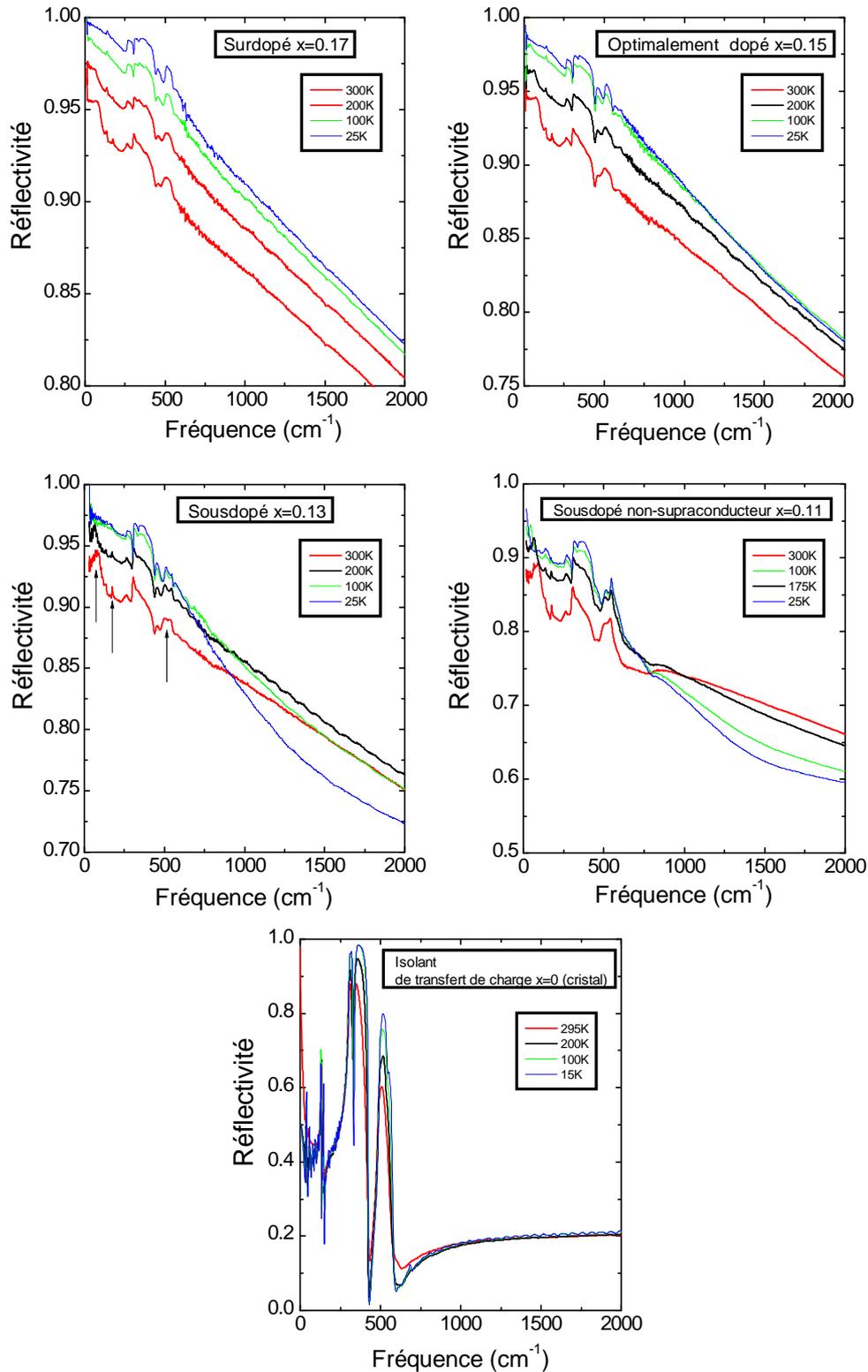


FIG. 7.2 – Courbes de réflectivité pour les dopages $x=0.11$, 0.13 , 0.15 et 0.17 et $x=0$ (monocristal, référence [103]) à basse énergie, à quatre températures 300K , 200K , 100K et 25K dans l'état normal. Les flèches pour $x=0.13$ indiquent l'emplacement des phonons du substrat SrTiO_3 .

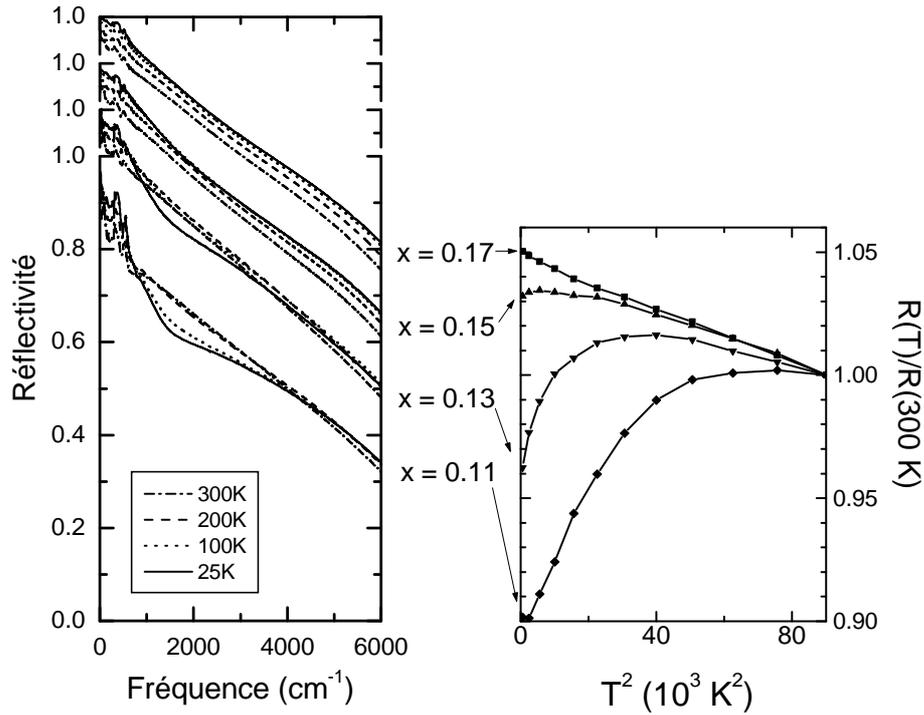


FIG. 7.3 – Gauche : Agrandissement des courbes de réflectivité pour les dopages $x=0.11, 0.13, 0.15$ et 0.17 dans la gamme de l'infrarouge moyen pour quatre températures. Les courbes ont été translattées de 0.1 par souci de clarté. Droite : valeur de la réflectivité à 2000 cm^{-1} en fonction de T^2 . Cette coupe est caractéristique des courbes dans la gamme $[1000, 5000] \text{ cm}^{-1}$.

Si l'aspect général des réflectivités mesurées à 300K présente les mêmes caractéristiques à divers dopages, leurs évolutions en température sont très différentes². Pour bien apprécier ces changements, un agrandissement est présenté figure 7.3 dans la gamme de l'infrarouge moyen.

Pour l'échantillon surdopé $x=0.17$, lorsque la température est abaissée de 300K à 25K (toujours dans l'état normal $T > T_c$), la réflectivité augmente régulièrement en dessous de $\tilde{\Omega}_p$. Une coupe de la réflectivité à 2000 cm^{-1} (figure 7.3) permet de constater empiriquement une variation en loi de puissance T^2 pour $x=0.17$ (comportement valable dans la gamme $[1000, 5000] \text{ cm}^{-1}$). Pour l'échantillon optimalement dopé $x=0.15$, la réflectivité augmente également, mais un léger creux se forme à partir de 100 K autour de 2000 cm^{-1} . La coupe de la réflectivité à cette fréquence permet de voir que les spectres se croisent à 75 K . Pour les échantillons $x=0.13$ et $x=0.11$, ce croisement devient très net et se produit respectivement à $T=200 \text{ K}$ et $T=275 \text{ K}$.

Ce creux n'est pas observé dans les spectres de réflectivité des cuprates dopés aux trous tel que BISCCO sousdopé [124] [11] (voir figure 7.4). Cette caractéristique paraît donc être une particularité des composés dopés aux électrons et a déjà été observée [98],[100].

La réflectivité combinant la dispersion et l'absorption, est difficile à interpréter (comme

²Notons que la description des variations des fonctions optiques se fera toujours des hautes températures vers les basses températures.

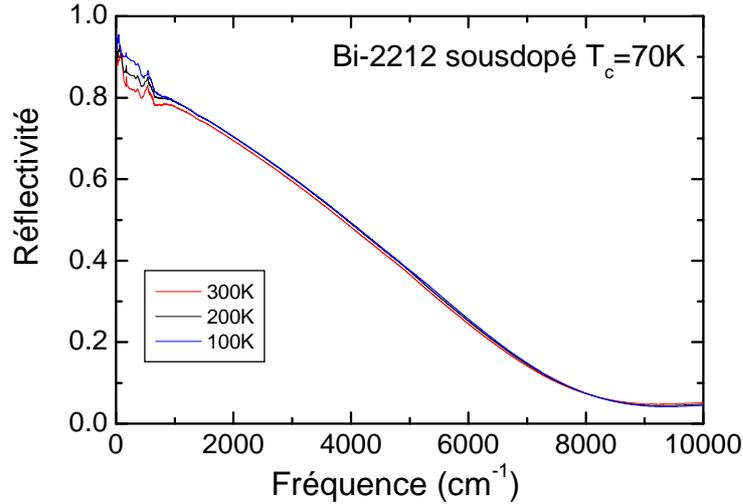


FIG. 7.4 – Réflectivité de Bi-2212 sousdopé au dessus de T_c [91]. On remarque qu'il n'y a aucun croisement de ces spectres comme on peut le voir dans PCCO $x=0.11, 0.13, 0.15$ figure 7.3.

nous le verrons dans le chapitre 9 concernant les manganites). Pour effectuer une analyse quantitative des propriétés du système PCCO et pour permettre une comparaison avec des calculs théoriques, nous travaillerons avec la partie réelle de la conductivité optique, une des fonctions privilégiée par les théoriciens. Celle-ci représente l'absorption du système et vérifie la règle de somme décrite dans la section 5.2.3 page 93). Pour déterminer cette fonction spectrale, nous ne pouvons utiliser les relations de Kramers-Kronig (section 6.1.1 page 105) car les spectres de réflectivité contiennent une contribution provenant du substrat $SrTiO_3$. Nous avons donc suivi la procédure décrite dans la section 6.1.2 page 107, en simulant la fonction diélectrique du cuprate dans le but d'ajuster les courbes expérimentales de réflectivité dans le modèle de couche mince. Les erreurs d'analyse liées à l'ajustement des courbes de réflectivité ont été décrites section 6.2.2 page 112.

7.1.2 Conductivité optique

La figure 7.5 montre la partie réelle de la conductivité optique $\sigma_1(\omega)$ pour les cinq dopages étudiés $x=0.11, 0.13, 0.15$ et 0.17 ainsi que les données publiées de l'isolant de transfert de charge $x=0$. A basse fréquence, le temps de vie des quasiparticules libres du cuprate peut être mesuré en première approximation comme la largeur à mi-hauteur du pic centré à fréquence nulle. Une définition plus élaborée peut être donnée dans le cadre du modèle de liquide de Fermi marginal (voir chapitre 2). A basse énergie, la position des pics de phonons de PCCO calculée par la théorie des groupes pour $x=0$ [103], correspond très bien à l'emplacement des structures fines superposées au pic de Drude dans les composés métalliques.

A haute énergie, au dessus de la fréquence de plasma écrané, on retrouve les bandes de transfert de charges (clairement identifiables pour $x=0$) dans l'intervalle $[12000; 16000] \text{ cm}^{-1}$. Décrivons maintenant l'évolution des conductivités optiques en fonction de la température dans l'infrarouge moyen. En abaissant la température, les mesures de résistivité DC

montrent que les échantillons $x=0.11$, 0.13 ont un comportement métallique jusqu'à la température $T_{met-ins}$, voir figure 4.3 page 58. Ceci se traduit clairement dans les spectres de conductivité par un pic de Drude centré à fréquence nulle dont la largeur suit l'évolution de $\rho_{DC} = \frac{m}{ne^2} \frac{1}{\tau}$.

Le croisement des spectres de réflectivité observé autour de 2000 cm^{-1} , se traduit par une structure creux/pic dans la conductivité (voir agrandissement figure 7.7). La fréquence du maximum (définie comme Ω_{Max}) en fonction du dopage pour l'échantillon $x=0.13$ et $x=0.11$, est tracé dans un diagramme de phase, figure 7.7³. Pour l'échantillon optimalement dopé, et malgré le croisement des courbes de réflectivité à basse température, un maximum dans la conductivité optique Ω_{Max} n'est plus discernable. Il est soit absent soit à une énergie telle qu'il est dissimulé par le pic de Drude. A travers des analyses plus fines, nous verrons qu'il est possible d'établir son existence et de trouver approximativement la température et l'énergie caractéristiques de cette structure. Pour l'échantillon surdopé, la conductivité optique, comme les courbes de réflectivité présentent une évolution régulière en température, de type métallique.

Pour expliquer la structure à Ω_{Max} des spectres, nous proposons trois hypothèses :

Scénario1 - Variation des temps de vies des excitations élémentaires.

A 300K, le spectre de conductivité peut être décrit comme la somme d'un Drude très étendu et d'une bande dans l'infrarouge moyen, également étendue, centrée autour de 2000 cm^{-1} . A température plus basse, le temps de vie de ces deux excitations augmente, affinant ces structures. A 25 K, elles sont alors clairement séparées.

Scénario2 - Ouverture d'un gap en dessous d'une température critique T_W , avec transfert de poids spectral de basse énergie vers les hautes énergies, donnant lieu à la structure observée.

Ce gap ne peut être que partiel sur la surface de Fermi car le composé reste métallique jusqu'à une température $T_{met-ins}$ bien plus basse que T_W .

Scénario3 - Inhomogénéités dans l'espace réel. Les échantillons présentant cette structure sont un mélange de deux phases, isolant présentant un gap, et métallique.

Ces trois scénarios peuvent a priori bien rendre compte de l'allure générale de la conductivité optique. Nous présenterons par la suite une analyse de poids spectral qui suggère que les structures visibles dans $\sigma_1(\omega)$ et $R(\omega)$ ne peuvent s'expliquer que par l'ouverture d'un gap partiel (scénario 2).

³On réalise à quel point il est difficile d'effectuer une analyse des données à partir de la réflectivité (mélange de dispersion et d'absorption), car dans les spectres de réflectivités le minimum se trouve autour de 2000 cm^{-1} quel que soit le dopage. Il est donc impossible de tracer un tel diagramme de phase à partir de ces données brutes.

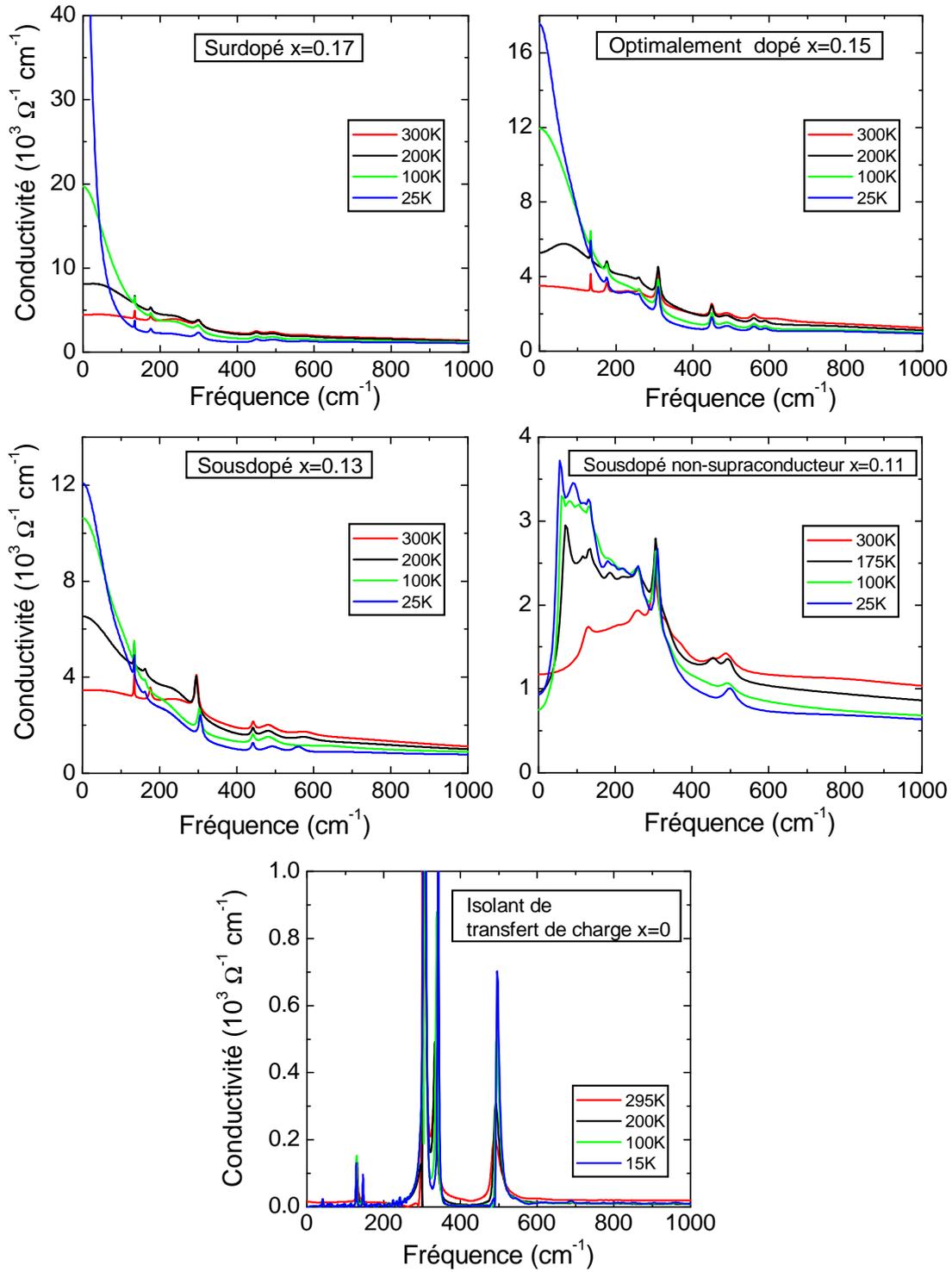


FIG. 7.5 – Spectres basse fréquence de la partie réelle de la conductivité optique pour les dopages $x=0$ (référence [103]), 0.11, 0.13, 0.15 et 0.17.

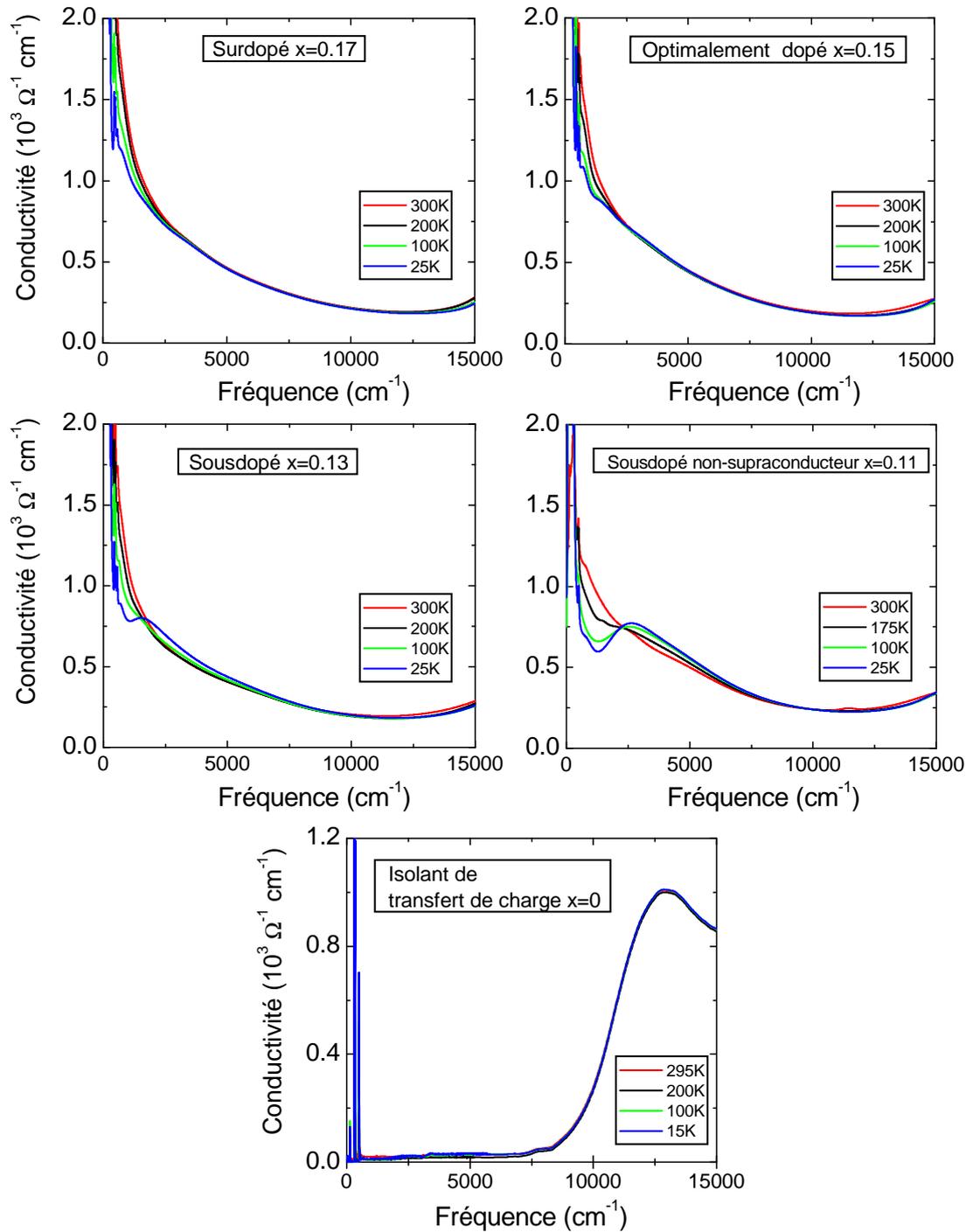


FIG. 7.6 – Spectres de la partie réelle de la conductivité optique de $[0, 15000] \text{ cm}^{-1}$ pour les dopages $x=0$ (référence [103]), 0.11, 0.13, 0.15 et 0.17. La remontée de $\sigma_1(\omega)$ vers 13000 cm^{-1} pour $x=0$ correspond à la bande de transfert de charge. Ce maximum apparaît repoussé à plus hautes énergies pour $x=0.11-0.17$ [106]

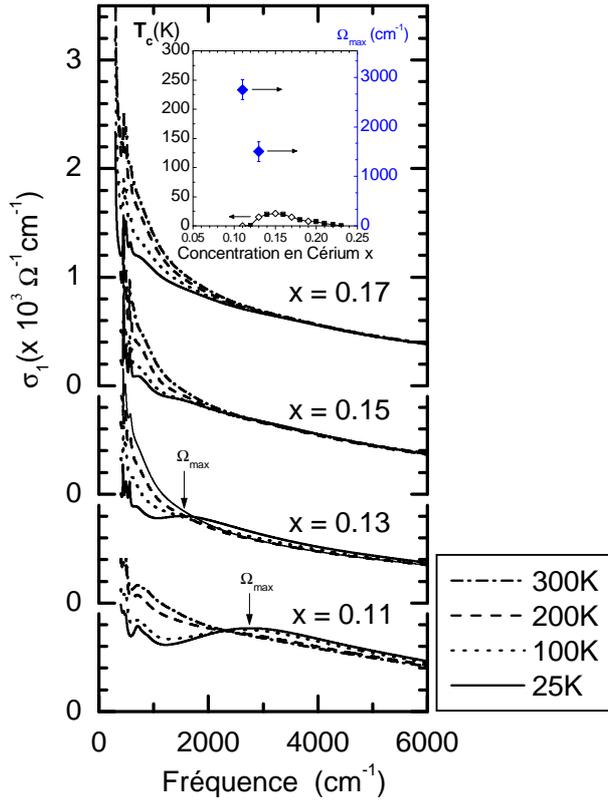


FIG. 7.7 – Agrandissement de courbe de conductivité pour les dopages $x=0.11$, 0.13 , 0.15 et 0.17 dans la gamme de l'infrarouge moyen de $[400,6000]$ cm^{-1} pour quatre températures. Les courbes ont été translatées de $1000 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ par souci de clarté. L'isolant de Mott n'est pas représenté ici car à cette échelle, les données (à part quelques pics de phonons) sont confondues avec l'abscisse du graphique. *Encart* : Energie du maximum observé dans la structure creux/pic de la conductivité optique.

7.1.3 Transfert de poids spectral

Idéalement, le but d'une étude spectroscopique est d'identifier chaque structure présente dans les spectres de conductivité optique. En réalité, cette détermination est souvent dépendante d'un modèle et nous préférons nous concentrer sur une analyse qui n'implique pas de modèle. Cette analyse consiste à calculer le poids spectral dans différentes gammes spectrales ainsi que sa variation en fonction de la température et du dopage. Le poids spectral est défini comme (voir section 5.2.3 page 93) :

$$W(\omega_B, \omega_H, T) = \int_{\omega_B}^{\omega_H} \sigma_1(\omega) d\omega \quad (7.1)$$

Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, la variation du poids spectral en fonction de la température caractérise les propriétés électroniques du composé.

Pour un composé métallique, la conductivité optique respecte la règle de somme (conservation de la charge et des états) telle que $W(0, \infty, T) = \pi n e^2 / 2m$ quelle que soit la température. Pour des fréquences de coupure ω_H dans la gamme spectrale mesurée, lorsque la température diminue, le poids spectral va s'accumuler à basse fréquence, se traduisant par une augmentation de W (voir figure 5.11 page 97).

Ce comportement s'inverse pour des isolants. En effet, ceux-ci présentent un gap dans les excitations électroniques jusqu'à la bande de transfert de charge à une énergie Ω_{CT} . Si $\omega_c < \Omega_{CT}$, le poids spectral diminue lorsque T diminue. Néanmoins le poids spectral total reste toujours conservé si on intègre $\sigma_1(\omega)$ de 0 à ∞ .

La figure 7.8 présente la variation du poids spectral normalisé $W(\omega, T)/W(\omega, 300\text{ K})$ ⁴ en fonction de la température depuis l'isolant de transfert de charge ($x=0$) jusqu'au composé surdopé $x=0.17$.

Pour le composé PCCO , si $\omega_H=20000\text{ cm}^{-1}$, proche de la limite de nos mesures de réflectivité, le poids spectral est conservé pour chaque échantillon dans la barre d'erreur⁵. Si le calcul du poids spectral s'arrête dans la gamme spectrale où l'on observe une variation anormale dans les spectres de réflectivité, typiquement $\omega_H=2000\text{ cm}^{-1}$, ces échantillons présentent un comportement radicalement différent. Pour l'échantillon $x=0.17$, le poids spectral augmente régulièrement entre 300K et 25K, ce qui correspond à un comportement métallique. Pour $x=0.11$ et 0.13, ce comportement métallique s'inverse, signalant un transfert de poids spectral de basse à haute énergie. La diminution relative du poids spectral la plus importante (10%) se produit en dessous de 150K avec $\omega_H=1000\text{ cm}^{-1}$ pour $x=0.13$, et en dessous de 225K avec $\omega_H=2000\text{ cm}^{-1}$ pour $x=0.11$. Nous définirons cette température comme T_W . L'échantillon $x=0.15$, présente un comportement intermédiaire où le poids

⁴comme nous l'avons expliqué dans la partie Analyse et Erreurs 6.2.2 page 112, cette normalisation permet d'éliminer les erreurs systématiques commises lors de l'ajustement.

⁵Il est intéressant de constater néanmoins que l'échantillon surdopé présente une augmentation régulière même pour $\omega_H=20000\text{ cm}^{-1}$. Ceci a été observé dans les mesures optiques du cuprate LSCO suivant l'axe c et reste encore mal compris.

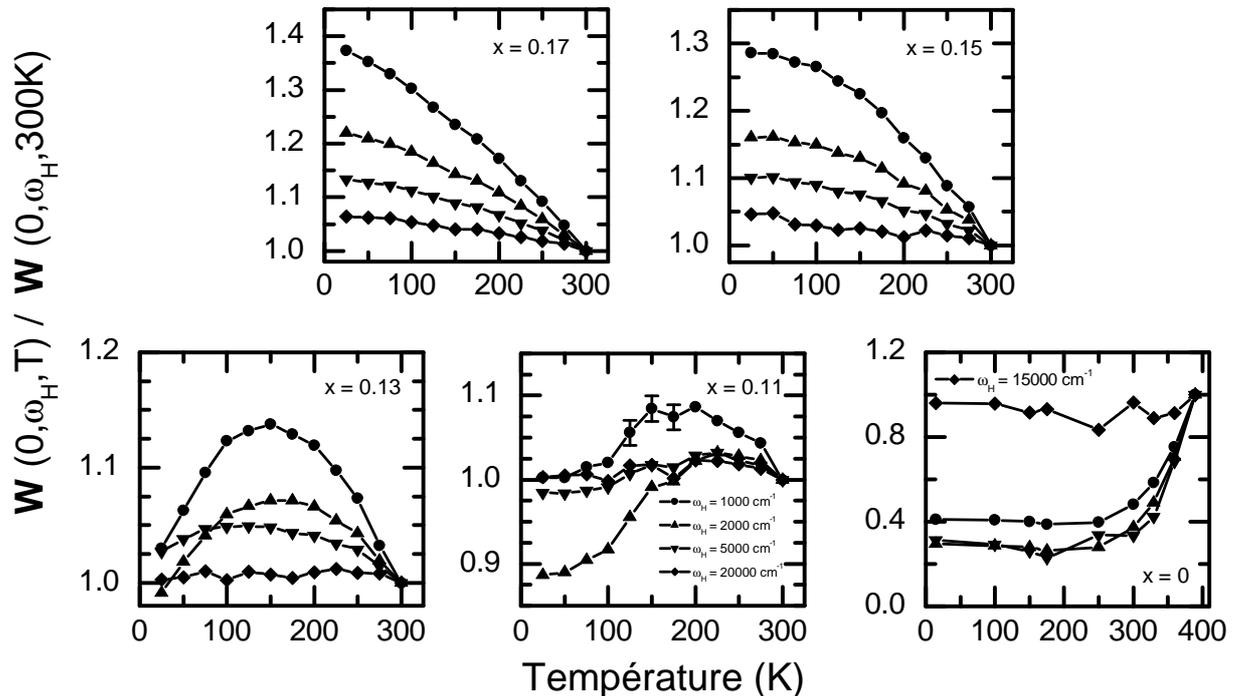


FIG. 7.8 – Analyse du transfert du poids spectral. Toutes les courbes sont calculées avec $\omega_H=1000, 2000, 5000, 20000\text{ cm}^{-1}$ (et $\omega_B=0\text{ cm}^{-1}$). Les mesures publiées de l'isolant de transfert de charge s'arrêtent à $\omega=16500\text{ cm}^{-1}$, la dernière courbe de W a été calculée jusqu'à 15000 cm^{-1} .

spectral s'approche de la saturation à basse température quelle que soit la fréquence de coupure ω_H . Cette tendance a été mesurée en spectroscopie Raman sur NCCO [125] et PCCO [75] ($x=0.15$). Une analyse plus fine de ce comportement sera faite ultérieurement. Pour infirmer ou confirmer les scénarios présentés précédemment, calculons leur incidence sur la variation de $W(T)$.

Examen des différents scénarios

Le premier scénario (page 131) tente d'expliquer la structure particulière de $\sigma_1(\omega)$ des composés sousdopés en utilisant la variation des temps de vie des excitations élémentaires Drude et MIB. Analysons tout d'abord ces deux contributions séparément :

Bande MIB Pour simuler la variation du poids spectral de l'infrarouge moyen, nous avons utilisé la largeur $\Gamma_{MIB}(T)$ et la fréquence centrale d'une bande MIB observée dans le composé NCCO ($x=0$) [126] (figure 7.9). Cette excitation électronique présente une forme très dissymétrique en fonction de l'énergie car sa largeur est supérieure à sa fréquence centrale. Quand la température diminue, cette dissymétrie induit un transfert de poids spectral de *basse à haute énergie* dans une gamme spectrale très réduite $[0; 1000] \text{ cm}^{-1}$, de l'ordre de 1.7% (6 fois plus faible que l'effet mesuré figure 7.8 dans $x=0.13$).

Pic de Drude L'analyse du poids spectral d'un pic de Drude en fonction de la fréquence est détaillée dans la section dans la section 5.2.3 page 96. En abaissant la température, la diminution du taux de diffusion $\Gamma_{Drude}(T)$ des porteurs libres donne lieu à un transfert de poids spectral de *haute à basse énergie*.

En combinant ces deux effets contribution Drude + MIB on obtient le transfert de poids spectral total. On trouve que le transfert de poids spectral de basse à haute énergie initialement observé dans la bande MIB isolée n'est plus visible car la variation de W en température est complètement dominée par les variations du poids spectral provenant du pic de Drude. Cette simulation ne permet donc pas de reproduire les variations de poids spectraux observés figure 7.8. On peut donc écarter cette hypothèse.

Le troisième scénario suppose l'existence de deux phases dans les échantillons sousdopés. Pour une composition donnée et une température fixée, cette interprétation permet toujours d'expliquer les spectres observés en attribuant chacune des structures à une phase différente. Dans le cas présent, il faudra néanmoins, pour valider ce scénario, pouvoir reproduire les variations des spectres en température et en dopage. Cette explication extrinsèque doit être considérée sérieusement car les propriétés électroniques des PCCO changent très rapidement entre $x=0.13$ et 0.15 , voir figure 4.2 page 57. En effet, dans cette région de dopage, si la concentration des ions Cérium change de 2% par rapport aux ions Pr, l'échantillon passe de $T_c=21\text{K}$ ($x=0.15$) à un composé non-supraconducteur ($x=0.11$).

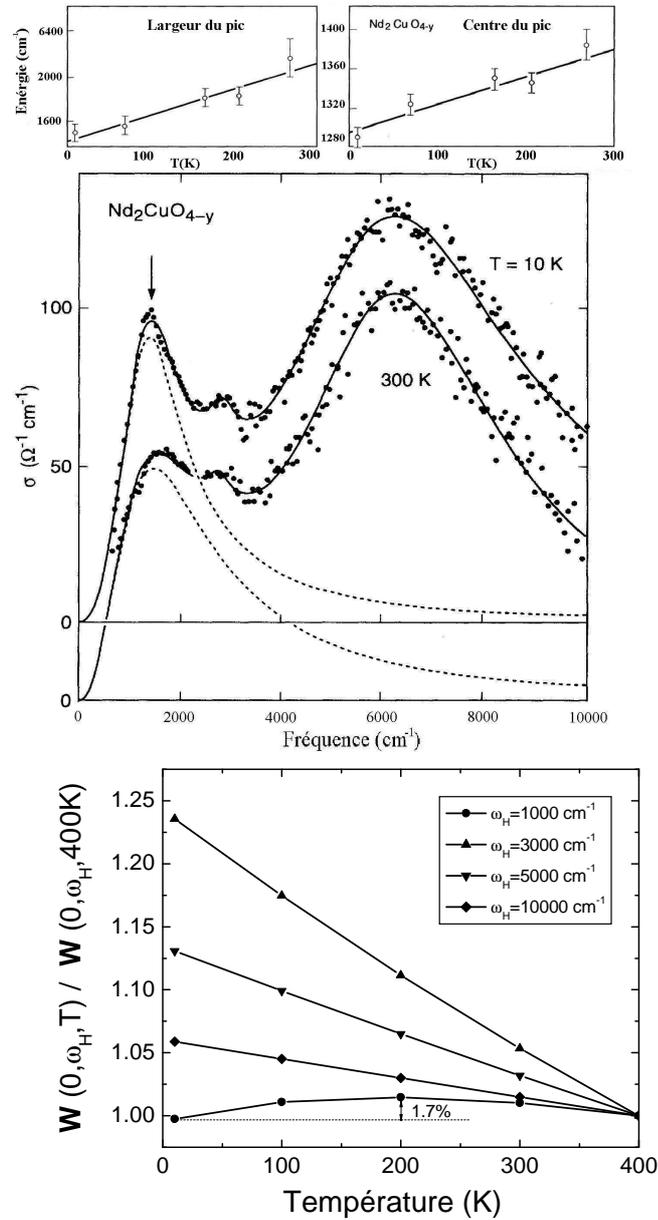


FIG. 7.9 – Haut[126] : Conductivité optique de Nd_2CuO_4 . La variation de la position et de la largeur du pic autour de 1300 cm^{-1} (160 meV) est tracée en fonction de la température dans les deux graphiques du haut. Bas : poids spectral de ce pic en fonction de la température et de la fréquence de coupure ω_H .

Pour simuler ces inhomogénéités dans le système, nous avons utilisé un modèle de milieu effectif, qui permet de modéliser les fonctions optiques d'un mélange de deux phases dont les fonctions optiques sont connues séparément. Les bases de ce modèle ont été développées de façon détaillée section 5.3.2 page 100. Nous avons simulé une situation "catastrophe" où l'échantillon $x=0.11$ est composé d'un mélange de domaine de compositions très différentes : 65% métallique représenté par la concentration métallique $x=0.17$ et 35% de phase antiferromagnétique $x=0$. Ces proportions permettent d'obtenir une concentration moyenne proche de la concentration nominale $x=0.11$ ⁶. Ce choix permet de maximiser les conséquences de ces inhomogénéités⁷. Le modèle effectif utilisé est le modèle standard de Bruggemann. Celui-ci permet de trouver la constante diélectrique ϵ_{eff} d'un mélange des deux phases pures a et b en utilisant l'équation 5.111 (page 101). Le pourcentage volumique relatif métallique f est égal à 65%. Nous avons pris ϵ_a de la référence [103] (PCCO $x=0$) et ϵ_b de nos mesure pour $x=0.17$.

La figure 7.10 (a) montre la conductivité optique du milieu effectif obtenu. Un léger croisement apparaît dans $\sigma_1(\omega)$ autour 3500 cm^{-1} . Ce pic, bien documenté [11], apparaît dans le calcul quand les fonctions diélectriques des deux phases considérées sont égales et opposées. L'analyse des transferts de poids spectral des courbes calculées à différentes températures (figure 7.10 (b)), montre que cette structure ne donne pas lieu au transfert de poids spectral de basse à haute énergies tel qu'il est observé expérimentalement⁸.

En sachant que les propriétés optiques de l'échantillon $x=0.11$ ne peuvent pas être expliquées par un mélange des phases métallique et isolante, on peut donc considérer qu'elles représentent les propriétés intrinsèques d'une composition homogène. Celles-ci peuvent alors être considérées comme une phase pure dans un calcul de milieu effectif. En procédant par itération, on peut alors vérifier si la conductivité optique de $x=0.13$ s'explique comme un mélange de phases pure $x=0.11$ et $x=0.17$. Pour obtenir la composition nominale, on fixe les proportions du mélange à 70% de $x=0.11$ et 30% de $x=0.17$. La courbe $\sigma_1(\omega)$ calculée est représentée figure 7.10 (c). Contrairement au premier calcul de milieu effectif figure 7.10 (a), l'allure générale de celle-ci est très proche de celle des courbes expérimentales de $x=0.13$ (figure 7.5). Cette ressemblance vient tout simplement du fait que les spectres de la composition $x=0.11$ (utilisées dans le calcul) et $x=0.13$ présentent des structures très similaires dans l'infrarouge moyen. On remarque néanmoins que l'on est incapable d'expliquer par ce modèle la position du maximum autour de 1500 cm^{-1} . Les propriétés optiques mesurées pour $x=0.13$ représentent donc les réponses intrinsèques d'un milieu homogène. Pour $x=0.15$, le comportement sera discuté en détail dans la suite. Remarquons qu'à ce stade, il paraît difficile de représenter cette

⁶Ce mélange présenterait également une phase supraconductrice à $T=15 \text{ K}$ car 65% est supérieur au seuil de percolation à deux dimensions. Pour pallier ce problème, on pourrait imaginer utiliser les fonctions optiques d'une phase encore plus extrême $x=20$ du côté métallique. Cette composition ne présente pas de phase supraconductrice mais n'a pas été mesurée jusqu'à présent.

⁷Des proportions similaires (80/20%) ont été utilisées pour interpréter des données de μSr et neutron. Ces mesures ont été réalisées sur des monocristaux de taille importante. Les spécialistes d'élaboration des cuprates dopés aux électrons nous ont confirmé qu'il est extrêmement difficile d'obtenir un cristal ne présentant pas de gradient spatial de l'ion dopant Ce [104].

⁸Pour 275 K et $\omega_H = 15000 \text{ cm}^{-1}$ le transfert de poids spectral est inversé. Ceci vient de la proximité à haute énergie de la bande de transfert de charge

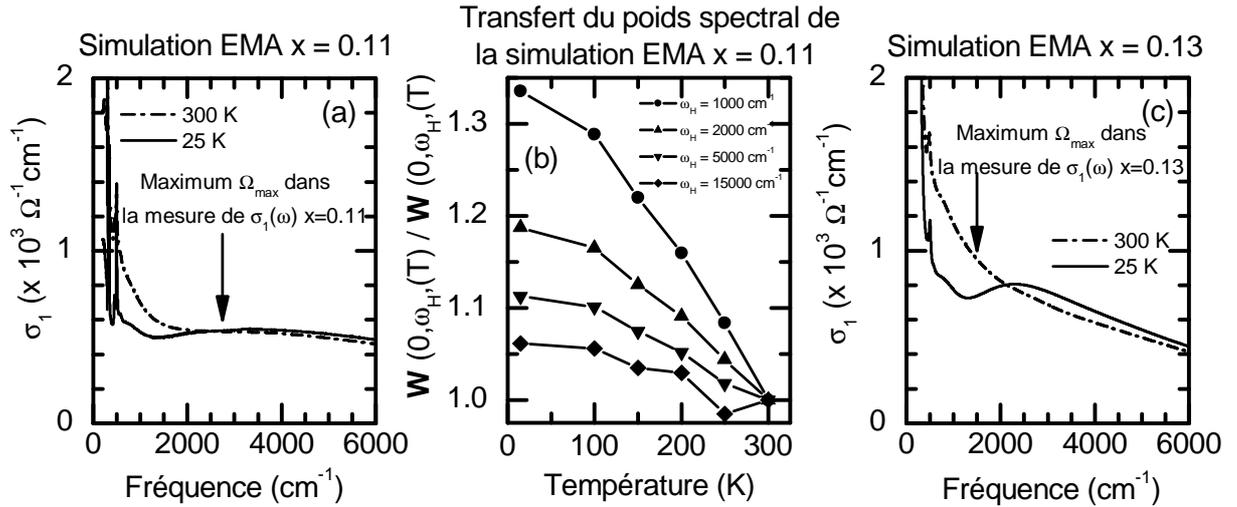


FIG. 7.10 – Calcul de la conductivité d'un mélange de 65% ($x=0.17$) et 35% de phase isolante ($x=0$). Le résultat présente un croisement des courbes autour de 3500 cm^{-1} mais la figure (b) indique que ce calcul ne permet pas de reproduire le transfert de poids spectral mesuré. La courbe avec $\omega_c=15000 \text{ cm}^{-1}$ présente un minimum à 250K qui peut s'expliquer par la variation importante de la bande de transfert de charge dans cette région spectrale (c). Calcul de la conductivité d'un mélange de 30% ($x=0.17$) et 70% de phase isolante ($x=0.11$). On peut clairement voir que la position du maximum à 25K est très différente de celle trouvée dans la mesure du composé $x=0.13$ (indiquées par une flèche).

composition par un mélange de phases dont les températures critiques supraconductrices sont inférieures à 20K .

L'approximation de milieu effectif n'est valable qu'à des échelles plus petites que la longueur d'onde utilisée mais plus grande que le libre parcours moyen ℓ des quasiparticules $\ell \sim 58\text{\AA}$ ($x=0.11$ à 25K), $\sim 144\text{\AA}$ ($x=0.13$ à 25K), $\sim 177\text{\AA}$ ($x=0.15$ à 25K) et $\sim 530\text{\AA}$ ($x=0.17$ à 25K) (le calcul de ces valeurs est décrit section 7.1.7, page 150). Le creux dans la réflectivité étant autour de 2000 cm^{-1} ($5\mu\text{m}$), ces calculs permettent d'écarter l'hypothèse d'inhomogénéités du système à des échelles comprise entre $\sim \ell$ et $5\mu\text{m}$. Rappelons que les inhomogénéités spatiales à l'échelle $>5\mu\text{m}$ ont été écartés par EDAX.

Nous avons argumenté que ni le scénario des variations des temps de vie, ni le scénario extrinsèque de la séparation de phase ne sont capables de rendre compte ni de la position du maximum Ω_{Max} dans σ_1 ni de l'effet dans le poids spectral représenté figure 7.8. La structure observée est donc intrinsèque aux échantillons $x=0.11$ et $x=0.13$, et ne peut être expliquée que par l'ouverture d'un gap partiel (scénario 2) au niveau de Fermi. Avant d'examiner l'une des causes possibles de l'ouverture d'un tel gap, il est nécessaire de revenir sur la variation des poids spectraux décrite auparavant afin d'effectuer une analyse plus fine de l'échantillon $x=0.15$ pour lequel la structure creux/bosse est absente.

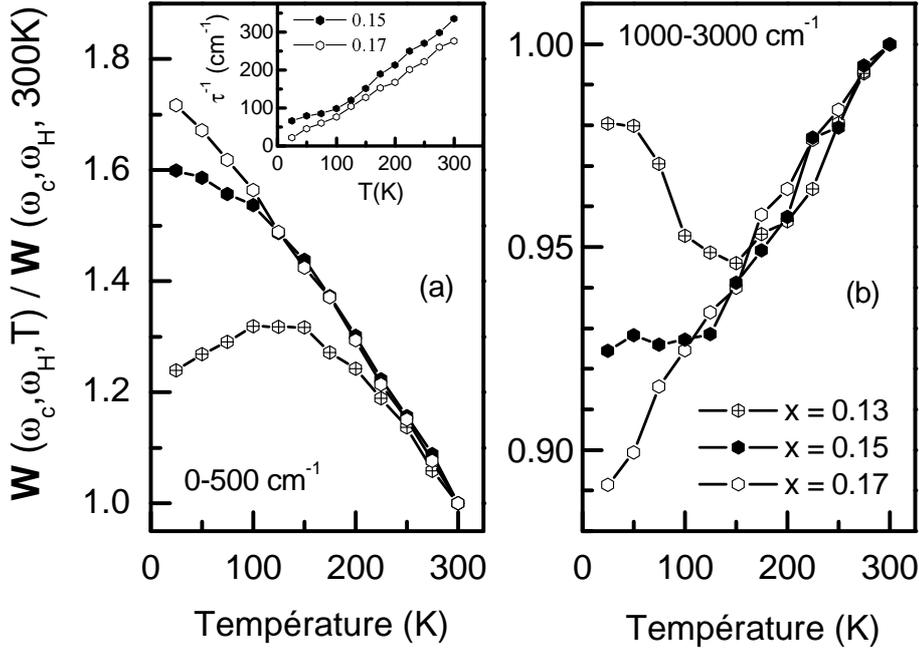


FIG. 7.11 – Calcul du poids spectral $W(\omega_B, \omega_H, T)$ pour $x=0.15$ dans trois gammes d'énergie. (a) $[\omega_B, \omega_H] = [0, 500] \text{ cm}^{-1}$, (b) $[500, 1000] \text{ cm}^{-1}$, (c) $[1000, 3000] \text{ cm}^{-1}$.

7.1.4 Analyse détaillée de l'échantillon optimalement dopé $x=0.15$

Pour l'échantillon optimalement dopé, la réflectivité présente un croisement très faible autour de 2000 cm^{-1} (voir figure 7.3). Néanmoins contrairement aux échantillons $x=0.11$ et 0.13 , quand la température diminue, la variation du poids spectral ne s'inverse pas mais tend à saturer en dessous de 100 K .

Pour tenter de déterminer s'il existe une température et une énergie caractéristiques en dessous desquelles un gap partiel s'ouvre, nous avons examiné la dépendance en température de poids spectraux $W(\omega_B, \omega_H, T)$ dans diverses gammes d'énergies ⁹. Ces intégrales ont été calculées dans les intervalles (a) $[0, 500] \text{ cm}^{-1}$ (figure 7.11 (a)) et $[1000, 3000] \text{ cm}^{-1}$ (figure 7.11 (b)). Dans les deux graphiques, la composition $x=0.17$ varie de façon monotone, similairement au temps de diffusion des quasiparticules (représenté dans l'encart (a)).

L'échantillon $x=0.13$ varie de façon non-monotone dans chaque gamme spectrale. Dans la figure (a), à haute température, l'augmentation du poids spectral provient du rétrécissement du pic de Drude ; au contraire, à basse température la diminution du poids spectral provient de l'ouverture du gap. Ce comportement est inversé figure (b) car cette intégrale se trouve centrée approximativement à Ω_{Max} .

⁹Les poids spectraux tracés précédemment ont été calculés avec $\omega_L = 0$ (contrairement à l'étude sur NCCO dans la référence [98]). Ceci permet de s'assurer que l'on n'omet pas une variation importante à basse énergie qui pourrait changer l'interprétation. Ce calcul étant vérifié pour les échantillons $x=0.11$, 0.13 , nous utiliserons $\omega_L \neq 0$ pour $x=0.15$ pour faciliter l'identification d'une température critique T_W et d'une fréquence caractéristique éventuelle.

Pour l'échantillon $x=0.15$, le poids spectral à basse fréquence tend à saturer pour $T < 100$ K par rapport à $x=0.17$. Dans la partie haute fréquence, le poids spectral devient constant en dessous de 100K. Ces caractéristiques ne peuvent pas être exclusivement attribuées à un ralentissement de la variation du temps de diffusion car celui-ci ne présente pas d'accident particulier en fonction de la température (voir encart figure (a)). L'existence d'une saturation du poids spectral pour la gamme $[1000, 3000]$ cm^{-1} à basse température nécessite donc un transfert de poids spectral provenant d'une énergie plus basse. Cette effet, combiné avec le comportement clairement interprétable pour $x=0.13$ et $x=0.17$, suggère qu'un gap s'ouvre entre $[500; 1000]$ cm^{-1} en dessous de $T=100$ K pour $x=0.15$. Nous verrons ultérieurement que celui-ci s'ouvre sur $\sim 10\%$ de la surface de Fermi;

7.1.5 Diagramme de phase expérimental

La figure 7.12 reporte la température T_W en fonction du dopage obtenue par l'analyse des spectres optiques de PCCO réalisée au cours de cette thèse. Nous y avons ajouté le T_W de NCCO [98] en redépouillant ces mesures de la même façon que nous avons fait pour PCCO. La méthode consiste simplement à déterminer le maximum de la conductivité des spectres Ω_{Max} et d'utiliser le rapport expérimental $\hbar\Omega_{Max}/k_B T_W = 16$. On remarque que ces points s'alignent approximativement sur une droite. En prolongeant celle-ci, la température T_W s'annule pour une composition $x_c = 0.17 \pm 0.005$.

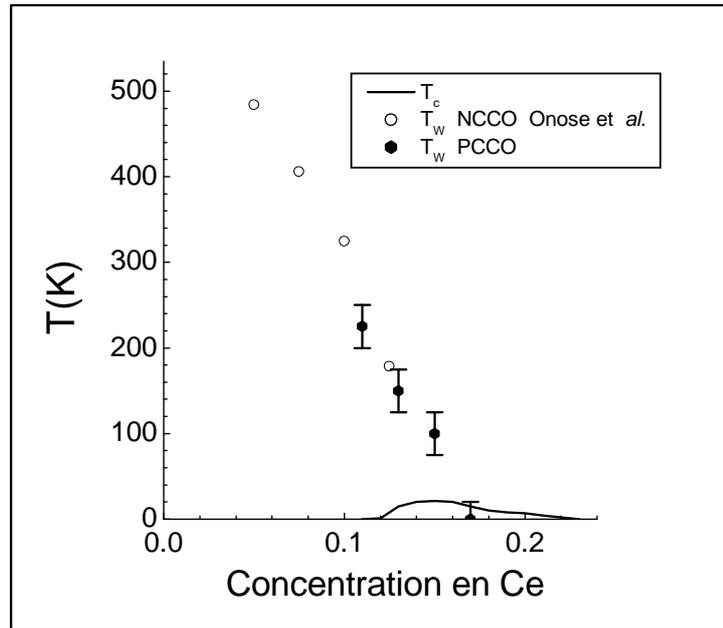


FIG. 7.12 – Température T_c et T_W d'ouverture du gap partiel SDW. La température T_W pour NCCO provient de la référence [98] en utilisant le rapport $\hbar\Omega_W / k_B T_W = 16$

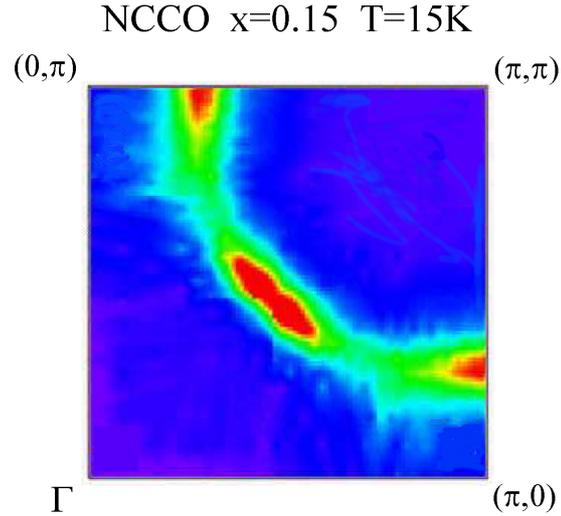


FIG. 7.13 – Surface de Fermi mesurée par ARPES[40]. Celle-ci a été calculée en intégrant les courbes EDC (Energy Dispersion Curves) entre $[-40,+20]meV$.

Pour interpréter ce diagramme de phase il est à présent nécessaire d'utiliser un modèle théorique. Comme nous l'avons remarqué dans le diagramme de phase général (figure 2.2), une des différences majeures entre les cuprates dopés aux électrons et aux trous est l'importance de la phase antiferromagnétique (AF) du côté électrons. Pour expliquer l'ouverture d'un gap partiel au niveau de Fermi du côté électrons, il est alors naturel de penser à un scénario impliquant des corrélations magnétiques. Un modèle a ainsi été développé pour expliquer la forme de la surface de Fermi du composé NCCO mesuré en ARPES pour $x=0.15$ entre 10-20K [42] (figure 7.13). Pour interpréter nos résultats nous avons collaboré avec A. Millis qui a développé la réponse optique d'un modèle similaire.

7.1.6 Modèle d'Onde de Densité de Spin (SDW)

Surface de Fermi de l'état normal

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 2 page 17, dans la limite de couplage faible du modèle t-J, la surface de Fermi de l'état normal se calcule à partir de la théorie de structure de bande :

$$\epsilon_p = -2t_1(\cos p_x + \cos p_y) + 4t_2 \cos p_x \cos p_y - 2t_3(\cos 2p_x + \cos 2p_y) \quad (7.2)$$

Les valeurs t_1 , t_2 , t_3 représentent les intégrales de transfert entre premier, deuxième et troisième voisins. Ces valeurs ont été déterminées en ajustant la structure de bande calculée par la méthode 'Local Density Approximation' (LDA) [27] grâce à l'équation 7.2. On trouve pour les cuprates dopés aux trous :

$$t_1 = 0.38eV \sim 3000 \text{ cm}^{-1} \quad (7.3)$$

$$t_2 = 0.12eV \sim 1000 \text{ cm}^{-1} \quad (7.4)$$

$$t_3 = 0.06eV \sim 500 \text{ cm}^{-1} \quad (7.5)$$

Il est possible que ces paramètres soient différents pour les cuprates dopés aux électrons. Cependant ces valeurs permettent de reproduire la surface de Fermi de NCCO mesuré par photoémission comme le montre la figure 7.14 pour $x=0.125, 0.15, 0.17$ à **300 K**. L'aire centrée autour de Γ de ces courbes calculées représente les états occupés dans le système. Celle-ci respectent le théorème de Luttinger et varie comme $(1+x)$ (voir figure 2.9 page 20).

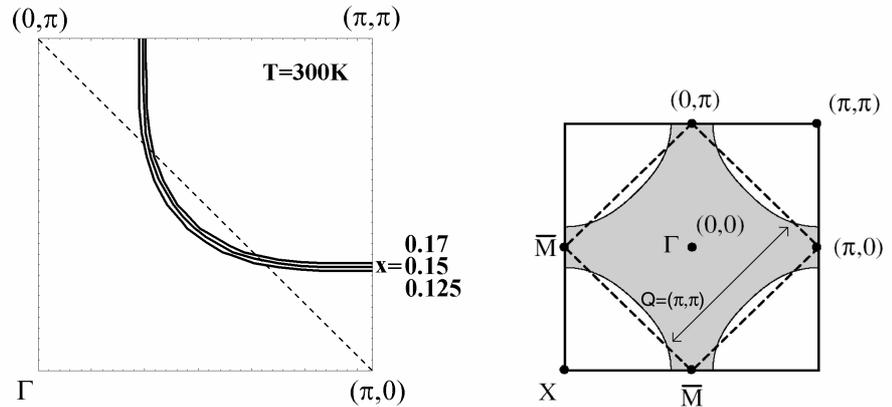


FIG. 7.14 – Gauche : Quart supérieur de la surface de Fermi pour les dopages $x=0.125, 0.15, 0.17$ à 300K. La ligne en pointillés représente la zone de Brillouin antiferromagnétique. Droite : représentation schématique du croisement de la surface de Fermi totale avec la zone de Brillouin AF.

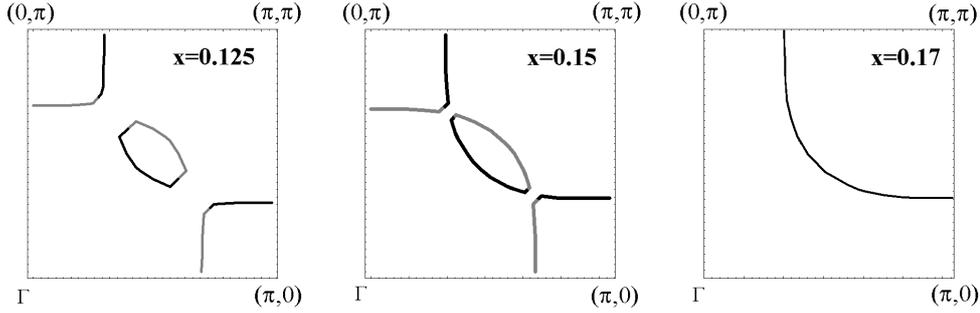


FIG. 7.15 – Surface de Fermi pour $x=0.125, 0.15, 0.17$ à $25K$. On remarque que pour $x=0.15$, la surface gappée ne représente que 10% de la surface totale. Cette valeur explique la difficulté rencontrée à mesurer cet effet dans les spectres de conductivité optique (voir section 7.1.4 page 135).

Brisure de symétrie et ordre magnétique

Dans le cadre du modèle, en dessous d'une température critique T_W , à cause du croisement de la surface de Fermi avec la zone de Brillouin antiferromagnétique (voir figure 7.14), de faibles modulations AF apparaissent dans la bande de conduction sous forme d'une onde de densité de spin commensurable de vecteur d'onde $Q=(\pi, \pi)$. La structure de bande est alors donnée par les valeurs propres de l'Hamiltonien :

$$\mathbf{H}(p_x, p_y) = \begin{pmatrix} \epsilon_p & \delta_0 \\ \delta_0 & \epsilon_{p+Q} \end{pmatrix} \quad (7.6)$$

où le paramètre ajustable δ_0 représente l'amplitude de diffusion (π, π) des quasiparticules. Dans une approche de champ moyen δ_0 est simplement le gap d'onde de densité de spin. Cependant comme nous le verrons dans ces systèmes fortement corrélés, le gap vu en photoémission peut être différent.

A $T = 25 K \ll T_W$, on obtient la surface de Fermi figure 7.15 pour $x=0.125, 0.15, 0.17$.

On peut comprendre cette reconstruction de la surface de Fermi de la façon suivante. Pour $x=0.125$ par exemple, à haute température la surface de Fermi se calcule à partir de l'équation 7.2 (figure 7.16 de gauche). A plus basse température, le nouvel ordre à longue portée crée une brisure de symétrie de translation. Celle-ci engendre un repliement de la surface de Fermi sur elle même par rapport à la diagonale $[(0, \pi); (\pi, 0)]$ (figure 7.16 du milieu). La bande repliée (grisée dans la figure 7.16) est appelée 'bande image'. Après la levée de dégénérescence au niveau des croisements des bandes 'initiale' et 'image', on obtient une surface de Fermi avec un gap partiel ¹⁰.

¹⁰Théoriquement ce gap partiel se développe jusqu'au dopage critique x_c . En première approximation x_c représente la composition pour laquelle la surface de Fermi ne croise plus le bord de zone de Brillouin antiferromagnétique (voir figure 7.14). En fait, le calcul exact du dopage critique x_c se fait en évaluant le gain énergétique lors de la transition de phase : pour ce faire il faut comparer la diminution de l'énergie potentielle des quasiparticules due à l'ouverture d'un gap et l'augmentation de l'énergie cinétique des quasiparticules (celle-ci étant plus localisées dans la phase magnétique). Comme nous le verrons, dans les calculs présentés, x_c est fixé à 0.17 même si la surface de Fermi de ce composé croise encore clairement la zone de Brillouin antiferromagnétique.

Des mesures d'ARPES à $T=15\text{K}$ (figure 7.13) trouve une surface de Fermi qui est supprimée autour de la région $[0.3\pi, 0.65\pi]$ (et dans les régions équivalentes). Cependant on n'observe pas la bande 'image' dans les mesures d'ARPES (partie de la surface de Fermi de couleur grise), qui devrait être clairement visible dans les coins $(0, \pi)$ et $(\pi, 0)$. Ceci peut s'expliquer par le fait que la bande image et la bande initiale n'ont pas le même poids spectral. En effet la mesure de la bande image implique un processus en deux étapes : (i) il faut que les quasiparticules soient diffusées par le vecteur $[\pi; \pi]$ puis (ii) qu'elles interagissent avec l'onde électromagnétique incidente (voir référence [42]).

Décrivons à présent le principe du calcul de la conductivité optique en fonction de la température dans le cadre de ce modèle. Pour cela, commençons par la self-énergie qui caractérise les quasiparticules en interaction (voir section 5.2.1 page 83 pour une définition de la self énergie).

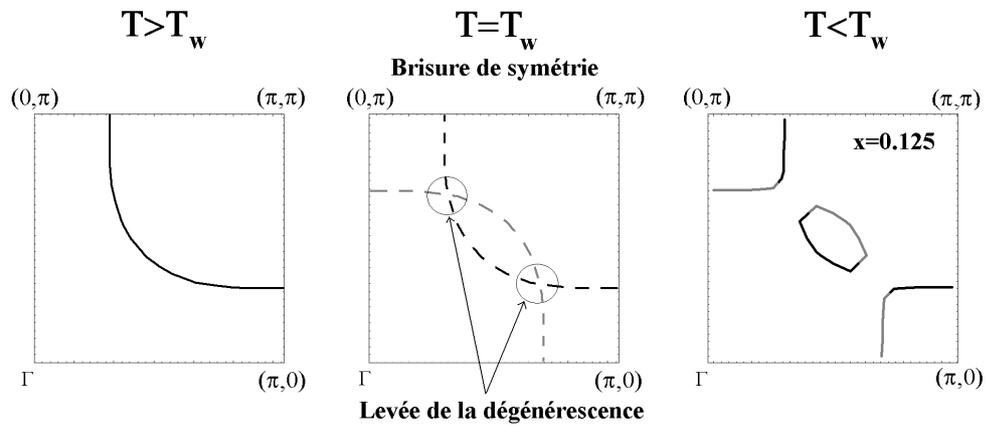


FIG. 7.16 – Evolution de la surface de Fermi en température pour $x=0.125$ lors de l'ouverture du gap due à une onde de densité de spin.

“Self energy”

La propagation d’un électron dans le solide est décrite par la fonction de Green :

$$G^{-1}(p, \omega) = \begin{pmatrix} \omega - \epsilon_p + \mu - \Sigma(p, \omega) & \delta_0 \\ \delta_0 & \omega - \epsilon_{p+Q} + \mu - \Sigma(p + Q, \omega) \end{pmatrix} \quad (7.7)$$

où $\Sigma(p, \omega)$ est la self énergie du système et μ le potentiel chimique. Elle s’écrit sous la forme¹¹ :

$$\Sigma(\omega, T) = i\gamma_{imp} + i\Gamma(1 - \lambda(T)) \frac{\omega_c(\omega_c - i\omega)}{\omega_c^2 + \omega^2} - Z\omega \quad (7.8)$$

γ_{imp} représente le taux de diffusion constant provenant des impuretés. Le terme $Z\omega$ permet une renormalisation de la structure de bande nécessaire dans ces systèmes. La partie représentant le caractère fortement corrélé des quasiparticules est définie comme une “lorentzienne inversée” d’amplitude Γ et qui s’étend sur une énergie ω_c . Le paramètre $\lambda(T)$ contrôle la dépendance en température de la partie basse fréquence et assure une évolution en fréquence de basse à haute énergie.

Les parties réelle Σ' et imaginaire Σ'' de cette fonction spectrale complexe respectent les relation de Kramers-Kronig. En première approximation, les variations de la partie imaginaire $\Sigma''(\omega)$ sont égales à celles du taux de diffusion $1/\tau(\omega)$ mesuré en optique. Les variations de la partie réelle $\Sigma'(\omega)$ tracées en $1 - \Sigma'(\omega)/\omega$ représentent les variations de la masse effective de quasiparticule m^*/m . Ces deux quantités sont représentées figure 7.17 pour $\gamma_{imp} = 0.01eV$, $\Gamma = 0.25eV$, $\omega_c = 0.35eV$, $Z=1$, $\lambda(23K) = 0.998$, $\lambda(100K) = 0.965$, $\lambda(200K) = 0.867$ et $\lambda(300K) = 0.75$.

Dans le calcul effectué, on suppose que la self énergie n’est pas modifiée par la présence du gap partiel.

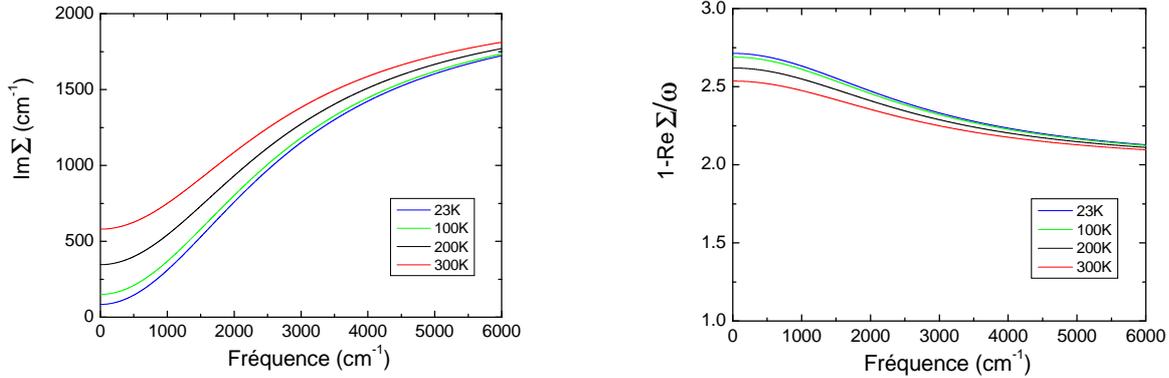


FIG. 7.17 – Parties réelle (droite) et imaginaire (gauche) de la self énergie utilisées dans les calculs de réponse spectrale.

¹¹S’il l’on considère une variation linéaire de $\Sigma''(\omega)$ en fréquence, de type Liquide de Fermi marginal (section 2.3.1 page 24), les résultats obtenus restent identiques.

Conductivité optique

L'opérateur courant est :

$$j_x = \begin{pmatrix} j_{xp} & 0 \\ 0 & j_{xp+Q} \end{pmatrix} \quad (7.9)$$

avec

$$j_{xp} = \frac{\partial \epsilon_p}{\partial p_x} = 2t_1 \sin p_x - 4t_2 \sin p_x \cos p_y + 4t_3 \sin 2p_x \quad (7.10)$$

La conductivité optique obtenue pour $x=0.125$ en utilisant la formule de Kubo (équation 5.77 page 85) est tracée dans la figure 7.18. Les valeurs du paramètre $\delta_0(T,x)$ utilisées ont été ajustées de manière à reproduire au mieux la conductivité expérimentale.

On obtient ainsi qualitativement une ressemblance satisfaisante entre les spectres calculés et les spectres mesurés. Cependant quantitativement il reste encore des différences. Notons que pour $T > T_W$ la conductivité optique calculée décroît plus rapidement en fonction de l'énergie que la conductivité expérimentale. Plus précisément, à 300K si l'on force σ_1 calculée à reproduire la conductivité optique expérimentale à basse fréquence alors à 5000 cm^{-1} σ_1 calculée est 2 fois plus faible que la conductivité expérimentale¹². De plus la structure créée lors de l'ouverture du gap est 5 fois plus prononcée que dans les spectres expérimentaux.

Malgré ces différences nous pouvons vérifier que la fréquence du maximum Ω_{Max} dans la conductivité optique calculée est égal à $1.56\delta_0$, valable pour toutes les températures et que pour $x=0.15$, les courbes calculées ne présentent aucune structure, comme les courbes expérimentales. Il est intéressant de voir à présent si cette modélisation simple permet de reproduire correctement (même quantitativement) les tendances expérimentales du poids spectral.

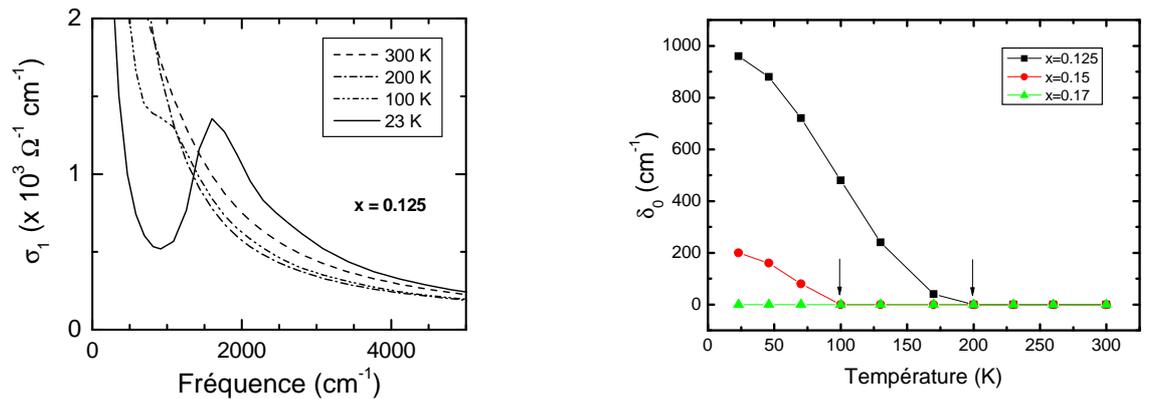


FIG. 7.18 – Conductivité optique (figure de gauche) en fonction de la température calculée dans un modèle d'onde de densité de spin. La valeur du paramètre ajustable δ_0 est tracée figure de droite en fonction du dopage et de la température (les flèches indiquent la température d'ouverture du gap partiel pour $x=0.125$ et $x=0.15$).

¹²Un travail est en cours pour améliorer cet accord en modifiant $\Sigma(\omega)$.

Poids spectral

A partir des courbes de conductivité optique calculées, on peut effectuer la même analyse que celle effectuée sur les courbes expérimentales. Le poids spectral $W(\omega_B, \omega_H, T)$ intégré de 0 à 500 cm^{-1} et 1000 à 3000 cm^{-1} est représenté figure 7.19. Pour $x=0.17$ la variation monotone de type métallique est similaire aux courbes de poids spectral expérimentales (figure 7.8). Pour $x=0.125$, le poids spectral varie de façon non-monotone dans les deux gammes spectrales calculées. Cette caractéristique est similaire à celle observée expérimentalement dans la figure 7.8 et résulte de la compétition entre le rétrécissement du pic de Drude et l'ouverture du gap partiel lorsque la température diminue. Pour $x=0.15$, malgré l'absence de structure dans la conductivité optique calculée en fonction de la température, le poids spectral dans les deux gammes spectrales (a) et (b) indique un changement très net de comportement en dessous de la température définie par le calcul (celle-ci est indiquée par une flèche figure 7.18). Ce changement est plus prononcé que celui observé expérimentalement. Néanmoins, ce calcul confirme qu'il est légitime de s'appuyer sur le changement observé de $W(\omega_B, \omega_H, T)$ pour tenter de déterminer T_W et la gamme d'énergie d'un gap partiel.

Le rapport entre la fréquence et la température d'ouverte du gap est alors de $\hbar\Omega_W/k_B T_W = 16 \pm 2$. Cette fréquence n'étant pas la valeur du gap Δ_{SDW} dans la structure de bande, ce rapport sera discuté ultérieurement.

Le modèle SDW a été développé pour expliquer la conductivité optique. Il est néanmoins général et prédit d'autres grandeurs physiques. Dans cette section nous comparerons ces prédictions avec les spectres de photoémission, la résistivité DC et l'aimantation du système.

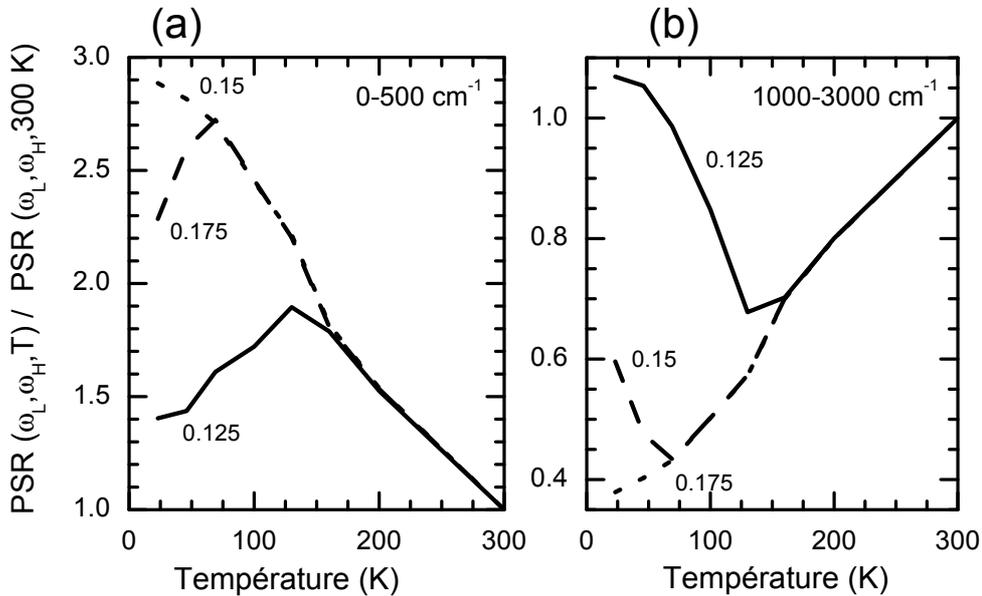


FIG. 7.19 – Poids spectral $W(\omega_B, \omega_H, T)$ calculé entre $[0;500] \text{ cm}^{-1}$ et $[1000;3000] \text{ cm}^{-1}$ pour $x=0.125, 0.15$ et 0.17 . La variation du poids spectral SDW se compare très bien aux mesures figure 7.11.

7.1.7 SDW et diverses grandeurs physiques des cuprates dopés aux électrons

Spectre de photoémission

Comme nous l'avons remarqué précédemment l'ouverture d'un gap partiel lors du croisement de la surface de Fermi et de la zone de Brillouin antiferromagnétique permet de comprendre la forme fragmentée de la surface de Fermi mesurée en photoémission (voir figure 7.13 et 7.15). Les "courbes de dispersion d'énergie" (EDC) ont été calculées pour pouvoir comparer de façon quantitative cette théorie aux mesures d'ARPES. Celles ci sont présentées figure 7.20. Notons que nous présentons ici les courbes EDC calculés

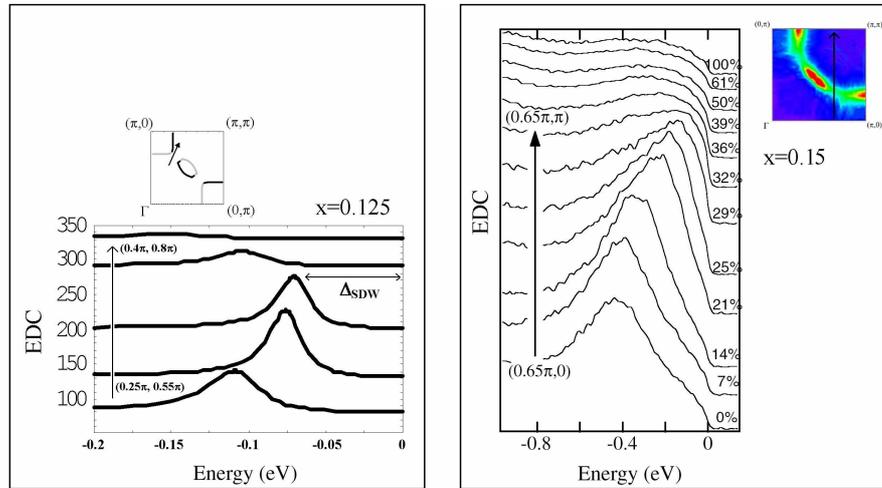


FIG. 7.20 – Gauche : Courbes EDC calculées pour $x=0.125$ à différents points de l'espace des k (suivant la direction $p(1, \pi-1)$ avec $p=[0.8, 1.2]$). Droite : Courbes EDC mesurées pour $x=0.15$ à différents points de l'espace des k (suivant la direction $(0.65\pi, p\pi)$ avec $p=[0, 1]$).

pour $x=0.125$ et mesurées pour $x=0.15$. Nous avons opté pour cette comparaison car on constate que l'amplitude des régions gappées des surfaces de Fermi sont quasi identiques dans les deux graphiques figure 7.20. La raison de ce décalage en dopage entre le modèle et l'expérience est encore mal comprise. Etant conscients de ce décalage nous avons néanmoins essayé de comparer les spectres EDC de ces deux compositions. L'amplitude du gap calculé est de $\Delta_{SDW}=0.07\text{eV}=550\text{ cm}^{-1}$ (indiqué figure 7.20 de gauche). Il est difficile de mesurer graphiquement le gap expérimental. Le pic des spectres se rapproche au maximum à 0.1eV de la surface de Fermi pour la courbe EDC à $(0.65\pi, 0.32\pi)$. Les valeurs expérimentales et théoriques de Δ_{SDW} diffèrent donc de 30%. Cette différence peut paraître importante mais rappelons que les paramètres du modèle d'onde densité de spin ont été ajustés dans la section précédente pour les spectres optiques $x=0.125$ et n'ont pas été modifiés pour le calcul de spectre de photoémission.

Ce calcul permet de trouver un rapport entre la fréquence du maximum Ω_{Max} de la conductivité optique et le gap dans la structure de bande Δ_{SDW} . En effet dans le cadre

de ce modèle $\Omega_{Max}=1.56\delta_0$ et $\delta_0 = 1.7\Delta_{SDW}$. On trouve alors :

$$\Omega_{Max} = 2.7\Delta_{SDW} \quad \text{et} \quad (7.11)$$

$$2\hbar\Delta_{SDW} = 12k_B T_W \quad (7.12)$$

En utilisant le rapport $\hbar\Omega_{Max}/k_B T_W = 16$ (dédduit page 143). Ce rapport est trois fois plus élevé que dans une théorie de champ moyen d'onde de densité de spin [116]. Cependant Millis *et al.* [127] ont montré que dans certaines conditions ce rapport peut atteindre 9-10 dans des systèmes de basse dimensionnalité. En effet dans la limite d'un système 1D, un ordre magnétique n'apparaît qu'à 0 K alors qu'un gap fini s'ouvre $\Delta_{SDW} > 0$.

Résistivité

Dans le chapitre introductif, nous avons montré que la résistivité des cuprates dopés aux électrons présente une transition isolant/métal à basse température jusqu'à $x_c \sim 0.165$. [33] [7] Même si le modèle SDW calculé n'a pas été ajusté spécialement pour rendre compte des variations de la résistivité, on peut néanmoins expliquer qualitativement les conséquences de l'ouverture d'un tel gap dans $\rho_{DC}(T)$. La résistivité DC s'écrit :

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau} \quad (7.13)$$

Dans un métal sans gap partiel, n est constant et la variation de la résistivité en température est due à la variation du temps de vie des quasiparticules. Lors de l'ouverture d'un gap partiel (voir figure 7.21) la densité de porteurs libres n à la surface de Fermi diminue entraînant une augmentation de ρ_{DC} .

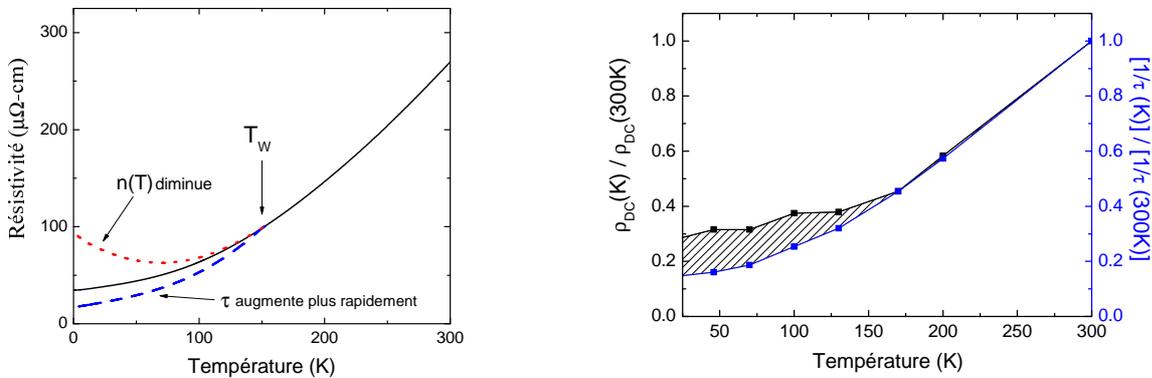


FIG. 7.21 – Gauche : Représentation schématique des différentes possibilités de variation de la résistivité dues à l'ouverture d'un gap partiel. Droite : comparaison entre ρ_{DC} calculé et $1/\tau$ utilisé dans le calcul ; la remontée de ρ_{DC} permet de rendre compte qualitativement de la transition isolant métal observée dans les mesures de résistivité jusqu'à x_c .

De plus, l'espace des phases est réduit en taille, ce qui limite la diffusion des quasiparticules à la surface de Fermi. Ainsi, le temps de vie $\tau(T)$ augmente alors plus rapidement que dans un métal classique et, par conséquent, $\rho_{DC}(T)$ diminue (cet argument a été utilisé pour expliquer le changement de pente de $\rho_{DC}(T)$ dans les cuprate dopés aux trous à l'ouverture du pseudogap [124]).

Ces deux contributions opposées sont représentées schématiquement figure 7.21. Dans le modèle SDW utilisé, les variations du temps de vie provenant de la diminution de l'espace de phase n'ont pas été considérées, seuls les changements dans la densité de porteurs sont responsables des changements du comportement de ρ_{DC} . Ce modèle va donc maximiser l'augmentation de $\rho_{DC}(T)$. La figure 7.21 permet de comparer $1/\tau$ (normalisé à 300K) - proportionnel à ρ_{DC} sans gap - et ρ_{DC} calculés avec l'ouverture d'un gap. On constate que ces deux courbes se superposent à $T > T_W = 170K$. En dessous de cette température, la résistivité est plus importante car n diminue. Même si l'on n'observe pas de transition isolant/métal dans ρ_{DC} calculée, on remarque que la diminution du nombre de porteurs modifie considérablement la variation de la résistivité. Il est donc nécessaire de prendre en compte cet effet si l'on tente d'ajuster cette grandeur physique.

Aimantation

Des mesures de diffusion élastique des neutrons ont permis de mesurer le moment magnétique $M(0K,x)$ par site de cuivre en fonction du dopage sur NCCO [46] En utilisant la théorie d'onde de densité de spin développée dans cette partie, il est possible de calculer cette quantité car la valeur du moment magnétique à $T=0$ est reliée à la taille du gap par (voir figure 7.26) :

$$M = \int \frac{d\omega}{\pi} f(\omega) \int \frac{d^2p}{(2\pi)^2} Tr[\sigma_{1xx}G] \quad (7.14)$$

Les valeurs théoriques et expérimentales de $M(0K,x)/M(0K,0)$ en fonction du dopage sont tracées dans le digramme de phase figure 7.22. Pour $x=0.125, 0.15$ et 0.17 ces valeurs sont identiques dans la barre d'erreur. Cependant il s'agit de calculs préliminaires qui restent à confirmer. Ces comparaisons expérimentales étant posées, il est possible de tracer un digramme de phase obtenu par spectroscopie infrarouge. Celui ci sera comparé aux températures critiques obtenues par d'autres techniques expérimentales.

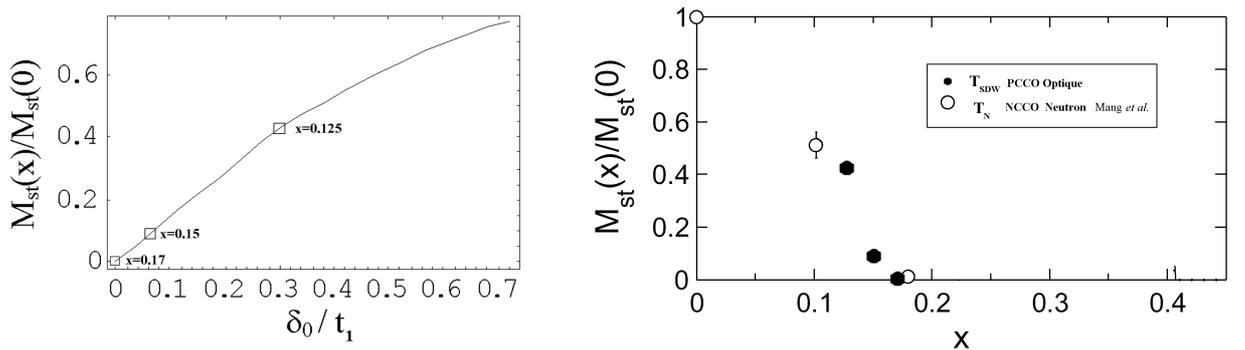


FIG. 7.22 – Gauche : Valeur du moment magnétique calculée dans le modèle SDW en fonction du paramètre δ_0/t_1 (avec $t_1=0.38eV \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$). Les trois dopages $x=0.125, 0.15$ et 0.17 sont indiqués sur la courbe. Droite : Moment magnétique $M(0K,x)$ par cuivre en fonction du dopage, normalisé par rapport à sa valeur pour Nd_2CuO_4 [46] et Pr_2CuO_4 (calculé dans le cadre du modèle SDW).

Diagramme de phase dans le cadre du modèle SDW

Dans le cadre de ce modèle SDW il est possible d'interpréter le diagramme de phase obtenu expérimentalement (figure 7.12). Le dopage $x_c=0.17$, où le gap partiel s'annule expérimentalement dans la réponse optique devient un point critique quantique (QCP) (voir figure 7.23). Ce point sépare une phase ordonnée d'onde de densité de spin $x < x_c$ et une phase désordonnée paramagnétique/liquide de Fermi pour $x > x_c$ à $T=0K$. Notons que cette phase onde de densité de spin coexiste avec la supraconductivité car comme nous le verrons dans la section 7.2, la structure du gap à la fréquence Ω_{Max} dans σ_1 reste identique de part et d'autre de la température critique supraconductrice.

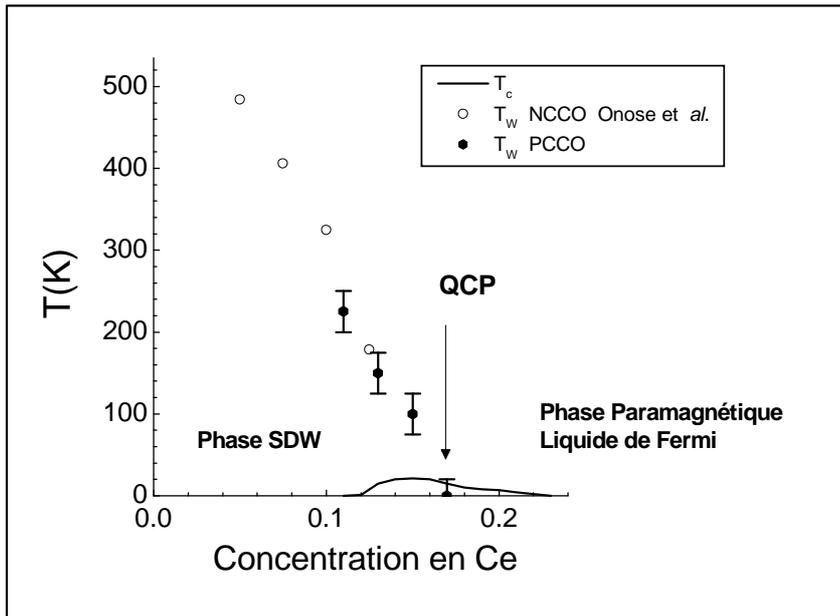


FIG. 7.23 – Température T_c et T_W déterminées expérimentalement. Dans le cadre du modèle SDW, T_W est une température de transition de phase. Le dopage $x_c=0.17$ est alors un point critique qui sépare une phase ordonnée d'onde de densité de spin $x < x_c$ et une phase désordonnée paramagnétique/liquide de Fermi pour $x > x_c$ à $T=0K$.

D'autres techniques expérimentales ont également mis en évidence un point critique quantique dans les supraconducteurs dopés aux électrons. Comparons ces mesures au diagramme de phase établi optiquement.

Effet Hall

Des mesures d'effet Hall sur PCCO à 35mK montrent un changement très net de comportement à $x_c = 0.165 \pm 0.005$ comme la montre la figure 7.24

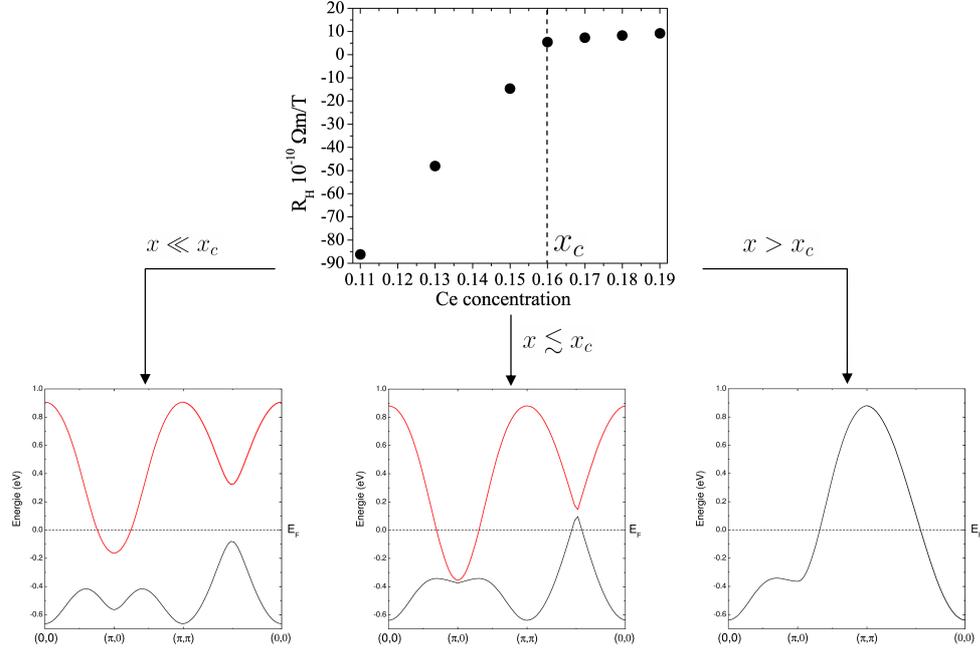


FIG. 7.24 – Haut[33] : Mesure de coefficient hall à 35 mK pour PCCO en couche mince. Le changement de comportement à $x_c = 0.165$ a été interprété comme la signature d'un QCP [33]. Bas : Structure de bande pour $x \gg x_c$, $x \lesssim x_c$ et $x \ll x_c$ (les valeurs δ_0 choisies pour illustrer cette effet sont $\delta_0=3200 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_0=160 \text{ cm}^{-1}$ et $\delta_0=0$ de gauche à droite). Suivant l'amplitude du gap d'onde densité de spin, le croisement du niveau de Fermi avec les deux bandes crée des poches de porteur de type trou et/ou électron.

Même si la valeur exacte du coefficient de Hall n'a pas été calculée dans le cadre du modèle d'onde densité de spin, on peut qualitativement comprendre le changement de comportement observé à x_c . Pour $x > x_c$, la structure de bande est donnée par l'équation 7.2. Le niveau de Fermi croise la bande de conduction dans la moitié inférieure de la bande. La surface de Fermi, ouverte autour de $(0,0)$ est de type trou. Le coefficient de Hall est donc positif (voir figure 7.24). Pour $x \ll x_c$ (à $T \ll T_W$), l'ouverture d'un gap se fait au croisement de la bande de conduction initiale et de la bande image (voir figure 7.16). Si le dopage est très faible alors le gap Δ_{SDW} est suffisamment grand pour que seule la bande supérieure croise le niveau de Fermi. La concavité de la poche formée autour de $(\pi, 0)$ (et de façon symétrique en $(0, \pi)$) est de type électron, le coefficient de Hall est négatif.

Finalement, dans le cas intermédiaire pour $x \leq x_c$ (à $T \ll T_W$), la bande supérieure et inférieure croisent toutes les deux le niveau de Fermi. Les concavités des deux poches formées en $(\pi, 0)$ et (π, π) sont de signe opposé. Le coefficient de Hall est donc une combinaison de contributions opposées provenant de porteur de type électron et de type trou.

Tunnel

Des mesures Tunnel (supra-isolant-supra) sur NCCO (sous-champ magnétique de 14 Tesla pour éliminer la phase supraconductrice) ont montré l'ouverture d'un gap pour $x < 0.17$. Ce gap n'est pas comparable car la gamme d'énergie est de $\sim 160 \text{ cm}^{-1}$ et la température de transition est 5 à 8 fois plus faible (voir le diagramme de phase figure 7.25). L'origine de ce gap en dessous du dôme supraconducteur est encore mal comprise, d'autant plus que l'énergie caractéristique de celui-ci ne change pas (ou très peu) en fonction de dopage. Il est très difficile de mesurer la dépendance à haute énergie et à température ambiante car la jonction tunnel peut facilement être détruite. Malgré cela, une mesure a pu être réalisée à plus haute énergie et on observe une légère structure dans les courbes dI/dV à $\sim 0.5\text{eV}$ pour le composé sousdopé. Cependant la comparaison et l'interprétation de cette structure reste délicate car son énergie caractéristique est 4 fois plus large que celle vue en optique car $\Delta_{SDW}=500 \text{ cm}^{-1}$ pour $x=0.13$.

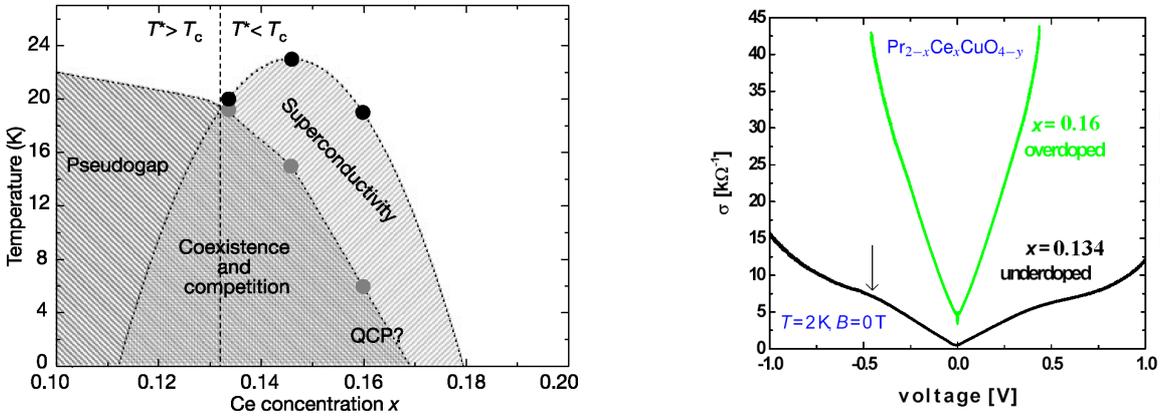


FIG. 7.25 – Gauche : Diagramme de phase à très basses températures à partir de mesures Tunnel sur NCCO [128]; Droite : Mesure à haute énergie pour $x=0.134$ et $x=0.16$. On remarque une légère signature de gap à $0.5\text{eV}=4000 \text{ cm}^{-1}$ dans ce spectre dI/dV [129]

Interprétation de la température critique T_W

Comparons à présent, grâce à la figure 7.26, la température de Neel T_N de NCCO mesurée par neutron et T_W de PCCO obtenue par nos mesures optiques. On remarque que ces deux mesures convergent approximativement à la même concentration critique x_c où le gap partiel et la température de Néel s'annulent. Cependant les deux lignes de transition ne se superposent pas. On trouve :

$$T_W = 3/2T_N \quad (7.15)$$

Ce rapport (similairement au rapport 7.12 entre la température critique et l'amplitude du gap) peut être compris dans le cadre de système à deux dimensions.

En effet dans le système étudié à cause de la bidimensionnalité et de la limite quantique extrême $S=1/2$, de fortes fluctuations sont prévues bien au dessus de T_N . Ceci se confirme expérimentalement grâce aux mesures de neutrons qui mesurent une longueur

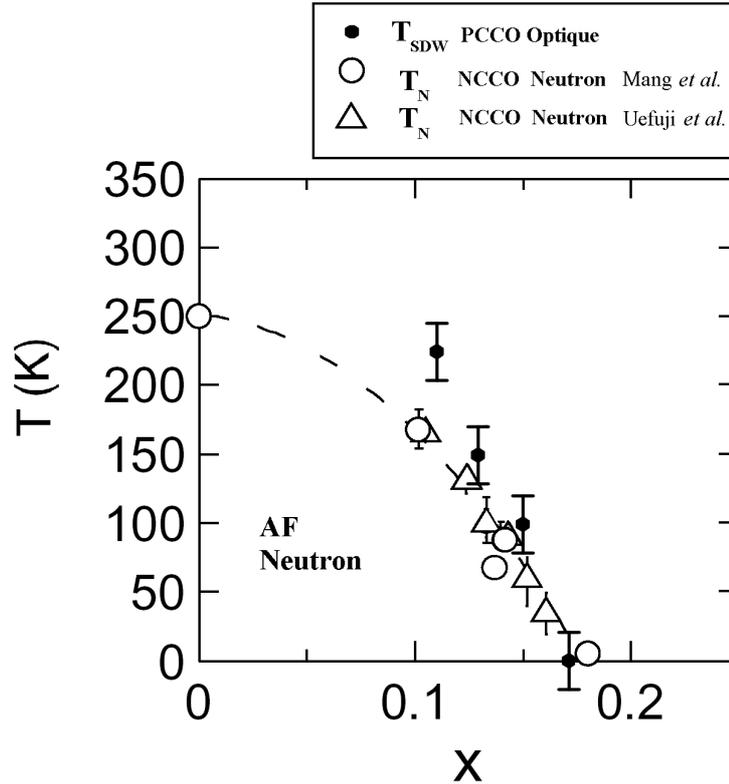


FIG. 7.26 – Diagramme de phase magnétique mesuré par Neutron [46]. La température T_N se termine à $x=0.18$ à la limite surdopée du dôme supraconducteur pour NCCO.

de corrélation antiferromagnétique ξ plusieurs fois plus grande que la maille élémentaire à 100K au dessus de T_N pour NCCO (voir figure 7.27 [46]) et PCCO (référence [24]).

On se pose la question du rôle des fluctuations AF au dessous de T_N dans les mesures optiques. Il faut tout d'abord évaluer si les porteurs se déplacent de façon ballistique ou diffusive à l'échelle des fluctuations. Pour cela, il est nécessaire de comparer le libre parcours moyen ℓ des quasiparticules et la longueur caractéristique des fluctuations ξ .

- les valeurs de ξ sont tracées en fonction de la température dans la figure 7.27. Les valeurs obtenues pour $x=0.11, 0.13$ et 0.15 à $T_W(x)$ sont reportées dans le tableau 7.1.
- le libre parcours moyen ℓ des quasiparticules peut être calculé à partir des mesures d'optique en utilisant la relation :

$$\ell = v_f \times \tau \quad (7.16)$$

où v_f est la vitesse de Fermi obtenue à partir du calcul de structure de bande $\sim 2.2 \times 10^7 \text{ cm/s}$ [130], et τ est le temps de vie de quasiparticules déterminé par l'optique. Les valeurs du libre parcours moyen ℓ obtenus par ce calcul pour $x=0.11, 0.13$ et 0.15 à $T_W(x)$ sont reportées dans le tableau 7.1

Puisque $\xi \gg \ell$, les quasiparticules se déplacent alors de façon diffusive à l'intérieur des fluctuations.

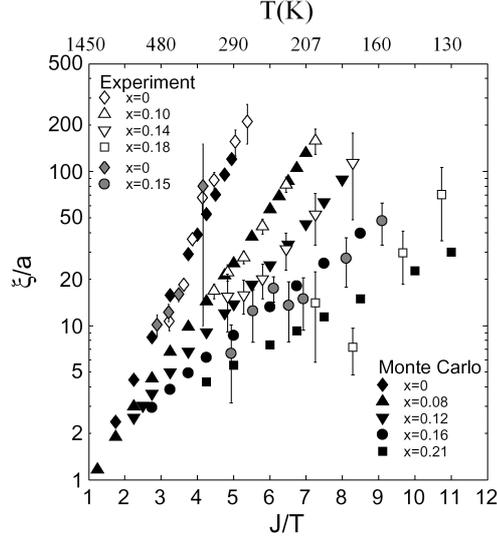


FIG. 7.27 – Longueur de corrélation au dessus de T_N à différents dopages en fonction de J/T (avec $J=125\text{meV}=1450\text{K}$ et a le paramètre de maille $\sim 4\text{\AA}$)[46].

x	0.11	0.13	0.15
T_W	225K	150K	80K
ξ	$\sim 300\text{\AA}$	$>800\text{\AA}$	$>800\text{\AA}$
τ	$2 \cdot 10^{-14}$ s	$4.3 \cdot 10^{-14}$ s	$5.3 \cdot 10^{-14}$ s
ℓ	44 \AA	94 \AA	117 \AA
ℓ_f	143 \AA	257 \AA	350 \AA

TAB. 7.1 – Tableau des valeurs ξ , τ , ℓ et ℓ_f à la température T_W en fonction du dopage x , utilisées pour évaluer si la conductivité optique est sensible aux fluctuations antiferromagnétique au dessus de T_N .

Dans cette limite diffusive, pour que la conductivité optique soit sensible aux fluctuations, il faut que les quasiparticules subissent des collisions durant le temps caractéristique des fluctuation t_f . Pour évaluer cette condition, rappelons qu'en général dans un régime diffusif la distance parcourue par une particule ℓ_f ayant un libre parcours moyen ℓ et durant un temps t se calcule par :

$$\ell_f = \sqrt{v\ell t} \quad (7.17)$$

où v est la vitesse de la particule (égale dans notre cas à v_F). Le libre parcours moyen ℓ est donné par l'équation 7.16. Le temps caractéristique des fluctuations t_f est égal en première approximation à l'inverse de la température (en utilisant $k_B T/h\nu = 4.8 \times 10^{-11}$ K/Hz). La distance parcourue ℓ_f sur un temps caractéristique des fluctuations est donc égale à :

$$\ell_f = \sqrt{\frac{v_F \ell}{T}} \quad (7.18)$$

Les valeur ℓ_f obtenues par cette méthode pour $x=0.11$, 0.13 et 0.15 à $T_W(x)$ sont reportées tableau 7.1

En comparant les valeurs ξ , ℓ et ℓ_f , on constate que $\ell \ll \ell_f \ll \xi$. Cette condition paraît suffisante pour que les mesures optiques soient sensibles aux fluctuations à haute température. La température T_W représente donc une température en dessous de laquelle la spectroscopie optique deviendrait sensible aux fluctuations antiferromagnétiques. La température T_N mesurée par neutrons représente la température d'ordre à longue portée antiferromagnétique lorsque ξ diverge.

7.1.8 Conclusion

Nous avons pu mesurer avec grande précision la réflectivité de PCCO pour différents dopages x en cérium. Une analyse détaillée de la conductivité optique a permis de mettre en évidence l'ouverture d'un gap partiel à la surface de Fermi en dessous d'une température T_W et jusqu'à une concentration critique $x_c=0.17$. La signature d'un tel gap n'est pas observée dans les cuprates dopés aux trous Bi-2212 et paraît être une caractéristique des cuprates dopés aux électrons. Un modèle d'onde de densité de spin permet de reproduire les effets observés et prédit que le point critique quantique à x_c et $T=0K$ sépare une phase ordonnée magnétiquement (SDW) et une phase paramagnétique/liquide de Fermi. Nous avons donc montré que dans une famille de composés, la phase pseudogap de haute énergie se termine dans le dôme supraconducteur à un dopage critique légèrement supérieur au dopage optimal.

7.2 Etat supraconducteur

Dans cette deuxième partie sur le cuprate dopé aux électrons PCCO, nous présenterons les spectres obtenus dans l'état supraconducteur pour le composé optimalement dopé et surdopé ¹³. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, de nombreuses questions restent à résoudre en dessous de la température critique, telles que (i) la valeur du gap supraconducteur en fonction du dopage, (ii) la symétrie du gap supraconducteur et (iii) la gamme d'énergie sur laquelle la réponse des quasiparticules est modifiée lorsque le composé passe la transition supraconductrice.

Pour tenter de répondre à certaines de ces questions, nous commencerons par analyser les spectres de réflectivité bruts, puis nous utiliserons les variations de la conductivité optique pour une étude plus quantitative.

7.2.1 Réflectivité

Dans l'état supraconducteur, les mesures de Tunnel montrent des pics de cohérence séparés de 10meV ($x=0.15$) et 4meV ($x=0.17$) (voir section 2.3.4 page 37). Si la réflectivité des plans ab montrent la signature du gap supraconducteur, on peut alors s'attendre à un changement dans les spectres en dessous de $\Omega_R \sim 80\text{cm}^{-1}$.

A la précision des mesures, les spectres obtenus jusqu'à 60cm^{-1} ne présentent aucun changement entre 25K ($T > T_c$) et 5K ($T < T_c$), figure 7.28. Nous avons donc collaboré avec C .C Homes au Brookhaven National Laboratories pour prolonger les mesures de la réflectivité jusqu'à 200cm^{-1} . Ses spectres se raccordent avec nos mesures à moins de 0.2%. La figure 7.28 présente les spectres pour l'échantillon $x=0.15$ optimalement dopé et surdopé $x=0.17$ au dessus et en dessous de la température critique, en dessous de 200cm^{-1} .

¹³le composé sousdopé $x=0.13$ n'a pas pu être mesuré à très basse fréquence car une détermination de son épaisseur par technique RBS a été nécessaire. Suite à cette mesure l'échantillon est inutilisable dans des mesures optiques.

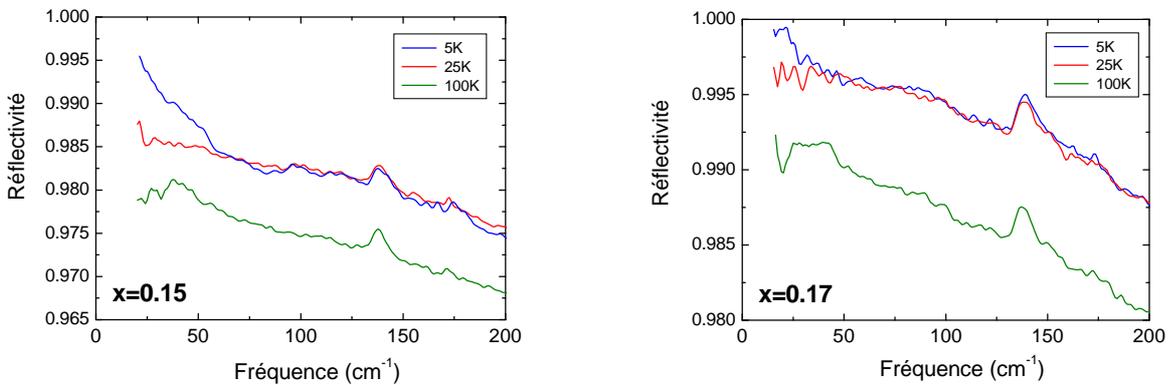


FIG. 7.28 – Réflectivité brute à 100K, 25K et 5K de l'échantillon $x=0.15$ (gauche) et $x=0.17$ (droite).

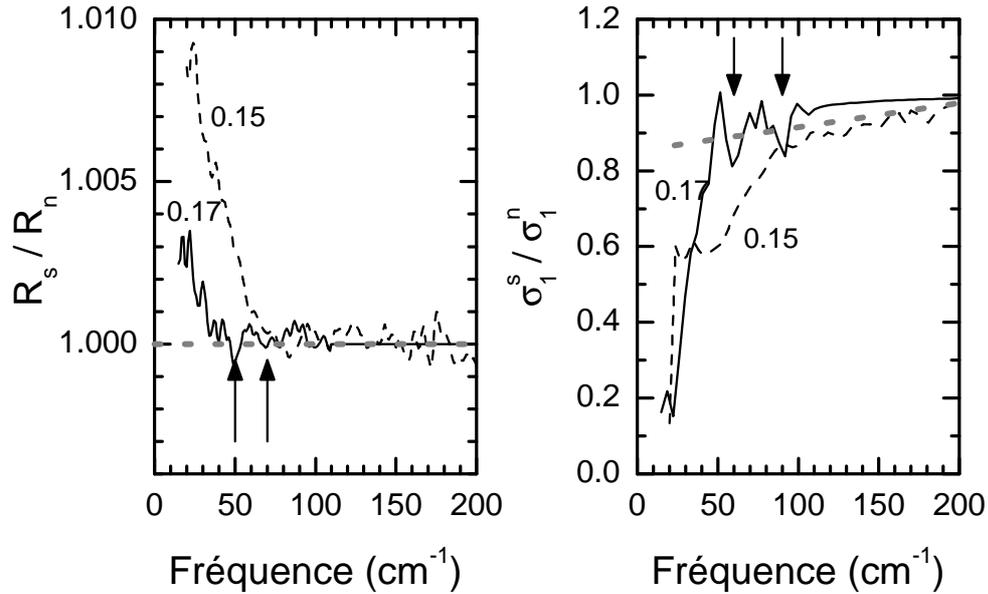


FIG. 7.29 – Rapport entre les spectres de réflectivité (gauche) et les spectres de conductivité (droite) entre l'état supraconducteur (S) et l'état normal (N) pour les échantillons $x=0.15$ et $x=0.17$. Les droites en pointillées représentent schématiquement les variations hautes fréquences dans ces courbes.

Une augmentation de la réflectivité se produit dans ces deux échantillons mais de façon plus prononcée pour $x=0.15$. Pour déterminer l'énergie caractéristique de ce décrochement, la figure 7.29 montre le rapport entre l'état supra et l'état normal de la réflectivité. On identifie deux énergies distinctes : $\Omega_R \sim 70 \text{ cm}^{-1}$ pour $x=0.15$ et $\Omega_R \sim 50 \text{ cm}^{-1}$ pour $x=0.17$.

7.2.2 Energie et symétrie du gap supraconducteur

Dans les cuprates dopés aux trous, il est improbable que l'augmentation de R pour $T < T_c$ soit le gap supraconducteur puisque la gamme d'énergie où la réflectivité augmente ne varie pas avec le dopage.

Cette constatation est en accord avec le rapport entre $1/\tau$ et Ω_R . En effet l'inverse du temps de vie des quasiparticules à fréquence nulle au dessus de T_c est de $1/\tau(0) \sim 225 \text{ cm}^{-1}$ (pour Bi-2212 à 100K optimalement dopé). Le décrochement de la réflectivité dans l'état supra se produit autour de $\Omega_R \sim 900 \text{ cm}^{-1}$. En comparant ces deux valeurs on constate $\Omega_R \gg 1/\tau(0)$, ce qui implique que les cuprates dopés aux trous sont dans la limite propre BCS. Les variations de la réflectivité dans cette limite (tracées figure 5.8 page 92) entre l'état normal et l'état supra sont si faibles qu'elles ne permettent pas de déterminer la valeur du gap.

Au contraire dans le cuprate dopé aux électrons PCCO le décrochement de la réflectivité entre l'état normal et l'état supraconducteur change en fonction du dopage ; PCCO n'est pas dans la limite propre. En effet l'inverse du temps de vie des quasiparticules à fréquence nulle au dessus de T_c est de $1/\tau(0) \sim 85 \text{ cm}^{-1}$ pour $x=0.15$ et $1/\tau(0) \sim 30 \text{ cm}^{-1}$ pour $x=0.17$

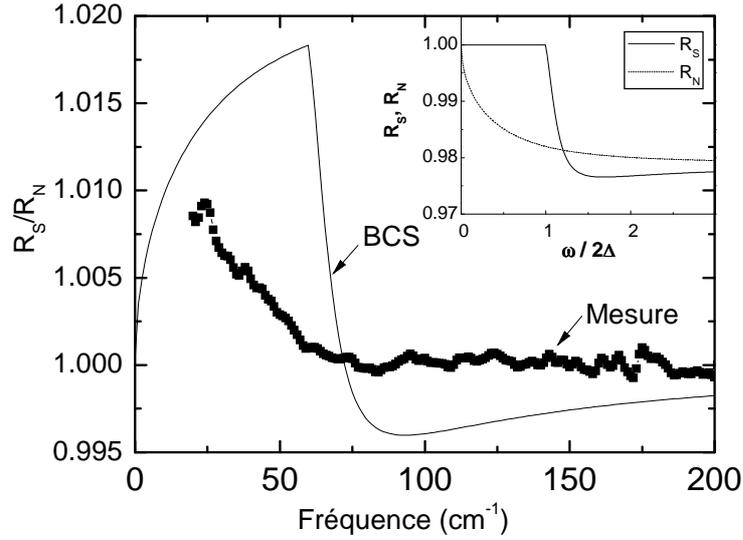


FIG. 7.30 – Ajustement du rapport R_S/R_N mesuré du composé $x=0.15$ dans le cadre de la théorie BCS (avec ' N ' état normal et ' S ' l'état supraconducteur). Les valeurs utilisées sont : dans l'état normal, modèle de Drude avec $1/\tau(0)=85\text{cm}^{-1}$ $\Omega_p=8000\text{cm}^{-1}$; dans l'état supra, modèles BCS avec $2\Delta=60\text{cm}^{-1}$, $T_c=21\text{K}$, $T=5\text{K}$. encart : calcul de R_N (modèle de Drude) et R_S (modèle BCS) utilisé pour tracer le rapport R_S/R_N .

(à 25 K). La réflectivité augmente autour de 70cm^{-1} pour $x=0.15$ et 50cm^{-1} pour $x=0.17$. Pour chaque composition, $1/\tau(0)$ et Ω_R sont du même ordre. En utilisant ces valeurs dans le cadre de la théorie BCS, on trouve que l'augmentation relativement importante de la réflectivité en dessous de T_c (voir encart figure 7.30) est associée approximativement à l'énergie 2Δ du gap supra isotrope.

Qualitativement, il est alors raisonnable d'associer la fréquence de décrochement du rapport R_S/R_N au gap supraconducteur. Néanmoins en l'absence de modèle spécifique, cette fréquence ne peut en revanche que donner un ordre de grandeur du gap. On trouve alors $2\Delta\sim 70\text{cm}^{-1}$ pour $x=0.15$ et $2\Delta\sim 50\text{cm}^{-1}$ pour $x=0.17$. Le rapport entre la température critique et la valeur de ce gap : $2\Delta/k_B T_c$ est égal à 4.7 pour les deux compositions étudiées. Cette valeur est très proche de la théorie BCS dans la limite de couplage fort. Des résultats similaires de 2Δ ont été reportées en diffusion Raman pour les composés NCCO et PCCO optimalement dopés [125, 75].

Quantitativement, le rapport R_S/R_N des spectres calculés (figure 7.30) présente une remontée bien plus raide pour $\omega < 2\Delta$ que le rapport des spectres mesurés. Il est impossible d'ajuster R_S/R_N avec la théorie BCS (figure 7.30).

Pour tenter d'effectuer une analyse plus quantitative, il est nécessaire de travailler avec la conductivité optique du système.

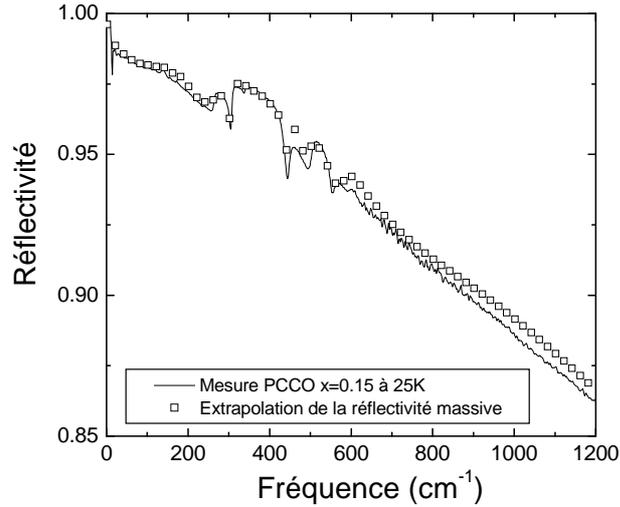


FIG. 7.31 – Comparaison entre le spectre de réflectivité mesuré sous forme de couche mince de PCCO $x=0.15$ à 25K et l'extrapolation de la réflectivité intrinsèque reconstitués à partir de la mesure

7.2.3 Conductivité optique

Au dessus de T_c : on utilise le modèle de couche mince développé dans le chapitre 6 pour ajuster la réflectivité mesurée. Cette méthode permet d'éliminer la contribution du substrat des spectres et d'extraire les fonctions optiques du composé.

En dessous de T_c : la remontée de la réflectivité dans la phase supraconductrice ne peut pas être décrite en introduisant la contribution du superfluide, car en général cette contribution présente une concavité négative, inadaptée dans notre cas. On peut alors imaginer extraire la conductivité du système en appliquant les relations de Kramers-Kronig sur la réflectivité mesurée. Ce calcul n'est valable qu'à condition d'utiliser une réflectivité non contaminée par le substrat, telle que la réflectivité intrinsèque du composé. Le but est alors d'estimer la réflectivité intrinsèque de ce système au dessus et en dessous de T_c .

A 25 K, si l'on compare la réflectivité brute mesurée et la réflectivité intrinsèque du système simulée à partir de l'ajustement (voir figure 7.31), on constate que ces deux fonctions ne sont significativement différentes qu'au dessus de 100cm^{-1} . En dessous de cette fréquence ces deux fonctions optiques se superposent à moins de 0.2% et 0.1% pour $x=0.15$ et $x=0.17$. Puisque le substrat ne contribue pas à basse fréquence à la précision de la mesure, il est donc possible de reconstruire la réflectivité intrinsèque du système en raccordant les spectres bruts de 20 à 100cm^{-1} à 5 K et 25 K, avec les spectres intrinsèques à 25K entre 100 et 21000cm^{-1} provenant de l'ajustement de la réflectivité. Les spectres intrinsèques obtenus sont tracés figure 7.32.

Il est maintenant possible d'appliquer les relations Kramers-Kronig pour extraire la partie réelle de la conductivité optique du système. Celles-ci sont tracées figure 7.32 pour $x=0.15$ et $x=0.17$ au dessus et en dessous de T_c . Ces fonctions optiques se séparent à basse fréquence traduisant une perte de poids spectral dans l'état supraconducteur, transféré

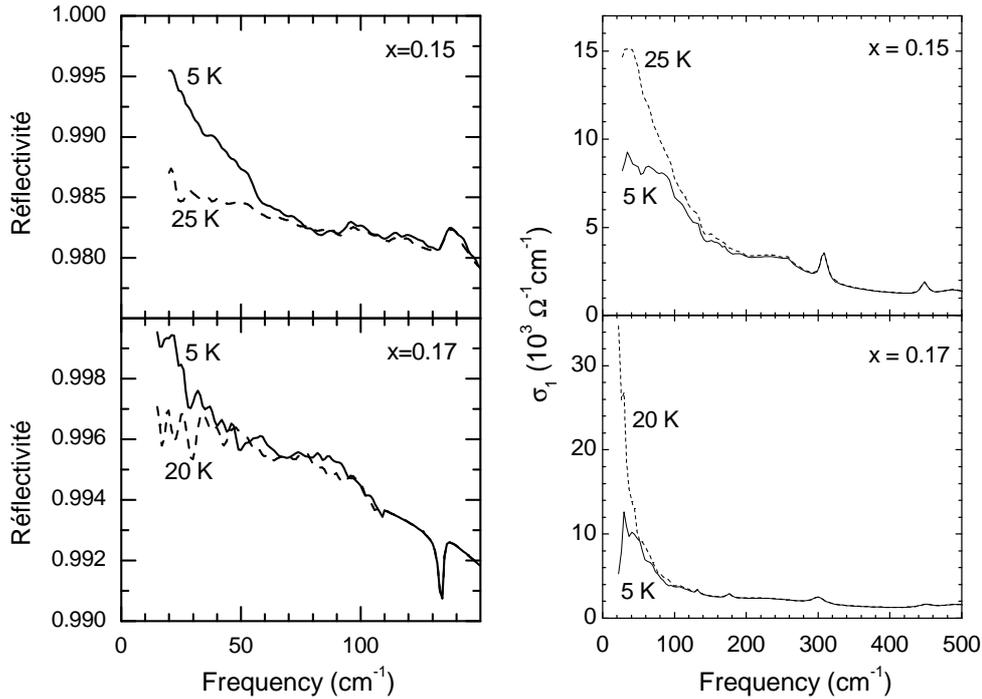


FIG. 7.32 – Gauche : Spectres de réflectivités intrinsèques reconstitués pour déterminer la conductivité optique grâce aux relations de Kramers-Kronig. Ces spectres sont la combinaison des mesures brutes entre $[20,100] \text{ cm}^{-1}$ et de la simulation de la réflectivité intrinsèque à 25K entre $[100;21000] \text{ cm}^{-1}$. Droite : Conductivités optiques déterminées à partir des relations de Kramers-Kronig. Les spectres se séparent à basse fréquence. Cette perte de poids spectral est la conséquence de la formation du condensat superfluide à fréquence nulle.

à la fonction $\delta(\omega)$ caractéristique du condensat superfluide. Pour déterminer l'énergie de ce décrochement, la figure 7.29 reporte le rapport de σ_1 entre l'état supraconducteur et l'état normal. On trouve une énergie 90 cm^{-1} pour $x=0.15$ et 60 cm^{-1} pour $x=0.17$.

7.2.4 Analyse quantitative des changements en passant dans la phase supraconductrice / Règle de somme FGT

Dans le calcul de la règle de somme (équation 5.105 page 95), on notera que l'intégrale commence à fréquence nulle. Cette limite inférieure est cruciale pour les spectres en dessous de T_c . En effet dans la phase supraconductrice la résistivité DC nulle se traduit par un pic $\delta(\omega)$ dans σ_1 . L'équation 5.105 implique alors que le poids spectral de ce pic delta provient de fréquences finies, provoquant une diminution de $\sigma_1(\omega)$. L'égalité entre le poids spectral perdu à fréquence finie et le poids du condensat superfluide a été montrée par Ferrell, Glover et Tinkham (FGT) (voir section 5.2.3 page 96). Pour calculer si la règle de somme FGT est satisfaite, il faut déterminer et comparer le poids spectral du condensat superfluide et l'aire perdue à fréquence finie dans σ_1 .

Poids spectral superfluide

Une des façons de calculer le poids spectral superfluide est d'utiliser la partie imaginaire de la conductivité optique $\sigma_2(\omega)$. Dans l'état supraconducteur, la partie réelle de la conductivité optique peut être décomposée en deux parties. Un pic delta $\delta(\omega)$ à fréquence nulle et des excitations à fréquences finies $\sigma'_1(\omega)$, tels que :

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\pi^2}{Z_0} \Omega_{sc}^2 \delta(\omega) + \sigma'_1(\omega), \quad (7.19)$$

où Ω_{sc} représente la fréquence de plasma supraconductrice. En utilisant les relations de Kramers-Kronig sur l'équation 7.19 on trouve σ_2 de la forme :

$$\sigma_2(\omega) = \frac{2\pi}{Z_0\omega} \Omega_{sc}^2 - \frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\sigma'_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (7.20)$$

Regardons les termes connus dans cette équation. $\sigma_2(\omega)$ est calculée directement en utilisant les relations de Kramers-Kronig sur la réflectivité. De la même façon $\sigma'_1(\omega)$ a été calculée directement en utilisant les relations de Kramers-Kronig sur la réflectivité. Cette fonction représente uniquement la conductivité optique à des fréquences finies, donc $\sigma_1(\omega > 0) = \sigma'_1(\omega > 0)$. On peut calculer Ω_{sc} en utilisant :

$$\Omega_{sc} = \left[\sigma_2(\omega) \frac{Z_0\omega}{2\pi} + \frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\sigma'_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \right]^{1/2} \quad (7.21)$$

Une représentation schématique des étapes de ce calcul est montrée figure 7.33 en utilisant une réflectivité de type BCS comme point de départ.

La figure 7.34 reporte $\Omega_{sc}(\omega)$ en fonction de la fréquence pour les échantillons surdopés et optimalement dopés. Cette quantité est effectivement constante jusqu'à 500 cm^{-1} . On trouve alors $\Omega_{sc} = (4800 \pm 1000) \text{ cm}^{-1}$ pour $x = 0.15$ et $\Omega_{sc} = (7900 \pm 750) \text{ cm}^{-1}$ pour $x = 0.17$. L'erreur sur $\Omega_{sc}(\omega)$ provient de l'incertitude dans l'ajustements de Ω_{sc} en dessous de 150 cm^{-1} et des différentes extrapolations possibles utilisées dans les relations de Kramers-Kronig en dessous de la gamme spectrale mesurée.

Ω_{sc} permet de calculer la valeur absolue de la longueur de pénétration dans l'état supraconducteur à 5 K en utilisant $\lambda_{ab} = \frac{1}{2\pi} \Omega_{sc}^{-1}$. On trouve alors $\lambda_{ab} = (3300 \pm 700) \text{ \AA}$ pour $x = 0.15$ et $\lambda_{ab} = (2000 \pm 300) \text{ \AA}$ pour $x = 0.17$. Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues dans les expériences d'absorption micro-ondes [131] [132] où l'on trouve que $\lambda_{ab} = (2600) \text{ \AA}$ pour $x = 0.15$.

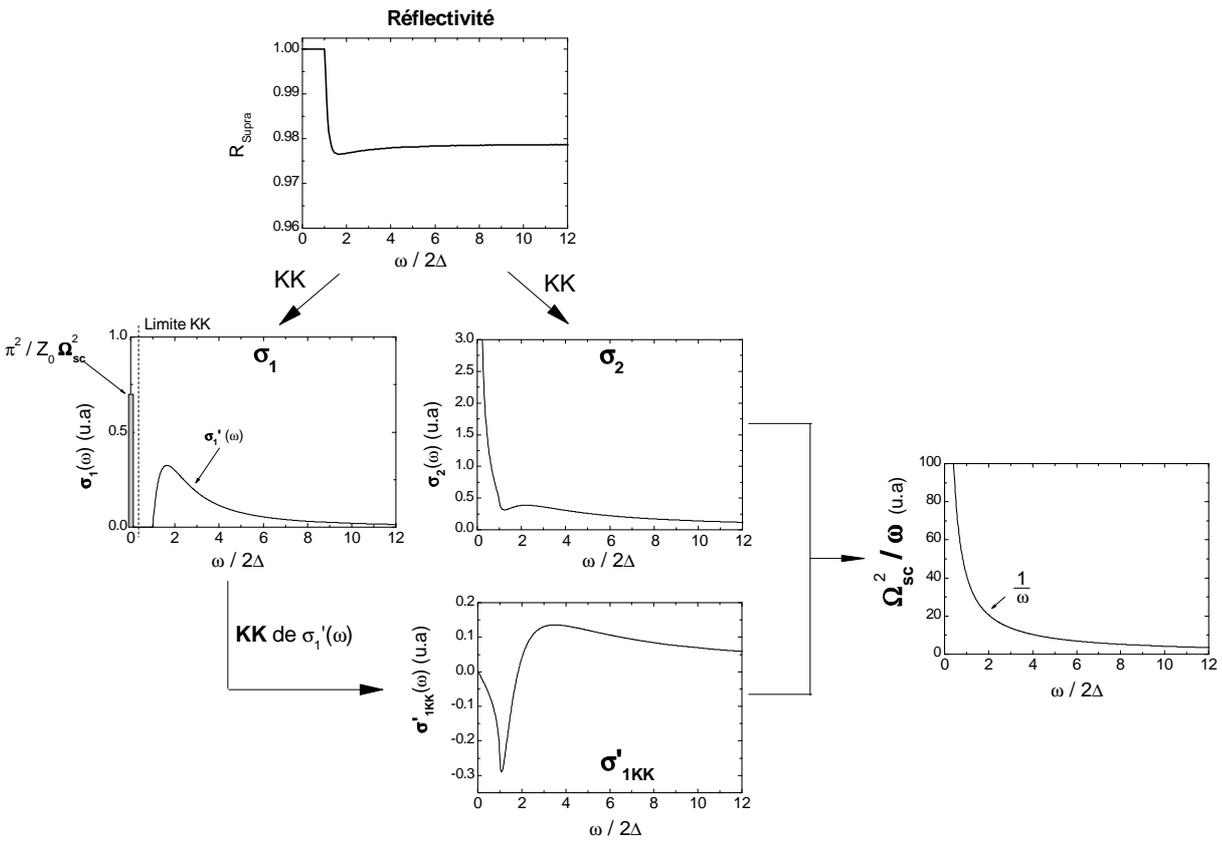


FIG. 7.33 – Représentation schématique des relations de Kramers-Kronig (KK) permettant de trouver Ω_{sc} (équation 7.21) en utilisant un spectre de réflectivité de type BCS.

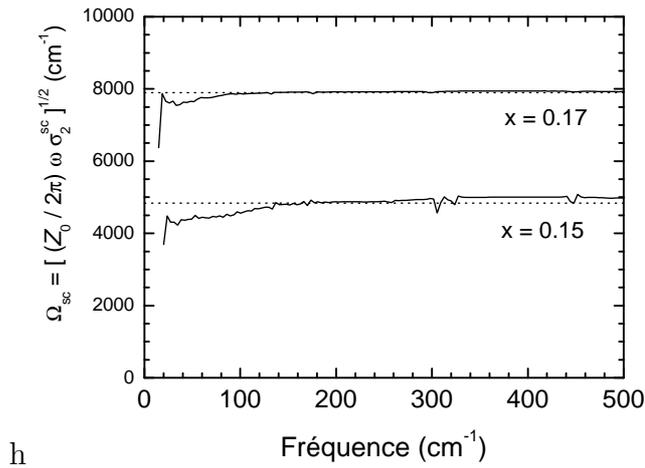


FIG. 7.34 – Ω_{sc} calculé à partir de l'équation 7.21. Les droites en pointillés permettent de déterminer graphiquement Ω_{sc}

Perte de poids spectral dans σ_1

Nous avons donc calculé Ω_{sc} , la première quantité dans la relation de Ferrell, Glover et Tinkham (FGT). Celle-ci doit être comparée à la perte de poids spectral de σ_1 à fréquence finie. Il faut donc calculer l'intégrale σ_1 à 25K et à 5K dans toute la gamme spectrale mesurée $[20; 21000] \text{ cm}^{-1}$. Nous préférons effectuer une intégrale partielle dans le but de déterminer jusqu'à quelle fréquence il est nécessaire d'intégrer σ_1 pour satisfaire cette règle de somme de FGT. On définit alors ce poids spectral partiel perdu dans σ_1 par :

$$\Lambda^2(\omega) = \frac{Z_0}{\pi^2} \int_{0^+}^{\omega} [\sigma_1^N(\omega') - \sigma_1^S(\omega')] d\omega', \quad (7.22)$$

où "N" représente l'état normal et "S" l'état supraconducteur.

Λ représente la contribution des états de 0^+ à ω transférés dans le condensat superfluide. Dans la limite $\omega \rightarrow \infty$, $\Omega_{sc} = \Lambda(\omega \rightarrow \infty)$ par définition. On notera par la suite $\Delta\sigma_1 = \sigma_1^N - \sigma_1^S$. D'après l'équation 7.22, pour calculer $\Lambda(\omega)$ correctement il faut en théorie intégrer $\Delta\sigma_1$ à partir de 0^+ cm^{-1} . Or les mesures commencent elles à 20 cm^{-1} . Pour extraire les données dans l'intervalle $[0^+, 20] \text{ cm}^{-1}$, compte tenu de l'allure basse fréquence de $\sigma_1(\omega)$ (voir figure 7.32), nous avons ajusté σ_1 avec un Drude pour $x=0.15$ à 5K et nous avons fixé $\sigma_1=0$ pour $x=0.17$. Cette extrapolation extrême aura pour conséquence de vraisemblablement surestimer $\Lambda(\omega)$ pour l'échantillon optimalement dopé. La figure 7.35 montre $\Lambda(\omega)$ pour $x=0.15$ et 0.17 . Il est maintenant possible de vérifier la règle de somme de FGT. Les fréquences de plasma supraconductrices Ω_{sc} , calculées précédemment en utilisant la figure 7.34, sont indiquées par des lignes en pointillées dans le figure 7.35. Les zones hachurées représentent leurs barres d'erreurs. Dans cette zone, on constate alors que la règle de somme FGT est satisfaite autour de 200 cm^{-1} .

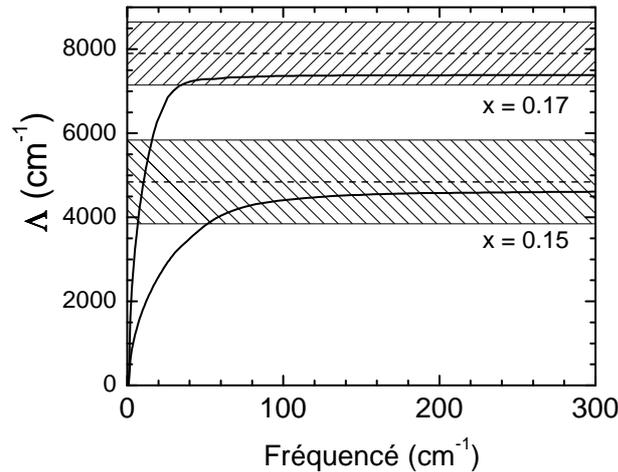


FIG. 7.35 – Règle de somme de Ferrell, Glover et Tinkham (FGT) pour PCCO $x=0.15$ et $x=0.17$. Les fréquences de plasma supraconductrices Ω_{sc} (calculées en utilisant la figure 7.34) sont indiquées par des lignes en pointillés. Les zones hachurées représentent la barre d'erreurs sur Ω_{sc} .

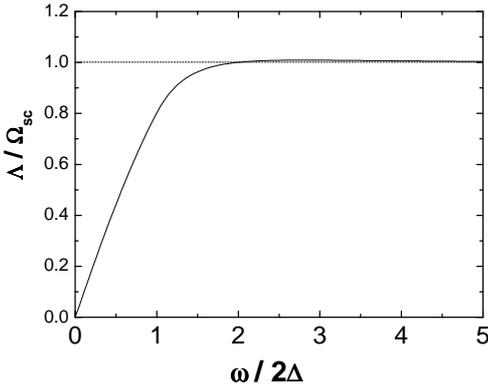


FIG. 7.36 – Règle de somme de Ferrell, Glover et Tinkham (FGT) dans le cadre de la théorie BCS. Contrairement à la figure 7.35, la courbe tracée tend vers 1 car elle représente Δ normalisé par rapport à Ω_{sc} . Les paramètres utilisés dans ce calcul sont identiques à ceux utilisés figure 7.30 : dans l'état normal, modèle de Drude avec $1/\tau(0)=85\text{cm}^{-1}$; $\Omega_p=8000\text{cm}^{-1}$; dans l'état supra, modèle BCS avec $2\Delta=60\text{cm}^{-1}$, $T_c=21\text{K}$, $T=5\text{K}$.

Comparons ce résultat de l'état supraconducteur des dopés aux électrons avec (i) les supraconducteurs classiques et (ii) les cuprates dopés aux trous :

- (i) Pour un supraconducteur classique décrit par la théorie BCS, l'énergie permettant de satisfaire la règle de somme de FGT est de l'ordre de 4 à 5 fois plus grande que celle du gap supraconducteur (voir figure 7.36 et figure 5.14 page 99). Cette énergie est caractéristique de l'interaction électron-phonon responsable de l'apparition de la supraconductivité.
- (ii) Pour des supraconducteurs dopés aux trous (figure 7.37), il est nécessaire d'intégrer $\Delta\sigma_1$ grâce à l'équation 7.22, à très haute énergie pour satisfaire la règle de somme FGT : typiquement 2eV pour $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ et 0.5eV pour $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ tous deux sousdopés [76] [77]. Ces gammes d'énergie, très supérieures à celles des phonons, suggèrent fortement la mise en œuvre d'un mécanisme d'appariement non conventionnel ¹⁴.

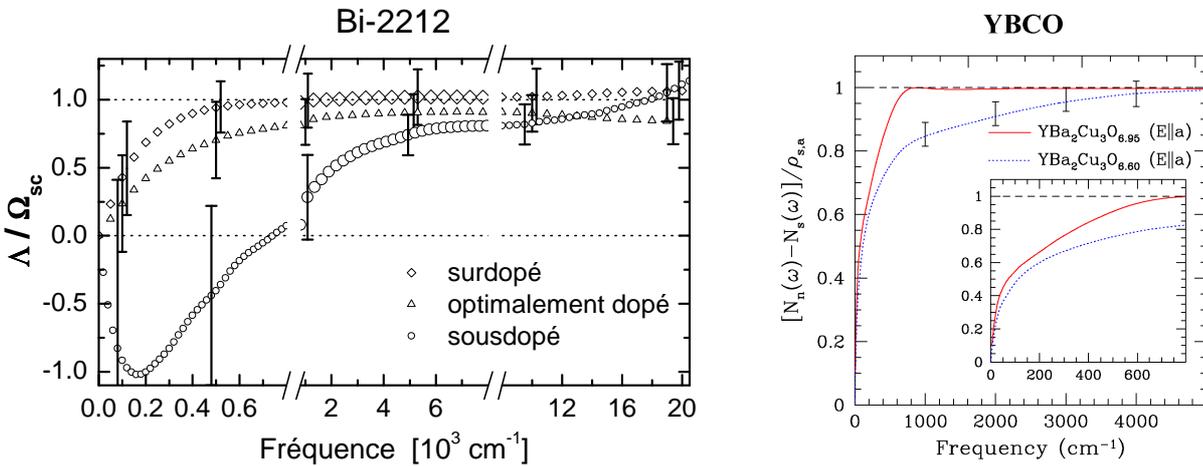


FIG. 7.37 – Gauche : Règle de somme FGT mesurée pour Bi-2212 sousdopé, optimalement dopé et surdopé [76]. Droite : Règle de somme FGT mesurée pour YBCO [77] sousdopé et optimalement dopé. Il est nécessaire d'intégrer $\Delta\sigma_1$ jusqu'à des hautes énergies pour retrouver le poids spectral transféré dans le condensat superfluide dans le cas sousdopé.

¹⁴il est difficile d'aller au-delà, ces résultats ayant suscité à ce jour de nombreuses interprétations.

Pour les échantillons PCCO optimalement dopé et surdopé étudiés, les résultats de cette analyse permettent de montrer que les états contribuant à la formation du condensat superfluide se trouvent à des énergies conventionnelles, comparables par exemple au spectre de phonons.

Chapitre 8

Les Manganites

Ces 10 dernières années, de nombreux groupes ont étudié la famille des manganites. D'un point de vue théorique leur étude présente un nouvel angle d'attaque pour comprendre les systèmes à électrons fortement corrélés [133]. D'un point de vue technologique certains composés présentent une magnéto-résistance colossale, indispensable dans le secteur de la spintronique. D'un point de vue expérimental, dans notre cas en optique, les propriétés de ces matériaux varient suffisamment en fonction de la température pour effectuer une analyse détaillée.

Cependant la richesse des transitions magnétiques et électriques observées dans ces échantillons, ne permet pas d'accéder facilement à une vision globale de la physique de ces matériaux. S'il l'on regarde la diversité des échantillons étudiés, on comprend vite que chaque famille possède ses propres caractéristiques, difficilement transposables entre elles. Nous nous concentrons ici sur $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO), une des manganites les plus étudiées. Nous décrirons dans ce chapitre les bases théoriques et expérimentales qui nous seront nécessaires lors de l'analyse des résultats.

8.1 Structure

A dopage nul, le composé LaMnO_3 a une structure cubique centrée (voir figure 8.1 de gauche). En remplaçant des ions La par des ions Ca, la structure est légèrement distordue car ces ions n'ont pas le même rayon ionique (voir figure 8.1 de droite) Le facteur t de Goldschmidt permet de quantifier cet effet :

$$t = \frac{r_{La/Ca} - r_O}{\sqrt{2}(r_O + r_{Mn})} \quad (8.1)$$

où $r_{La/Ca}$ est la moyenne pondérée des rayons ioniques de La et Ca ; r_O le rayon ionique des ions O ; r_{Mn} le rayon ionique des ions Mn.

Si $t=1$, la structure est cubique. Si $t < 1$, la structure devient orthorhombique ou rhomboédrique. La limite de stabilité de la structure pérovskite se produit pour $t=0.75$.

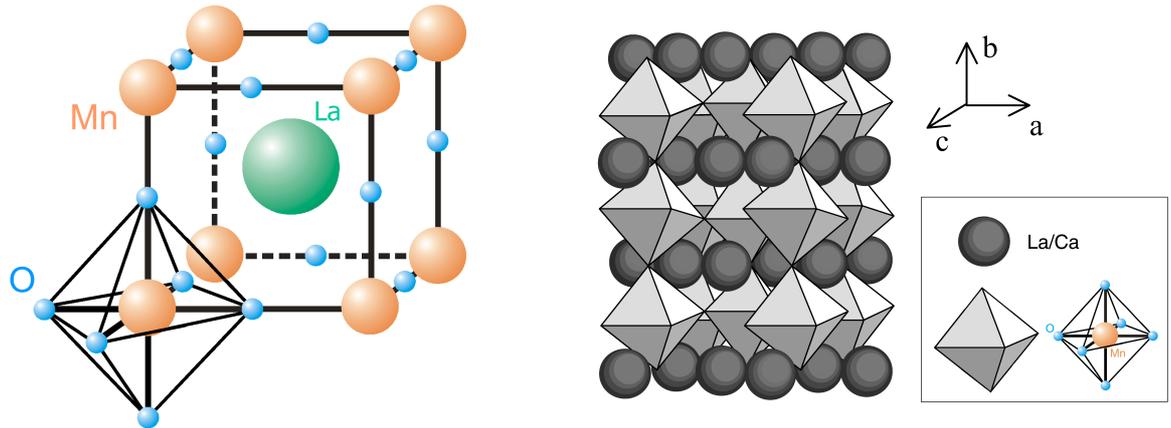


FIG. 8.1 – Gauche : Structure de la manganite non dopée LaMnO_3 Droite : Structure de la manganite dopée $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$. Les octaèdres MnO_6 sont légèrement distordus car les rayons ioniques de La et Ca sont différents.

8.2 Configuration électronique

La valence des ions lanthane et oxygène sont La^{3+} et O^{2-} . Dans le composé non dopé la valence de Mn est donc 3+ pour satisfaire la neutralité des charges. La configuration électronique de l'atome neutre Mn est $3d^54s^2$. Placé dans le champ cristallin, il y a levée de la dégénérescence de l'orbitale d . Les niveaux t_{2g} et e_g sont séparés d'une énergie Δ_{cc} (voir figure 8.2(a)).

En comparant cette énergie Δ_{cc} avec l'énergie de couplage nécessaire pour appairer deux spins, le composé La^{3+} , O^{2-} se place dans la limite "champ fort, bas spin". La configuration électronique la plus favorable est composée de 3 électrons dans le niveau t_{2g} et un électron dans le niveau e_g . Par règle de Hund les spins des électrons dans ces deux niveaux sont parallèles.

Il est encore possible de diminuer la répulsion coulombienne entre l'orbitale d de Mn et les orbitales $2p$ de l'ion O par l'intermédiaire d'un nouvel abaissement de symétrie. Celui ci consiste en la distorsion des octaèdres MnO_6 . Ce phénomène s'appelle l'effet Jahn-Teller. La bande e_g se sépare alors en deux niveaux comme on peut le voir figure 8.2. L'élongation selon z stabilise l'orbitale d_{z^2} alors que la compression selon z stabilise l'orbitale $d_{x^2-y^2}$.

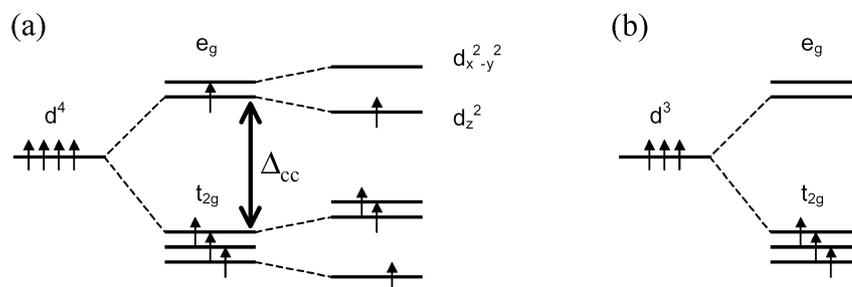


FIG. 8.2 – (a) configuration électronique de l'ion Mn^{3+} . (b) configuration électronique de l'ion Mn^{4+}

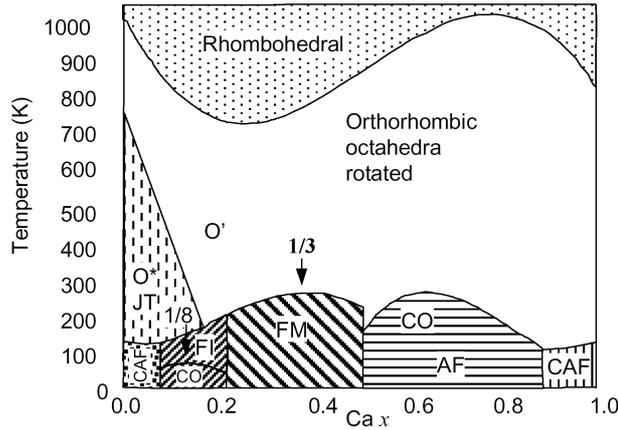


FIG. 8.3 – Diagramme de phase de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ sous forme de cristal avec les phases - FM : Métal ferromagnétique, CO : ordre de charge, AF : antiferromagnétique, FI : isolant ferromagnétique, O' : orthorhombique paramagnétique/isolant, O* : orthorhombique distorsion Jahn-Teller, CAF : antiferromagnétique canté. Remarquons que les échantillons sous forme de couche mince présentent des températures de transition légèrement différentes provenant des effets de contrainte dus au substrat [134]

Pour $LaMnO_3$ cette modification structurale donne lieu à des déplacements corrélés et coopératifs car la distorsion d'un octaèdre induit une distorsion de ces voisins. La configuration la plus favorable correspond alors alternativement à d_{z^2} selon x ou selon y . Les orbitales s'arrangent ainsi de façon périodique dans tout le cristal (ordre orbital) ; la bande correspondante est totalement remplie et le composé est isolant.

En substituant le cation trivalent La avec un cation bivalent Ca on obtient la composition $Ca^{2+}Mn^{4+}O_3$. L'ion Mn a alors une valence 4+ avec 3 électrons dans sa couche d . Cet ion n'est pas soumis à l'effet Jahn Teller et présente les niveaux électroniques de la figure 8.2(b). Les deux composés $LaMnO_3$ et $CaMnO_3$ sont antiferromagnétiques isolants (phase CAF figure 8.3, pour $x = 0$ et $x = 1$).

En effectuant une substitution partielle des ions La par Ca, on obtient la composition $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. Les ions Mn ont alors une valence mixte : (x) ions sont Mn^{3+} et ($1-x$) ions sont Mn^{4+} . Comme les ions 4+ ne sont pas soumis à l'effet Jahn Teller, la distorsion coopérative et l'ordre orbital sont d'autant plus perturbés que x augmente. A partir d'une certaine valeur de x , les électrons occupant les niveaux e_g se délocalisent. Comme on peut le voir figure 8.3, le diagramme de phase de ce composé est très varié. Au cours de ce chapitre nous nous concentrerons sur le dopage $x=1/3$ (indiqué par une flèche dans le diagramme de phase 8.3).

Le structure de bande de $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ a été calculée par Pickett et Singh [135]. A température nulle, l'hybridation de O $2p$ et Mn $3d$ forment une bande qui intercepte le niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaire. La bande des électrons de spin minoritaire traverse un gap. Le composé $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ est donc un semi-métal.

8.3 Double échange

Rappelons que par règle de Hund le spin de l'électron e_g est parallèle à celui des autres électrons dans les couches t_{2g} des ions Mn. En se déplaçant, l'électron du niveau e_g véhicule le couplage ferromagnétique et impose que tous les spins des sites t_{2g} accessibles soient alignés parallèlement entre eux. A basse température, cette délocalisation permet donc au composé de devenir *métallique et ferromagnétique*.

Ce modèle dit de double échange a été proposé par Zener en 1951 [136] et a été affiné en 1955 par Anderson et Hasegawa [137] qui établirent que l'intégrale de transfert d'un électron e_g d'un site à l'autre varie comme $\cos\frac{\theta}{2}$, θ étant l'angle formé par les spins en site t_{2g} voisins. Suivant la taille moyenne de l'ion $r_{La/Ca}$ (équation 8.1), il devient claire que les propriétés magnétiques et de transport sont alors étroitement liées aux effets stériques¹. Autour de $x=1/3$, l'aimantation à saturation est de $4-x \mu_B$ ($3 \mu_B$ pour chaque moment localisé des ions Mn^{4+} plus $(1-x) \mu_B$ pour chaque électron e_g).

8.3.1 Propriétés de Transport

Dans un élément semi-métallique ferromagnétique le retournement de spin des porteurs de charge n'est en principe pas permis à température nulle. Lorsque l'énergie thermique devient suffisante pour rendre accessible les spins minoritaires, le retournement de spin peut se produire. Récemment, Calderon et *al.* [140] ont étudié la dépendance de la résistivité à basse température d'un système soumis au double échange. Ils ont obtenu une dépendance de la résistivité en $T^{5/2}$ due au couplage entre les ondes de spin des ions t_{2g} et celles des électrons itinérants. Cette variation permet de reproduire la résistivité expérimentale à basse température [141].

8.4 Transition isolant métal

En 1995, A. Millis [142] a remarqué que les propriétés de transport des manganites à valence mixte ne pouvaient pas simplement être expliquées quantitativement par le modèle de double échange. Il est nécessaire d'intégrer un couplage électron-phonon. Celui ci se manifeste d'autant plus que la température augmente ce qui réduit sensiblement l'énergie cinétique des électrons de conduction. A haute température, les porteurs de charge se "localisent" et forment ainsi des polarons, ce qui mène à une conduction thermiquement activée. Les courbes de conductivité optique dans le cadre de ce modèle sont tracées figure 8.4. La résistivité DC peut alors être modélisée par une loi de type Arrhenius (équation 8.2 ci-dessous) ou une loi variable range hopping.

$$\rho_{Ins}(T) = BT e^{(E_a/k_B T)} \quad (8.2)$$

E_a étant l'énergie d'activation.

¹pour une concentration très différente de $x=1/3$, l'interaction de superéchange entre les ions Mn via les oxygènes peut devenir dominante. Pour plus de détails, se reporter à [138, 139]

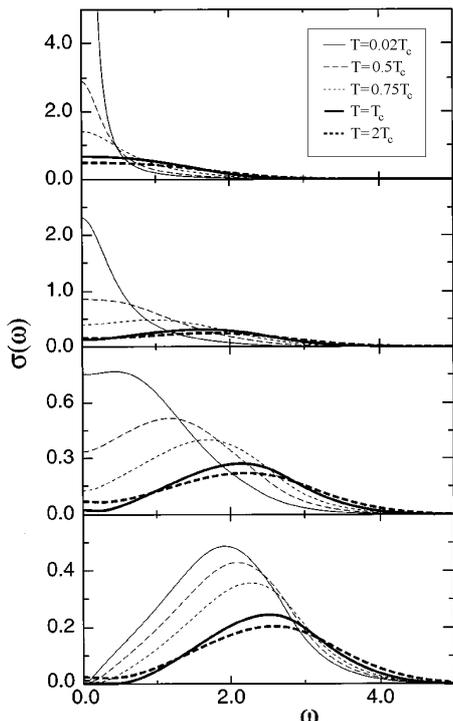


FIG. 8.4 – Courbe de conductivité optique calculée par Millis *et al.* [142] pour différentes valeurs du couplage électron phonon $\lambda = 0.71, 1, 1.08, 1.15$ (de haut en bas).

8.4.1 Séparation de phase

Récemment plusieurs études expérimentales ont mis en évidence une séparation de phase dans plusieurs manganites². Décrivons les mesures microscopiques permettant de mettre en évidence cette séparation de phase.

STM - Proche de la transition isolant métal, Fäth *et al.* [144] ont observé de fortes inhomogénéités dans la conductance vue par STM dans le composé $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$. (voir figure 8.5). Celles-ci ont été interprétées par la coexistence de région métallique et des régions fortement résistives. En appliquant un champ magnétique ou en diminuant la température, on remarque que les domaines métalliques augmentent de taille.

MFM - Uehara *et al.* [145] ont utilisé un MFM (microscope à force magnétique) pour cartographier les domaines magnétiques du composé $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$. Cette technique consiste à utiliser un microscope à force atomique avec une pointe magnétique. La variation du signal mesuré en fonction de la température est tracée figure 8.6.

En comparant ces études MFM et STM on remarque que la taille des domaines des inhomogénéités électroniques et magnétiques varie de 10nm à $1\mu\text{m}$. Décrivons à présent comment cette séparation de phase se manifeste dans les mesures macroscopiques.

²Les raisons microscopiques de cette séparation de phases ne sont pas encore comprises. Cependant dans le cadre d'un léger désordre ou de contraintes des couches minces dues au substrat, ce phénomène peut se produire assez naturellement car les énergies libres des phases isolant/para et métal/ferro sont très proches [143]

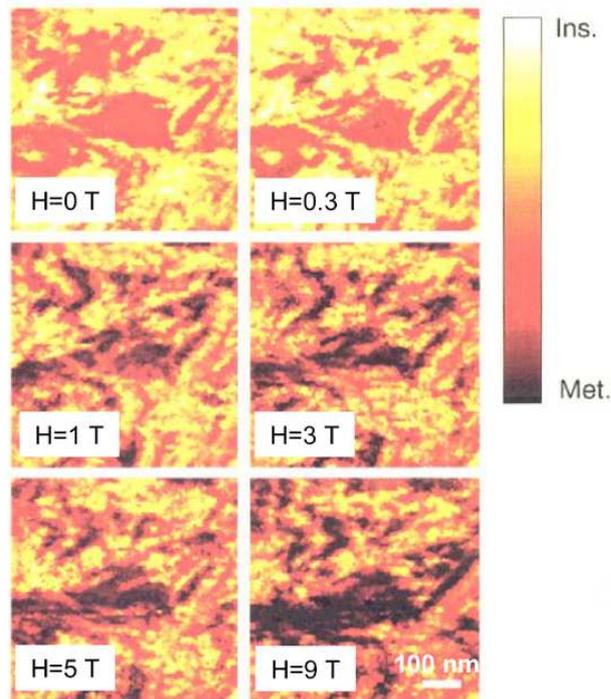


FIG. 8.5 – Image STM de la variation local de la conductivite de $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ à $T = T_c$ sous l'application d'un champs magnatique[144].

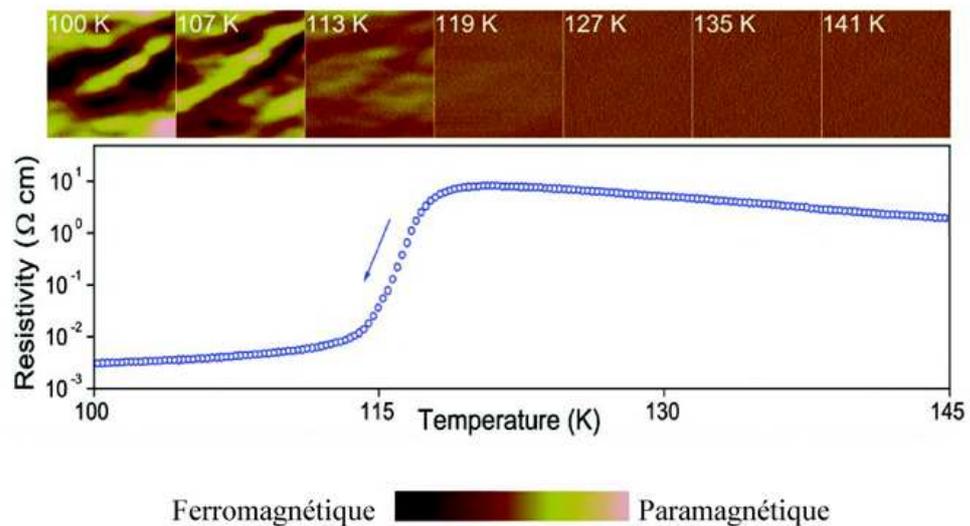


FIG. 8.6 – Image de microscope à force magnétique de $7.5\mu m \times 7.5\mu m$. On distingue de nettes inhomogénéités entre les régions paramagnétiques et ferromagnétiques en dessous de T_{max} . [145]

8.4.2 Résistivité et Aimantation

Les figures 8.7 reportent les mesures de résistivité $R(T,H)$ et d'aimantation $M(T,H)$. On remarque une forte dépendance de ces courbes en température et en champ magnétique. Celle-ci pourrait être due aux variations des proportions respectives des domaines métallique/ferro et isolant/para, cependant la signature définitive de séparation de phase ne peut pas être explicitement démontrée en utilisant ces courbes. Citons deux études qui tentent de montrer cette signature sans faire appel à des modèles spécifiques.

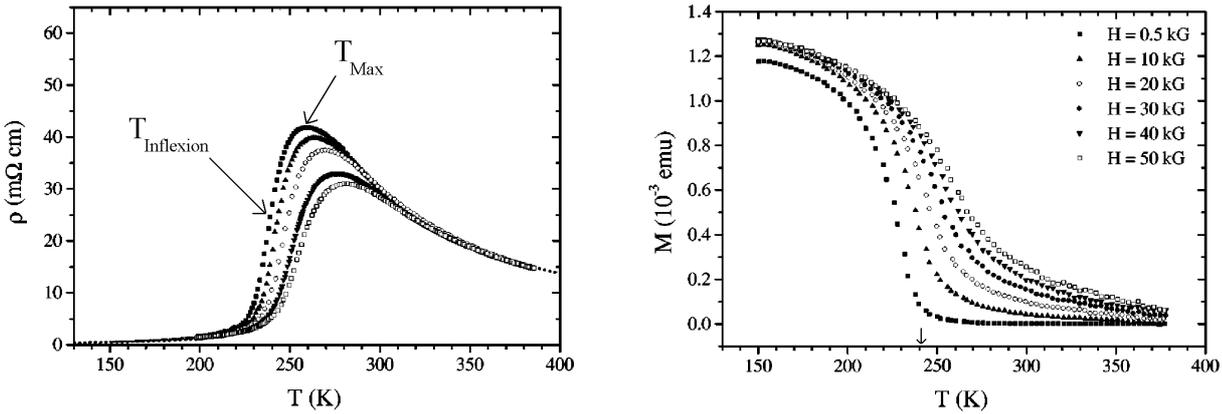


FIG. 8.7 – Courbes de résistivité (gauche) et d'aimantation (droite) de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ en fonction de la température et du champ magnétique. On définit grâce à ces courbes T_{max} et $T_{\text{inflexion}}$ comme étant la température du maximum et du point d'inflexion dans les courbes de résistivité. La flèche ajoutée dans la figure de droite représente la détermination habituelle de la température T_{Curie} à partir de la courbe $M(0.5\text{kG}, T)$ [146]

Bruit de Résistivité

Des mesures de bruit de résistivité ont été effectuées sur $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (figure 8.8). En abaissant la température, on remarque que le bruit augmente de trois ordres de grandeurs à $T_{\text{Inflexion}}$. Cette “divergence” du bruit est une conséquence directe de transport de type percolatif. En effet, au voisinage du seuil de percolation, la conduction est dominée par des chemins de conduction très étroits liant de gros “clusters”. La fluctuation d'une phase à une autre de certains de ces liens critiques a une conséquence dramatique sur la conductivité globale du réseau métallique, augmentant donc de façon considérable le bruit de la mesure. Dans le cadre de cette séparation de phase, la température T_{max} est simplement la température à laquelle la fraction métallique f est suffisamment importante pour inverser la pente de la résistivité $d\rho/dT > 0$.

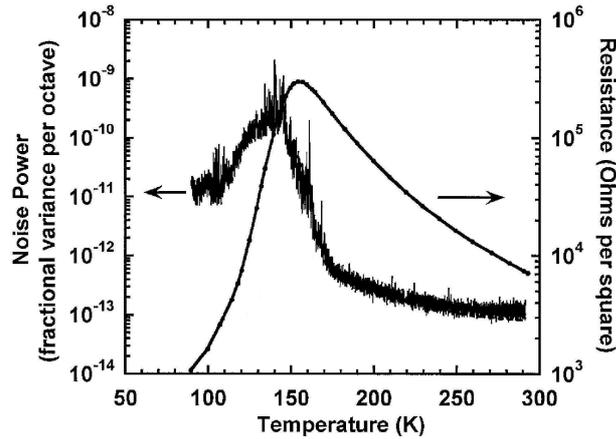


FIG. 8.8 – *Mesure du bruit dans la mesure de résistance*[147]. Le maximum se produit autour du point d'inflexion de la transition Isolant/Métal. On notera que la température de transition $T_{max}=150K$ est bien plus basse que dans l'échantillon étudié car il y a sûrement des effets de contrainte venant du substrat.

Mesure magnétique

Pour montrer le caractère anormal de la transition paramagnétique/ferromagnétique dans $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, Zeise et *al.* ont réalisé des tracés d'Arrott de cette manganite. Rappelons tout d'abord les caractéristiques de ce type de tracé. Les tracés d'Arrott reportent $M^2(T_{constant}, H)$ en fonction de H/M pour diverses températures. Dans un ferromagnétique classique tel que $\text{Lu}_3\text{Co}_{7.77}\text{Sn}_4$ (voir figure 8.9 de gauche), on peut aisément montrer dans le théorie de Landau que des mesures reportées d'une telle façon forment des droites (pour plus de détail voir [148]). Au dessus de T_{Curie} (voir figure 8.9 milieu), l'ordonnée à l'origine de ces droites est égale à l'aimantation spontanée élevée au carré. En dessous de la T_{Curie} , l'ordonnée à l'origine est égale à l'inverse de la susceptibilité. Pour $T = T_{Curie}$, la droite $M^2(T_{constant}, H)$ vs. (H/M) passe par l'origine. Ces tracés permettent donc de déterminer la T_{Curie} avec précision, sans ajustement.

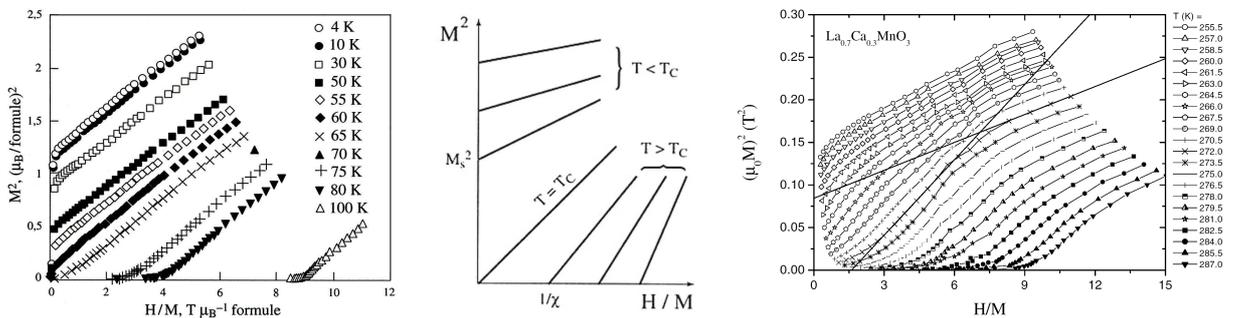


FIG. 8.9 – *Gauche*[148] : Tracé d'Arrott obtenu pour $\text{Lu}_3\text{Co}_{7.77}\text{Sn}_4$ (ferromagnétique classique). On peut identifier la courbe passant par l'origine comme la température de Curie[148]. *Milieu*[148] : Tracé d'Arrott théorique pour un corps ferromagnétique. *Droite*[141] : Tracé d'Arrott de LCMO $x=1/3$

Le résultat obtenu pour la manganite LCMO [141] (figure 8.9 de droite) indique clairement que ces tracés ne sont jamais linéaires³. Cette caractéristique se comprend dans le cadre d'un mélange de domaines ferromagnétiques et paramagnétiques. En effet, en variant le champ magnétique H de 0 à 5 Tesla, on favorise énergétiquement la phase ferromagnétique par rapport à la phase paramagnétique. En conséquence, les domaines ferromagnétiques augmentent en taille. Le champ magnétique joue donc un rôle similaire à la température⁴, ce qui rend impossible toute tentative l'exploitation des tracés d'Arrott. Il devient donc difficile de définir une T_{Curie} en présence de séparation de phase. Certains modèles [101] utilisent une distribution de température de transition pour ajuster l'aimantation. La flèche figure 8.7 de droite peut en première approximation indiquer la température de Curie max de cette distribution.

Approche théorique de la séparation de phase

Peu d'études ont essayé d'évaluer quantitativement les conséquences de cette séparation de phases dans les courbes d'aimantation et de résistivité. Citons les plus approfondies :

- Jaime et al. ont développé une théorie phénoménologique utilisant un modèle à deux fluides [146]. Celui-ci émet l'hypothèse que le paramètre d'ordre du système c est donné par la solution de l'équation 8.3 :

$$c = \tanh[(1 - \alpha + \gamma m^2 + \beta)c] \quad (8.3)$$

Où m est l'aimantation du système, et α et β sont des paramètres ajustables. Ce paramètre d'ordre permet d'ajuster de façon auto-cohérente l'aimantation, la résistivité et le coefficient Seebeck en fonction de la température et du champ magnétique.

- Un modèle de séparation de phase isolant/métal bien plus élaboré a été calculé en utilisant des simulations Monte Carlo dans un réseau 100×100 [151, 152]. Les courbes de résistivité en fonction du champ magnétique et de la température sont tracées figure 8.10⁵

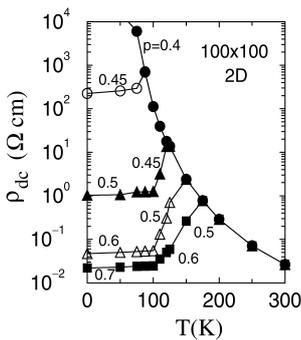


FIG. 8.10 – Calcul de résistivité d'un réseau de résistance 100×100 par simulation Monte Carlo. La proportion métallique f varie en fonction de la température dans ces calculs (certaines valeurs représentatives de cette quantité sont indiquées sur le graphique)[151, 152]

³Les tracés d'Arrott d'autres manganites telles que LSMO $x=0.2$ présentent des variations plus classiques, voir référence [149]

⁴A partir des courbes de résistivité et de conductivité optique [150], on peut évaluer que 1.6 Tesla équivaut à 1K (proche de la transition isolant/métal)

⁵Notons que la manière dont l'aimantation de chaque domaine métallique / ferromagnétique s'oriente par rapport aux autres domaines en fonction de la température est modélisée dans cette simulation.

Jusqu'à présent la réponse optique de ces deux modèles n'a pas été envisagée. Dans le chapitre 5 (page 100) nous avons développé un modèle très simplifié et analytique de milieu effectif pour traiter les données. Nous verrons comment $\rho(T)$, $M(T, H)$ et ΔT peuvent s'expliquer de façon cohérente avec les mesures optiques.

8.4.3 Fraction volumique f

Quelque soit le modèle utilisé pour rendre compte de ces inhomogénéités, il est nécessaire de connaître les proportions volumiques relatives des différentes phases dans le système en fonction de la température. Celles-ci ont pu être mesurée expérimentalement grâce à des mesures de RMN [153] et STM [154](voir figures 8.11). Ces courbes montrent que la fraction volumique f ferromagnétique/métallique est égale à l'aimantation du système (normalisé par rapport l'aimantation à saturation) $M(T, H \sim H_{\text{alignement}})$. Le champ $H_{\text{alignement}}$ représente le champ nécessaire pour aligner et saturer chaque domaine ferromagnétique du mélange dans une direction privilégiée; [153](voir figure 8.12).

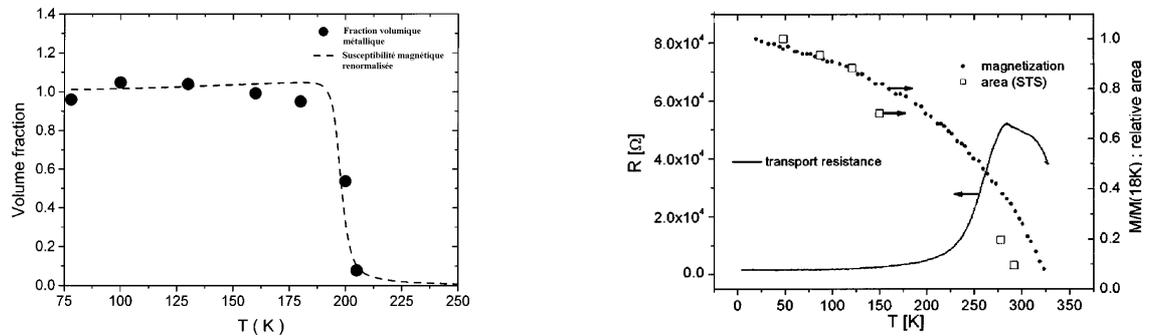


FIG. 8.11 – Gauche : Fraction volumique métallique en fonction de la température pour le composé $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ déterminé en RMN [153]. Droite : Fraction de surface métallique en fonction de la température du composé $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ détermine en STM.[154]

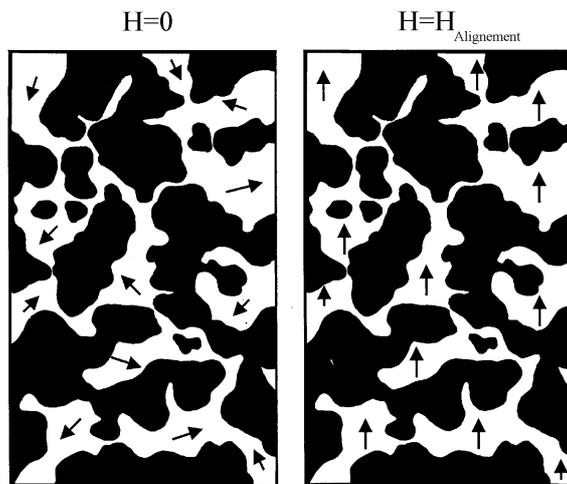


FIG. 8.12 – Représentation schématique de l'effet du champ magnétique sur les domaines ferromagnétiques (en blanc). Pour un champ magnétique $H < H_{\text{alignement}}$, les domaines ferromagnétiques présentent une aimantation dont les directions sont aléatoires et peuvent donc se compenser entre elles. Pour $H = H_{\text{alignement}}$, chaque domaine ferromagnétique s'aligne dans la direction du champ magnétique et présente une aimantation à saturation.[145, 153]

8.5 Problématique

Pour décrire les propriétés microscopiques des manganites, il est nécessaire de prendre en compte les couplages spin/orbite/réseau cristallin. Cependant, dans certaines manganites telles que $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, des inhomogénéités électroniques et magnétiques se développent dans une large gamme de température. Jusqu'à présent les études optiques publiées n'ont pas pris en compte ces inhomogénéités lors de l'analyse des résultats. Dans le chapitre suivant nous tenterons donc d'élaborer et de valider un modèle pouvant expliquer les propriétés optiques d'un système présentant de la séparation de phase. Ce modèle, appliqué aux cuprates dopés aux électrons dans la partie 7.1.3, a permis de montrer qu'il est impossible d'interpréter nos résultats par la présence d'inhomogénéités.

Chapitre 9

Résultats expérimentaux de la manganite $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$

Ce chapitre sera consacré aux résultats expérimentaux de la manganite $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO). Nous décrirons tout d'abord les mesures physiques caractérisant l'échantillon, telles que la résistivité et l'aimantation, puis nous passerons aux mesures optiques.

9.1 Résistivité $\rho(T)$ et aimantation $M(T, H)$

La figure 9.1 montre la résistivité $\rho(T)$ et la courbe d'aimantation $M(T, 500\text{Oe})$ en fonction de la température. Comme nous l'avons vu dans la section 8.4.2, la transition isolant métal est de nature percolative avec une température caractéristique $T_{\text{Inflexion}}=275\text{ K}$. La courbe d'aimantation présente une transition para/ferromagnétique mais il est difficile de définir une température de Curie en présence d'inhomogénéité (voir section 8.4.2). Pour mettre en évidence une signature de ce mélange de phases dans l'échantillon étudié, nous avons mesuré l'évolution de l'aimantation du système en fonction de la température et du champ magnétique. En reportant ces données sous forme de tracés d'Arrott (figure 9.2), on remarque, grâce aux droites en pointillés tangentes à la mesure à 275K, que la courbe n'est jamais linéaire. Cette anomalie indique que le comportement de cet échantillon se distingue d'une transition de phase paramagnétique/ferromagnétique classique (voir section 8.4.2).

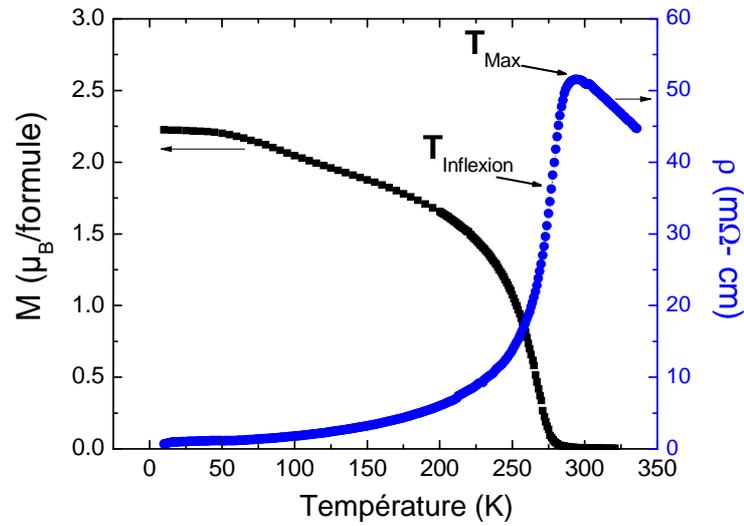


FIG. 9.1 – Courbes de résistivité et d'aimantation (à 500Oe) du composé $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ en fonction de la température. On définit $T_{max}=293$ K par le maximum dans la courbe de résistivité et $T_{Inflexion}=275K\pm 5$ K par le point d'inflexion dans la courbe de résistivité. .

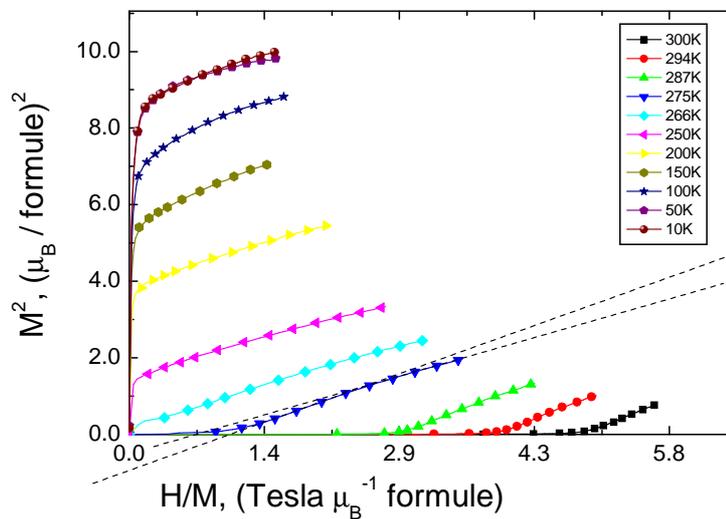


FIG. 9.2 – Tracé d'Arrott obtenu pour $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ autour de la température de transition. On notera qu'il est très difficile de trouver la courbe passant à l'origine qui correspondrait à la température de Curie du système homogène.

9.2 Réflectivité

La figure 9.3 présente la réflectivité de l'échantillon LCMO entre 300K et 5K. En dessous de la fréquence de plasma écranté $\tilde{\Omega}_p \sim 10000 \text{ cm}^{-1}$ à 5K, la réflectivité présente une montée régulière, caractéristique du système à électrons fortement corrélés. A haute température dans l'infrarouge lointain, les phonons du système (LCMO+*SrTiO*₃) sont clairement visibles dans la phase isolante. Au dessus de $\tilde{\Omega}_p$, les oscillations sont la combinaison entre des interférences dans la couche mince et des excitations des transferts de charge entre O $2p$ et le niveau e_g des ions Mn.

Si l'on regarde les changements en température, on constate tout d'abord que ces courbes présentent une évolution bien plus importante que celles montrées dans le chapitre précédent. En effet, dans ce système, la résistivité à la transition isolant-métal diminue d'un facteur 50 dans la gamme de température mesurée. Cette transition se traduit optiquement par une augmentation du poids spectral provenant des porteurs libres. Ce changement à basse fréquence écrante de plus en plus efficacement les phonons du système entre 0 et 1000 cm^{-1} quand la température diminue.

Pour éliminer la contribution du substrat *SrTiO*₃, nous avons appliqué le modèle de couche mince développé dans le chapitre 6. La conductivité optique de ce système, calculée à partir de ce modèle, est représentée dans la figure 9.3. En abaissant la température en dessous de 260K, on observe une augmentation importante du poids des quasiparticules libres, représenté par le pic de Drude centré à fréquence nulle. Cette augmentation est contrebalancée par une diminution de poids spectral au dessus de 5500 cm^{-1} . L'énergie où toutes les courbes de conductivité se croisent est appelée point isosbestique.

La fonction diélectrique modélisée permet de calculer la réflectivité intrinsèque du système. Celle ci est présentée dans la figure 9.4. L'évolution de cette fonction spectrale est très similaire aux mesures effectuées sur des monocristaux [150]. Une excitation supplémentaire à 2500 cm^{-1} ressort de l'analyse des couches minces, montrant des comportements légèrement différents entre les échantillons étudiés.

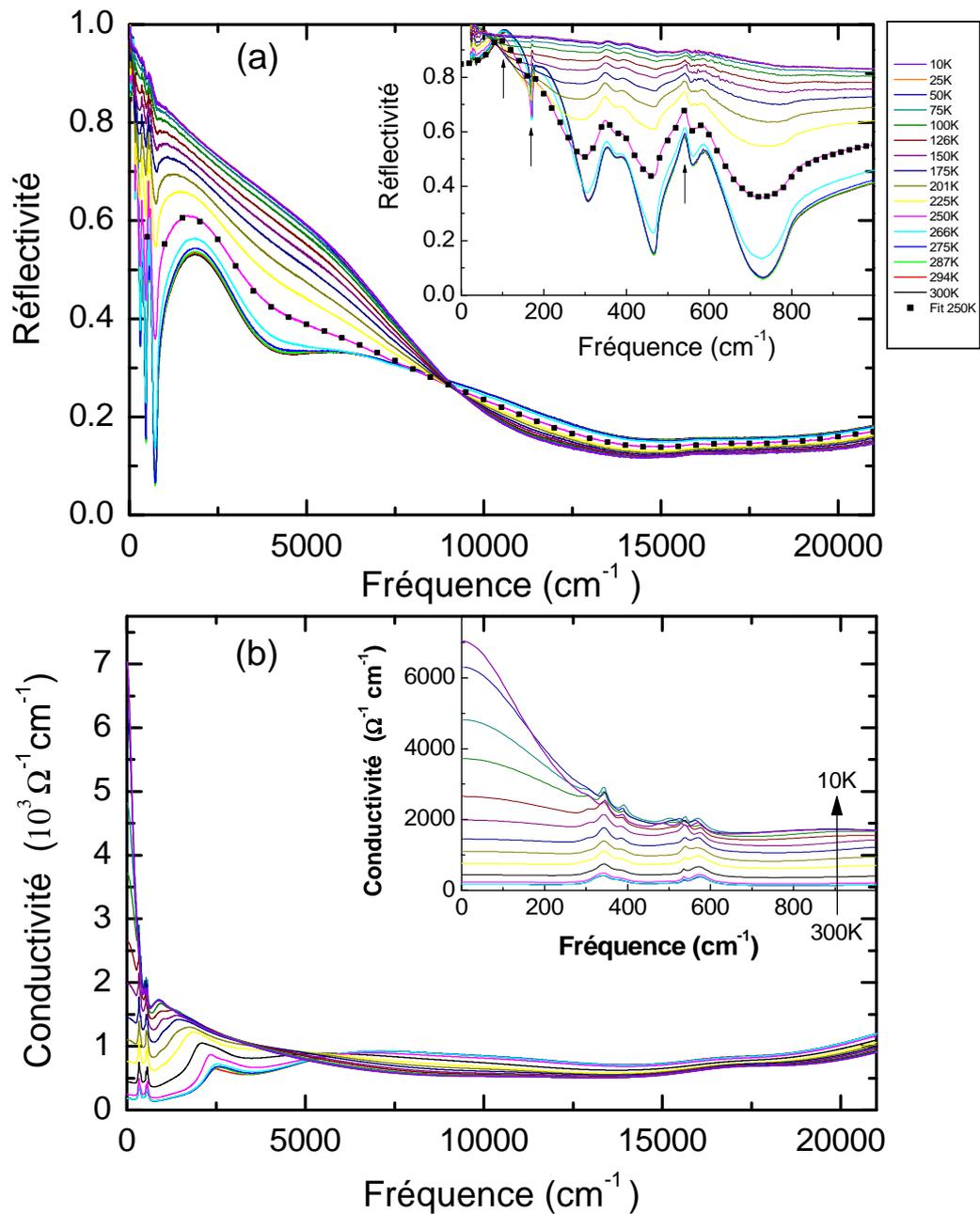


FIG. 9.3 – (a) Courbes de réflectivité de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ dans toute la gamme spectrale mesurée de 300K et 25K. Un exemple d'ajustement des courbes est tracé à 250 K. Les flèches indiquent les structures caractéristiques des phonons du substrat SrTiO_3 . (b) Spectres de conductivité optique déduits à partir des ajustements en couche mince de la réflectivité. Encart : Agrandissement de 0 à 900 cm^{-1} .

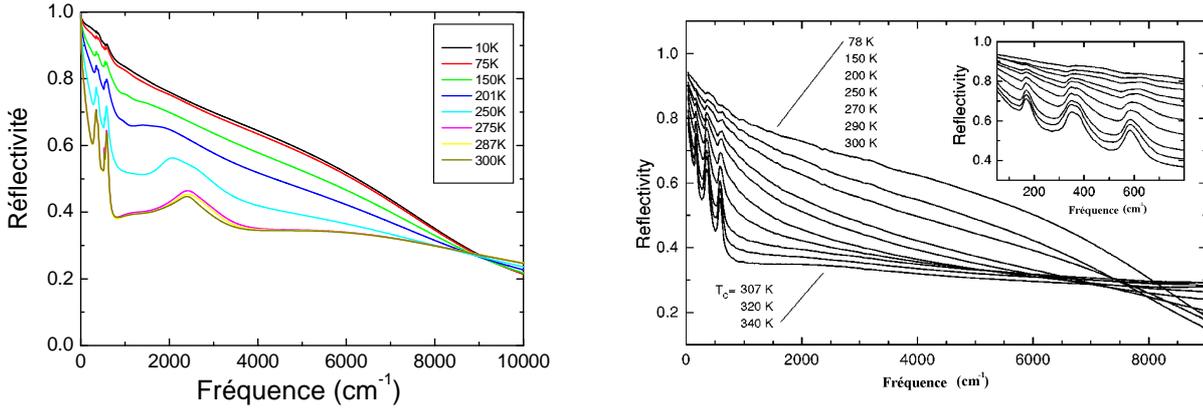


FIG. 9.4 – Gauche : Réflectivité intrinsèque déduite partir de l’ajustement des mesures de la couche mince. Droite : Réflectivité d’un monocristal de LCMO $x=0.13$ [150].

9.3 Analyse

Pour comprendre l’évolution de ces spectres de nombreux groupes ont étudié la variation du poids spectral dans diverses gammes spectrales en fonction de la température (voir par exemple référence [155]). Cette méthode permet une analyse quantitative du système, comme nous l’avons montré dans le chapitre sur $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. Elle permet a priori de révéler certaines propriétés électroniques *microscopiques* du composé. Nous savons néanmoins aujourd’hui par des mesures de AFM, RMN, d’aimantation et de STM que le composé $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ présente clairement une séparation de phase du nanomètre au micron et dans une gamme de température très large autour de la transition Isolant-Métal. Les mesures optiques de ce système, représentent donc une mesure macroscopique qui moyenne la contribution des différentes phases présentes. Les variations des poids spectraux ne reflètent nullement l’évolution des propriétés microscopiques des quasiparticules fortement corrélées constituant le système. Il est donc très délicat de tirer des conclusions de telles analyses. Nous avons décidé d’attaquer le problème différemment. La question à se poser au préalable est de savoir si les données optiques peuvent s’expliquer simplement par un mélange de deux phases dont les proportions évoluent avec la température. Pour cela, nous avons utilisé un modèle de milieu effectif dont les hypothèses ont été décrites section 5.3.2 page 100.

9.3.1 Modèle de milieu effectif

Paramètres du modèle

Définissons les paramètres de l’équation 5.111 utilisée (page 101) dans le cas de la manganite. ϵ_a représente la phase métallique (ferromagnétique), ϵ_b représente la phase isolant (paramagnétique) et $f(T)$ est la fraction volumique de la phase métallique. Ces paramètres doivent être capable de décrire la résistivité, l’aimantation et la réflectivité de système en fonction de la température.

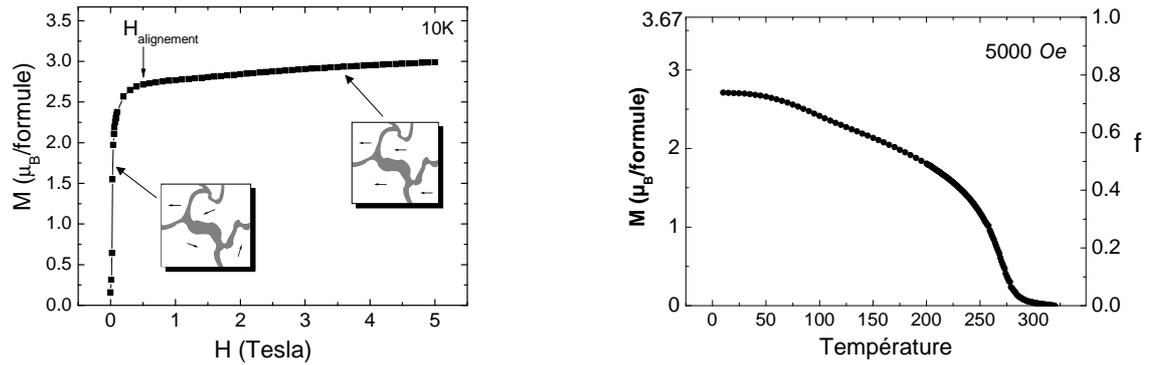


FIG. 9.5 – Gauche : Courbe d'aimantation en fonction du champ magnétique à 10K. On peut déterminer le champ $H_{\text{alignement}}$ nécessaire pour aligner les domaines ferromagnétiques déjà présents. Encart : Les domaines blancs sont métalliques, les domaines gris sont isolants. Les flèches indiquent la direction de l'aimantation de chaque domaine. Droite : Courbe d'aimantation à 5000 Oe en fonction de la température. Le double axe montre (i) l'aimantation en $\mu_B/\text{formule}$ et (ii) la fraction métallique/ferromagnétique du système calculé en prenant le rapport de cette aimantation par rapport sur l'aimantation à saturation de $3.67 \mu_B/\text{formule}$.

Fraction volumique $f(T)$ du mélange - Comme nous l'avons montré dans la section 8.4.3 (page 172), la fraction volumique des différentes phases présentes dans le composé peut se mesurer expérimentalement. Celle-ci est égale à l'aimantation du système en fonction de la température mesurée dans un champ magnétique $H_{\text{alignement}}$ [153] [145].

La valeur de $H_{\text{alignement}}$ peut être estimée en utilisant les courbes d'aimantation $M(10\text{ K}, H)$ figure 9.5. La première partie de ces courbes montre une augmentation rapide de $M(H, T)$. Ceci peut s'interpréter comme l'alignement et la saturation des domaines ferromagnétiques déjà présent à cette température. L'augmentation régulière qui suit représente au contraire l'augmentation de la taille de ces domaines. Dans ce modèle, on trouve $H_{\text{alignement}} = 5000\text{ Oe}$. La courbe $M(T, 5000\text{ Oe})$ normalisée par rapport à l'aimantation à saturation théorique de $3.67 \mu_B$ par formule, représente donc la fraction volumique $f(T)$ de la phase ferromagnétique/métallique en fonction de la température. Cette courbe est tracée avec un double axe (figure 9.5) afin d'illustrer cette équivalence¹. On trouve alors que la fraction volumique critique f_c est égale à $f(T_{\text{Inflexion}}) \sim 0.10 \pm 0.02$.

Fonction diélectrique $\epsilon_b(T)$ - La fonction diélectrique de la phase isolante a été fixée comme étant égale à la fonction diélectrique du composé mesuré à 300K. A cette température, la courbe d'aimantation indique que la fraction volumique $(1 - f)$ de la phase isolante est proche de 1. En première approximation, les fonctions optiques de cette phase isolante sont considérées indépendantes de la température, car même si elles changent, c'est de façon négligeable par rapport à la variation de la phase métallique, aux longueurs d'onde considérées.

¹Ce simple modèle permet de comprendre intuitivement pourquoi la variation de la résistivité devient comparable aux courbes d'aimantation $M(T, H > 5000\text{ Oe})$ quand tous les domaines sont alignés.

Fonction diélectrique $\epsilon_a(T)$ - Contrairement à la phase isolante, il n'existe pas de température mesurée où cette phase représente 100% du composé. Pour trouver sa fonction diélectrique, il suffit de remarquer qu'à 10K, $f=74\%$. La fonction optique mesurée $\epsilon_{eff}(10K)$ est alors la combinaison de 26% ϵ_b et de 74% $\epsilon_a(10K)$. En utilisant l'équation 5.111 on peut en déduire la fonction $\epsilon_a(10K)$ du composé pur.

Evolution en température L'évolution en température de $\epsilon_a(T)$ vient principalement du changement du temps de vie $\tau(T)$ des quasiparticules libres du système. Pour évaluer celui-ci nous avons ajusté la résistivité $\rho(T)$ en utilisant un modèle de résistance en parallèle décrivant les deux phases présentes dans le système. La résistivité de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ s'écrit alors [156] :

$$\frac{1}{\rho(T)} = \frac{1-f(T)}{\rho_{Met}(T)} + \frac{f(T)}{\rho_{Ins}(T)} \quad (9.1)$$

où $f(T)$ est la fraction volumique de la phase métallique ; $\rho_{Met}(T)$ et $\rho_{Ins}(T)$ les résistivités de la phase métallique pure et isolant pur. Elles sont égales à :

$$\rho_{Met}(T) = \rho_0 + AT^2 \quad (9.2)$$

$$\rho_{Ins}(T) = BT e^{(E/k_B T)} \quad (9.3)$$

où ρ_0 , A, B et E sont des constantes déterminées lors de l'ajustement. Cette dernière équation permet de décrire la résistivité de la phase isolante comme celle d'une phase polaronique [141] où E est l'énergie d'activation. L'ajustement de la résistivité du système en utilisant l'équation 9.1 est indiqué figure 9.6(b).

Comme nous l'avons vu dans la section 3.1.2 (page 46), quand ces système fortement corrélés sont dans l'état normal, la variation du temps de vie effectif des quasiparticules libres en fonction de la température (pour une fréquence donnée) est proportionnelle en premier approximation à l'inverse de la variation de la résistivité. Nous utiliserons donc $\rho_{Met}(T)$ ajusté (équation 9.2) pour simuler les variations de $\epsilon_a(T)$ en température².

²comme nous le verrons figure 9.9 cette modélisation permet d'obtenir un bon accord entre le modèle de milieu effectif et la mesure lorsque $f \lesssim 1$. Au contraire le choix de la variation en température de $\epsilon_a(T)$ n'a quasiment plus aucune influence dans cette analyse dès que la fraction volumique du métal f est inférieure à 0.4. Les conclusions énoncées de cette analyse restent donc identiques quelque soit la variation en température de $\epsilon_a(T)$ choisie.

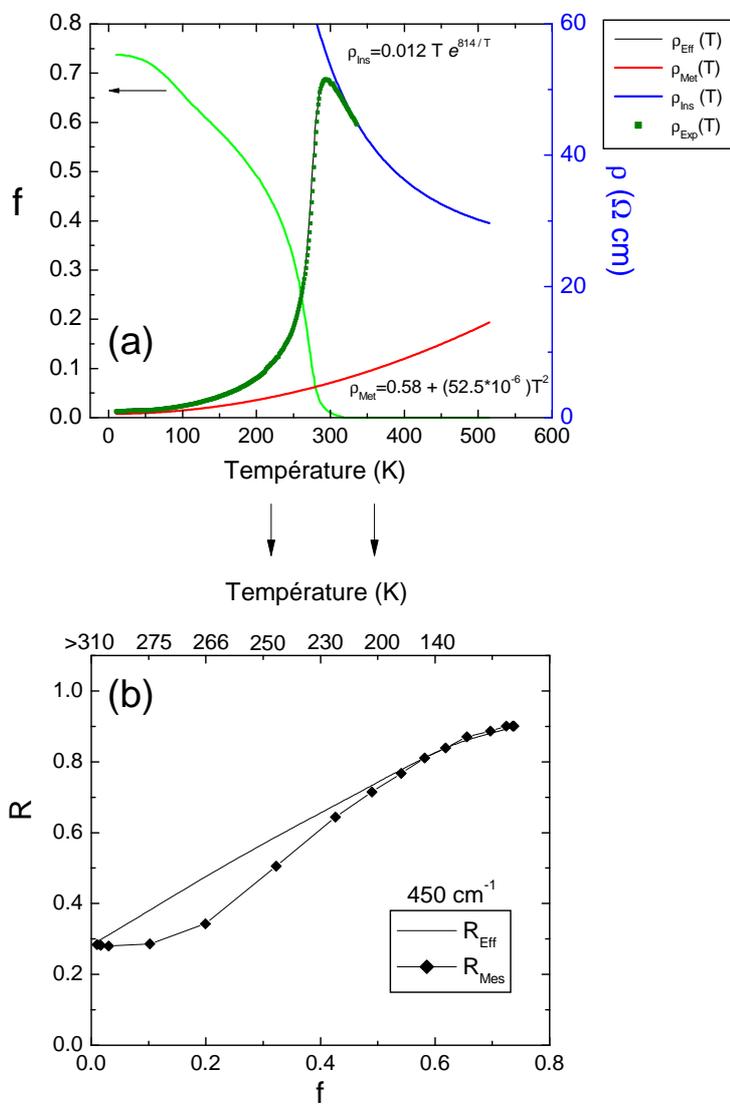


FIG. 9.6 – (a) Ajustement de la résistivité en fonction de la température en prenant un mélange métallique et isolant dont les proportions relatives sont indiquées sur l'axe opposé. (b) Réflectivité calculée et mesurée pour chaque fraction métallique. Pour $f=0\%$ et $f=74\%$ les points sont égaux par construction.

9.3.2 Résultats

Loin du seuil de percolation - L'évolution de la fonction diélectrique totale en fonction de f est donnée par l'équation 5.111. Cette fonction diélectrique permet de trouver la réflectivité du milieu effectif. La figure 9.6(b) reporte la réflectivité calculée ainsi que les mesures de l'échantillon³ pour $\omega = 450 \text{ cm}^{-1}$. Les courbes sont tracées en fonction de la fraction volumique $f(T)$ dans le but de comparer ultérieurement cette étude à d'autres systèmes plus classiques. Avec les hypothèses énumérées précédemment, les deux températures extrêmes 300K et 10K dans ce modèle de milieu effectif sont deux conditions limites. Pour ces températures $\epsilon_{eff} = \epsilon_{Exp}$ par construction, donc $R_{eff} = R_{Exp}$. On constate que le modèle de la réflectivité suit correctement les mesures dans la phase à majorité métallique pour $f > 55\%$.

Au voisinage du seuil de percolation - Autour de $f_c \sim 0.10$, le modèle n'est plus valide car les courbes calculées et expérimentales s'écartent systématiquement. Cette déviation peut s'expliquer soit par des hypothèses erronées du modèle, soit par des phénomènes proches du seuil de percolation.

Discussions des hypothèses du modèle

- La fraction volumique estimée à partir des courbes d'aimantation à 5000 Oe n'est peut être pas exacte. La figure 9.7(b) reporte la valeur de la fraction volumique $f_{opt}(T)$ nécessaire pour ajuster les valeurs calculées de la réflectivité aux valeurs mesurées (voir figure 9.7(a)). La résistivité calculée en utilisant cette nouvelle fraction volumique $f_{opt}(T)$ dans l'équation 9.2 ne permet plus de rendre compte de la variation de la résistivité expérimentale (voir figure 9.7(b)).
- Les conditions expérimentales ne sont pas similaires lors des mesures $\rho(T)$, $R(T)$ et $M(T)$ car l'aimantation du système a été mesurée sous champ magnétique de 5000 Oe . Evaluons l'effet d'un champ magnétique de 5000 Oe sur la réflectivité et la résistivité :
 - (i) Boris *et al.* [150] ont mesuré la réflectivité de LCMO $x=1/3$ sous champ magnétique. En utilisant ces données on constate que l'effet d'un champ magnétique 5000 Oe sur la réflectivité [150] n'excède pas 1%. La fraction volumique f_{opt} nécessaire pour ajuster les données ne dépend donc pas en première approximation du champ magnétique.
 - (ii) compte tenu de la variation de la résistivité sous champ magnétique (voir section 8.4.2 page 169, l'écart ne peut qu'augmenter entre la résistivité mesurée sous champ et celle que l'on calcule en utilisant une fraction volumique f_{opt} . L'effet du champ magnétique n'est donc pas significatif.

³Pour que l'approximation de milieu effectif soit valable sur la plus grande gamme de température, il est nécessaire de choisir une fréquence la plus basse possible pour que la longueur d'onde soit plus grande que la taille caractéristique des inhomogénéités ξ (voir section 5.3.2). Néanmoins, à basse fréquence la réponse électronique du système est perturbée par les phonons du système (surtout à haute température). En retirant les oscillateurs caractéristiques de ces phonons, nous avons vérifié que les conclusions de l'analyse que nous présentons ici restent identiques.

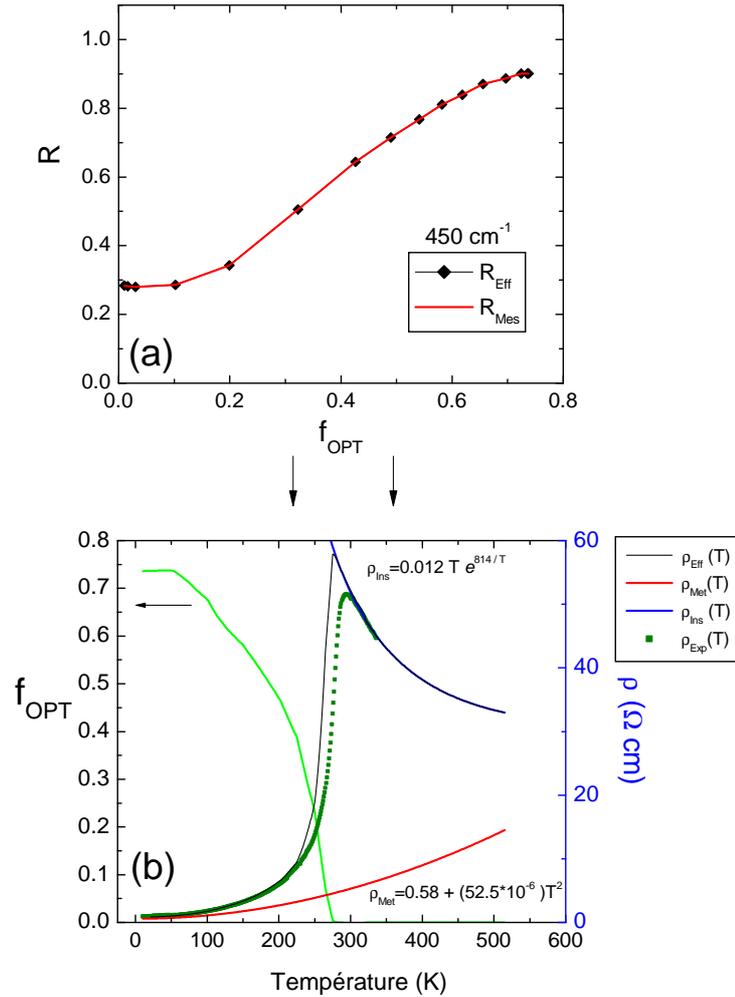


FIG. 9.7 – (a) Réflectivité calculée et mesurée pour chaque fraction métallique f_{OPT} . (b) Résistivité calculé en fonction de la température en utilisant la nouvelle fraction f_{OPT} .

- La variation en température de $\epsilon_a(T)$ utilisée n'est peut être pas évaluée correctement. Cependant cette variation en température n'influence que la partie $0.73 > f > 0.4$ de la courbe $R_{eff}(T)$ figure 9.6. En effet si la fraction métallique f est trop faible, les variations de $\epsilon_a(T)$ deviennent négligeables dans l'équation 5.111.

Les hypothèses du modèle paraissent donc raisonnables. L'écart entre les valeurs R expérimentales et modélisée peut donc être attribué au fait que le système se trouve au voisinage du seuil de percolation, ce qui induit des processus dissipatifs supplémentaires. Pour analyser cette situation, nous avons adopté une approche se basant sur une analogie avec une couche métallique au voisinage du seuil de percolation.

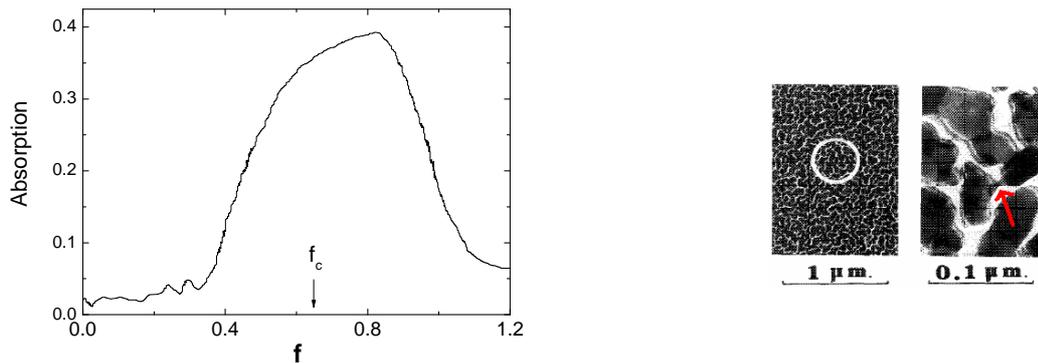


FIG. 9.8 – Gauche[157, 158] : Absorption d'une couche mince d'or déposée sur du verre en fonction de la fraction d'or f déposée. Lorsque f dépasse l'unité, on peut considérer que la couche est épaisse. La présence de lien étroit entre gros cluster (indiquée par une flèche figure de droite) permet d'interpréter l'absorption importante au voisinage du seuil de percolation.

Le groupe de P. Gadenne, Y. Yagil, G. Deutscher *et al.* [157, 158] a mesuré la réflectivité et la transmission d'une couche d'or déposée sur du verre avec la fraction d'or f variant de 0 à 1. Ils ont montré qu'au voisinage de $f_c = 65\%$ (dans ce système à 2 dimensions) il y a clairement une absorption supplémentaire par rapport à l'absorption calculée dans un modèle de milieu effectif de Bruggeman (voir figure 9.8 de gauche) [157]⁴. Cette fonction optique peut donc être décomposée en deux contributions. Une contribution classique venant de l'absorption de l'or et une contribution supplémentaire venant de la topologie du système. L'absorption supplémentaire vient du fait qu'au voisinage de f_c , les clusters d'or sont connectés entre eux par des régions bien plus étroites (voir figure 9.8 de droite). Lorsque les courants passent d'un cluster à un autre, ils circulent nécessairement à travers ces "ponts". Comme ceux-ci présentent une section efficace relativement petite, leur résistance est bien plus importante et ils contribuent de façon significative à l'absorption du système.

⁴Si l'on regarde la description détaillée de cette étude, le dispositif expérimental ne mesure pas directement l'absorption de l'échantillon. Il mesure en fait simultanément la réflectivité et la transmission du système lors du dépôt de l'or ; en utilisant la formule d'Abelès $A = 1 - R - T$, on en déduit l'absorption du système.

Cette configuration peut en théorie engendrer des erreurs proches du seuil de percolation car la longueur de corrélation ξ du système diverge. En effet, quelque soit la longueur d'onde envoyée sur le système, celle-ci doit naturellement diffuser (ce phénomène est similaire à l'opalescence critique dans une transition liquide/gaz au delà du point critique dans le diagramme de phase P V). Ce manque de signal dans les détecteurs mesurant la transmission et la réflexion peut alors être interprétée comme une absorption supplémentaire.

La possibilité d'une telle erreur expérimentale a été écartée lors de ces mesures en plaçant le détecteur dans une direction de réflexion non spéculaire. Aucune diffusion n'a été observée ce qui confirme que l'absorption supplémentaire du système est bien intrinsèque à l'échantillon. L'inexistence de cette diffusion critique est peut être due à la topologie du système qui ne présente pas, comme le montre la figure 9.8 de droite, une géométrie de forme fractale.

Pour comparer nos données avec ce modèle, nous avons tracé l'absorption A et la transmission T du système (d'une épaisseur de 3000 \AA), quantité que nous pouvons aisément extraire à partir des mesures expérimentales et du modèle de milieu effectif. Les résultats sont tracés figure 9.9. Naturellement A et T issues du modèle de milieu effectif s'écartent mutuellement des valeurs mesurées autour de f_c , comme le font les courbes de réflectivité. L'encart de la figure 9.9 reporte la différence $\Delta_{abs} = A_{Mes} - A_{Eff}$ des courbes d'absorption. Dans le modèle développé pour expliquer les données optiques de l'or, Δ_{abs} est proportionnel au nombre de liens faibles présents dans le système en fonction de f . Cette fonction devrait être une gaussienne centrée autour du seuil de percolation f_c . La différence Δ_{abs} pour la manganite présente bien une forme approximativement gaussienne mais contrairement aux expériences sur les films d'or, cette fonction n'est pas centrée autour de $f_c \approx 0.1$.

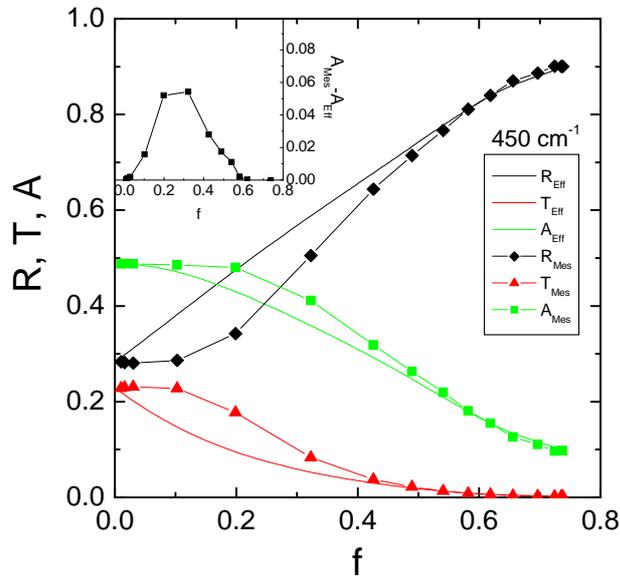


FIG. 9.9 – Réflectivité, transmission et absorption calculées et mesurées pour chaque fraction métallique. Pour $f=0$ et $f=74\%$ les points sont égaux par construction. Encart : Différence entre l'absorption mesurée (à partir de la réflectivité) et l'absorption calculée par le modèle de milieu effectif en fonction de f .

Cette analyse permet donc d'expliquer qualitativement la déviation du modèle par rapport aux mesures en considérant la présence de liens faibles proche du seuil de percolation. Une étude plus approfondie des exposants critiques caractérisant cette percolation sera nécessaire pour quantifier cet effet.

9.4 Conclusion

Le but de cette étude a été d'essayer de comprendre l'importance de la présence de séparation de phase et de phénomène de percolation dans les variations des spectres optiques du composé $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$. Qualitativement, le supplément d'absorption caractéristique d'un système percolant est retrouvé, quantitativement, des différences apparaissent entre le modèle et la mesure. Cette analyse montre que les contributions d'inhomogénéité ne sont pas négligeables et qu'il est nécessaire de les extraire avant d'essayer de décrire les mécanismes microscopiques des manganites.

Chapitre 10

Conclusion et Perspectives

L'étude des cuprates dopés aux électrons a permis de révéler certaines différences et similitudes avec les cuprates dopés aux trous. Nous résumerons dans cette partie les résultats expérimentaux, puis nous discuterons des perspectives expérimentales éventuelles au vu des résultats obtenus.

Dans la phase normale de PCCO, lorsque la température diminue, les spectres bruts de réflectivité montrent un croisement autour de 2000cm^{-1} . Ce croisement est très prononcé du côté sousdopé et reste encore visible pour le composé optimalement dopé. Cette structure particulière se traduit dans la conductivité optique par un pic à fréquence finie dont le maximum varie en fonction du dopage. En intégrant les courbes de conductivité optique dans diverses gammes spectrales, nous avons mis en évidence un transfert de poids spectral de basse à haute énergie en dessous d'une certaine température critique T_W . Divers scénarios standards ont été analysés pour tenter d'expliquer ces données. Le transfert de poids spectral a été attribué à l'ouverture d'un gap partiel au niveau de Fermi. Une collaboration avec A. Millis a permis d'interpréter cette perte de poids spectral par l'apparition d'une onde de densité de spin (SDW) dans la bande de conduction. En effet, cette brisure de symétrie de l'état normal supprime les états de la surface de Fermi connectés par le vecteur antiferromagnétique (π, π) . L'extrapolation de la température T_W expérimentale en fonction du dopage révèle clairement l'existence d'un point critique quantique (QCP) à $x_c \sim 0.17$. Dans le cadre du modèle SDW développé, ce point critique quantique sépare donc une phase de liquide de Fermi désordonnée ($x > x_c$) et une phase onde de densité de spin ordonnée (à $x < x_c$). Il sera intéressant de comparer précisément le modèle développé aux mesures de coefficient de Hall en dopage mais aussi en température. Cette étude a permis de montrer pour la première fois que dans une famille de cuprate au moins, le gap partiel de haute énergie dans la phase sousdopée se termine en un point critique quantique à l'intérieur du dôme supraconducteur. D'autres spectroscopies telles que le tunnel et l'Arpes devraient être également sensibles à l'évolution de ce gap partiel dans PCCO pour des concentrations et des températures similaires à celles mesurés.

Dans la phase supraconductrice, des mesures de réflectivité à très basse énergie du composé optimalement dopé et surdopé ont permis de révéler la signature du gap supraconducteur. L'énergie du gap mesuré est typiquement 15 fois plus faible que le gap partiel observé dans l'état normal. En appliquant une analyse standard sur la conductivité op-

tique, nous avons pu montrer que la règle de somme FGT est satisfaite pour des énergies très conventionnelles (~ 3 à 4 fois plus grandes que le gap supraconducteur). Dans cette gamme de dopage, ces résultats restent en accord avec les cuprates dopés aux trous. La suite logique de ces travaux sera de revenir sur les propriétés de PCCO sousdopé, car du côté trou, cette gamme de dopage a révélé des énergies d'appariement non conventionnelles.

Enfin, nous avons présenté les résultats obtenus sur la manganite LCMO. Un modèle de milieu effectif a permis d'expliquer la variation des spectres optiques proches de 300K et 5K . Pour des températures intermédiaires, cette analyse révèle une absorption supplémentaire dans ces composés. Celle-ci a été attribuée comme étant la signature de phénomènes caractéristiques d'un système proche de son seuil de percolation. L'étude de cette manganite a non seulement permis d'analyser les spectres de LCMO d'une façon originale mais a surtout montré l'importance de vérifier l'homogénéité dans ces composés avant de tenter de comprendre les phénomènes microscopiques mis en jeu. Ce problème d'homogénéité s'est également révélé crucial pour les familles de supraconducteurs. En effet depuis trois ans, plusieurs groupes ont montré par STM que les cuprates présentent des inhomogénéités électroniques du côté sousdopé. Par définition, à l'heure actuelle, ce ne sont que des résultats de surface. L'analyse de milieu effectif serait un premier pas pour examiner les propriétés optiques (mesures de volume) de systèmes présentant de telles hétérogénéités.

Bibliographie

- [1] J. MATRICON and G. WAYSAND. *La guerre du froid*. Seuil, 1994.
- [2] J. M. TARASCON, W. R. MCKINNON, B. G. Bagley L. H. Greene P. BARBOUX, D. M. Hwang, G. W. Hull, Y. LEPAGE, N. Stoffel, and M. GIROUD. *Phys. Rev. B*, 38 :8885, 1988.
- [3] H. Shaked *et al.*. *Crystal structures of the High-Tc Superconducting Copper-Oxides*. Physica C, 1994.
- [4] Y TOKURA *et al.* *Nature*, 337 :345, 1989.
- [5] S. MARCHAND. PhD thesis, Nov 2004, <http://www.espci.fr/recherche/labos/lps/theses.htm>.
- [6] M. R. PRESLAND, J. L. TALLON, R. S. LIU, and N. E. FLOWER. *Physica C*, 176 :95, 1991.
- [7] E. Maiser S. Darzens T. Venkatesan C. J. Lobb G. Czjzek R. A. Webb P. Fournier, P. Mohanty and R. L. Greene. *Phys. Rev. L*, 81 :4720, 1998.
- [8] J. B. TORRANCE, Y. TOKURA, A. I. NAZZAL, A. BEZINGE, T. C. HUANG, and S. S. P. PARKIN. *Phys. Rev. Lett.*, 61 :1127, 1988.
- [9] J. J. ZUCKERMAN. *J. Chem. Educ*, 42 :315, 1996.
- [10] KRISHNAMURTHY. *J. Chem. Educ*, 46 :799, 1996.
- [11] 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.
- [12] J. ZAAANEN, G. A. SAWATZKY, and J. W. ALLEN. *Phys. Rev. Lett*, 55 :418, 1985.
- [13] P. W. ANDERSON. *Phys. Rev.*, 79 :350, 1950.
- [14] M. A. van Veenendaal and G. A. Sawatzky. *Phys. Rev. B*, 49 :1407, 1994.
- [15] M. B. Maple J.–S. Kang L. Z. Liu J.–H. Park R. O. Anderson W. P. Ellis J. T. Markert Y. Dalichaouch J. W. Allen, C. G. Olson and R. Liu. *Phys. Rev. L*, 64 :565, 1990.
- [16] F. Ortolani J. Riera E. Dagotto, A. Moreo and D. J. Scalapino. *Phys. Rev. L*, 67 :1918, 1991.
- [17] M. B. J. MEINDERS, H. ESKES, and G. A. SAWATZKY. Spectral weight transfer : Breakdown of low-energy-scale sum rules in correlated systems. *Phys. Rev. B*, 48 :3916, 1983.
- [18] F. C. ZHANG and T. M. RICE. *Phys. Rev. B*, 37 :3759, 1988.

- [19] C. VARMA. *Phys. Rev. Lett.*, 83 :3538, 1999.
- [20] S. CHAKRAVARTY, R. B. LAUGHLIN, D. K. MORR, and C. NAYAK. *Phys. Rev. B*, 63 :094503, 2001.
- [21] H. BETHE. *Z. Physik*, 71 :205, 1931.
- [22] A. AHARONY *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 60 :1330, 1988.
- [23] K. Yamada *et al.* *Phys. Rev. B*, 57 :6165, 1998.
- [24] T.R. Thurston *et al.* *Phys. Rev. L*, 65 :263, 1990.
- [25] L. F. Mattheiss. *Phys. Rev. L*, 58 :1028, 1987.
- [26] J. Yu S. Massida, N. Hamad and A.J. Freeman. *Physica C*, 157 :571, 1989.
- [27] O.K.Andersen *et al.* *Cond-mat/9509044*.
- [28] A. J. Millis and H. D. Drew. Quasiparticles in high-temperature superconductors : Consistency of angle-resolved photoemission and optical conductivity. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 67(21) :214517, 2003.
- [29] D. Pines. *Z. Phys. B*, 103 :129, 1997.
- [30] P. Pfeuty F. Onufrieva and M. Kiselev. *Phys. Rev. L*, 82 :2370, 1999.
- [31] D. J. Scalapino N. Bulut and S. R. White. *Phys. Rev. L*, 73 :748, 1994.
- [32] M. R. Norman et C. Pepin. *Rep. Prog. Phys*, 66 :1547, 2003.
- [33] Y. Dagan, M. M. Qazilbash, C. P. Hill, V. N. Kulkarni, and R. L. Greene. Evidence for a quantum phase transition in pcco from transport measurements. *Physical Review Letters*, 92(16) :167001, 2004.
- [34] K. TAKENAKA, K. MIZUHASHI, T. TAKAGI, and S. UCHIDA. *Phys. Rev. B*, 50 :6534, 1994.
- [35] B. BATLOGG, H. TAKAGI, H. L. KAO, and J. KWO.
- [36] A. KAMINSKI *et al.* Quasiparticles in the superconducting state of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. *Phys. Rev. Lett*, 84 :1788, 2000.
- [37] T. Valla *et al.*. *Science*, 285 :2110, 1999.
- [38] A.A. Kordyuk *et al.*. *Phys. Rev. B*, 66 :014502, 2002.
- [39] C. VARMA, P. B. LITTLEWOOD, S. SCHMITT-RINK, E. ABRAHAMS, and A. E. RUCKENSTEIN. *Phys. Rev. Lett.*, 63 :1996, 1989.
- [40] N. P. Armitage, F. Ronning, D. H. Lu, C. Kim, A. Damascelli, K. M. Shen, D. L. Feng, H. Eisaki, Z.-X. Shen, P. K. Mang, N. Kaneko, M. Greven, Y. Onose, Y. Taguchi, and Y. Tokura. Doping dependence of an n-type cuprate superconductor investigated by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Physical Review Letters*, 88(25) :257001, 2002.
- [41] M. Kasuya S. Koshihara Y. Tokura T. Ido T. Arima, K. Kikuchi and S. Uchida. *Phys. Rev. B*, 44 :917, 1991.
- [42] C. Kusko, R. S. Markiewicz, M. Lindroos, and A. Bansil. Fermi surface evolution and collapse of the mott pseudogap in ncco. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 66(14) :140513, 2002.

- [43] A. Passner T. Kimura M. Okuya J. Shimoyama G. S. Boebinger, Yoichi Ando, N. Ichikawa K. Kishio, K. Tamasaku, and S. Uchida. *Phys. Rev. L*, 77 :5417, 1996.
- [44] Yoichi Ando, A. N. Lavrov, Seiki Komiya, Kouji Segawa, and X. F. Sun. Mobility of the doped holes and the antiferromagnetic correlations in underdoped high-*tc* cuprates. *Physical Review Letters*, 87(1) :017001, 2001.
- [45] B. Keimer *et al.*. *Phys. Rev. B*, 46 :14034, 1992.
- [46] P. K. Mang, O. P. Vajk, A. Arvanitaki, J. W. Lynn, and M. Greven. Spin correlations and magnetic order in nonsuperconducting ncco. *Physical Review Letters*, 93(2) :027002, 2004.
- [47] Uefugi *et al* T. *Physica C*, 392 :189, 2003.
- [48] T. Ohno H. Alloul and P. Mendels. *Phys. Rev. L*, 63 :1700, 1989.
- [49] R. E. Walstedt G. F. Brennert R. J. Cava R. Tycko R. F. Bell W. W. Warren, Jr. and G. Dabbagh. *Phys. Rev. B*, 62 :1193, 1989.
- [50] Tom TIMUSK and Bryan STATT. The pseudogap in high-temperature superconductors : an experimental survey. *Rep. Prog. Phys*, 62 :61–122, 1999.
- [51] K. Kakurai H. Kadowaki T. R. Thurston M. Matsuda, K. Yamada and Y. Endo. *Phys. Rev. B*, 42 :10098, 1990.
- [52] G. V. M. Williams, S. Kramer, R. Dupree, and A. Howes. Carrier concentration independent antiferromagnetic spin fluctuations in the electron-doped high-temperature superconducting cuprate $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 69(13) :134504, 2004.
- [53] T. WATANABE, T. FUJI, and A. MATSUDA. Anisotropic resistivities of precisely oxygen controlled single-crystal $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$: Systematic study on “spin gap” effect. *Phys. Rev. Lett.*, **79** :2113, 1997.
- [54] M. R. NORMAN, H. DING, M. RANDERIA, J. C. CAMPUZANO, T. YOKOYA, T. TAKAHASHI T. TAKEUCHI, T. MOCHIKU, K. KADOWAKI, P. GUPTASARMA, and D. G. HINCKS. *Nature*, 392 :157, 1998.
- [55] T. Sato, H. Matsui, S. Nishina, T. Takahashi, T. Fujii, T. Watanabe, and A. Matsuda. Low energy excitation and scaling in $\text{Bi}(2)\text{Sr}(2)\text{Ca}(n-1)\text{Cu}(n+4)$ ($n=1-3$) : Angle-resolved photoemission spectroscopy. *Physical Review Letters*, 89(6) :067005, 2002.
- [56] A. Ino, C. Kim, M. Nakamura, T. Yoshida, T. Mizokawa, A. Fujimori, Z.-X. Shen, T. Kakeshita, H. Eisaki, and S. Uchida. Doping-dependent evolution of the electronic structure of lSCO in the superconducting and metallic phases. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 65(9) :094504, 2002.
- [57] Andrea Damascelli, Zahid Hussain, and Zhi-Xun Shen. Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors. *Reviews of Modern Physics*, 75(2) :473, 2003.
- [58] C. E. GOUGH, M. S. COLELOUGH, E. M. FORGAN, R. G. JORDAN, M. KEENE, C. M. MUIRHEAD, A. I. M. RAE, N. THOMAS, J. S. ABELL, and S. SUTTON. *Nature*, 326 :855, 1987.

- [59] M. TAKIGAWA, P. C. HAMMEL, R. H. HEFFNER, and Z. FISK. *Phys. Rev. B*, 39 :7371, 1989.
- [60] S. E. BARRETT, D. J. DURAND, C. H. PENNINGTON, C. P. SLICHTER, T. A. FRIEDMANN, J. P. RICE, and D. M. GINSBERG. *Phys. Rev. B*, 41 :6283, 1990.
- [61] J. Kortus, I. I. Mazin, K. D. Belashchenko, V. P. Antropov, and L. L. Boyer. Superconductivity of metallic boron in mgb₂. *Physical Review Letters*, 86(20) :4656–4659, 2001.
- [62] J. BARDEEN, L. N. COOPER, and J. R. SCHRIEFFER. Theory of superconductivity. *Phys. Rev.*, 108 :1175, 1957.
- [63] P. G. DE GENNES. *Superconductivity of metals and alloys*. W. A. BENJAMIN, 1966.
- [64] D. J. SCALAPINO. page 449.
- [65] M. TINKHAM. *Introduction to Superconductivity*. McGraw-Hill, 2nd edition, 1996.
- [66] M. SIGRIST and T. M. RICE. *Z. Phys. B*, 68 :9, 1987.
- [67] S.H. Pan *et al.* *Nature*, 422 :592, 2003.
- [68] H. Ding *et al.* *Phys. Rev. B*, 54 :R9678, 1996.
- [69] C. C. Tsuei and J. R. Kirtley. *Phys. Rev. B*, 85 :182, 2000.
- [70] E. Paraoanu M. Covington, M. Aprili and L. H. Greene. *Phys. Rev. L*, 79 :277.
- [71] Amlan Biswas, P. Fournier, M. M. Qazilbash, V. N. Smolyaninova, Hamza Balci, and R. L. Greene. Evidence of a d- to s-wave pairing symmetry transition in the electron-doped cuprate superconductor pcco. *Physical Review Letters*, 88(20) :207004, 2002.
- [72] Y. DAGAN and G. DEUTSCHER. *Phys. Rev. Lett.*, 87 :177004, 2001.
- [73] Y. ANDO and K. SEGAWA. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :167005, 2002.
- [74] J. F. Zasadzinski D. G. Hinks N. Miyakawa, P. Guptasarma and K. E. Gray. *Phys. Rev. B*, 80 :157, 1997.
- [75] M. M. Qazilbash et G. Blumberg. *Communication privée*.
- [76] A.F. Santander-Syro *et al.* *Euro. Phys. Lett.*, 62 :568, 2003.
- [77] C. C. Homes, S. V. Dordevic, D. A. Bonn, Ruixing Liang, and W. N. Hardy. Sum rules and energy scales in the high-temperature superconductor y-123]. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 69(2) :024514, 2004.
- [78] H.J.A. Molegraaf *et al.* *Phys. Rev. B*, Science :295, 2239.
- [79] P. W. ANDERSON. *Science*, 235 :1196, 1987.
- [80] Subir Sachdev. Colloquium : Order and quantum phase transitions in the cuprate superconductors. *Reviews of Modern Physics*, 75(3) :913, 2003.
- [81] 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 réviews sur la spectroscopie optique des cuprates.
- [82] S.L. Cooper *et al.* *Phys. Rev. B*, 41 :11605, 1990.

- [83] S.L. Cooper *et al.* *Phys. Rev. B*, 47 :8233, 1993.
- [84] N. Bontemps A. El Azrak R. Nahoum. *Phys. Rev. B*, 49 :9846, 1994.
- [85] D van der Marel. *Nature*, 425 :271, 2003.
- [86] M. Capizzi P. Masellin W. Sadowski S. Lupi, P. Calvani and E. Walker. *Phys. Rev. B*, 45 :12470, 1992.
- [87] R. P. S. M. LOBO. *Approche expérimentale et conceptuelle de la réponse infrarouge-visible des oxydes supraconducteurs*. PhD thesis, Université d'Orléans, 1996.
- [88] Markus Uwe GRÜNINGER. *Of Spin and Charge in the Cuprates*. PhD thesis, Rijksuniversiteit Groningen, 1999.
- [89] R. Lobo *et al.* *Phys. Rev. B*, 65 :104509, 2002.
- [90] A. V. PUCHKOV, D. N. BASOV, and T. TIMUSK. The pseudogap state in high- T_c superconductors : an infrared study. *J. Phys. Condens. Matter*, 8 :10049, 1996.
- [91] A. F Santander-Syro. *Electrodynamique dans l'état normal et supraconducteur de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$: Etude par spectroscopie infrarouge-visible*. PhD thesis, 2003, <http://www.espci.fr/recherche/labos/lps/theses.htm>.
- [92] A. J. Millis S. L. Cooper D. H. Rapkine T. Timusk L. F. Schneemeyer Joseph Orenstein, G. A. Thomas and J. V. Waszczak. *Phys. Rev. B*, 42 :6342, 1990.
- [93] N. L. WANG, A. W. MCCONNELL, B. P. CLAYMAN, and G. D. GU. Doping dependence of the pseudogap in the *ab* plane infrared spectra of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Phys. Rev. B*, 59 :576, 1999.
- [94] C. C. HOMES *et al.* Optical conductivity of *c*-axis oriented $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.70}$: Evidence for a pseudogap. *Phys. Rev. Lett*, 71 :1645, 1993.
- [95] C. Bernhard *et al.* *Phys. Rev. B*, 59 :R6631, 1999.
- [96] K. TAMASAKU, Y. NAKAMURA, and S. UCHIDA. *Phys. Rev. Lett*, 69 :1455, 1992.
- [97] E. J. Singley, D. N. Basov, K. Kurahashi, T. Uefuji, and K. Yamada. Electron dynamics in ncco $x=0.15$: Evidence for the pseudogap state and unconventional *c*-axis response. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 64(22) :224503, 2001.
- [98] Y. Onose, Y. Taguchi, K. Ishizaka, and Y. Tokura. Charge dynamics in underdoped ncco : Pseudogap and related phenomena. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 69(2) :024504, 2004.
- [99] B. J. Sternlieb G. M. Luke, L. P. Le and Y. J. Uemura. *Phys. Rev. B*, 42 :7981, 1990.
- [100] M. Capizzi S. Lupi, P. Maselli and P. Calvani. *Phys. Rev. L*, 83 :4852, 1999.
- [101] Campillo *et al.* *Jour. Magnetism and Magnetic Materials*, 237 :61, 2001.
- [102] E. Maiser *et al.* *Physica C*, 297 :12, 1998.
- [103] C. C. Homes, Q. Li, P. Fournier, and R. L. Greene. Infrared optical properties of pco. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 66(14) :144511, 2002.

- [104] J.L. Peng *et al.* *Physica C*, 177 :79, 1991.
- [105] E.F. Skelton *et al.* *Physica C*, 200 :122, 1992.
- [106] Arima *et al.* *Phys. Rev. B*, 48 :6597, 1993.
- [107] A.J. Shultz. *Phys. Rev. B*, 53 :5157, 1996.
- [108] M.Brinkmann *et al.* *Physica C*, 292 :104, 1997.
- [109] G. Riou, P. Richard, S. Jandl, M. Poirier, P. Fournier, V. Nekvasil, S. N. Barilo, and L. A. Kurnevich. Pr[sup 3+] crystal-field excitation study of apical oxygen and reduction processes in pcco. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 69(2) :024511, 2004.
- [110] R. BOUSQUET. *Spectroscopie Instrumentale*. Dunod, Paris, 1969.
- [111] R. J. BELL. *Introductory Fourier Transform Spectroscopy*. Academic Press, 1972.
- [112] Antoine Georges et Thierry Giamarchi. *Introduction au Problème à N Corps et à la Physique des Fermions Fortement Corrélés*. 2002.
- [113] N. W. ASHCROFT and N. D. MERMIN. *Solid State Physics*. Saunders College, 1996.
- [114] D. C. MATTIS and J. BARDEEN. Theory of the anomalous skin effect in normal and superconducting metals. *Phys. Rev.*, **111** :412, 1958.
- [115] W. Zimmermann *et al.* *Physica C*, 183 :99, 1991.
- [116] M.Dressel et G.Grüner. *Electrodynamics of solids*. Cambridge, 2002.
- [117] J. D. JACKSON. *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, 3^d edition, 1999.
- [118] M. ALTARELLI *et al.* Superconvergence and the sum rules for the optical constants. *Phys. Rev. B*, **6** :4502, 1972.
- [119] G. FRYE and R. L. WARNOCK. Analysis of partial-wave dispersion relations. *Phys. Rev.*, **130** :478, 1963.
- [120] P. Wissmann and R.E. Hummel. *Handbook of optical properties*. CRC Press, 2nd edition, 1997.
- [121] H. A. KRAMERS. *Estratto dagli Atti del Congr. Int. Fis.*, 2 :545, 1927.
- [122] R. de L. KRONIG. *J. Opt. Soc. Am.*, 12 :547, 1926.
- [123] C. Kittel. *Physique de l'état solide*. Dunod, 1998.
- [124] A. F. Santander-Syro, R. P. S. M. Lobo, N. Bontemps, Z. Konstantinovic, Z. Li, and H. Raffy. Absence of a loss of in-plane infrared spectral weight in the pseudogap regime of bi-2212. *Physical Review Letters*, 88(9) :097005, 2002.
- [125] A. Koitzsch, G. Blumberg, A. Gozar, B. S. Dennis, P. Fournier, and R. L. Greene. Low-energy excitations around ($\pi/2, \pi/2$) points in the pseudogap phase of ncco $x=0.15$. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 67(18) :184522, 2003.
- [126] G.A. Thomas. *Phys. Rev. L*, 67 :2906, 1991.
- [127] A.J. Millis *et al.* *Phys. Rev. B*, 62 :2424, 2000.
- [128] L. Alff *et al.* *Nature*, 422 :698, 2003.

- [129] L. Alff. *Communication privée*.
- [130] P.B Allen. *Phys. Rev. B*, 37 :7482, 1988.
- [131] .D. Kokales *et al.* *Phys. Rev. L*, 85 :3696, 2000.
- [132] A. Snezhko *et al.* *Phys. Rev. L*, 92 :157005, 2004.
- [133] Y. Tokura et N. Nagaosa. *Science*, 288 :461, 2000.
- [134] Q. Qian, T. A. Tyson, C.-C. Kao, W. Prellier, J. Bai, A. Biswas, and R. L. Greene. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 63(22) :224424, 2001.
- [135] W.E. Pickett et D.J. Singh. *Phys. Rev. B*, 53 :1146, 1996.
- [136] C. Zener. *Phys. Rev*, 81 :440, 1951.
- [137] H.Y. Hasegawa et P.W. Anderson. *Phys. Rev.*, 100 :675, 1955.
- [138] John B. Goodenough. *Phys. Rev*, 100 :564, 1955.
- [139] John B. Goodenough. *Phys. Rev. B*.
- [140] Calderon *et al.* *cond-mat/0010312*.
- [141] M. Ziese. *J. Phys :Condens. Matter*, 13 :2919, 2001.
- [142] A. Millis *et al.* *Phys. Rev. B*, 54 :5405, 1996.
- [143] A. Millis. *Communication privée*.
- [144] M. Fäth *et al.* *Science*, 285 :1540, 1999.
- [145] M. Uehara *et al.* *Nature*, 399 :560, 1999.
- [146] M. Jaime *et al.* *Phys. Rev. B*, 60 :1028, 1999.
- [147] R.D Merithew *et al.*. *Phys. Rev. L*, 84 :3442, 2000.
- [148] E. Trémolet de Lacheisserie. *Magnétisme, I Fondements*. Presse Universitaires de Grenoble, 1999.
- [149] S.E. Loflanf *et al.*. *Phys. Rev. B*, 56 :13 705, 1997.
- [150] A.V. Boris *et al.* *Phys. Rev. B*, 59 :R697, 1999.
- [151] E. Dagotto *et al.* *Physics Reports*, 344 :1, 2001.
- [152] Matthias Mayr, Adriana Moreo, Jose A. Verges, Jeanette Arispe, Adrian Feiguin, and Elbio Dagotto. Resistivity of mixed-phase manganites. *Physical Review Letters*, 86(1) :135–138, 2001.
- [153] J. Dho *et al.* *Phys. Rev. B*, 59 :492, 1999.
- [154] T. Becker, C. Streng, Y. Luo, V. Moshnyaga, B. Damaschke, N. Shannon, and K. Samwer. Intrinsic inhomogeneities in manganite thin films investigated with scanning tunneling spectroscopy. *Physical Review Letters*, 89(23) :237203, 2002.
- [155] K. Kim *et al.*. *Phys. Rev. L*, 81 :4983, 1998.
- [156] M. Rubinstein. *Journal of Appl. Phys.*, 87 :5019, 2000.
- [157] Y. Yagil et G. Deutscher P. Gadenne. *J. Appl. Phys*, 66 :319, 1989.
- [158] Y. Yagil et G. Deutscher et P. Gadenne M. Yosefin, D.J. Bergman. *Phys. Rev. B*, 43 :11342, 1991.

Résumé

Nous présentons la dépendance en température de la réponse infrarouge-visible des plans ab de $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. Dans l'état normal, en variant le dopage de couches minces de $x=0.11$ (non-supraconductrice) à $x=0.17$ (supraconductrice surdopée), on observe l'ouverture d'un gap partiel jusqu'au dopage optimal $x=0.15$. Un modèle d'onde de densité de spin reproduit qualitativement les données. En extrapolant l'amplitude de ce gap, celui-ci s'annule pour $x=0.17$ indiquant la présence d'un point critique quantique ainsi que la coexistence de magnétisme et de supraconductivité. En dessous de T_c , pour $x=0.15$ et $x=0.17$, la modification des spectres optiques à des énergies inférieures à $2\Delta=4.7k_B T_c$ est interprétée comme la signature de l'ouverture du gap supraconducteur.

La réponse optique de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ mesurée est analysée par un modèle de milieu effectif. L'absorption supplémentaire proche de la transition isolant/métal est interprétée comme la signature d'une percolation dans le système.

Abstract

We report the temperature dependence of the infrared-visible ab plane response of $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. In the normal state, when varying the doping from a non-superconducting film $x=0.11$ to a superconducting overdoped film $x=0.17$, we observe a partial gap opening up to optimal doping $x=0.15$. A spin density wave gap model reproduces qualitatively our data. The magnitude of this gap extrapolates to zero for $x=0.17$ indicating the existence of a quantum critical point at this Ce concentration and the coexistence of magnetism and superconductivity. Below T_c for $x=0.15$ and $x=0.17$, the modification of the optical spectra at energies less than $2\Delta=4.7k_B T_c$ is interpreted as the opening of the superconducting gap.

The measured optical response of $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ is analyzed with an effective medium approximation model. An extra absorption close to the insulating/metallic transition temperature is interpreted as the signature of percolation in the sample.