



Dynamique des électrons et des phonons dans les systèmes fortement corrélés : transition de Mott dans V₂O₃ et supraconductivité dans les pnictures de fer

Barbara Mansart

► **To cite this version:**

Barbara Mansart. Dynamique des électrons et des phonons dans les systèmes fortement corrélés : transition de Mott dans V₂O₃ et supraconductivité dans les pnictures de fer. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Paris Sud - Paris XI, 2010. Français. <tel-00553616>

HAL Id: tel-00553616

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-00553616>

Submitted on 7 Jan 2011

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.

Thèse de doctorat
de l'UNIVERSITÉ PARIS SUD XI
Spécialité : Physique

présentée par :
Barbara MANSART

pour obtenir le titre de :
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS SUD XI

**Dynamique des électrons et des phonons
dans les systèmes fortement corrélés :
Transition de Mott dans V_2O_3 et
supraconductivité dans les pnictures de fer**

soutenue le 1^{er} octobre 2010 devant le jury composé de :

| | | |
|------------------|------------|-----------------------|
| Michel HERITIER | Professeur | Président du jury |
| Eric COLLET | Professeur | Rapporteur |
| Daniel MALTERRE | Professeur | Rapporteur |
| Silke BIERMANN | Professeur | Examinatrice |
| Luca PERFETTI | Professeur | Examineur |
| Marino MARSI | Professeur | Directeur de thèse |
| Davide BOSCHETTO | Professeur | Co-directeur de thèse |

Thèse préparée au sein du Laboratoire de Physique des Solides en collaboration
avec le Laboratoire d'Optique Appliquée

Remerciements

Je voudrais ici remercier tous ceux qui m'ont entourée au cours de cette thèse, et m'ont permis de mener à bien ce travail. Tout d'abord, je remercie les membres du jury : merci aux deux rapporteurs, Daniel Malterre et Eric Collet, pour leur lecture attentive et leurs remarques constructives ; j'ai grâce à eux compris certaines choses qui m'avaient échappées et ils m'ont permis d'améliorer significativement ce manuscrit. Merci beaucoup à Daniel Malterre pour m'avoir envoyé son livre sur les symétries. Merci aux examinateurs, Silke Biermann et Luca Perfetti, pour leurs remarques et surtout pour les discussions au cours de ma thèse qui m'ont aidées à mieux appréhender la physique des systèmes que j'ai étudiés.

Un très grand merci au président du jury, Michel Héritier. Je n'imaginai personne d'autre pour remplir ce rôle, car c'est grâce à lui que j'ai choisi la voie dans laquelle je me suis engagée. Merci pour tous les conseils, les discussions et les encouragements.

Je remercie mon directeur de thèse, Marino Marsi, pour sa très grande patience avec moi, pour m'avoir écoutée et m'avoir enseigné le monde de la recherche. Merci de m'avoir fait découvrir différents lieux de recherche, le LOA, Elettra, un peu Soleil et le CEA, et d'avoir toujours été disponible pour parler avec moi. Et bien sûr, merci pour m'avoir supporté pendant plus de trois ans...

Merci beaucoup à mon co-directeur de thèse, Davide Boschetto, qui m'a encadrée au cours des expériences réalisées au LOA. Merci d'avoir passé tellement de temps à m'expliquer la technique pompe-sonde, et à discuter des systèmes que nous avons étudiés. Merci surtout pour sa prévenance et pour avoir toujours deviné quand ça n'allait pas fort.

Cette thèse s'est déroulée sur deux laboratoires, le Laboratoire de Physique des Solides et le Laboratoire d'Optique Appliquée. Je voudrais remercier le précédent directeur du LPS, Jean-Paul Pouget, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, et aussi pour m'avoir prêté son bureau du groupe RiX pendant deux ans. Merci beaucoup à l'actuelle directrice du LPS, Dominique Chandesaris, pour sa disponibilité et ses conseils très pertinents sur le choix du post-doctorat. Je remercie également Gérard Mourou, précédent directeur du LOA, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire. Je remercie grandement l'actuel directeur, Antoine Rousse,

pour avoir passé du temps à m'expliquer les méandres des embauches au CNRS, pour avoir toujours considéré que j'étais membre du LOA et pour ses conseils sur le post-doctorat.

Je tiens à remercier mon tuteur, Kees van der Beek, qui m'a encadrée au cours de mon monitorat à l'Ecole Polytechnique. J'ai eu la grande chance de partager avec lui mes enseignements, et je le remercie surtout de m'avoir beaucoup appris sur la supraconductivité et sur les pnictures de fer. Merci de m'avoir appris à enseigner, et le temps et la patience qu'il faut pour être un bon professeur.

Je voudrais remercier tous les chercheurs avec qui j'ai interagis pendant ma thèse. Tout d'abord, merci à Véronique Brouet avec qui j'ai eu de nombreuses discussions sur l'ARPES et sur les pnictures de fer ; merci aussi d'avoir effectué des manip en ma compagnie, à Elettra et à Soleil, et de m'avoir aidé à analyser mes données. Je remercie Luca Petaccia et Serguei Gorovikov, pour nous avoir accueilli de nombreuses fois sur BadEIPh à Elettra ; merci à Alexei Barinov et Pavel Dudin pour nous avoir tellement aidé au cours des manip sur Spectromicroscopy, à Elettra. Un merci spécial à Pierre-Antoine Albouy, pour sa précieuse aide avec le cryostat, les discussions toujours animées et tous les petits conseils distribués, qui ne sont pas tombés dans l'oreille d'une sourde. Et merci à Marc Gabay pour ses conseils au début de ma thèse, quand j'étais un peu perdue.

Je remercie l'équipe de Cassiopée, Amina Taleb-Ibrahimi pour son incomparable gentillesse, François Bertran et Patrick Le Fèvre pour son humour, et Alessandro Nicolaou pour les discussions et la précieuse aide LaTeX.

Merci à Sébastien Sauvage, de l'IEF, avec qui j'ai mené des expériences pompe-sonde sur V_2O_3 ; merci à Rachid Belkhou avec qui nous avons mené des expériences de PEEM au CEA, et merci pour sa nostalgie de Trieste.

Merci à Onur Mentès et Andrea Locatelli, de Nanospectroscopy à Elettra, pour non seulement nous avoir invité sur leur ligne mais également nous avoir assisté avec patience au cours de nos tentatives d'expériences.

Merci à Sylvain Ravy et Claire Laulhé pour nous avoir accueilli sur Cristal à Soleil, et avoir sacrifié un week-end pour nous.

Aucune des expériences que j'ai menées n'auraient été possible sans échantillons, et je remercie Anne Forget et Dorothee Colson du SPEC au CEA qui ont synthétisé et nous ont fourni les cristaux de pnictures de fer ; merci aussi à Florence Rullier-Albenque, qui a collaboré avec nous sur les différentes expériences réalisées sur ces systèmes, a relu attentivement mes articles et m'a aidée à les améliorer. Je remercie également Patricia Metcalf, de l'université de Purdue, qui a synthétisé les cristaux de V_2O_3 , et merci à Pawel Wzietek pour avoir collaboré avec nous lors de nos études de ce système.

Je remercie les théoriciens avec qui j'ai eu la chance d'interagir, Markus Aichorn pour les calculs sur les pnictides, Alexei Grum-Grizmailho pour son incroyable disponibilité et patience lors des calculs d'éléments de matrice d'ARPES,

Lorenzo De Leo et Michele Fabrizio pour l'analyse des données pompe-sonde sur V_2O_3 . Merci à l'équipe des infrarougistes, Stefano Lupi, Leonetta Baldassarre et Andrea Perucchi, avec qui nous avons eu une collaboration si intéressante.

Je voudrais adresser un très grand merci à tous ceux grâce à qui les expériences que j'ai menées n'auraient pas pu l'être : tous les ingénieurs et techniciens du LPS, du LOA et d'Elettra. Je pense en particulier à Mickaël Pelloux, Gilles Guillier, Brahim Kasmi et Denis Petermann du groupe RiX ; Brigitte Mercier pour tous les spiders, Thierry Lefrou, Greg, Marco et Cédric de la cellule, et Pascal Rousseau pour sa gentillesse et sa disponibilité. Merci à Diego Monza de BaDEIPh (et désolée pour le manipulateur), et Eugenio de Spectromicroscopy pour les clichés Laue. Merci bien sûr à Gilles Rey, le meilleur des laseristes sans qui je n'aurais rien fait. Merci à tous les informaticiens que j'ai embêtés trop souvent, Alain Paris au LOA et Philippe et Stéphane Brice au LPS. Merci à toutes les secrétaires de mes deux labos, je ne préfère citer personne car je suis sûre que j'oublierais quelqu'un, pour leur disponibilité et leur patience. Un merci spécial à mon mécanicien préféré, Charly, pour les pièces ultrafast et surtout pour sa bonne humeur et son humour quotidien.

Merci à tous ceux que j'ai cotoyés au cours de ma thèse, et dont la présence me donnait envie d'aller travailler le matin. Merci aux membres du groupe RiX, à Julien Gautier, Guillaume Lambert et Boris Vodungo qui partageaient le laser avec moi, à Aurélie Jullien pour avoir partagé son bureau avec moi pendant presque un mois, à Olivier Albert qui a magiquement réussi à faire disparaître (presque complètement) ma panique juste avant mon oral de thèse, à Karsten Plamann pour m'avoir considéré comme "de la famille", et merci à Mickaël Huard avec qui j'ai partagé un bureau la dernière année, qui n'est pas la plus facile, pour sa bonne humeur permanente et son optimisme. Merci à Martine, pour sa patience quand je demandais un ampli et un vidéoprojecteur. Et merci à tous les gardiens du LOA, pour m'avoir ouvert la grille à 4h du matin un certain nombre de fois ; merci surtout à Lucien grâce à qui je rentrais toujours chez moi avec le sourire.

Enfin, merci à tous ceux qui m'ont supporté au cours de ma thèse, et Dieu sait qu'il fallait de la patience (en temps normal, ce n'est déjà pas facile). Entre les collègues et les amis, je voudrais d'abord remercier Nunzia Savoia et Vangelis Papalazarou, (beaucoup) plus des amis que des collègues. Nunzia, merci beaucoup pour ta compagnie, pour m'avoir fait découvrir les musées parisiens (il a fallu que j'attende une Napolitaine), pour avoir râlé avec moi sur les petits tracas de la vie quotidienne et toujours m'avoir écoutée. Vangelis, merci d'avoir été mon ami avant mon collègue, de m'avoir si patiemment supporté la dernière année, et ne jamais m'avoir fermé la porte au nez, même quand tu avais plein de choses plus importantes à faire que parler avec moi (en plus pour venir rouspéter la plupart du temps). Merci à Maria pour avoir partagé un beamtime pas facile avec nous, toujours avec le sourire, et aussi à Julien pour mon dernier beamtime, catastrophique,

mais de mon entière faute.

Merci à Sabrina pour m’avoir aidé à éponger mon inondation du 2ème étage, aile ouest...

Merci à Caroline pour les restos japonais et les fêtes de la science, merci aussi à Pierre, Simon, Aurore, Anna et Pedro ; merci à Nicolas pour les partages de nos petits malheurs de thésards, à Jean-Yves pour les coucous dans le couloir, Céline, Victor, Guillaume, Florent, Tal et Sascha. Merci beaucoup à Thomas, un peu mon grand frère de thèse, pour m’avoir appris les ficelles de la salle Bordeaux et pour ton inégalable sens de l’humour. Merci à Francesco, sans qui les beamtimes à Elettra ne sont vraiment plus pareils.

Un gros merci à mon Gattino, toujours là pour me consoler le soir, et surtout ne me fais plus jamais peur comme ça, tu n’as plus que 8 vies maintenant, et merci à ma pauvre petite Tibulle qui restera à Orsay. Merci à ceux qui m’ont supporté, Laetitia, Etienne, Christophe, Quentin, Gwendoline, Isabelle, Jérémie et Yann. Merci surtout à Ismaël pour ces trois années, pour avoir partagé mes problèmes et m’avoir fait partagé les tiens, et aussi quand ça allait bien (si, si, ça arrivait parfois).

Merci à Jean-Marie Jeanson pour être venu d’Amiens assister à ma soutenance, et pour avoir montré un tel enthousiasme à cette idée ; merci d’avoir été le tout premier à m’avoir fait vraiment aimer la physique.

Enfin, je remercie ma famille, Papi et Mamie, les Tatas, Tonton Michel et Tatie Catherine.

Merci surtout à mes parents et mes frères pour avoir toujours été là pour moi et pour être fiers de moi quoique je fasse. C’est à vous que je dédie cette thèse.

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Table des matières | 5 |
| Liste des tableaux | 7 |
| Table des figures | 13 |
| 1 Introduction Générale | 15 |
| I Présentation des Systèmes étudiés | 19 |
| 2 V_2O_3 : un système de Mott-Hubbard prototype | 21 |
| 2.1 Introduction : les systèmes fortement corrélés | 21 |
| 2.2 La transition de Mott | 22 |
| 2.2.1 La transition induite par les corrélations | 22 |
| 2.2.2 Le modèle de Hubbard | 23 |
| 2.2.3 La théorie de champ moyen dynamique | 25 |
| 2.3 Propriétés de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ | 27 |
| 2.3.1 Diagramme de phases | 27 |
| 2.3.2 Structure cristallographique | 28 |
| 2.4 Structure électronique | 31 |
| 2.5 Modes propres de vibrations réticulaires | 34 |
| 2.5.1 Modes propres optiques | 34 |
| 2.5.2 Modes propres acoustiques et vitesse du son | 36 |
| 3 $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ et la supraconductivité dans les pnictures de fer | 37 |
| 3.1 Introduction : découverte et intérêt pour les pnictures de fer | 37 |
| 3.2 Les différentes familles de pnictures de fer | 38 |
| 3.3 Propriétés de $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ | 40 |
| 3.3.1 Structure cristallographique | 40 |
| 3.3.2 Diagramme de phases et propriétés thermodynamiques | 42 |

| | | |
|--|---|-----------|
| 3.4 | Structure électronique | 45 |
| 3.5 | La supraconductivité dans les pnictures de fer | 50 |
| 3.5.1 | Supraconductivité conventionnelle et théorie Bardeen - Cooper - Shrieffer | 50 |
| 3.5.2 | Supraconductivité non-conventionnelle | 52 |
| 3.5.3 | Supraconductivité dans $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ | 55 |
| 3.6 | Electrons et phonons dans $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ | 57 |
| 3.6.1 | Modes propres de vibrations réticulaires | 57 |
| 3.6.2 | Couplage électrons-phonons | 58 |
| II Méthodes expérimentales | | 61 |
| 4 La réflectivité pompe-sonde | | 63 |
| 4.1 | Introduction : les expériences résolues en temps | 63 |
| 4.2 | Excitation électronique ultra-rapide dans les solides | 65 |
| 4.2.1 | Excitation électronique et transitions optiques | 65 |
| 4.2.1.1 | Transitions inter-bandes | 67 |
| 4.2.1.2 | Transitions intra-bandes | 68 |
| 4.2.2 | Mécanismes de relaxation et recombinaison électronique | 69 |
| 4.2.3 | Le modèle à deux températures | 70 |
| 4.3 | Modes propres de vibrations cristallines | 72 |
| 4.4 | Excitation et détection de phonons optiques cohérents | 74 |
| 4.4.1 | La théorie ISRS | 74 |
| 4.4.2 | La théorie DECP | 75 |
| 4.4.3 | Le gradient de température électronique | 76 |
| 4.4.4 | Détection des phonons optiques cohérents par mesure de réflectivité transitoire | 77 |
| 4.5 | Excitation et détection d'ondes acoustiques cohérentes | 78 |
| 4.5.1 | Le modèle de Thomsen | 79 |
| 4.5.2 | Détection de phonons acoustiques par diffusion Brillouin | 80 |
| 4.6 | Montage expérimental utilisé | 81 |
| 4.6.1 | Le laser de la salle Rouge | 81 |
| 4.6.2 | Le montage de la salle Bordeaux | 82 |
| 5 La Photoémission Résolue en Angle | | 85 |
| 5.1 | Introduction : intérêt de la technique de photoémission résolue en angle | 85 |
| 5.2 | Principe de la photoémission résolue en angle | 86 |
| 5.2.1 | Conservation de l'énergie et du vecteur d'onde | 86 |
| 5.2.2 | L'intensité de photoémission | 89 |

| | | |
|------------------------------------|--|------------|
| 5.2.3 | La sensibilité à la surface | 91 |
| 5.2.4 | Résolution angulaire et énergétique en fonction de l'énergie de photon | 93 |
| 5.3 | Méthodes expérimentales d'ARPES | 93 |
| 5.3.1 | Principe général de l'ARPES à l'aide du rayonnement synchrotron | 93 |
| 5.3.1.1 | les sources de rayonnement synchrotron | 93 |
| 5.3.1.2 | Les lignes de lumière | 94 |
| 5.3.1.3 | La détection des photoélectrons | 95 |
| 5.3.2 | Principe et intérêt de la ligne de lumière BaDElPh à Elettra | 96 |
| 5.3.3 | Principe et intérêt de la ligne de lumière Spectromicroscopy à Elettra | 97 |
| 5.3.4 | Conditions expérimentales : préparation des échantillons pour les expériences sous ultra-vide | 99 |
| III Résultats et discussion | | 101 |
| 6 | Etude microscopique de la transition de Mott dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ | 103 |
| 6.1 | Introduction : mécanismes microscopiques des transitions métal-isolant | 103 |
| 6.2 | Influence de la résolution spatiale dans l'étude des transitions métal-isolant de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ | 105 |
| 6.2.1 | Analyse des images de photoémission | 105 |
| 6.2.2 | Evolution de la structure électronique aux échelles mésoscopique et microscopique | 107 |
| 6.3 | Evolution de la structure électronique de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ au cours de la transition de Mott à l'échelle sub-microscopique | 110 |
| 6.3.1 | Evolution sub-microscopique et ancrage des domaines métalliques et isolants de Mott | 110 |
| 6.3.2 | Comparaison entre les phases PM pour $x=0$ et $x=0.011$ | 112 |
| 6.4 | Conclusion : évidence d'un effet de surface dans la formation des domaines isolants de Mott et métalliques | 113 |
| 7 | Oscillations cohérentes et modification ultra-rapide de structure électronique dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ | 117 |
| 7.1 | Introduction : études de réflectivité pompe-sonde sur les systèmes isolants de Mott | 117 |
| 7.2 | Réponse ultrarapide et excitation électronique de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ | 119 |
| 7.3 | Réponse du système sur l'échelle picoseconde et phonons acoustiques cohérents | 121 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 7.3.1 | Etude des ondes acoustiques cohérentes | 121 |
| 7.3.1.1 | Influence de l'orientation cristallographique et anisotropie de l'état photo-excité | 121 |
| 7.3.1.2 | Influence de la phase initiale du système sur les phonons acoustiques cohérents | 123 |
| 7.3.2 | Relaxation thermique et différence métal-isolant de Mott . | 125 |
| 7.4 | Phonons optiques cohérents : évidence d'un durcissement photo-induit du réseau cristallin | 127 |
| 7.4.1 | Etude des phonons optiques cohérents en fonction de l'orientation cristallographique | 127 |
| 7.4.2 | Etude des phonons optiques cohérents en fonction de la densité d'excitation | 129 |
| 7.5 | Conclusion | 132 |
| 8 | Couplage électrons-phonons et excitation de phonons cohérents dans $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ | 133 |
| 8.1 | Introduction : apport des spectroscopies résolues en temps dans l'étude des supraconducteurs à haute température critique | 133 |
| 8.2 | Réponse transitoire de $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ | 135 |
| 8.2.1 | Comportement de la réflectivité transitoire | 135 |
| 8.2.2 | Transitions optiques possibles dans $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. . | 137 |
| 8.3 | Observation du mode optique cohérent A_{1g} à travers la transition supraconductrice | 138 |
| 8.3.1 | Analyse des courbes et fréquence du phonon optique cohérent | 138 |
| 8.3.2 | Evolution du phonon cohérent en fonction de la température | 138 |
| 8.3.3 | Evolution du temps de vie de l'oscillation cohérente | 139 |
| 8.3.4 | Evolution de l'amplitude de l'oscillation cohérente | 141 |
| 8.4 | Couplage électrons-phonons préférentiel | 143 |
| 8.4.1 | Le couplage électrons-phonons sélectif dans les cuprates . | 143 |
| 8.4.2 | Relaxation bi-exponentielle dans $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, $x=0.08$ | 144 |
| 8.4.3 | Le modèle à trois températures | 146 |
| 8.4.4 | Résultats et interprétation | 149 |
| 8.5 | Conclusion sur le mécanisme de formation des paires de Cooper . | 151 |
| 9 | Mesures par ARPES de la structure électronique des phases métallique et supraconductrice de $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ | 153 |
| 9.1 | Introduction : mesure de la structure électronique dans les pnictures de fer | 153 |
| 9.2 | Calcul des éléments de matrice d'ARPES | 154 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 9.3 | Structure de bandes de $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ à proximité du niveau de Fermi | 158 |
| 9.3.1 | Les poches de trous | 158 |
| 9.3.2 | La poche d'électrons | 162 |
| 9.3.3 | Evolution de la structure électronique en fonction du dopage en électrons | 163 |
| 9.4 | Dispersion mesurée à basse énergie de photons | 164 |
| 9.4.1 | Dispersion selon k_z | 164 |
| 9.4.2 | Conclusion sur l'origine orbitale des poches de trous | 167 |
| 9.5 | Modification de la structure électronique des poches de trous à la transition supraconductrice | 169 |
| 9.5.1 | Simulations des changements de structure électronique accompagnant la supraconductivité | 171 |
| 9.5.2 | Etude dans la direction ΓX et effet de la sensibilité au volume | 172 |
| 9.5.3 | Etude dans la direction ΓM et évidence du transfert interbandes de poids spectral à la transition supraconductrice | 174 |
| 9.6 | Conclusion | 176 |
| 10 | Conclusion générale et perspectives | 181 |
| A | Modification macroscopique de structure électronique au cours des transitions métal-isolant dans $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ | 185 |
| B | Excitations électroniques à 1.55 eV dans $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$: transitions dipolaires et quadrupolaires électriques | 187 |
| | Bibliographie | 190 |

TABLE DES MATIÈRES

Liste des tableaux

| | | |
|-----|---|-----|
| 2.1 | Paramètres cristallographiques de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ | 29 |
| 2.2 | Fréquence des phonons optiques dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ mesurées par diffusion Raman | 35 |
| 3.1 | Paramètres cristallographiques de $BaFe_2As_2$ | 41 |
| 7.1 | Vitesses du son mesurées dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ par réflectivité pompe-sonde et comparaison avec les mesures de diffusion de neutrons | 125 |
| 8.1 | Valeurs des capacités calorifiques utilisées pour la résolution du modèle à trois températures dans $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, $x=0.08$ | 148 |
| 8.2 | Températures électroniques maximales, fraction de phonons fortement couplés et constantes de couplage électrons-phonons et 'phonons chauds' - 'phonons froids' dans $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, $x=0.08$ obtenues par simulation à l'aide du modèle à trois températures | 151 |
| 9.1 | Symétrie des orbitales 3d par rapport au plan de photoémission | 157 |
| 9.2 | Table de caractères du groupe d'espace $4/mmm$ | 161 |
| 9.3 | Vecteurs de Fermi, vitesses de Fermi et nombre de porteurs par atome de fer dans $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, $x=0.08$ | 168 |

Table des figures

| | | |
|-----|--|----|
| 2.1 | Différents moyens d'observer une transition métal-isolant de Mott | 24 |
| 2.2 | Variation de la densité d'état en fonction du rapport U/t dans le cadre de la théorie DMFT, et diagramme de phases obtenu | 26 |
| 2.3 | Diagramme de phases de V_2O_3 en fonction de la température, de la pression et du dopage en Titane ou Chrome et évolution de la résistivité en fonction du dopage | 27 |
| 2.4 | Structure cristallographique de V_2O_3 et évolution au cours des transitions métal-isolant | 29 |
| 2.5 | Evolution du volume de la maille élémentaire hexagonale de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ en fonction de la température et pourcentage de phase métallique dans $(V_{0.99}Cr_{0.01})_2O_3$ déduit des mesures de diffraction X | 30 |
| 2.6 | Orbitales 3d du vanadium et levée de dégénérescence due au champ cristallin | 31 |
| 2.7 | Densité d'états dans V_2O_3 calculée par LDA+DMFT dans les phases isolante de Mott et métallique | 33 |
| 2.8 | Mouvements atomiques de V_2O_3 lors des phonons optiques de symétrie A_{1g} et E_g et évolution des fréquences des modes optiques actifs en Raman en fonction de la température | 35 |
| 3.1 | Structure cristalline et diagramme de phases de $La(O_{1-x}F_x)FeAs$. | 39 |
| 3.2 | Structure cristallographique de $BaFe_2As_2$ | 40 |
| 3.3 | Relation entre la température critique et l'angle de la liaison As-Fe-As dans les pnictures de fer | 42 |
| 3.4 | Diagramme de phases de $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ | 43 |
| 3.5 | Ordre magnétique de $BaFe_2As_2$ | 43 |
| 3.6 | Evolution en fonction de la température de la chaleur spécifique totale de $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ et électronique de $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. . | 44 |
| 3.7 | Structure cristallographique et première zone de Brillouin de $BaFe_2As_2$ | 45 |
| 3.8 | Orbitales 3d du fer et 4p de l'arsenic | 46 |
| 3.9 | Configuration tétraédrique des atomes de fer et saut indirect à travers les atomes d'arsenic | 46 |

TABLE DES FIGURES

| | | |
|------|---|----|
| 3.10 | Surface de Fermi de BaFe_2As_2 | 48 |
| 3.11 | Structure de bandes et surface de Fermi obtenues par LDA et par LDA+Gutzwiller dans $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ | 49 |
| 3.12 | Exemple de diagramme de phase et de paramètre d'ordre d'un cuprate et d'un pnicture de fer en fonction du dopage en trous ou en électrons | 54 |
| 3.13 | Gaps supraconducteurs mesurés par ARPES dans $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ | 56 |
| 3.14 | Modes propres d'oscillation optiques actifs en Raman de BaFe_2As_2 | 57 |
| 4.1 | Mécanismes d'excitation électronique | 66 |
| 4.2 | Temps caractéristiques de relaxation et recombinaison électroniques, durée d'impulsion du laser utilisé et périodes d'oscillations réticulaires | 69 |
| 4.3 | Mouvements propres atomiques et courbes de dispersion d'une chaîne diatomique | 73 |
| 4.4 | Déformations élastiques causées par l'excitation impulsionnelle du système, observée à différents temps après celle-ci, et géométrie expérimentale permettant l'excitation d'ondes acoustiques cohérentes par diffusion Brillouin | 79 |
| 4.5 | Géométrie expérimentale permettant la détection d'ondes acoustiques cohérentes par diffusion Brillouin | 80 |
| 4.6 | Photographie du dispositif expérimental utilisé pour les expériences de réflectivité pompe-sonde | 83 |
| 4.7 | Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les expériences de réflectivité pompe-sonde | 83 |
| 5.1 | Conservation de l'énergie lors du processus de photoémission | 86 |
| 5.2 | Conservation de l'énergie et du vecteur d'onde lors du processus de photoémission | 87 |
| 5.3 | Comparaison entre les fonctions spectrales d'un système sans interaction et d'un système fortement corrélé | 90 |
| 5.4 | Libre parcours moyen des électrons dans un solide en fonction de leur énergie cinétique | 91 |
| 5.5 | Synchrotron Elettra, Trieste, Italie | 94 |
| 5.6 | Exemple de dispositif expérimental d'ARPES utilisant le rayonnement synchrotron | 95 |
| 5.7 | Photographie de la station expérimentale de la ligne de lumière BaDElPh à Elettra | 97 |
| 5.8 | Principe de l'objectif Schwarzschild et station expérimentale de Spectromicroscopy | 98 |

| | | |
|------|---|-----|
| 6.1 | Image SPEM et méthode d'analyse pour obtenir la cartographie de métallicité | 106 |
| 6.2 | Mesure par photoémission de la phase métallique du système $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, $x=0.011$ à différentes échelles spatiales | 109 |
| 6.3 | Evolution de la métallicité lors d'un cycle PM-PI-PM dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, $x=0.011$ | 111 |
| 6.4 | Comparaison microscopique de la métallicité des systèmes $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, $x=0.011$ et $x=0$ | 112 |
| 6.5 | Diagramme de phases de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ et schéma des différentes phases PM existantes | 114 |
| 7.1 | Courbe typique de réflectivité transitoire dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, $x=0$ | 119 |
| 7.2 | Courbes de réflectivité transitoire dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ à l'échelle picoseconde et caractéristiques du pic initial en fonction de la densité d'excitation et de la phase du système | 120 |
| 7.3 | Influence de l'orientation cristallographique sur l'onde acoustique cohérente dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ | 122 |
| 7.4 | Amplitude et temps de vie de l'oscillation acoustique cohérente dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, $x=0$ et $x=0.028$ | 124 |
| 7.5 | Influence de la phase thermodynamique sur la relaxation thermique de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ à l'échelle picoseconde | 126 |
| 7.6 | Ajustement des courbes de réflectivité transitoire dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ et effet de la phase thermodynamique sur la ligne de base de l'oscillation acoustique cohérente | 126 |
| 7.7 | Influence de l'orientation cristalline, de la polarisation et de la phase thermodynamique sur le fréquence de l'oscillation optique cohérente A_{1g} | 128 |
| 7.8 | Courbes de réflectivité transitoire dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, $x=0, 0.011$ et 0.028 pour une large gamme de densités d'excitation | 129 |
| 7.9 | Procédure d'ajustement des courbes de réflectivité transitoire et mise en évidence de la présence de deux oscillations optiques cohérentes à $T=200$ K | 130 |
| 7.10 | Fréquences du phonon cohérent A_{1g} obtenues par réflectivité pompe-sonde, en fonction de la phase, du dopage, de la température et de l'orientation cristalline | 131 |
| 8.1 | Courbe typique de réflectivité pompe-sonde dans $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ | 136 |
| 8.2 | Courbe "inversée" de réflectivité pompe-sonde dans $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, $x=0.06$ | 136 |
| 8.3 | Parties oscillantes des courbes de réflectivité pompe-sonde dans $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, $x=0.08$ et leurs ajustements. | 139 |

| | | |
|------|---|-----|
| 8.4 | Temps de vie de l'oscillation cohérente en fonction de la fluence de pompe dans $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, $x=0.08$ | 140 |
| 8.5 | Amplitude de l'oscillation cohérente dans $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ en fonction de la fluence de la pompe et de la température initiale. | 141 |
| 8.6 | Mouvements atomiques optiques et couplage électrons-phonons dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ | 144 |
| 8.7 | Evolution de la relaxation électronique dans $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, $x=0.08$ en fonction de F et de T_i | 145 |
| 8.8 | Ajustements de la relaxation électronique dans $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, $x=0.08$ par une double exponentielle | 145 |
| 8.9 | Temps de relaxations électroniques dans $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, $x=0.08$ | 146 |
| 8.10 | Comparaison entre courbes expérimentales et simulations à l'aide du modèle à trois températures. | 149 |
| 8.11 | Evolution des températures des électrons, du réseau, des "phonons chauds" et des "phonons froids" en fonction de la profondeur dans l'échantillon et du temps. | 150 |
| 9.1 | Géométrie expérimentale d'ARPES sur $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ | 156 |
| 9.2 | Eléments de matrice d'ARPES calculés pour les trois orbitales paires selon la direction ΓX | 157 |
| 9.3 | Géométries expérimentales utilisées lors des expériences d'ARPES sur $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ | 158 |
| 9.4 | Images d'ARPES prises autour de la direction ΓZ à $h\nu=31$ eV | 159 |
| 9.5 | Images d'ARPES prises autour de la direction $X A$ à $h\nu=31$ eV | 162 |
| 9.6 | Evolution de la taille des poches de trous en fonction du dopage en cobalt | 163 |
| 9.7 | Comparaison entre les images d'ARPES à $h\nu=9$ eV pour un échantillon non-dopé magnétique et un échantillon dopé $x=0.08$ supraconducteur | 164 |
| 9.8 | Spectres MDC d'ARPES en fonction de l'énergie de photon pour $6 \text{ eV} < h\nu < 13 \text{ eV}$ | 165 |
| 9.9 | Images d'ARPES et MDC montrant le changement de symétrie de β dans le plan $k_z = 1$ | 167 |
| 9.10 | Dispersion selon k_z mesurée à basses énergies de photons | 168 |
| 9.11 | Possibilités pour la dispersion dans la plan (k_x, k_y) | 169 |
| 9.12 | Simulations des variations de structure électronique au passage dans l'état supraconducteur | 172 |
| 9.13 | Spectres de photoémission à travers la transition supraconductrice correspondants aux bandes α dans la direction ΓX , pour $h\nu=6$ et 9 eV | 173 |

| | |
|--|-----|
| 9.14 Spectres de photoémission à travers la transition supraconductrice correspondants aux bandes α et β dans la direction ΓM , pour $h\nu=9$ eV | 175 |
| 9.15 Différences entre les spectres de photoémission supraconducteur-normal : comparaison entre les mesures expérimentales et les simulations | 176 |
| 9.16 Différences de structure électronique entre les phases supraconductrice et métallique le long de ΓM | 177 |
| 9.17 Possibilités pour la symétrie du gap supraconducteur et amplitude de la quasiparticule supraconductrice des poches de trous dans $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ | 178 |
| A.1 Transitions métal-isolant dans $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ observées par photoémission macroscopique | 186 |

Chapitre 1

Introduction Générale

Ce travail de thèse, préparée au sein du Laboratoire de Physique des Solides, concerne l'étude de transitions de phase dans différents systèmes fortement corrélés. Ces matériaux sont des solides cristallins dans lesquels les fortes interactions entre électrons peuvent dominer l'énergie cinétique, induisant des transitions de phases vers des états de la matière parfois insolites. Ces nouveaux états, induits par les corrélations, sont très différents des isolants et métaux standard. L'étude des matériaux fortement corrélés est donc très intéressante d'un point de vue fondamental, car les excitations collectives des électrons corrélés peuvent se manifester comme des effets quantiques observables à l'échelle macroscopique. D'un point de vue pratique, les systèmes fortement corrélés présentent des propriétés physiques très utiles, comme les phases magnétiques, les transitions métal-isolant, la magnétorésistance géante, la supraconductivité à haute température critique, qui sont déjà utilisées dans notre quotidien. L'étude de tels matériaux permet de comprendre le rôle des corrélations électroniques dans les mécanismes de transitions de phase.

Les deux systèmes que j'ai étudiés sont le sesquioxyde de vanadium, V_2O_3 , et un des pnictures de fer, $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. Ces deux matériaux sont caractérisés par des phénomènes physiques différents, induisant des transitions de phases dont les mécanismes sont distincts.

V_2O_3 a été découvert dans les années 1960, et il est admis depuis 1969 que c'est un système où les corrélations électroniques sont si fortes qu'elles peuvent induire, sous l'application d'une pression ou dopage en chrome, une transition métal-isolant sans brisure de symétrie, appelée transition de Mott. Cela signifie que les électrons se repoussent tellement entre eux qu'ils se localisent spontanément sur les sites du réseau cristallin. En faisant varier des paramètres du système, comme la pression, la température ou la concentration d'atomes dopants, on peut alors assister à une transition de Mott métal-isolant uniquement due aux corrélations électroniques. V_2O_3 est un système prototype de la transition de Mott,

dans lequel les phénomènes physiques semblent relativement bien compris ; il est utilisé par les théoriciens comme les expérimentateurs comme archétype des systèmes fortement corrélés. Il existe cependant des propriétés incomprises, qui ont été négligées dès les premières études, comme l'inéquivalence entre les phases métalliques obtenues dans différentes parties du diagramme de phases, et le rôle des différentes orbitales 3d du vanadium dans la transition de Mott.

Les pnictures de fer ont quant à eux été découverts il y a seulement deux ans. Ce sont des supraconducteurs non-conventionnels à haute température critique, ce qui signifie qu'en dessous d'une température critique T_c , allant jusqu'à plusieurs dizaines de kelvins, les électrons vont devenir supraconducteurs. Ils s'assemblent alors par paires et conduisent le courant sans aucune dissipation d'énergie. L'état supraconducteur possède en outre des propriétés physiques uniques comme l'expulsion de tout champ magnétique. Les supraconducteurs appelés non-conventionnels sont des systèmes dans lesquels la formation des paires d'électrons (appelée paires de Cooper) est souvent incomprise, mais probablement liée à la présence des corrélations électroniques, ce qui leur permet d'atteindre des T_c beaucoup plus élevées que les supraconducteurs dits conventionnels, et en fait ainsi des candidats très recherchés pour des applications technologiques. La découverte des pnictures de fer a eu un retentissement exceptionnel dans la communauté des physiciens de la matière condensée, et de nombreuses questions, toujours en suspens, font l'objet d'une quantité impressionnantes d'études. Des questions fondamentales restent posées, comme les détails de la structure électronique à proximité du niveau de Fermi, le processus de formation de paires de Cooper, et la symétrie du gap supraconducteur, responsables de nombreuses propriétés physiques.

Ces deux systèmes ont donc un point commun, la présence des corrélations électroniques (bien que leur rôle soit en active discussion dans les pnictures de fer). Tous les deux présentent des transitions de phase vers des états de la matière insolites, qui ne sont pas entièrement comprises. Afin de porter un regard neuf sur ces transitions, j'ai fait appel à deux types d'expériences très différentes mais également complémentaires : la réflectivité pompe-sonde et la spectroscopie de photoélectrons résolue en angle (ARPES pour *Angle-Resolved PhotoElectron Spectroscopy*).

Ces deux méthodes sont des spectroscopies électroniques basées sur l'interaction photons-électrons. Elles consistent toutes deux à envoyer des photons monochromatiques ou quasi-monochromatiques sur un échantillon, et à observer les mécanismes d'interaction avec la matière. A première vue, ces deux techniques sont cependant très différentes. La photoémission est une technique expérimentale utilisée depuis le début du XX^{me} siècle, qui permet de mesurer la densité d'état d'un système, c'est-à-dire la façon dont les niveaux d'énergie des électrons dépendent de la direction de l'espace des vecteurs d'onde. L'ARPES peut se

pratiquer à l'aide d'une source d'ultraviolets, mais l'utilisation du rayonnement synchrotron la rend plus complète en raison de l'accordabilité de cette source. La réflectivité pompe-sonde est elle employée depuis les années 1980. Cette technique consiste à exciter le système de façon ultrarapide, puis à sonder sa relaxation grâce à une deuxième impulsion elle aussi ultracourte. Elle nécessite donc l'utilisation d'un système laser femtoseconde, et permet l'étude résolue en temps de la dynamique des états excités du système.

La différence fondamentale entre ces deux types de spectroscopies est la suivante : la réflectivité pompe-sonde permet d'observer un *état excité* du système, tandis que l'ARPES sonde *l'état à l'équilibre*. Cette différence essentielle souligne la complémentarité de ce genre de spectroscopies entre elles, et c'est grâce à cela que le travail présenté ici permet d'obtenir une vision *globale* des processus en jeu dans les transitions de phase étudiées.

Le plan de cette thèse sera le suivant :

La première partie sera consacrée à la présentation des deux systèmes étudiés. Tout d'abord, dans le chapitre 2, le sesquioxyde de vanadium : j'expliquerai qu'est-ce que la transition de Mott, pourquoi il est intéressant de l'étudier et décrirai plus particulièrement les différentes propriétés de V_2O_3 et des composés dopés en chrome. Dans le chapitre 3, je présenterai les différentes familles de pnictures de fer avant de me focaliser sur les systèmes étudiés, $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. Je présenterai l'intérêt présenté par ces composés, et les innombrables questions qui existent à leur sujet.

Dans la seconde partie, je décrirai les méthodes expérimentales utilisées. Le chapitre 4 sera dédié à la réflectivité pompe-sonde ultra-rapide, où je détaillerai les grands principes de cette technique, et les informations que l'on peut déduire des données expérimentales. Je présenterai aussi le système que j'ai utilisé, c'est-à-dire le dispositif de la salle Bordeaux utilisant le laser de la salle Rouge du Laboratoire d'Optique Appliquée. Dans le chapitre 5, je présenterai les principes de l'ARPES, l'intérêt de cette méthode et sa mise en oeuvre expérimentale. Je terminerai en présentant les deux lignes de lumière qui nous ont accueilli, BaDElPh et Spectromicroscopy, du synchrotron Elettra à Trieste, en Italie.

La troisième partie sera consacrée à la présentation des résultats obtenus. Dans le chapitre 6, je montrerai la première détermination expérimentale d'une coexistence de domaines métalliques et isolants de Mott d'échelle micrométriques dans la phase "métallique" des échantillons de V_2O_3 dopés en chrome, grâce à la photoémission résolue spatialement effectuée sur la ligne Spectromicroscopy. Le chapitre 7 décrira l'étude de la transition de Mott grâce à la réflectivité pompe-sonde, et comment l'analyse de ces résultats nous a permis de mettre en évidence une forte différence entre les états photoexcités de la phase métallique et de la phase isolante de Mott. Le chapitre 8 sera dédié aux résultats des études pompe-sonde dans $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, et décrira la première observation d'un phonon optique

cohérent dans un pnicture de fer. Je montrerai également comment ces résultats nous ont permis de déterminer la constante de couplage électrons-phonons dans $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. Enfin, le chapitre 9 résumera les études de structure électronique dans $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. Nous verrons comment la détermination du caractère orbital de chaque bande a été possible, et comment ce dernier varie dans la zone de Brillouin. Je détaillerai ensuite les différentes modifications que la structure électronique subit au passage dans l'état supraconducteur, mettant en évidence ses complexités et inéquivalences entre les différentes bandes.

Première partie

Présentation des Systèmes étudiés

Chapitre 2

V_2O_3 : un système de Mott-Hubbard prototype

2.1 Introduction : les systèmes fortement corrélés

L'étude des systèmes fortement corrélés est un des principaux axes de recherche actuels en physique de la matière condensée. Ce chapitre propose de faire un bref rappel de leurs propriétés, plus particulièrement des transitions métal-isolant induites par les corrélations électroniques ; le lecteur est dirigé, pour une description plus complète, aux nombreux ouvrages détaillant ce sujet [1, 2, 3, 4, 5, 6].

La distinction entre un métal et un isolant est attribuée depuis la fin des années 1920 à la structure électronique des matériaux [7, 8, 9, 10]. Grâce à des modèles théoriques négligeant les corrélations électroniques, il est en effet possible de décrire assez justement le comportement de nombreux systèmes. La structure de bandes, qui décrit la dépendance dans l'espace des phases des niveaux d'énergie accessibles par les électrons du système, est responsable des propriétés électroniques du solide considéré. Le "remplissage" des bandes par les électrons du système doit prendre en compte le principe d'exclusion de Pauli, qui interdit à deux fermions d'occuper le même état quantique [11, 12]. Si la dernière bande occupée possède des niveaux vides, alors le système sera métallique ; si elle est totalement remplie, le système sera isolant car les électrons devront franchir une barrière en énergie, appelée gap, afin de se déplacer, et donc de conduire le courant électrique. La théorie de Landau des liquides de Fermi normaux [13, 14] permet de prendre en compte les corrélations électroniques, établies de façon adiabatique à partir du modèle sans interaction, et justifie l'application de théories de type champ moyen pour décrire le comportement de systèmes métalliques dans lesquels les interactions électroniques ne peuvent être négligées. Elle permet de définir l'énergie des

derniers états occupés, appelée énergie de Fermi E_F , et l'ensemble des points \mathbf{k}_F tels que $E(\mathbf{k}_F) = E_F$, appelée surface de Fermi. Enfin, elle prend en compte les excitations de basses énergies d'un système qui conduisent à la formation des quasiparticules. Ces dernières sont les électrons proches de la surface de Fermi "habillés" par les interactions électroniques, c'est-à-dire les entités cohérentes décrivant la propagation des électrons et la déformation que celle-ci cause dans le milieu. Cette théorie a été appliquée avec succès dans les métaux, et n'est mise en défaut que dans trois cas de figures :

- (1) les systèmes de basse dimensionnalité (quasi-unidimensionnels), où les fluctuations quantiques ne permettent plus de définir les quasiparticules. Ces systèmes forment alors des liquides de Luttinger.
- (2) la présence d'interactions attractives entre particules, qui causent une instabilité de la surface de Fermi par la création de paires particules-particules. Ces systèmes peuvent alors former des suprafluides neutres ou chargés (c'est-à-dire des supraconducteurs)
- (3) la présence de fortes interactions répulsives entre électrons. Ces dernières peuvent causer une destruction de la surface de Fermi en induisant une localisation des électrons : c'est la transition de Wigner (dans un gaz d'électrons) ou de Mott (dans un solide cristallin), qui fera l'objet de la section 2.2.

Dans les deux systèmes étudiés au cours de cette thèse, la théorie de Landau des liquides de Fermi normaux ne s'applique plus. Le premier, le sesquioxyde de vanadium V_2O_3 , qui présente une transition de Mott par application soit d'une pression hydrostatique soit d'un dopage en chrome, sera détaillé dans ce chapitre. Le second, $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, qui est un supraconducteur non-conventionnel, sera décrit dans le chapitre 3.

2.2 La transition de Mott

2.2.1 La transition induite par les corrélations

Le fait que le comportement de certains oxydes de métaux de transitions ne puisse être prédit par les théories des bandes négligeant les interactions a été reporté dès 1937 [15], et rapidement il a été prédit par Sir Nevill Mott et Rudolph Peierls que ce comportement étrange était lié à la présence de fortes corrélations électroniques [16]. En 1949, Mott proposa un modèle pour expliquer comment

les corrélations électroniques pouvaient induire une transition vers un état isolant dans les composés de métaux de transitions, caractérisés par la présence à proximité du niveau de Fermi des électrons de type d ou f, dont les orbitales sont fortement localisées spatialement autour des sites atomiques [17]. Son approche est la suivante : dans certains systèmes dont la dernière bande occupée est à demi-remplie, et qui devrait donc être selon la théorie des bandes métallique, le modèle des électrons quasi-libres n'est plus une bonne approximation. En effet, la bonne approximation de départ doit être le modèle des liaisons fortes, qui empêche tout mouvement électronique d'un site à l'autre en raison du potentiel coulombien attractif entre électrons et trous en $1/r$, qui, n'étant pas écranté, agit à arbitrairement grande distance ; les électrons et les trous sont suffisamment liés pour geler les électrons sur les sites atomiques et les empêcher de conduire un courant électrique. Un tel système est appelé isolant de Mott, et est caractérisé par un gap de la densité d'état d'amplitude égale à l'interaction coulombienne.

En revanche, si quelques paires électrons-trous se forment, alors le potentiel coulombien prend une forme écrantée en $\frac{e^{-qr}}{r}$ (q augmentant avec le nombre de paires électrons-trous) ; si q est suffisamment grand, il n'existe plus d'état lié et le système devient métallique. Si le nombre de porteurs d'un système peut être varié continuellement, alors il est possible d'augmenter le nombre de paires électrons-trous jusqu'à obtenir l'état métallique.

Cette transition entre un métal et un isolant de Mott est appelé transition de Mott ; elle est nécessairement du premier ordre *au sens d'Ehrenfest*, en raison du potentiel à longue distance qui cause une discontinuité du nombre de porteurs de charge libres à la transition, et implique donc une discontinuité d'une dérivée première d'un potentiel thermodynamique, c'est-à-dire la présence d'une chaleur latente de transition. Elle n'implique aucune brisure de symétrie, car les électrons se fixent sur les sites pré-existants du réseau cristallin ; elle ne peut donc pas être classifiée *au sens de Landau* car elle ne possède pas de paramètre d'ordre.

L'obtention de la transition de Mott par remplissage des bandes, comme dans l'approche initiale de Mott, est appelée "*filling control*" (FC) dans la fig. 2.1 et est obtenue en pratique en dopant un matériau, c'est-à-dire en substituant un des élément le constituant par un autre élément possédant un électron en plus ou en moins. Il existe une seconde façon d'induire la transition de Mott, qui découle du modèle de Hubbard détaillé dans le paragraphe suivant.

2.2.2 Le modèle de Hubbard

Le modèle de Hubbard a été développé afin de tenir formellement compte de la compétition entre l'interaction coulombienne répulsive et l'énergie cinétique t (ou de façon équivalente la largeur de bande $W=zt$, où z est le nombre de sites premiers voisins), qui peut causer une transition de Mott [18, 19]. Le hamiltonien

de Hubbard, très simplifié, ne prend en compte que les intégrales de transfert entre sites premiers voisins $\langle i, j \rangle$ d'amplitude t_{ij} , et ne considère qu'une seule bande sans dégénérescence orbitale. Le terme d'interaction électronique, d'amplitude U , n'agit que pour deux électrons sur le même site i , dont le nombre d'occupation par spin σ est donné par $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$. Le hamiltonien de Hubbard s'écrit alors :

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \left(t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + h.c. \right) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (2.1)$$

Cet hamiltonien permet de rendre compte des deux limites exactes. Pour $\frac{U}{t} \rightarrow 0$, le terme d'interaction électronique devient perturbatif, et l'approche de théorie des bandes Hartree-Fock est valable ; l'état est métallique. Pour $\frac{U}{t} \rightarrow \infty$, chaque atome possède deux niveaux d'énergie, selon qu'il est occupé par un électron (énergie 0) ou par une paire d'électrons (énergie U). Il y a ainsi une levée de dégénérescence qui conduit à un gap dans la densité d'états d'amplitude U . Les deux bandes obtenues ainsi sont appelées bandes de Hubbard. Dans la limite de couplage fort ($\frac{t}{U} \ll 1$), le traitement en perturbation du terme d'énergie cinétique introduit un couplage antiferromagnétique de superéchange $J_{ij}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{1}{4})$, qui donne au second ordre une levée de dégénérescence de spins d'amplitude $J_{ij} = \frac{4t_{ij}^2}{U}$, amenant le système dans un état isolant antiferromagnétique (AFI). Ainsi, pour les couplages faibles, l'apparition de l'isolant AFI et de l'isolant de Mott se confondent, comme représenté schématiquement sur la fig. 2.1 (b) ; l'origine de ces deux transitions est cependant différente.

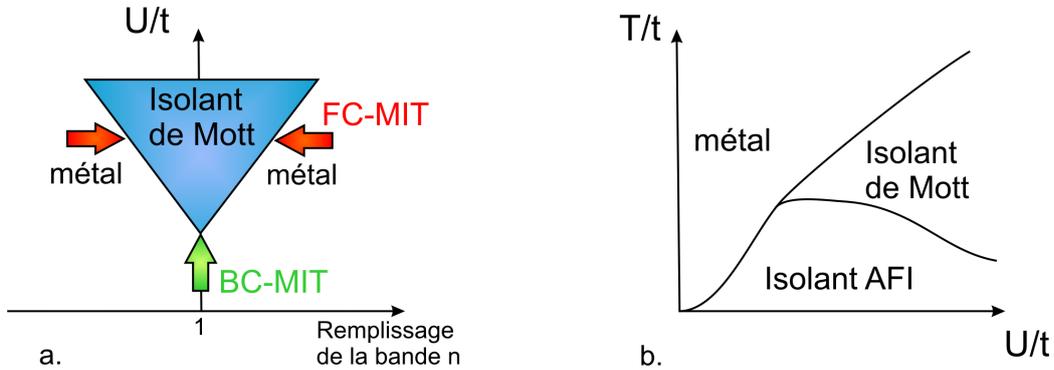


FIGURE 2.1: (a) Différents moyens d'observer une transition métal-isolant de Mott. FC-MIT signifie par variation du nombre de porteurs (filling control) et BC-MIT par variation de la largeur de bande W (bandwidth control) (adapté d'après [5]). (b) Diagramme de phases schématique du modèle de Hubbard.

Bien que très simplifié par rapport aux systèmes réels (où typiquement les élec-

trons se situent dans des orbitales d dégénérées), le hamiltonien de Hubbard ne possède pas de solution exacte dans le régime intermédiaire ($\frac{U}{t} \approx 1$) à deux ni à trois dimensions, et ne peut pas être traité par des approches perturbatives. Il faut alors utiliser des approximations, comme l'approximation variationnelle de Gutzwiller [20] ou la théorie de champ moyen dynamique (DMFT pour *Dynamical Mean-Field Theory*) [21, 22]. Cette dernière ayant fait progresser de façon significative la compréhension de la transition de Mott dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, je vais brièvement en donner les principes dans le paragraphe suivant.

2.2.3 La théorie de champ moyen dynamique

La DMFT consiste à remplacer un modèle de spins localisés sur les sites d'un réseau cristallin par le problème d'une impureté quantique localisée sur un site et soumise à un milieu effectif, lequel est déterminé de façon auto-consistante. Cette théorie néglige les fluctuations spatiales, mais prend en compte les fluctuations quantiques locales. Elle permet d'obtenir des solutions exactes en dimension ∞ . Afin de décrire les résultats de la DMFT, il est utile d'introduire la notion de fonction de Green. Si un électron est injecté dans le système à l'instant $t=0$, la fonction de Green est une mesure directe à l'instant t du recouvrement entre la fonction d'onde propre du système total (l'électron ayant été injecté en $t=0$) et la fonction d'onde consistant en l'électron indépendant et le système initial, qui auraient évolué indépendamment.

$$G(\mathbf{k}, t) = -i \langle \Psi_0 | T c_{\mathbf{k}}(t) c_{\mathbf{k}}^\dagger(0) | \Psi_0 \rangle \quad (2.2)$$

où T dénote le produit ordonné en temps. La densité spectrale est une mesure du poids de chacun des états excités du système, correspondant à l'addition ou la soustraction d'une particule ; elle est liée à la fonction de Green par :

$$A(\mathbf{k}, \omega) = A^+(\mathbf{k}, \omega) + A^-(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(\mathbf{k}, \omega) \quad (2.3)$$

où les fonctions $A^\pm(\mathbf{k}, \omega)$ décrivent les fonctions spectrales partielles sous addition ou soustraction d'une particule :

$$A^\pm(\mathbf{k}, \omega) = \sum_m |\langle \Psi_m^{N\pm 1} | c^\pm_{\mathbf{k}} | \Psi_i^N \rangle|^2 \delta(\omega - E_m^{N\pm 1} + E_i^N) \quad (2.4)$$

Ainsi, la densité spectrale présente toutes les caractéristiques de la densité d'états du système. Elle permet de plus de décrire les quasiparticules cohérentes métalliques, dont le poids spectral apparaît à proximité de la surface de Fermi, et qui sont caractérisées par une durée de vie $1/\Gamma_k$ qui diverge pour $E = E_F$.

Les prédictions de la DMFT pour le modèle de Hubbard rejoignent les conclusions données dans le paragraphe 2.2.1. Elle permet de décrire comment évolue

la densité spectrale du système en fonction du rapport U/t , comme montré dans la fig. 2.2 (a). La limite $\frac{U}{t} \rightarrow 0$ est décrite par un liquide de Fermi normal, et lorsque U augmente une quasiparticule apparaît au niveau de Fermi. Une transition de phase a lieu pour une valeur critique $U_c \approx 2W$ (pour $T=0$), et donne lieu aux deux bandes de Hubbard séparées par un gap d'énergie U . L'évolution en fonction de la température donne le diagramme de phase présenté en fig. 2.2 (b).

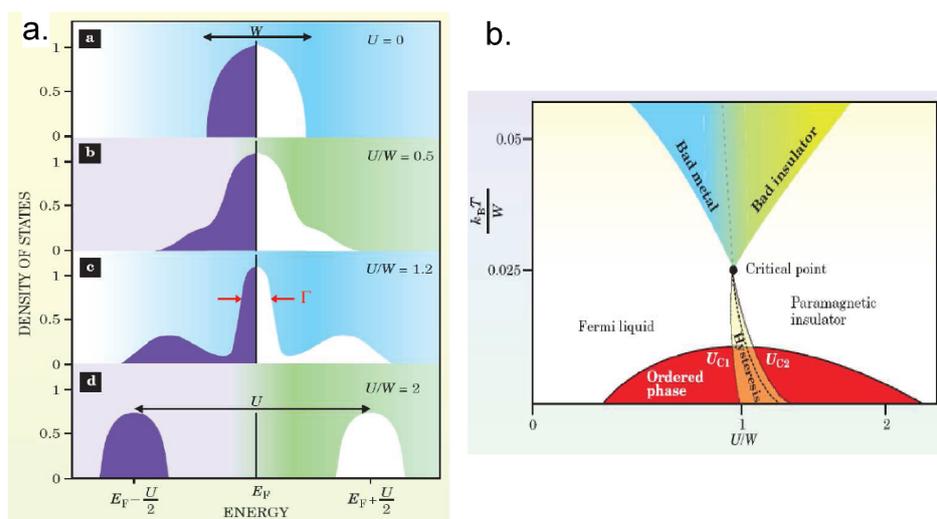


FIGURE 2.2: Variation de la densité d'état en fonction du rapport U/t dans le cadre de la théorie DMFT, et diagramme de phases obtenu (d'après [22]).

La DMFT a été appliquée avec succès au cas du sesquioxyde de vanadium, dont les mesures expérimentales de propriétés physiques telle la conductivité optique n'avait pas pu être calculées auparavant [23]. De plus, l'introduction de la structure de bandes déterminée par LDA (pour *Local Density Approximation*) a permis de rendre compte de l'interaction coulombienne multi-orbitale dans ce système et ainsi d'obtenir précisément la densité d'états [24, 25], qui sera détaillée dans la section 2.4.

2.3 Propriétés de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$

2.3.1 Diagramme de phases

V_2O_3 a été étudié dès la fin des années 1960, et la transition métal-isolant observée lors de la substitution du vanadium par le chrome a été immédiatement attribuée à une transition de Mott [26, 27]. Cette transition sans brisure de symétrie entre une phase métallique paramagnétique (PM) et isolante paramagnétique (PI) peut également être observée par application d'une pression hydrostatique. L'équivalence entre dopage et pression (le dopage en chrome de 1% équivaut à l'application d'une pression négative de 4 kbar ; la transition de Mott est donc du type "bandwidth controlled") a été établie par des mesures de transport électrique et de diffraction des rayons X, et le diagramme de phases final obtenu par McWhan *et al.* [28] est donné en fig. 2.3 (a). L'évolution de la structure cristallographique à travers le diagramme de phases sera détaillé dans le paragraphe 2.3.2.

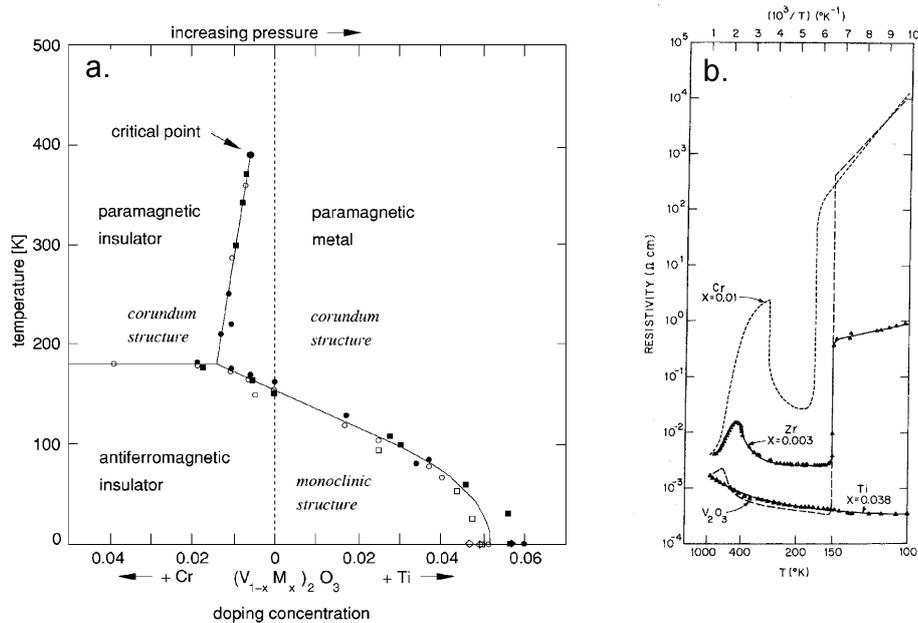


FIGURE 2.3: (a) Diagramme de phases de V_2O_3 en fonction de la température, de la pression et du dopage en Titane ou Chrome et (b) Evolution de la résistivité en fonction du dopage en Cr, Zr ou Ti (d'après [28]).

L'évolution de la résistivité du système en fonction de la température pour différents dopages est donnée en fig. 2.3 (b). Le système non-dopé se comporte à température ambiante comme un mauvais métal de résistivité $\cong 10^3 \Omega \cdot cm$. Celle-

ci augmente de sept ordres de grandeurs en-dessous de 150 K et le système subit alors une transition du premier ordre structurale et magnétique vers une phase anti-féromagnétique isolante (AFI), caractérisée par un moment de $1.2 \mu_B$ par atome de vanadium [29]. Le composé dopé en chrome $x=0.011$, lui, subit une autre transition. Il est PI à température ambiante, et sa résistivité chute de deux ordres de grandeur en-dessous de ≈ 270 K, sans brisure de symétrie : c'est la transition de Mott PI-PM. Ensuite, en-dessous de 180 K, la transition PM-AFI amène le système au même niveau de métallicité que le spécimen non-dopé. Il est important de noter que les phases PM des systèmes non-dopé et dopé en Cr $x=0.011$ ne semblent *a priori* pas identiques ; la résistivité de la phase PM, $x=0.011$ est en effet deux ordres de grandeur supérieure à celle du système PM, $x=0$. Si le système est plus dopé en chrome, alors la transition PI-PM peut être totalement supprimée, et seule la transition PI-AFI a lieu. Nous pouvons noter l'hystérésis en température de la transition de Mott pour $x=0.011$, caractéristique des transitions du premier ordre, mesurée par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) du vanadium (LPS, groupe Hautes Pression, mesurée à l'aide de Pawel Wzietek). En température décroissante, la transition PI-PM se produit entre 226 K et 242 K ; en température croissante, la transition PM-PI a lieu entre 270 K et 290 K. La ligne de transition PM-PI se termine par un point critique, où la transition devient du second ordre [30]. Pour des températures supérieures, il existe une zone de *cross-over* où le système n'est ni métallique, ni isolant (voir fig. 2.2).

L'équivalence entre le dopage en chrome et la pression a été établie sur la base de mesures de transport, cependant à l'aide de spectroscopies électroniques comme l'absorption des rayons X [31] ou la conductivité optique, cette équivalence est aujourd'hui remise en question, bien que la valeur de résistivité dans la phase PM obtenue à partir de spécimens dopés en chrome par application d'une pression ou par abaissement de la température soit identique.

2.3.2 Structure cristallographique

La structure cristallographique de V_2O_3 dans les phases PM et PI est appelée corundum (corindon en français). La maille élémentaire primitive est rhomboédrique et contient deux entités chimiques V_2O_3 , mais le système est plus couramment décrit par la maille élémentaire non primitive hexagonale, contenant trois noeuds par maille et donc six unités V_2O_3 . La structure cristallographique appartient au groupe d'espace $R\bar{3}c$. La correspondance entre la structure rhomboédrique, de vecteurs de base (t_1, t_2, t_3) , ayant même longueur et faisant le même angle entre eux, et la structure hexagonale de vecteurs de base (a, b, c) (avec $a = b \neq c$) est indiquée sur la fig. 2.4 (b). Par dopage en chrome ou en titane (voir le diagramme de phase en fig. 2.3 (a)), la symétrie cristalline à température ambiante ne change pas. Il existe par contre une transition structurale vers la

phase AFI. La structure de la phase AFI est monoclinique et appartient au groupe d'espace $B2/b$. Plusieurs études très détaillées permettent de décrire l'évolution des paramètres cristallographiques en fonction de la température et du dopage en chrome [27, 32, 33, 34]. Je vais uniquement donner les valeurs correspondants aux différentes phases que j'ai étudiées dans la Table 2.1.

| dopage | T (K) | phase | a (Å) | c (Å) | $V_1 - V_2$ (Å) | $V_2 - V_3$ (Å) |
|--------------|-------|-------|-------|--------|-----------------|-----------------|
| x=0 [33] | 300 | PM | 4.951 | 14.003 | 2.728 | 4.2465 |
| x=0.011 [33] | 300 | PI | 4.995 | 13.922 | 2.739 | 4.2269 |
| x=0.011 [33] | 200 | PM | 4.944 | 13.997 | 2.700 | 4.2953 |
| x=0.038 [32] | 300 | PI | 4.999 | 13.912 | 2.746 | 4.2100 |

TABLE 2.1: Paramètres cristallographiques de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$.

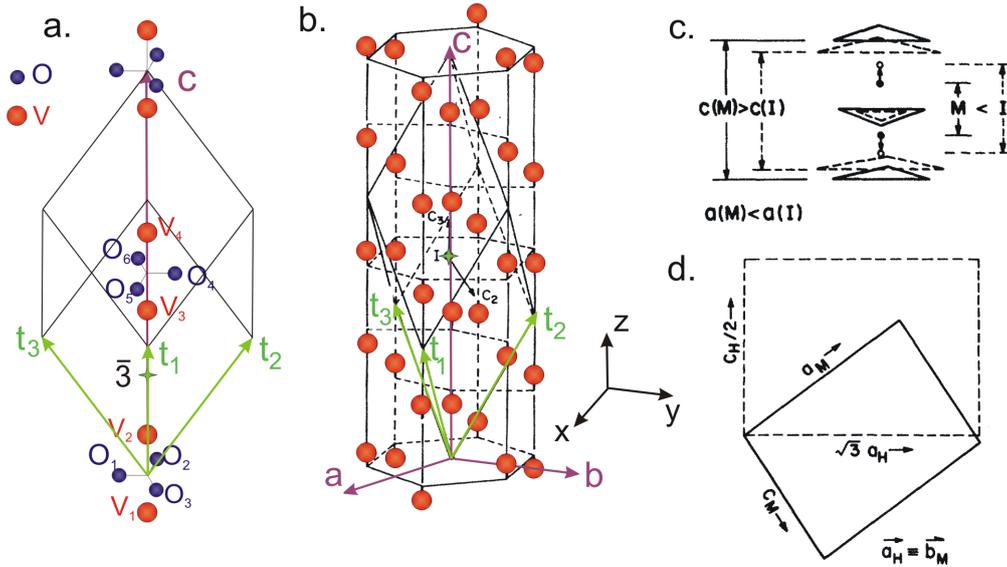


FIGURE 2.4: Structure cristallographique de V_2O_3 . (a) Maille primitive rhomboédrique (les atomes V_1 à V_4 et O_1 à O_6 forment le motif primitif); (b) Représentation de la maille hexagonale avec la maille rhomboédrique inscrite, d'après [35]; I est le centre d'inversion (identique au centre $\bar{3}$), C_3 et C_2 les axes de symétrie d'ordre 3 et 2. (c) Evolution de c et a lors de la transition de Mott PM-PI (d'après [27]), et (d) Lors de la transition PM-AFI, les indices M signifiant monoclinique (AFI) et H hexagonal (PI, PM) (d'après [27]).

La transition de Mott n'implique pas de brisure de symétrie, cependant elle induit une variation des paramètres cristallins, comme montré sur la fig. 2.4 (c). Lors de la transition PM-PI, l'axe c se réduit et l'axe a augmente, ce qui cause une diminution du rapport c/a et une augmentation du volume de la maille, comme montré dans la fig. 2.5 (a). En considérant uniquement cette propriété cristallographique, McWhan *et al.* ont alors déduit un pourcentage effectif de phase métallique dans les échantillons $x=0.011$, PM, en fonction de la température ; le résultat est donné dans la fig. 2.5 (b). Ils obtiennent un pourcentage de 100% lors du premier cycle en température, puis pour les cycles suivants de l'ordre de 85% de métallicité. Nous pouvons noter qu'une telle mesure, effectuée à l'aide de diffraction des rayons X, sonde l'échantillon dans son volume.

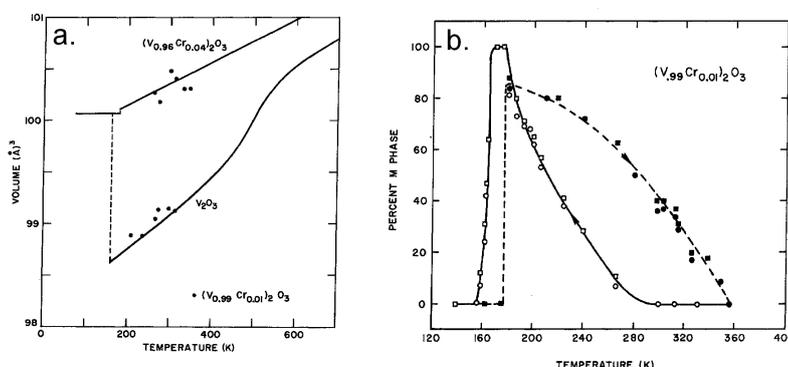


FIGURE 2.5: (a) Evolution du volume de la maille élémentaire hexagonale de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ en fonction de la température (les points noirs représente l'échantillon dopé $x=0.01$) et (b) Pourcentage de phase métallique dans $(V_{0.99}Cr_{0.01})_2O_3$ déduit des mesures de diffraction X (d'après [27]).

Il semble donc d'après les variations des distances vanadium-vanadium que la structure cristallographique joue un rôle très important dans la transition de Mott de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, même si la symétrie cristalline est conservée. Les distances vanadium-vanadium jouent un rôle prépondérant, ce qui justifie l'étude des modes de vibration de ce système, particulièrement le mode A_{1g} qui implique les mouvements des atomes de vanadium le long de l'axe c (voir section 7.4).

2.4 Structure électronique

La structure électronique de V_2O_3 a longtemps été un sujet de débat. Ce système étant tridimensionnel (bien qu'il existe un axe privilégié, l'axe c , la résistivité est quasiment isotrope [26]), il est très difficile de mesurer sa densité électronique totale par photoémission résolue en angle. Certaines mesures ont néanmoins été menées [36, 37, 38, 39, 40], compliquée par le fait qu'il n'existe qu'un axe de clivage privilégié, l'axe hexagonal réciproque [102] ne permettant de mesurer la densité électronique que le long de cette direction. Des mesures récentes, effectuées selon l'axe c , ont démontré la présence de quasiparticules caractéristiques de la phase métallique fortement corrélée le long de cette direction [41]. Ces quasiparticules n'avaient pas été observées jusqu'à présent en raison de la sensibilité à la surface de la technique de photoémission, et il a été montré par Panaccione *et al.* que les quasiparticules métalliques de V_2O_3 n'apparaissent qu'en sondant en profondeur le système [42]. Cependant, la transition de Mott est visible en photoémission à toutes les énergies de photons (soit indépendamment de la sensibilité au volume) et dans toutes les directions de l'espace, et est caractérisée par l'apparition d'un gap en énergie de l'ordre de 300-400 meV.

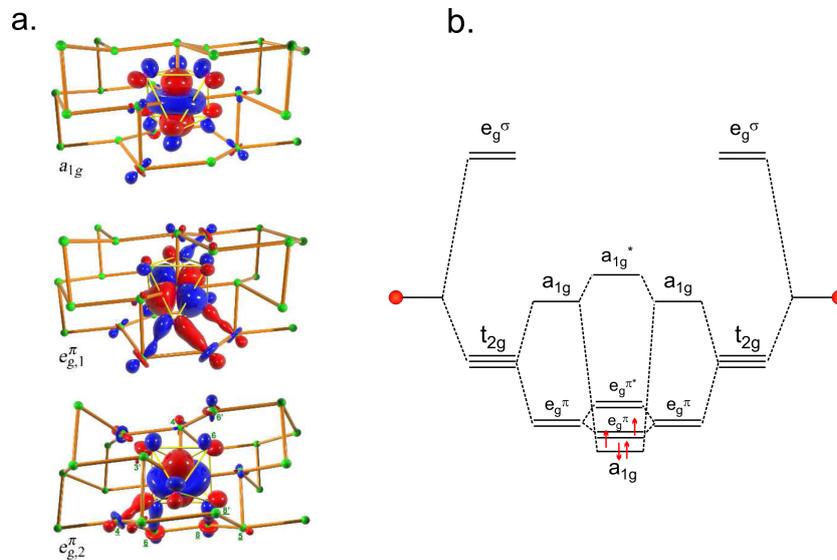


FIGURE 2.6: (a) Orbitales t_{2g} du vanadium (d'après [25]) et (b) Levée de dégénérescence des niveaux en énergie due au champ cristallin (d'après [43]).

La transition de Mott dans V_2O_3 a suscité depuis les années 1970 de nombreux calculs théoriques afin de prédire sa densité d'états [43, 44, 45, 46]. Les orbitales atomiques intervenant au niveau de Fermi sont les orbitales 3d du va-

nadium, hybridées avec les orbitales 2p de l'oxygène ; le vanadium étant ionisé dans l'état V^{3+} , chaque ion comporte deux électrons. Le champ cristallin rhomboédrique implique une levée de dégénérescence des orbitales 3d du vanadium en un doublet de haute énergie e_g^σ , n'intervenant pas au niveau de Fermi, et un triplet t_{2g} . Cette levée de dégénérescence est illustrée dans la fig. 2.6 (b). Dans la base (x,y,z) définie dans la fig. 2.4, ces orbitales sont des compositions des orbitales 3d d'après les formules :

$$\begin{aligned}
 a_{1g} &= \phi_1 = d_{z^2} \\
 e_g^\pi &= \phi_2 = \sqrt{\frac{2}{3}}d_{xy} \pm \sqrt{\frac{1}{3}}d_{xz} \\
 e_g^\pi &= \phi_3 = -\sqrt{\frac{2}{3}}d_{x^2-y^2} \mp \sqrt{\frac{1}{3}}d_{yz} \\
 e_g^\sigma &= \phi_4 = \sqrt{\frac{1}{3}}d_{xy} \mp \sqrt{\frac{2}{3}}d_{xz} \\
 e_g^\sigma &= \phi_5 = -\sqrt{\frac{1}{3}}d_{x^2-y^2} \pm \sqrt{\frac{2}{3}}d_{yz}
 \end{aligned} \tag{2.5}$$

où les orbitales 3d, dont la représentation dans la base (x,y,z) est donnée dans la fig. 3.8, sont composées de fonctions radiales $R_{nl}(r)$ multipliées par des combinaisons des harmoniques sphériques Y_{lm} pour le nombre quantique primaire $n=3$, le nombre quantique secondaire $l=2$ et de nombre quantique magnétique m , comme montré par les équations ci-dessous :

$$\begin{aligned}
 d_{z^2} &= R_{32}(r)Y_{20}(\hat{r})(l=2, m=0) \\
 d_{xz} &= \frac{1}{\sqrt{2}}R_{32}(r)(Y_{21}(\hat{r}) - Y_{2-1}(\hat{r}))(m=\pm 1) \\
 d_{xz} &= \frac{-i}{\sqrt{2}}R_{32}(r)(Y_{21}(\hat{r}) + Y_{2-1}(\hat{r}))(m=\pm 1) \\
 d_{xy} &= \frac{-i}{\sqrt{2}}R_{32}(r)(Y_{22}(\hat{r}) - Y_{2-2}(\hat{r}))(m=\pm 2) \\
 d_{x^2-y^2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}R_{32}(r)(Y_{22}(\hat{r}) + Y_{2-2}(\hat{r}))(m=\pm 2)
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

où \hat{r} est la notation utilisée pour désigner les angles rattachés à r , soit θ, ϕ . Les orbitales à prendre en considérations ne sont pas purement les orbitales 3d du vanadium, mais comportent une hybridation avec les orbitales 2p de l'oxygène, qui sont liées aux harmoniques sphériques pour $n=2, l=1$ par les formules suivantes :

$$\begin{aligned}
 p_z &= R_{20}(r)Y_{10}(\hat{r})(m=0) \\
 p_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}R_{21}(r)(Y_{1-1}(\hat{r}) - Y_{11}(\hat{r}))(m=\pm 1) \\
 p_y &= \frac{-i}{\sqrt{2}}R_{21}(r)(Y_{11}(\hat{r}) + Y_{1-1}(\hat{r}))(m=\pm 1)
 \end{aligned} \tag{2.7}$$

Ainsi, les fonctions de Wannier décrivant les orbitales électroniques à proximité du niveau de Fermi sont :

$$\begin{aligned}
 \Phi_1 &\propto Y_{20} \pm \eta \left[\sqrt{\frac{2}{3}} U_t Y_{10} - \sqrt{\frac{1}{12}} U_m (Y_{1-1} - Y_{11}) \right] \\
 \Phi_2 &\propto \frac{-i}{\sqrt{3}} (Y_{22} - Y_{2-2}) \pm \frac{1}{\sqrt{6}} (Y_{2-1} - Y_{21}) \\
 &\pm \eta \left[\pm \sqrt{\frac{1}{12}} U_t (Y_{1-1} - Y_{11}) - \frac{-i}{\sqrt{6}} U_m (Y_{1-1} + Y_{11}) \right] \\
 \Phi_3 &\propto \frac{-1}{\sqrt{3}} (Y_{22} + Y_{2-2}) \pm \frac{i}{\sqrt{6}} (Y_{2-1} + Y_{21}) \\
 &\pm \eta \left[\pm \frac{i}{\sqrt{12}} U_t (Y_{1-1} + Y_{11}) - \frac{1}{\sqrt{6}} U_m (Y_{1-1} - Y_{11}) \right]
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

L'orientation des orbitales t_{2g} ainsi obtenue en prenant en compte l'hybridation V-O est représentée dans la fig. 2.6 (a).

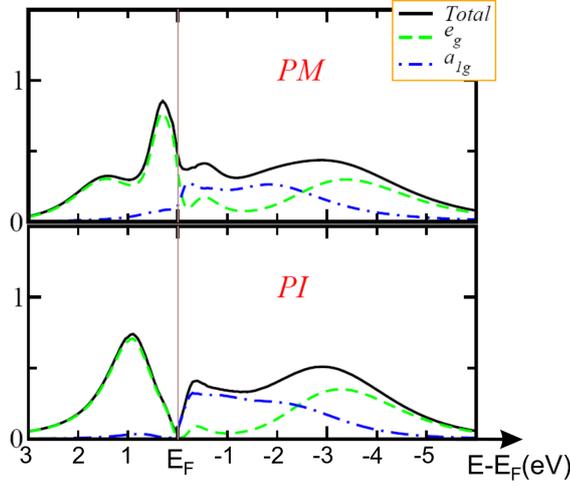


FIGURE 2.7: Densité d'états dans V_2O_3 calculée par LDA+DMFT dans les phases isolante de Mott et métallique (communication personnelle d'A. Poteryaev).

Afin d'utiliser des notations cohérentes avec la littérature, je désignerai par la suite la fonction Φ_1 par a_{1g} , Φ_2 et Φ_3 par $e_g^{\pi,1}$ et $e_g^{\pi,2}$. En effet, les propriétés de ces fonctions sont majoritairement déterminées par la présence des orbitales t_{2g} .

Ce schéma implique un état de spin $S=1/2$ car la bande a_{1g} , remplie, ne participe plus à la densité d'états au niveau de Fermi. Cependant, ce schéma simple a été contredit par des mesures d'absorption aux rayons X, démontrant que les taux d'occupation des configurations (a_{1g}, e_g^π) et (e_g^π, e_g^π) étaient les suivantes, donnant lieu à un spin total $S=1$ [47] :

$$\begin{aligned}
 \text{PM} \quad (e_g^\pi, e_g^\pi : e_g^\pi, a_{1g}) &\approx 1 : 1 \\
 \text{PI} \quad (e_g^\pi, e_g^\pi : e_g^\pi, a_{1g}) &\approx 1.5 : 1 \\
 \text{AFI} \quad (e_g^\pi, e_g^\pi : e_g^\pi, a_{1g}) &\approx 2 : 1
 \end{aligned}$$

Ces observations expérimentales sont en accord avec le modèle théorique proposé par Poteryaev *et al.* [24]. Ce modèle prend en compte l'augmentation des

effets de champ cristallin due à la présence d'interactions coulombiennes répulsives, induisant par dopage en chrome la dépopulation de la bande a_{1g} et la transition vers la phase PI. La densité d'état calculée à l'aide de ce modèle est donnée en fig. 2.7, où la différence entre PI et PM est clairement visible à la présence ou non de poids spectral au niveau de Fermi. La transition de Mott est alors prédite sélective en orbitale, c'est-à-dire que les températures de cohérence des orbitales a_{1g} et e_g^π deviennent différentes. Nous devons retenir qu'à proximité du niveau de Fermi, les états occupés sont majoritairement e_g^π et les états vides majoritairement a_{1g} .

2.5 Modes propres de vibrations réticulaires

2.5.1 Modes propres optiques

La maille élémentaire de V_2O_3 contenant dix atomes, il existe trente modes normaux de vibrations dont trois acoustiques [48]. Après application des symétries du groupe d'espace, il ne reste que quatorze modes propres optiques, dont sept sont actifs en Raman (les modes actifs en Raman sont ceux qui sont symétriques par rapport au centre d'inversion), cinq modes E_g et deux A_{1g} [35]. Leurs fréquences et leurs évolutions en fonction du dopage en chrome est donnée dans la Table 2.2, d'après l'étude de diffusion Raman effectuée par Tatsuyama et Fan [49]. Les deux modes de plus petite énergie, E_g et A_{1g} , seront accessibles grâce à la résolution temporelle des expériences de réflectivité pompe-sonde (voir le chapitre 7). Les mouvements atomiques correspondant sont décrits en fig. 7.4 (a), et l'évolution des fréquences de tous les modes actifs en Raman en fonction de la température à travers la transition de Mott (mesurées dans un échantillon $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, $x=0.011$) est donnée en fig. 7.4 (b), d'après [49].

Ainsi, la fréquence du mode A_{1g} de plus petite énergie (appelé pour simplicité A_{1g} par la suite) est la plus affectée par la transition de Mott. Cela est dû au fait qu'il implique les mouvements des atomes de vanadium le long de l'axe c , le rendant plus sensible à la distorsion ayant lieu lors de la transition PM-PI, qui augmente la longueur de l'axe c . L'énergie du mode de symétrie E_g de plus petite fréquence ne montre aucun décalage à la transition, mais l'amplitude diffusée diminue de deux ordres de grandeur. Ce mode, dont le mouvement implique un décalage des molécules entières de V_2O_3 le long de l'axe b , est le seul qui n'est pas influencé par la modification de longueur de l'axe c .

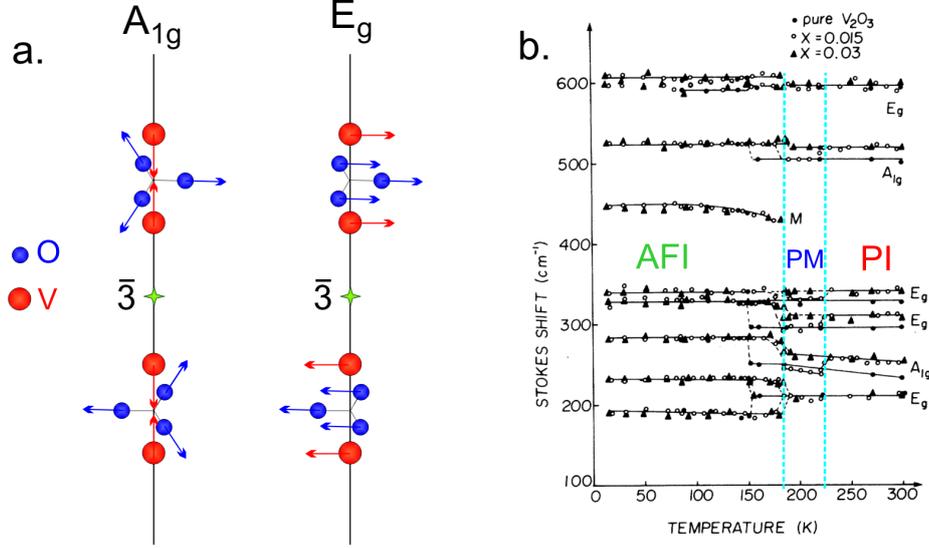


FIGURE 2.8: (a) Mouvements atomiques de V_2O_3 lors des phonons optiques de symétrie A_{1g} et E_g et (b) Evolution des fréquences des modes optiques actifs en Raman en fonction de la température mesurées dans un échantillon $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, $x=0.011$ (d'après [49]).

| mode | Energie $\Delta\nu$ (PM) (cm ⁻¹) | fréquence (THz) | $\Delta\nu$ (PI)- $\Delta\nu$ (PM) (cm ⁻¹) | I (PI)/I (PM) |
|----------|---|--------------------|---|---------------|
| E_g | 210 | 6.30 | ≈ 0 | < 0.1 |
| A_{1g} | 234 | 7.02 | 15 (6.4%) | 1 |
| E_g | 246 | 7.37 | 10 (4.1%) | 1 |
| E_g | 327 | 9.80 | 10 (3.1%) | 1 |
| A_{1g} | 501 | 15.02 | 15 (3.0%) | 2 |
| E_g | 595 | 17.84 | 5 (0.8%) | 1 |

TABLE 2.2: Fréquence des phonons optiques dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ mesurées par diffusion Raman, d'après [49]. $\Delta\nu$ est le décalage en fréquence du pic Stokes et I est l'intensité du pic de diffusion. Tous les échantillons dopés en chrome à différents niveaux présentent le même décalage de fréquence par rapport au système non dopé, indiquant que ce décalage n'est pas dû au dopage mais à la transition de Mott.

2.5.2 Modes propres acoustiques et vitesse du son

Les modes propres de vibrations acoustiques ont été mesurés par diffusion de neutrons [50, 51] et diffusion Brillouin [52]. La vitesse du son longitudinale est de $8.58 \times 10^5 \text{ cm.s}^{-1}$ dans la direction [001] hexagonale, de $7.17 \times 10^5 \text{ cm.s}^{-1}$ dans la direction [110] hexagonale réciproque et de $7.30 \times 10^5 \text{ cm.s}^{-1}$ dans la direction [100] hexagonale réciproque. Les propriétés critiques de la transition de Mott entraînent une réduction de la vitesse du son, en raison du changement instantané des paramètres cristallins qui causent une divergence de la compressibilité, comme il a été montré par Hassan *et al.* en utilisant la DMFT [53]. Ce comportement a été observé par mesures ultrasonores dans les supraconducteurs organiques [54] et récemment dans V_2O_3 [55]. Il apparaît évident que les degrés de liberté du réseau jouent un rôle important dans la transition de Mott de V_2O_3 , en dépit de son caractère premier ordre sans brisure de symétrie cristalline.

Chapitre 3

Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ et la supraconductivité dans les pnictures de fer

3.1 Introduction : découverte et intérêt pour les pnictures de fer

Jusqu'en 2008, les cuprates ont tenu le devant de la scène dans la communauté des chercheurs en supraconductivité non conventionnelle, au point que l'expression "supraconducteur à haute température critique" leur soit totalement dévouée. Le phénomène de supraconductivité a encore aujourd'hui une origine controversée, mais elle ne semble de toutes évidences pas liée à un mécanisme d'appariement des électrons par couplage électrons-phonons. La structure cristalline de ces composés est fortement bidimensionnelle, composée en alternance de plans CuO₂ dans lesquels se déplacent facilement les électrons et de structures plus complexes, agissant comme des réservoirs de charges.

En 2006 fut découvert le premier supraconducteur pnicture de fer, LaOFeP, dans l'équipe de Hosono au Japon [56]. Ce matériau possédait la particularité d'être composé de couches successives d'oxyde de lanthane (La³⁺O²⁻) et de pnicture de fer (Fe²⁺P³⁻), et d'atteindre la température critique de 3.2 K, pouvant aller au-dessus de 5 K quand l'oxygène était partiellement substitué par du fluor. Deux ans plus tard, la même équipe réussissait la synthèse de La(O_{1-x}F_x)FeAs, dont la température critique atteint 26 K [57]. C'est cette dernière découverte qui lança l'intérêt des physiciens pour ces systèmes, capables de concurrencer les cuprates. Très rapidement, le nombre d'études crût et d'autres familles furent découvertes ; le record de température critique est pour le moment de 55 K pour le composé Sm(O_{1-x}F_x)FeAs [58].

Les pnictures de fer ont tout de suite soulevé l'intérêt des physiciens de la matière condensée, qui y ont vu des candidats potentiels à des applications technologiques. Ils se distinguent des cuprates par la présence, dans leur diagramme de phase, d'une phase magnétique itinérante. Pour le moment, de très nombreuses études expérimentales et théoriques tentent de comprendre les mécanismes de supraconductivité et de magnétisme. Ce chapitre va décrire les propriétés de ces systèmes, et plus particulièrement du composé étudié, $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$.

3.2 Les différentes familles de pnictures de fer

Il existe jusqu'à présent quatre grandes familles de composés appartenant aux pnictures de fer. Toutes sont caractérisées par une structure cristallographique quasi-bidimensionnelle, formée de plans successifs de pnicture de fer ($\text{Fe}^{2+}\text{Pn}^{3-}$) (Pn étant un pnictogène, c'est-à-dire un élément de la colonne de l'azote) alternés avec un plan d'atomes "réservoir" qui dépend de la famille considérée. La structure cristallographique de tous les pnictures de fer est tétragonale dans l'état normal et supraconducteur ; une transition structurale vers une phase orthorhombique accompagne la transition magnétique. Les pnictures de fer partagent également plusieurs propriétés électroniques, dues à la présence des orbitales 3d du fer à proximité du niveau de Fermi.

La première famille à avoir été découverte est la famille 1111, qui comprend les composés du type $\text{RE}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FePn}$, où RE représente un élément terre rare de la famille des lanthanides [57] ; leur structure cristallographique est donnée en fig. 3.1 (a). Un état supraconducteur existe également dans les composés où le nickel est substitué au fer. Il existe un grand nombre d'études théoriques sur ces composés, dont la structure électronique a très vite été calculée par différentes méthodes. Cependant, les cristaux de la famille 1111 sont très difficile à synthétiser, et leur taille reste très modeste (de l'ordre d'une centaine de microns), ce qui rend leur étude expérimentale difficile. De plus, pour les composés dopés en fluor, il existe toujours une incertitude sur le taux effectif de dopage. Le diagramme de phase de $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$ établi à l'aide de diffraction des rayons X, spectroscopie Mössbauer et mesures μSR est donné en fig. 3.1 (b). On observe la phase magnétique itinérante à faible dopage présente dans tous les pnictures de fer. La coexistence entre phase magnétique et phase supraconductrice n'est pas observée pour les composés de la famille 1111.

La seconde famille, découverte en juillet 2008, est appelée 11 [59]. C'est la plus simple d'un point de vue chimique, et elle comprend les matériaux FeSe_{1-x} [59], $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ [60] et $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ [61]. le composé FeSe_{1-x} est supraconducteur à $T_c=8$ K, et atteint $T_c=27$ K sous pression [62]. Ces composés semblent se distinguer des autres familles de pnictures de fer par la présence de fortes cor-

relations électroniques. Evidemment, ce point n'est pas encore élucidé pour ces matériaux et de nombreuses questions sont en suspens à ce sujet.

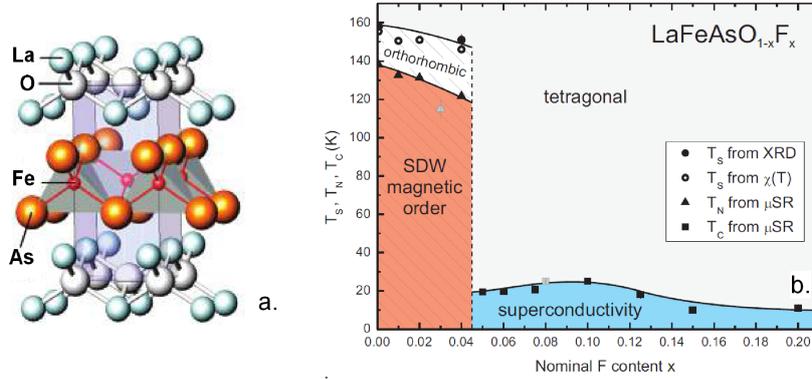


FIGURE 3.1: Structure cristalline (a) et diagramme de phases (b) de $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$ (d'après [63]).

La troisième famille découverte, en septembre 2008, est la famille 122, dont les composés sont du type ATFe_2As_2 , où AT représente un élément de la famille des alcalino-terreux (Ba, Sr, Eu ou Ca) [64]. Ces composés deviennent supraconducteurs lorsqu'ils sont dopés en trous, en substituant le potassium au barium ou au strontium [65], ou en électrons, en substituant le cobalt [66] ou le nickel [67] au fer. On observe également l'apparition de la supraconductivité lors de dopages isovalent, en substituant le ruthénium au fer [68] ou le phosphore à l'arsenic [69]. Tous ces types de dopages sont a priori très différents. En effet, on attendrait des phénomènes physiques très divers lorsqu'on apporte des porteurs de charge dans les plans supraconducteurs, ou dans les plans intermédiaires ; et encore plus lorsque le dopage est isovalent. Cependant, les diagrammes de phases sont toujours similaires, montrant des températures critiques du même ordre par l'un de ces types de substitution. La plus haute T_c dans la famille 122 est de 38 K, obtenue pour $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, $x=0.4$. [65] L'application sur un composé non-dopé d'une pression hydrostatique peut également provoquer l'apparition de la phase supraconductrice pour des températures voisines des T_c sous dopage ($T_c=29$ K dans BaFe_2As_2 [70]). Les cristaux de la famille 122 sont les plus grands des pnictures de fer, et sont aujourd'hui synthétisés avec une grande qualité monocristalline, ce qui explique la très vaste littérature existant à leur sujet. J'ai étudié un de ces composés, $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, synthétisé par Dorothée Colson et Anne Forget du Service de l'Etat Condensé du Commissariat à l'Energie Atomique [71]. Je vais donc dans la section suivante donner plus de détails sur les propriétés de ce système en particulier.

Enfin, en décembre 2008 sont apparus les composés de la famille 111, du type AFeAs , où A est un alcalin (Li , Na) [72]. Ils présentent la particularité d'être supraconducteurs sans dopage, ce qui est très intéressant d'un point de vue expérimental car leur pureté cristalline est plus grande. Le composé LiFeAs est supraconducteur sous $T_c=18$ K, et pour NaFeAs T_c peut aller jusqu'à 25 K [73].

3.3 Propriétés de $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$

3.3.1 Structure cristallographique

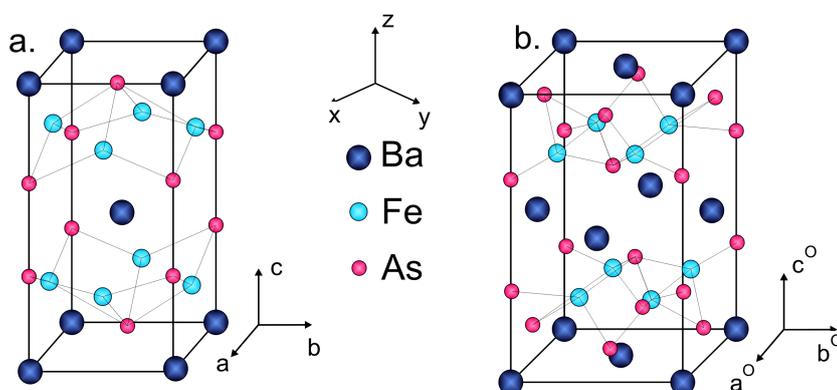


FIGURE 3.2: Structure cristallographique de BaFe_2As_2 dans la phase tétragonale (a) et orthorhombique (b).

La structure cristallographique de BaFe_2As_2 est tétragonale et appartient au groupe d'espace $I4/mmm$, dans l'état métallique et dans l'état supraconducteur. Cela signifie que les axes cristallins sont tous orthogonaux entre eux, et que $a = b \neq c$; la maille est en outre corps-centrée. Il y a deux unités chimiques BaFe_2As_2 par maille élémentaire tétragonale (soit une par noeud). Pour certaines gammes de dopages (voir le diagramme de phases en fig. 3.4), le système subit une transition structurale vers une phase orthorhombique du groupe d'espace $Fmmm$. Cette transition structurale est suivie par la transition magnétique, qui sera décrite dans le paragraphe 3.4. La maille orthorhombique est face-centrée, et elle est décrite dans une base tournée de 45° par rapport à la maille tétragonale. Il y a donc quatre noeuds par maille et une seule entité BaFe_2As_2 par noeud. La représentation de la maille élémentaire tétragonale non-primitive est donnée en fig. 3.2 (a), et la maille élémentaire orthorhombique correspondant dans la fig. 3.2 (b). Les paramètres cristallographiques du système non-dopé dans chacune de ces phases sont donnés dans la Table 3.1. La symétrie cristalline ne change pas avec le dopage en cobalt,

par contre, une légère modification des paramètres de maille tétragonale a lieu. Pour un dopage de $x=0.1$, on trouve $a = 3.9639(4)$ et $c = 12.980(1)$ [66].

| Température (K) | 297 | 20 |
|-------------------------------|---|--|
| Groupe d'espace | $I4/mmm$ | $Fmmm$ |
| a (Å) | 3.9625(4) | 5.6146(1) |
| b (Å) | =a | 5.5742(1) |
| c (Å) | 13.0168(3) | 12.9453(3) |
| positions atomiques (Wychoff) | | |
| Ba | 2a (0 0 0) | 2a (0, 0, 0) |
| Fe | 4d ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{4}$) | 8f ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$) |
| As | 4e (0, 0, z) z=0.3545(1) | 8i (0, 0, z) z=0.3538(1) |
| longueur des liaisons (Å) | | |
| Ba-As | 3.382(1) X 8 | 3.369(1) X 4 3.385(1) X 4 |
| Fe-As | 2.403(1) X 4 | 2.392(1) X 4 |
| Fe-Fe | 2.802(1) X 4 | 2.807(1) X 2 2.787(1) X 2 |
| Angle des liaisons (°) | | |
| As-Fe-As | 111.1(1) X 2 108.7(1) X 4 | 111.6 (1) X 2 108.7(1) X 2 108.1(1) X 2 |

TABLE 3.1: Paramètres cristallographiques de BaFe_2As_2 (d'après [64]).

Les angles des liaisons As-Fe-As sont particulièrement importants dans les pnictures de fer. Il existe deux angles non-équivalents, notés α et β sur la fig. 3.3 (a). Leur écart par rapport à une valeur de tétraèdre parfait FeAs_4 (109.3°) semble étroitement lié à la diminution de la température critique. Cela expliquerait en partie l'obtention d'un état supraconducteur par dopage isovalent ainsi que par application de pression hydrostatique, modifiant les angles des liaisons As-Fe-As. Cette propriété est illustrée sur la fig. 3.3 (b), qui reporte les températures critiques maximales des différentes familles de pnictures de fer en fonction de l'angle As-Fe-As; les références indiquées sont celles de cet article. En accord avec ces observations expérimentales, les calculs de densité d'état trouvent de très importantes modifications des positions des bandes 3d du fer lorsque le paramètre z , c'est-à-dire la hauteur du plan des atomes d'arsenic par rapport au plan de fer et de barium, est modifiée [75, 76]. L'étude des oscillations réticulaires des pnictures est donc très intéressant, car certains phonons impliquent un mouvement

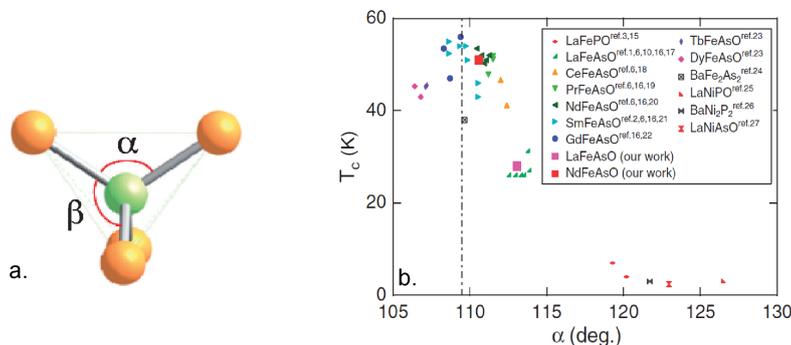


FIGURE 3.3: Relation entre la température critique et l'angle de la liaison As-Fe-As dans les pnictures de fer (d'après [74]).

des atomes de fer ou d'arsenic, modifiant les angles des liaisons As-Fe-As. C'est notamment le cas du phonon de symétrie A_{1g} , dont la description sera donnée dans le paragraphe 3.6.1.

3.3.2 Diagramme de phases et propriétés thermodynamiques

Le diagramme de phase de $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ est donné en fig. 3.4. Ce diagramme a été établi par Florence Rullier-Albenque *et al* sur la base de mesures de transport sur des échantillons synthétisés par D. Colson et A. Forget [71]. Le système non-dopé BaFe_2As_2 présente une transition métal paramagnétique-métal onde de densité de spin (noté SDW pour *Spin Density Wave*) à la température de Néel $T_N = 138$ K. Ensuite, quand le cobalt est substitué au fer, T_N diminue pour disparaître à un dopage de $x \cong 0.065$. L'apparition de la phase supraconductrice se trouve pour $0.03 \leq x \leq 0.15$, atteignant une température critique maximum $T_c = 24.5$ K pour $x = 0.075$. Un point intéressant des échantillons dopés en cobalt est qu'ils présentent une *coexistence* à l'échelle atomique entre magnétisme et supraconductivité [77], différente de la *ségrégation* (existence de domaines magnétiques et supraconducteurs qui coexistent) trouvée dans les cuprates [78] ainsi que dans d'autres pnictures de fer, comme $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ [79].

La phase SDW est une phase métallique, ce qui est une des grandes différences entre les pnictures de fer et les cuprates qui, eux, possèdent une phase antiferromagnétique isolante de Mott dans l'état sous-dopé. Le fait d'observer un état métallique dans l'intégralité du diagramme de phase des pnictures pose la question de l'importance des corrélations électroniques dans ces systèmes, qui semblent donc plus faibles que dans les cuprates.

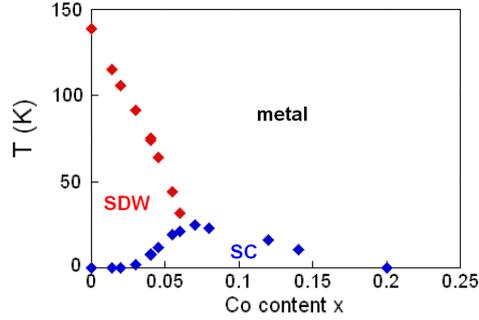


FIGURE 3.4: Diagramme de phases de $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ (d'après [71]).

L'ordre magnétique est créé par les spins des atomes de fer, qui s'arrangent de façon antiferromagnétique le long de l'axe a et de l'axe c et ferromagnétiquement le long de l'axe b , ce qui augmente la taille de la cellule unitaire dans le plan (a, b) car les axes a et b deviennent inéquivalents. La structure magnétique est montrée en fig. 3.5. Les atomes de fer portent un moment magnétique de $0.87 \mu_B$ en-dessous de T_N [80]. La transition magnétique est accompagnée de la transition structurale tétragonal-orthorhombique, qui intervient à une température T_S supérieure de quelques degrés à T_N [81]; la différence entre T_S et T_N dépend du dopage en cobalt, et est nulle pour $x = 0$.

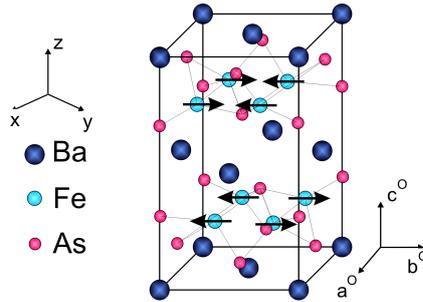


FIGURE 3.5: Ordre Onde de Densité de Spin de BaFe_2As_2 ; les spins des atomes de fer sont représentés par des flèches noires.

Chaleur spécifique

La transition supraconductrice dans $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ étant du second ordre au sens d'Ehrenfest, elle se manifeste par une discontinuité dans la dérivée se-

conde d'un potentiel thermodynamique [1]. En l'occurrence, on observe un saut de la chaleur spécifique, dérivée seconde de l'énergie libre [82, 83] (fig. 3.6 (b)).

La particularité de mes expériences de réflectivité pompe-sonde est de pouvoir chauffer de façon sélective les électrons, sans pour autant chauffer le réseau (ce point sera détaillé dans le paragraphe 4.2.3). J'ai donc besoin de connaître la partie électronique et la partie réticulaire de la chaleur spécifique. Il est possible d'écrire la chaleur spécifique totale comme somme de ces deux contributions, i.e. $C(T) = C_E(T) + C_L(T)$. Dans la description de Sommerfeld des métaux [84], la contribution électronique à la chaleur spécifique est linéaire en température, soit $C_E(T) = \gamma T$. Cette approximation est valable dans le cas des pnictures de fer dans l'état métallique. La partie réticulaire est bien décrite à basse température par le modèle de Debye, qui prédit un comportement $C_L(T) = \beta T^3$. Pour une température supérieure à la température de Debye T_D , le terme réticulaire sature, comme montré dans la loi de Dulong et Petit. Cette loi donne $C(T) = 3Nk_B$, où N est le nombre d'atomes par maille. La variation en fonction de la température de la chaleur spécifique de $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, $x=0-0.3$ est donnée en fig. 3.6 (a), montrant les deux régimes $T \ll T_D$ et $T > T_D$, et la transition entre ces derniers.

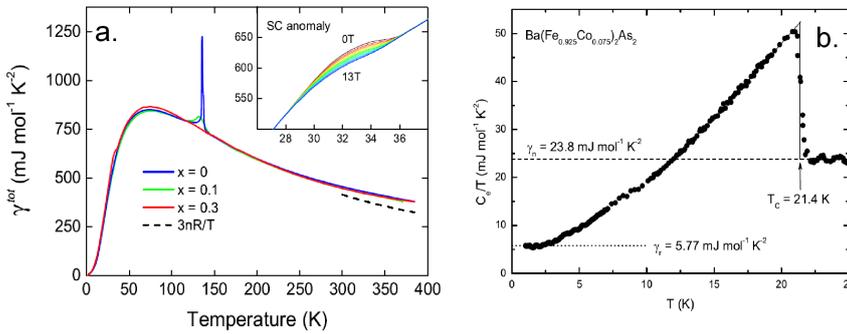


FIGURE 3.6: (a) Evolution en fonction de la température de la chaleur spécifique totale ($\gamma^{\text{tot}} = C^{\text{tot}}/T$) dans $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, $x=0-0.3$ (d'après [85]) (b) Saut de chaleur spécifique électronique observé à la transition supraconductrice dans $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, $x=0.075$ (d'après [82]).

Pour les échantillons supraconducteurs et à $T < T_c$, le comportement de la chaleur spécifique est plus complexe. En effet, la présence du gap électronique modifie fortement la capacité à chauffer les électrons, et $C_E(T)$ a alors un caractère qui dépend de la symétrie du gap supraconducteur (la définition du concept de gap supraconducteur et de sa symétrie sera détaillée dans le paragraphe 3.5.1). Dans [82], une analyse de $C_E(T)$ pour $T < T_c$ tend à montrer la présence de deux gaps d'amplitude différentes, ayant une symétrie s_{\pm} .

Pour l'échantillon que j'ai étudié, $x=0.08$, $\gamma=23.8$ mJ/mol/K² dans la phase métallique [82]. Des mesures de capacité calorifiques sur les échantillons synthétisés par D. Colson et A. Forget ont été effectuées par Florence Rullier-Albenque pour $x=0.075$. Les résultats sont $\gamma=21$ mJ/mol/K² et $\beta=0.4$ mJ/mol/K⁴.

La température de Debye pour BaFe₂As₂ est $T_D \cong 300$ K [85, 86]. Au-dessus de cette température, la chaleur spécifique vaut $C(T) \cong 120$ J/mol/K.

3.4 Structure électronique

La structure électronique des pnictures de fer est un point encore controversé. En effet, les calculs théoriques sont rarement en accord avec les déterminations expérimentales par Photoémission Résolue en Angle (ARPES), technique que j'ai utilisée pour répondre aux nombreuses questions posées. Je vais donc détailler l'état des connaissances et les différentes interprétations existantes pour le moment.

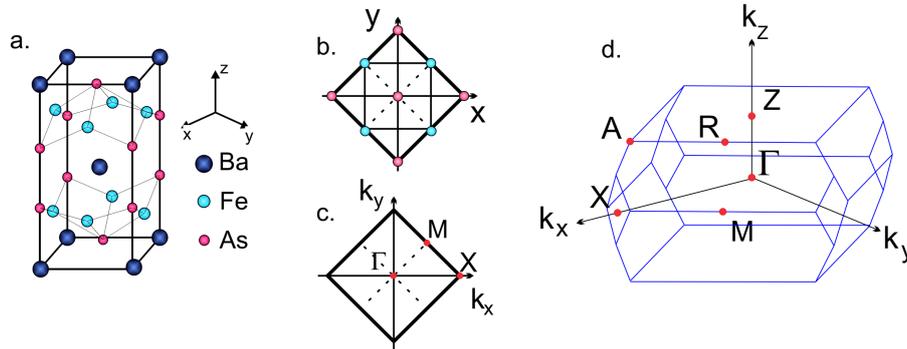


FIGURE 3.7: (a) Structure cristallographique de de BaFe₂As₂ dans la phase tétragonale, (b) Projection dans le plan (x, y) (seuls les atomes de fer et d'arsenic sont représentés ; l'atome As central est situé dans le plan au-dessus des Fe et les autres atomes d'As dans le plan en-dessous), (c) Première zone de Brillouin de BaFe₂As₂ dans le plan (k_x, k_y) et (d) Première zone de Brillouin à trois dimensions.

La première zone de Brillouin de la phase tétragonale est donnée en fig. 3.7 ainsi que la correspondance entre l'espace direct (positions des atomes) et l'espace réciproque (première zone de Brillouin). Les conventions utilisées pour placer les axes (x, y, z) et (k_x, k_y, k_z) ainsi que la position des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin sont cohérentes dans les différents sections et chapitres de cette thèse ; toutefois, il faut noter qu'une autre convention (les axes

(x, y) tournés de 45° par rapport à ceux qui sont présentés ici) existe, et qu'il faut donc y prêter attention lors des comparaisons entre différents articles.

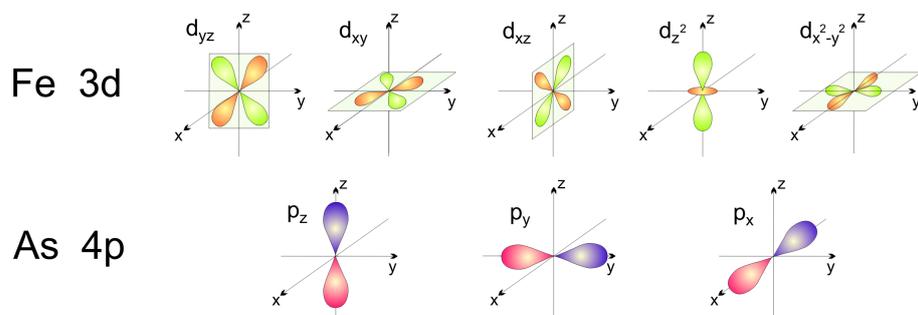


FIGURE 3.8: Orbitales 3d du fer et 4p de l'arsenic.

La structure électronique proche du niveau de Fermi est dominée par les électrons des couches Fe-As. Les atomes de fer possèdent six électrons dans leur bande 3d, alors que l'arsenic en possède un dans la couche 4p. Ces orbitales 3d et 4p, dans le repère choisi pour définir la première zone de Brillouin, sont données en fig. 3.8. Il existe une forte hybridation entre elles.

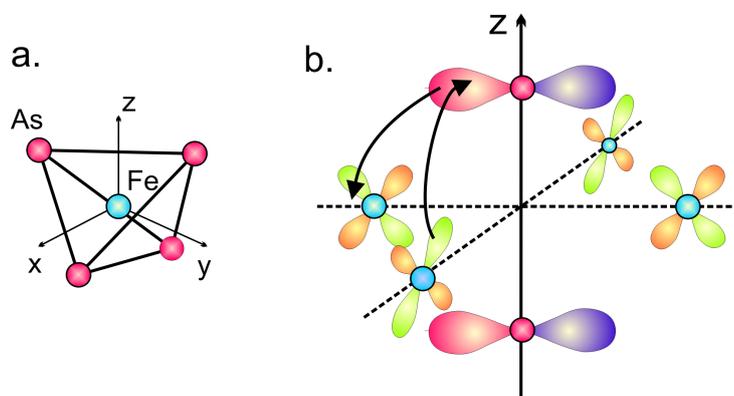


FIGURE 3.9: (a) Configuration tétraédrique des atomes de fer, (b) Exemple de saut indirect à travers les atomes d'arsenic. J'ai représenté l'orbitale p_y des arsenic, et les orbitales représentées pour les atomes de fer sont des combinaisons de d_{xz} et d_{yz} ; les lignes pointillées dans la fig. (b) sont les diagonales des axes x et y .

Les premières études théoriques de structure électronique des pnictures de fer considéraient uniquement deux orbitales du fer, d_{xz} et d_{yz} , dégénérées en raison de la symétrie d'ordre quatre. En effet, les combinaisons de ces orbitales sont

dirigées le long des liaisons Fe-As, favorisant les sauts indirects Fe-As-Fe. Les intégrales de saut sont plus fortes lors de telles transitions qu'entre des transitions directes Fe-Fe (par passage à travers les orbitales dans le plan, c'est-à-dire pour les Fe plus proches voisins par $d_{x^2-y^2}$ ou seconds voisins par d_{xy}). Cela favorise donc la mobilité des électrons des orbitales d_{xz} et d_{yz} . Le schéma de saut indirect est illustré en fig. 3.9, et les calculs théoriques de densité d'état correspondant à un tel schéma simplifié sont détaillés dans [87, 88, 89, 90].

Cependant, il est rapidement apparu que ce schéma était incapable de calculer la structure de bandes des pnictures de fer, et des études tenant compte d'une troisième orbitale sont apparues [75, 91, 92, 93, 94, 95].

La structure de bandes des pnictures de fer est encore sujette à controverses. Cependant, un consensus apparaît sur les bases de cette structure à proximité du niveau de Fermi. La surface de Fermi est composée de petites parties, appelées poches. Autour de la direction ΓZ , il y a trois "poches de trous", c'est-à-dire trois bandes de symétrie cylindrique dont la dispersion est typique de trous (cela signifie que la dérivée seconde de $E(k)$ est négative). Autour de chaque coin de la zone de Brillouin, on trouve des "poches d'électrons" (dont la dérivée seconde de $E(k)$ est positive). La surface de Fermi schématisée à trois dimensions ainsi qu'une coupe dans le plan (k_x, k_y) est montrée en fig. 3.10 (a) et (b). La fig. 3.11 montre un exemple de calcul théorique de structure de bandes dans BaFe_2As_2 . J'appellerai dans la suite les poches de la façon suivante : α pour la poche de trous interne (il existe *a priori* deux bandes α), β la poche de trous externe et γ la (ou les deux) poche d'électrons.

Il existe un débat très actif sur la forme exacte de la surface de Fermi, ainsi que sur la structure de bandes en général. D'un point de vue théorique, les premiers calculs par l'Approximation de Densité Locale (LDA pour *Local Density Approximation*) ont été incapables de rendre compte des distances réelles interatomiques Fe-As [76, 91]. Or la longueur de cette liaison est fondamentale pour expliquer la structure électronique [75, 76]. La LDA permet toutefois de trouver un état électronique métallique et de décrire la formation de la phase SDW par emboîtement (*nesting*) de la surface de Fermi. Le nesting consiste en l'existence d'un vecteur d'onde \vec{k}_n tel que, par translation d'une partie de la surface de Fermi d'un vecteur \vec{k}_n , cette dernière se retrouve superposée à une autre partie de la surface de Fermi [2]. Le phénomène de nesting est fortement favorisé par la basse dimensionnalité du système, et peut résulter en une instabilité de Peierls et en une levée de dégénérescence pour $\vec{k}=\vec{k}_n$. Elle peut donc être à l'origine d'apparition des Onde de Densité de Spin et des Ondes de Densité de Charge. Il existe dans BaFe_2As_2 un vecteur de nesting (π, π) qui relie une poche de trou à une poche d'électron (ce vecteur est montré sur la fig. 3.10). Néanmoins, il n'est pas encore établi de façon certaine que le nesting soit responsable de la formation de la phase

SDW, notamment en raison de la tri-dimensionnalité de la surface de Fermi observée expérimentalement par ARPES [96, 97] qui réduit les possibilités de nesting parfait entre les poches de trous et d'électrons. Plusieurs études expérimentales montrent une séparation des bandes (*splitting*) ainsi qu'une reconstruction électronique très complexe au passage dans l'état magnétique [98, 99, 100, 101], alors qu'un processus de nesting induirait un gap et pas de *splitting*.

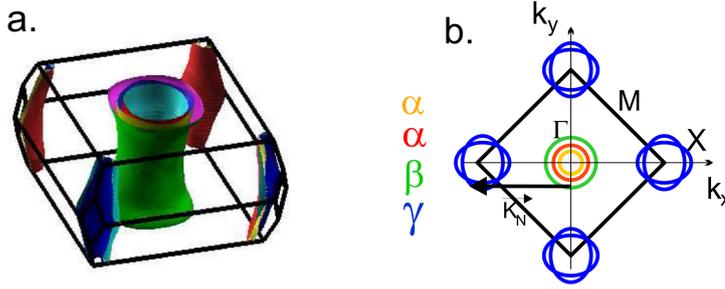


FIGURE 3.10: (a) Surface de Fermi de BaFe_2As_2 à trois dimensions (d'après [91])
(b) Coupe dans le plan (k_x, k_y) montrant la position des trois poches de trous α , α et β et des deux poches d'électrons γ .

Etant donné l'échec partiel de la LDA à décrire la structure de bandes des pnictures de fer, certains théoriciens ont utilisé des méthodes plus complexes faisant intervenir les corrélations électroniques. Wang *et al.* ont utilisé une approximation de Gutzwiller pour tenir compte de l'interaction coulombienne, de force U , ainsi que du couplage inter-orbital de Hund de valeur J [91]. Ces deux paramètres interviennent dans l'Hamiltonien de la façon suivante :

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \alpha, \beta, \sigma} (c_{i\sigma, \alpha}^\dagger c_{j\sigma, \beta} + h.c.) + U \sum_{i, \alpha, \beta} n_{i\uparrow, \alpha} n_{i\downarrow, \beta} - J \sum_{i, \alpha, \beta} (\vec{S}_{i, \alpha} \cdot \vec{S}_{i, \beta}) \quad (3.1)$$

Dans cet hamiltonien, les indices i et j représentent les sites ($\langle i, j \rangle$ voulant dire i et j plus proches voisins), σ le spin de l'électron, et α et β sont les orbitales de l'électron. $c_{i\sigma, \alpha}^\dagger$ et $c_{i\sigma, \alpha}$ sont les opérateurs quantiques de création et d'annihilation d'un électron sur le site i et dans l'état de spin σ de l'orbitale α . $n_{i\sigma, \alpha} = c_{i\sigma, \alpha}^\dagger c_{i\sigma, \alpha}$ est l'opérateur nombre de particules. L'opérateur $\vec{S}_{i, \alpha} = \frac{1}{2} c_{i\alpha, a}^\dagger \vec{\sigma}_{a, b} c_{i\alpha, b}$ est la densité de spin de l'orbitale α . Cet hamiltonien est très simplifié et sert juste ici à expliquer les différents termes pouvant intervenir ; pour des descriptions plus complètes, se reporter par exemple à [87].

L'introduction du terme inter-orbital de Hund, qui décrit donc l'interaction entre deux spins situés sur un même site mais occupant deux orbitales différentes,

est déterminante pour la structure électronique. En effet, l'effet du champ cristallin tétraédrique est assez faible quant à la séparation en énergie des différentes orbitales 3d du fer. En considérant la déformation du tétraèdre FeAs_4 , plus court le long de l'axe c que dans la plan (a, b) , cela a pour effet d'abaisser fortement l'énergie de l'orbitale d_{z^2} qui se retrouve remplie, et donc n'intervient plus à proximité du niveau de Fermi. L'introduction des interactions électroniques a deux effets. La répulsion coulombienne U tend à augmenter la séparation entre les orbitales ; au contraire, le couplage de Hund J tend à diminuer les écarts et favorise un remplissage équivalent des cinq orbitales.

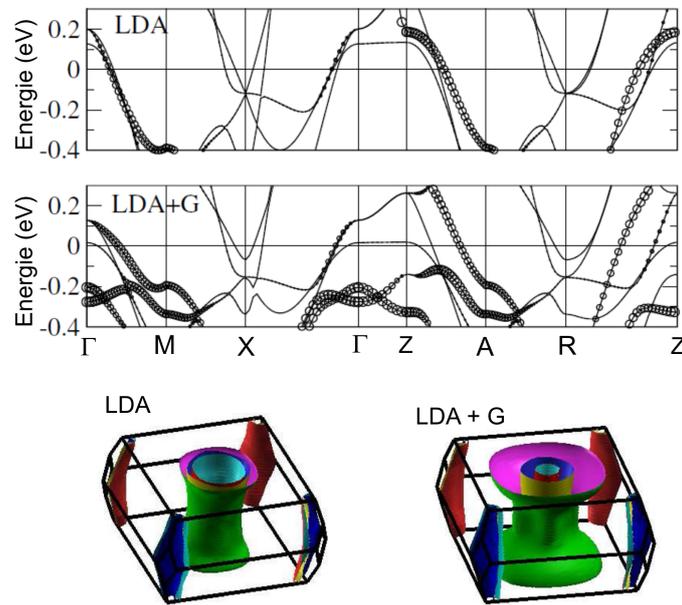


FIGURE 3.11: Structure de bandes et surface de Fermi obtenues par LDA et par LDA+Gutzwiller dans $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ (d'après [91]).

Wang *et al.* [91] expliquent que l'effet de J est beaucoup plus fort que celui de U , et ils déterminent les valeurs suivantes : $U = 3.0\text{eV}$ et $J = 0.8\text{eV}$, obtenues de façon à rendre compte de la structure cristallographique des composés. Ensuite, ils calculent la structure de bandes et observent un très fort changement quant à la position en énergie des bandes formées de l'orbitale d_{z^2} , qui se rapprochent du niveau de Fermi. Cela rend également compte de l'effet tri-dimensionnel de la surface de Fermi effectivement mesurée en ARPES. Ils attribuent donc à la poche de trous externe le caractère d_{z^2} , en accord avec la dispersion marquée le long de k_z de cette poche, comme montré sur la fig. 3.11.

Cependant, d'autres études théoriques sont en désaccord avec cette dernière.

Typiquement, lorsqu'une troisième orbitale est introduite dans les calculs de densité d'état, il s'agit le plus souvent de $d_{x^2-y^2}$, considérée comme ayant plus de poids sur le niveau de Fermi que d_{xy} et d_{z^2} dans un schéma sans interaction.

D'un point de vue expérimental, plusieurs groupes ont réalisé des études d'ARPES à l'aide d'une source de photons polarisés, ce qui permet d'identifier la symétrie des différentes bandes (ce point sera discuté dans le chapitre 9). Leurs conclusions sont les suivantes : Zhang *et al.* [102] mesurent trois poches de trous et une poche d'électrons. Ils attribuent aux deux poches de trous internes, dégénérées entre elles, le caractère d_{xz} et d_{yz} . La poche de trous externe est attribuée à l'orbitale $d_{x^2-y^2}/d_{xy}$, et la poche d'électrons aux orbitales d_{xy} et d_{yz} hybridées. Thirupathiah *et al.* [103] et Fink *et al.* [104] ont aussi mené de telles expériences. Ils ne distinguent que deux poches de trous, et leur assignent le caractère $d_{xy}-d_{xz}$ pour la poche externe et d_{yz} pour la poche externe. Une troisième poche semble n'apparaître que dans le plan Z; cette bande aurait pour origine d_{z^2} . A la fois les résultats expérimentaux et les calculs théoriques montrent de grandes lacunes et un désaccord flagrant dans la compréhension de la structure électronique de $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, révélant une structure très complexe. Il me semble indispensable de clarifier la situation, ne serait-ce qu'en attribuant les orbitales correctes aux bandes. Les mesures d'ARPES menées sur ce système seront présentées dans le chapitre 9, ainsi que leur interprétation et mes conclusions sur ce point délicat.

3.5 La supraconductivité dans les pnictures de fer

3.5.1 Supraconductivité conventionnelle et théorie Bardeen - Cooper - Shrieffer

Avant de continuer la description du matériau supraconducteur que j'ai étudié, il est utile de rappeler les théories de la supraconductivité qui existent. La première théorie expliquant la supraconductivité conventionnelle est la théorie Bardeen-Cooper-Shrieffer (BCS) [105], qui a valu le prix Nobel en 1956 à ses trois inventeurs. Une théorie phénoménologique fondée par Ginzburg et Landau permet également de retrouver certaines caractéristiques de l'état supraconducteur, sans expliquer les mécanismes microscopiques comme le fait la théorie BCS [3]. Le principe de la théorie BCS est l'existence d'une instabilité de l'état fondamental de la phase normale (c'est-à-dire de la surface de Fermi) causée par une interaction attractive entre électrons. Ces derniers s'associent par paires (paires de Cooper) ($\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow$) afin de réduire leur énergie, ce qui induit un gap d'énergie. L'interaction attractive est médiée par un phonon. Le Hamiltonien BCS qui décrit

ce processus, dans l'approximation grand-canonique, est :

$$H_{BCS} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}, \sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}, \sigma} - \frac{V}{2\Omega} \sum'_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}\sigma\sigma'} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}, \sigma} c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}, \sigma'}^{\dagger} c_{\mathbf{k}', \sigma'} \quad (3.2)$$

où \mathbf{k} et \mathbf{k}' sont les vecteurs d'onde des électrons, \mathbf{q} est celui du phonon médiateur de l'interaction (reliés par $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$), $\xi_{\mathbf{k}}$ est l'énergie à un électron repérée par rapport au niveau de Fermi, et la somme \sum' est faite sur les états situés à moins de $\frac{2\hbar\omega_D}{v_F}$ du niveau de Fermi (ω_D étant l'énergie de Debye et v_F la vitesse de Fermi). La résolution de cet hamiltonien nécessite d'utiliser une méthode d'approximation. Je vais ici uniquement rappeler les caractéristiques de l'état supraconducteur ; la résolution totale est décrite dans [3].

L'état fondamental supraconducteur BCS est caractérisé par un gap en énergie d'amplitude, à température nulle, $\Delta(0) \cong \frac{2\gamma}{\pi} \hbar\omega_D \exp - \frac{1}{Vn(E_F)}$, où γ est la constante d'Euler et $n(E_F)$ la densité d'états au niveau de Fermi. On a donc une relation universelle reliant $\Delta(0)$ et la température critique T_c : $\frac{\Delta(0)}{k_B T_c} \cong \frac{\pi}{\gamma} \cong 1.76$. Dans le cadre de la théorie BCS, les électrons appariés ont un moment angulaire total $l = 0$ et un état de spin singulet $S = 0$. La transition supraconductrice est du deuxième ordre au sens de Landau ; elle implique une brisure de l'invariance de jauge de la fonction d'onde électronique. L'état supraconducteur est donc caractérisé par un paramètre d'ordre, qui est une fonction d'onde complexe décrivant l'état quantique macroscopique des électrons condensés. Il a deux composantes, son amplitude et sa phase, et peut s'écrire sous la forme $\Psi(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})| e^{i\phi(\mathbf{r})}$. La symétrie de cette fonction d'onde est liée aux orbitales électroniques formant la structure de bandes à proximité du niveau de Fermi. La dépendance en \mathbf{k} de l'amplitude du gap supraconducteur donne la forme de l'amplitude $|\Psi(\mathbf{r})|$ du paramètre d'ordre, et ne peut être mesurée que par ARPES. En revanche, la phase du paramètre d'ordre n'est pas visible par ARPES, mais elle peut être déterminée par d'autres techniques expérimentales utilisant l'effet Josephson. Un paramètre d'ordre de symétrie s va donc être caractérisé par l'ouverture d'un gap d'amplitude isotrope sur la surface de Fermi ; les symétries plus complexes, comme d ou p , comportent un ou plusieurs noeuds, soit des points dans l'espace des \mathbf{k} où l'amplitude du gap est nulle. Les paramètres d'ordre de symétries s , d et s_{\pm} sont représentés en Fig. 3.12 (c) à (e).

Le couplage électrons-phonons est fondamental pour la théorie BCS, car c'est lui qui cause l'appariement des électrons. Le lien entre constante de couplage électrons-phonons λ et supraconductivité est expliqué par le formalisme d'Eliashberg [106], et a été introduit pour la première fois par Migdal [107]. La définition de λ est :

$$\lambda = N(E_F) V_{e-ph} \quad (3.3)$$

où V_{e-ph} est l'interaction attractive électrons-phonons définie par $V = V_{e-ph} - V_c$, V étant l'interaction électrons-électrons et V_c l'interaction répulsive coulombienne entre électrons. Le potentiel d'interaction coulombien est $\mu = N(E_F)V_c$, et on obtient donc une interaction de Coulomb renormalisée par le couplage électrons-phonons $\mu^* = \lambda - N(E_F)V = \frac{\mu}{1 + \mu n(\frac{\omega_D}{D})}$. Cette réduction est due au retard temporel entre l'attraction électrons-phonons et l'interaction coulombienne. Il est possible de calculer λ à l'aide du formalisme d'Eliashberg par :

$$\lambda = 2 \int_0^\infty \frac{d\Omega}{\Omega} \alpha^2 F(\Omega) \quad (3.4)$$

$$\alpha^2 F(\Omega) = N(E_F) \frac{\sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} |M_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}|^2 \delta(\omega - \omega_q) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}}) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}'})}{\sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta(\epsilon_{\mathbf{k}}) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}'})} \quad (3.5)$$

où est introduite la fonction d'Eliashberg, $\alpha^2 F(\Omega)$. Dans cette formule, $|M_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}|$ est l'élément de matrice d'interaction électrons-phonons et les fonctions δ confinent les électrons sur la surface de Fermi. Je décrirai dans le chapitre 4 comment mesurer la constante λ grâce aux expériences pompe-sonde, et ma détermination dans le cas de $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, $x=0.08$ sera montrée dans le chapitre 8.

On peut relier la valeur de la constante de couplage électrons-phonons et T_c , d'après McMillan [108] et Allen et Dynes [109], par :

$$T_c = \frac{\langle \omega \rangle}{1.20} \exp \left[- \frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)} \right] \quad (3.6)$$

Où $\langle \omega \rangle$ est la moyenne logarithmique de fréquence des phonons couplés aux électrons.

3.5.2 Supraconductivité non-conventionnelle

Les systèmes présentant un état supraconducteur ne pouvant être décrits par la théorie BCS sont appelés supraconducteurs non-conventionnels. Dans ces matériaux souvent fortement corrélés, le mécanisme d'appariement des électrons est le plus souvent inconnu, ou du moins en active discussion. Il existe plusieurs types de supraconducteurs non-conventionnels :

- Les "fermions lourds" [110, 111], composés intermétalliques de cérium, uranium ou neptunium, découverts par Steglich en 1979 [112]. Ces matériaux sont caractérisés par les électrons de valence f, fortement localisés, ce qui induit des masses effectives très élevées (pouvant aller jusqu'à deux ordres de grandeurs supérieures à la masse d'un électron libre). Les interactions d'échange très importantes semblent induire de fortes fluctuations de spin.

Ces composés ont la particularité de montrer une coexistence entre magnétisme et supraconductivité. Le paramètre d'ordre semble être, du moins pour certains d'entre eux, de symétrie p .

- Les supraconducteurs organiques [113, 114], découverts par Denis Jérôme au Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay en 1980. Ce sont des cristaux composés d'empilement de grandes molécules organiques, formant des chaînes faiblement couplées entre elles, favorisant la conduction le long de ces chaînes. Leur formule chimique est du type $(\text{TMTSF})_6\text{X}$, où TMTSF est le tétra-méthyl-tétra-séléna-fulvalène et X est un anion inorganique de type PF_6 , TaF_6 , ReO_4 ou ClO_4 . Il semblerait dans ces composés que la création de paires de Cooper soit due à l'échange de fluctuations anti-ferromagnétiques, jouant le rôle du boson médiateur de la théorie BCS.
- Les cuprates, découverts en 1986 par Berdnoz et Müller en 1986 [115]. C'est cette découverte qui a éveillé l'intérêt des chercheurs pour la supraconductivité non-conventionnelle. En effet, dans les cuprates contrairement aux composés précédents, la température critique atteint des valeurs très élevées ce qui en fait de bons candidats pour des applications. Le record de T_c est tenu par $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$, qui atteint $T_c=155$ K sous une pression de 250 kbar. Malheureusement, les très faibles valeurs de courants critiques empêchent leur utilisation à des fins technologiques ; cependant, ils ont attiré les physiciens depuis plus de 25 ans, et continueront à le faire tant que les mécanismes microscopiques en jeu ne seront pas élucidés.

Ces systèmes possèdent une structure fortement bi-dimensionnelle, formées de plans Cu-O (au nombre de 1, 2 ou 3) alternés avec des plans jouant le rôle de réservoirs de charges (également en différents nombres). Leur diagramme de phase est caractérisé par l'existence à dopage faible d'un ordre anti-ferromagnétique isolant de Mott (AFM), ce qui semble indiquer l'importance des corrélations électroniques coulombiennes. La phase normale, au-dessus de T_c , possède une résistivité très faible. Une phase "pseudo-gap" peut se développer entre l'ordre AFM et le dôme supraconducteur. Aucune théorie microscopique à ce jour n'est capable d'expliquer toutes les propriétés des cuprates. Un exemple de diagramme de phase en fonction du dopage en trous ou en électrons est donné en fig. 3.12 (a). La structure électronique des cuprates est relativement simple, car une seule bande intervient au niveau de Fermi, formée par l'orbitale $3d_{x^2-y^2}$ du cuivre hybridée avec les orbitales $2p\sigma$ de l'oxygène.

De très nombreuses questions sont toujours discutées au sujet des cuprates. Le rôle des corrélations électroniques dans la phase "normale" n'est pas totalement compris, de même que le mécanisme d'appariement des paires de

Cooper. Il faut noter qu'un mécanisme BCS, où les paires de Cooper sont liées par l'échange d'un phonon, n'a pas pu être totalement exclu expérimentalement. Cette possibilité est appuyée par l'existence de singularités de la structure électronique apparaissant le long de directions privilégiées de la surface de Fermi ; elles ont été observées par ARPES [116], et sont appelées "kinks". Elles sont fortement favorisées par la quasi-bidimensionnalité du système, car leur existence est due à un couplage électrons-phonons fort et sélectif en fonction du vecteur d'onde électronique. Cependant, la valeur de la constante de couplage électrons-phonons, variant selon k entre $\lambda \cong 0.1$ et $\lambda \cong 1$ [117, 118], semble trop faible pour expliquer les hautes températures critiques atteintes.

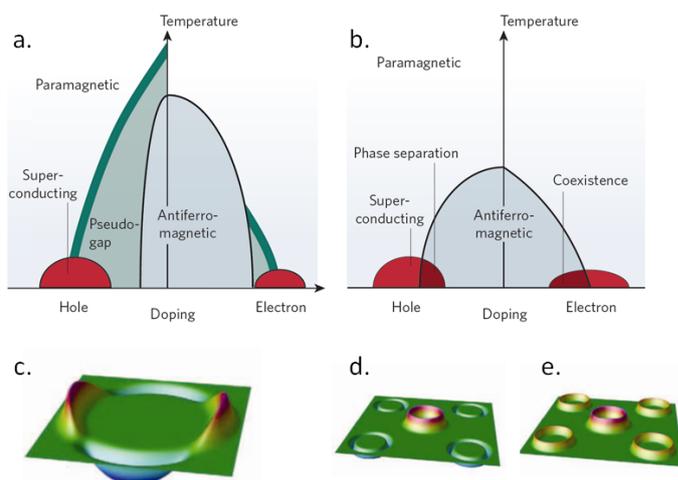


FIGURE 3.12: Exemple de diagramme de phase d'un cuprate (a) et d'un pnicture de fer (b) en fonction du dopage en trous ou en électrons (d'après [119]). Paramètres d'ordre supraconducteurs correspondants aux symétries d (c), s_{\pm} (d) et s (e).

D'autres approches théoriques considèrent les interactions anti-ferromagnétiques entre électrons [3]. Il existe en effet au voisinage de l'état AFM des polarisations anti-ferromagnétiques autour de chaque électron. La région de taille finie dans laquelle a lieu cette polarisation peut attirer un autre électron en raison de l'interaction d'échange locale, de telle sorte que la fluctuation AFM joue le rôle de boson médiateur entre électrons. Cette interprétation a l'avantage d'expliquer la symétrie du gap supraconducteur, qui est d ,

c'est-à-dire que le gap comporte quatre noeuds sur la surface de Fermi ; ce paramètre d'ordre est représenté en Fig. 3.12 (c).

3.5.3 Supraconductivité dans $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$

Comme indiqué dans l'introduction de ce chapitre, la quatrième famille de supraconducteurs non-conventionnels à avoir été mise à jour en 2006 [56] comporte les composés de Fe-As, ou pnictures de fer. Dans ces composés, la symétrie du paramètre d'ordre est toujours débattue, ainsi que le mécanisme de formation de l'état supraconducteur. Le diagramme de phases général des pnictures de fer est donné en

L'appariement des électrons semble très improbablement dû à un mécanisme standard BCS, en raison des trop grandes valeurs de T_c . Un très fort couplage électrons-phonons peut être responsable d'un appariement des électrons, comme c'est le cas par exemple dans MgB_2 qui atteint une T_c de 39 K [120], bien que l'appartenance de ce système aux supraconducteurs conventionnels soit mise en question par la présence de deux gaps [121]. Nous verrons dans le paragraphe 3.6.2 que ça ne semble pas le cas pour les pnictures de fer. Un mécanisme de supraconductivité plus probable serait un couplage lié aux fluctuations anti-ferromagnétiques, idée suggérée par Mazin dès les débuts de la recherche sur ces systèmes [92]. Un tel couplage en général induit un paramètre d'ordre de symétrie d , comme c'est le cas dans les cuprates ; cependant, l'existence de plusieurs feuillettes dans la surface de Fermi permet d'expliquer comment un gap de symétrie non-conventionnel différent de d peut exister. En effet, Mazin propose une symétrie s_{\pm} : le gap a alors une amplitude suivant la loi $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta_0 \cos(k_x) \cos(k_y)$ mais une phase déphasée de π entre les poches de trous et les poches d'électrons. Ce paramètre d'ordre est représenté en Fig. 3.12 (d).

Concernant les déterminations expérimentales du gap supraconducteur, il existe deux sortes de mesures. La seule mesure directe de la fonction spectrale, sensible au gap, et résolue dans l'espace des \mathbf{k} est l'ARPES. Ensuite, plusieurs types de mesures sont sensibles non pas directement au gap, mais aux *effets qu'il produit* ; c'est le cas par exemple de la réflectivité, de la chaleur spécifique, de la spectroscopie Andreev ou du transport de chaleur.

Plusieurs expériences d'ARPES ont mis en évidence le gap supraconducteur dans la famille 122, notamment dans $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ qui a la plus haute T_c et donc le plus grand gap de cette famille. Les premières mesures, par Ding *et al.* [122], Wray *et al.* [123] et Nakayama *et al.* [124], ont montré que le gap était isotrope sur toutes les poches de la surface de Fermi, de valeur $\Delta(0)=12$ meV sur la poche de trous interne α' ainsi que sur la poche d'électrons externe ϵ' , $\Delta(0)=6$ meV sur la poche de trous externe γ' et $\Delta(0)=11$ meV sur la seconde poche d'électrons, δ' . Des études récentes plus détaillées [125, 126] ont montré le

caractère tri-dimensionnel du gap sur la seconde poche interne, β' .

L'analyse de ces résultats d'ARPES est fondée sur le modèle proposé par Campuzano *et al.* [127] et Norman *et al.* [128], qui consiste à symétriser la fonction spectrale pour $\mathbf{k}=\mathbf{k}_F$ et ensuite prendre la position de la quasiparticule supraconductrice comme valeur du gap. L'application de cette méthode n'est possible qu'en présence de pics de quasiparticules marqués.

Il faut garder à l'esprit que la structure électronique des composés de la famille 122 dopés en trous ($\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$) ou en électrons ($\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$) sont différentes. En effet, dans les composés dopés en trous il existe un nesting parfait entre α et la poche d'électrons, tandis que pour le dopage en électrons, le nesting est meilleur entre β et la poche d'électrons. En se fondant sur cette constatation, Terashima *et al.* [129] ont mesuré le gap dans $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ et l'ont comparé aux données précédentes sur les composés dopés en trous. Ils ne mesurent qu'une poche de trous, β , arguant qu'à leur dopage α est totalement remplie (nous verrons dans le chapitre 9 que cette hypothèse n'est pas justifiée, mais que le plan k_z dans lequel leur mesure se place ne permet pas d'observer distinctement les deux poches de trous). Le gap supraconducteur trouvé sur β vaut $\Delta(0)=7$ meV, et sur la poche d'électrons γ il est de $\Delta(0)=5$ meV. Les gaps obtenus sont montrés dans la fig. 3.13. Cette observation pourrait venir du fait que la condition de nesting est importante pour l'amplitude du gap, car le nesting favorise les diffusion inter-bandes.

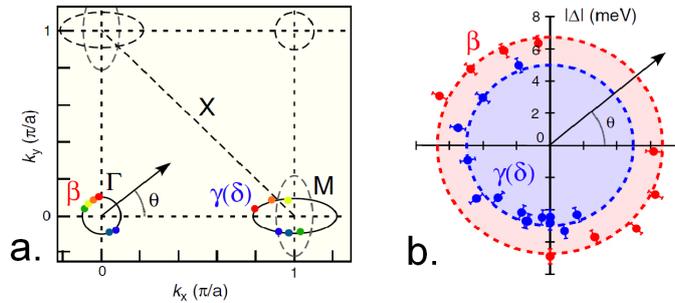


FIGURE 3.13: Gaps supraconducteurs mesurés par ARPES dans $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ (d'après [129]).

Les autres déterminations expérimentales, basées sur les *effets du gap supraconducteur*, donnent des valeurs et des symétries pour le gap très diverses. Notons ainsi, pour $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, les différents gaps trouvés en réflectivité infrarouge : un gap $\Delta=1.8$ meV [130], deux gaps $\Delta=6.2$ meV et 14 meV [131], deux autres gaps dans un film mince $\Delta=1.9$ meV et 6.2 meV [132] et même trois gaps

$\Delta=3.3, 5.1$ et 9.9 meV [133]. Concernant la symétrie du gap, des mesures à l'aide d'une source térahertz et dans des films minces ont pu identifier deux gaps : le premier, de faible amplitude (3 meV), sans noeud et le second de plus grande amplitude (8 meV) qui possèderait des noeuds [134].

D'après toutes ces observations contradictoires, il semble évident qu'une détermination claire du paramètre d'ordre n'existe pas. Même les déterminations directes par ARPES ne sont pas toutes en accord. Grâce à l'ARPES à très basse énergie de photon, j'ai tenté d'apporter une réponse à cette question fondamentale. Les résultats expérimentaux obtenus et leur discussion seront exposés dans le chapitre 9.

3.6 Electrons et phonons dans $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$

3.6.1 Modes propres de vibrations réticulaires

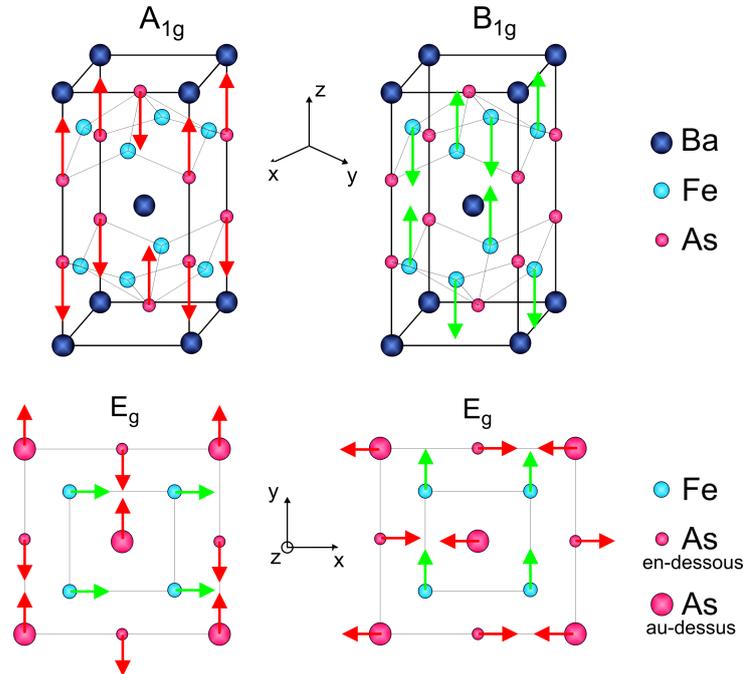


FIGURE 3.14: Modes propres d'oscillation optiques actifs en Raman de BaFe_2As_2 . Une représentation dans le plan (a, b) est adoptée pour les deux modes E_g , dans laquelle la taille des atomes d'arsenic indique s'ils se trouvent dans le plan au-dessus (gros atomes) ou en-dessous (petits atomes) des atomes de fer.

La cellule élémentaire primitive tétragonale de BaFe_2As_2 contient 5 atomes (en effet, il y a 10 atomes dans une maille tétragonale centrée, qui comporte 2 noeuds). Il y a donc 15 branches de modes propres d'oscillation cristalline, dont 3 acoustiques. Parmi les 12 phonons optiques, seulement 4 sont actifs en Raman [135]. Ils sont représentés en fig. 3.14, avec les symétries correspondantes. Un seul mode propre ne brise pas la symétrie cristalline, le mode A_{1g} qui consiste en un mouvement des atomes d'arsenic perpendiculairement aux plans Fe-As.

Plusieurs mesures ont été effectuées sur les composés de la famille 122. Des mesures de diffusion Raman sur $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ en fonction du dopage en cobalt ont révélé un splitting en énergie des modes E_g au passage dans la phase SDW, en raison de la brisure de la symétrie cristalline [135]. De plus, l'observation du mode A_{1g} par cette technique est très difficile, et il n'est vu qu'à basse température (en-dessous de 130 K). Nous verrons dans le chapitre 8 que ce mode peut être excité et mesuré par réflectivité pompe-sonde de 300 K à 10 K.

Des mesures de diffusion de neutrons ont permis l'observation de la densité d'état des phonons dans BaFe_2As_2 [136, 137]. Ils observent les modes acoustiques pour des énergies inférieures à 9 meV, puis plusieurs modes optiques. Les résultats sont en accord avec les calculs théoriques de densité d'états des phonons [138].

3.6.2 Couplage électrons-phonons

Etant donné l'interrogation subsistant dans les pnictures de fer au sujet du mécanisme d'appariement des électrons supraconducteurs, les études sur le couplage électrons-phonons sont très importantes. D'un point de vue expérimental, plusieurs kinks dans la densité électronique ont été reportés. Dans $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ [139] un kink a été mesuré par ARPES à une énergie de 13 meV en-dessous du niveau de Fermi. Cependant, ce dernier n'est pas attribué à un couplage avec un mode d'oscillation car son énergie est trop faible comparée au spectre des phonons [136]. Son origine reste donc une question ouverte. Dans LiFeAs , trois kinks ont été reporté [140], à des énergies de 15, 30 et 44 meV, et sont attribués à des couplages électrons-phonons sélectifs. Il faut cependant noter que ce composé est parfaitement bi-dimensionnel [141], ce qui n'est pas le cas de la famille 122 et plus particulièrement de $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ (comme mesuré en ARPES [96, 97]). L'existence d'un fort couplage électrons-phonons sélectif dans LiFeAs ne peut donc pas être étendue à tous les autres pnictures de fer. Aucune singularité de ce type n'a été observée à ce jour dans $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$.

Une étude théorique par calculs LDA a déterminé l'effet du magnétisme sur le couplage électrons-phonons dans BaFe_2As_2 [138]. Après avoir calculé la densité d'états des phonons et la fonction d'Eliashberg dans la phase *non-magnétique* puis anti-ferromagnétique, ils combinent les deux résultats pour obtenir une phase effective *paramagnétique* qui correspondrait à l'état métallique de BaFe_2As_2 . En

effet, il est possible que des moments magnétiques locaux subsistent dans l'état normal. Ce faisant, ils trouvent que le couplage électrons-phonons, de $\lambda \cong 0.18$ dans l'état *non-magnétique*, est augmenté jusqu'à $\lambda \cong 0.3$ en tenant compte des moments magnétiques locaux. Cependant, plusieurs questions concernant ce résultat restent en suspens, car il semble dépendre fortement de la méthode de calcul. Le mode A_{1g} serait le plus affecté par l'introduction du magnétisme : non seulement son énergie serait fortement abaissée (en moyenne, de $\cong 25$ meV à $\cong 20$ meV), mais de plus il deviendrait plus fortement couplé aux électrons.

J'ai effectué une mesure de la constante de couplage électrons-phonons dans le composé optimalement dopé, $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ $x=0.08$ grâce à des expériences de réflectivité pompe-sonde. L'analyse des données, le résultat obtenu et l'interprétation qui en découle seront détaillés dans le chapitre 8.

Deuxième partie
Méthodes expérimentales

Chapitre 4

La réflectivité pompe-sonde

4.1 Introduction : les expériences résolues en temps

Les premières études de spectroscopies résolues en temps à l'échelle sub-picoseconde dans les solides ont été menées dans les années 1980. En donnant accès au comportement hors d'équilibre des systèmes, elles ont marqué un tournant historique dans la façon d'appréhender les phénomènes physiques régissant les propriétés physiques des matériaux. En effet, ces expériences consistent à exciter le système à un instant initial par une première impulsion, la pompe, et à mesurer son état après un certain délai grâce à une deuxième impulsion, appelée sonde. Ces études, rendues possibles par les avancées technologiques ayant mené au développement de sources lasers ultra-courtes, ont tout d'abord été effectuées dans les métaux avec une résolution temporelle de l'ordre de la centaine de femtosecondes, permettant l'accès aux temps de relaxation électronique et ainsi au temps de couplage électrons-phonons [142, 143, 144]. Ce dernier est le temps nécessaire pour atteindre un équilibre thermique entre le sous-système électronique, chauffé initialement, et le sous-système phononique, c'est-à-dire le réseau qui n'est chauffé que par l'intermédiaire des électrons. Ce temps de relaxation n'est mesurable que si le processus d'excitation intervient dans une durée inférieure au temps de couplage électrons-phonons. Les spectroscopies résolues en temps sont ainsi les seules mesures permettant l'accès direct à la constante de couplage électrons-phonons, qui est fondamentale pour l'étude des systèmes fortement corrélés tels les supraconducteurs non-conventionnels.

A partir de la fin des années 1980, le nombre d'études résolues en temps a continuellement crû, grâce notamment à l'amélioration des résolutions temporelles accessibles et au développement de nouvelles sources ultra-courtes. L'utilisation d'impulsions de durée sub-10 fs est de nos jours répandue, et le domaine spectral dans lequel les études résolues en temps peuvent être menées s'étend des

Terahertz aux rayons X durs.

L'utilisation de spectroscopies ultra-rapides permet beaucoup plus que l'étude des relaxations électroniques d'un système. Elles permettent d'exciter de façon cohérente et de détecter les phonons, donnant ainsi accès à la visualisation en temps réel des mouvements atomiques de vibrations propres du système. Ces oscillations ayant été générées de façon ultrarapide au temps t_0 , les atomes du matériau oscillent dans toute la zone photo-excitée avec la même phase : de tels phonons sont appelés *phonons cohérents*. De très nombreuses études se sont penchées sur ce phénomène, et des phonons optiques cohérents ont été mesurés dans différents types de matériaux isolants [145], semi-conducteurs [146], semi-métaux [147, 148], métaux de transitions [149] et systèmes fortement corrélés [150, 151]. Les mécanismes d'excitation des phonons optiques cohérents sont toujours en discussion, et dépendent fondamentalement du type d'excitation électronique possible dans le système considéré. Les phonons cohérents, consistant en des déformations du réseau cristallin générées par des modifications ultra-rapide de la structure de bande d'un système, sont liés aux propriétés structurales et au couplage électrons-phonons, et leur excitation et observation sont donc particulièrement importantes dans les systèmes fortement corrélés où le couplage entre degrés de liberté électronique et réticulaire joue un rôle souvent important bien qu'incompris dans les transitions de phase.

Les spectroscopies résolues en temps permettent, au-delà de l'étude d'un système hors d'équilibre, de provoquer un état du système d'une façon totalement inédite. Ce champ de recherche, intitulé transitions de phase photo-induites, est d'un intérêt remarquable. Il a été récemment prouvé qu'il était possible d'induire de façon ultra-rapide et non-thermique une transition vers une phase métallique dans plusieurs systèmes fortement corrélés, tels VO_2 [152], l'isolant de Mott $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ (chxn étant le cyclohexanediamine) [153] ou le manganite $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [154]. Il a également été mis en évidence la possibilité de photo-induire une phase ferroélectrique dans les cristaux moléculaires organiques [155], ou encore de photo-induire une transition de Peierls vers l'état métallique, cette dernière transition étant observée grâce à l'extinction de l'onde de densité de charge [156]. Les excitations ultra-rapides donnent accès à une autre dimension des diagrammes de phases des systèmes fortement corrélés, et permettent de comprendre les processus microscopiques qui sont à l'origine de ces transitions de phase.

Les principes de l'excitation et de la relaxation électronique seront présentés dans la section 4.2. Je détaillerai particulièrement le modèle à deux températures, utilisé pour extraire la constante de couplage électrons-phonons, dans le paragraphe 4.2.3. Après l'excitation des électrons, leur relaxation peut mener à la génération de phonons cohérents ; les processus de génération et de détection de phonons cohérents optiques et acoustiques seront respectivement détaillés dans

les sections 4.4 et 4.5.

Les études pompe-sonde présentées dans cette thèse ont été menées avec une source laser de durée $\cong 40$ fs et de longueur d'onde 800 nm, se trouvant au Laboratoire d'Optique Appliquée, à Palaiseau. Ses particularités, rendant son utilisation intéressante pour les systèmes que j'ai étudiés, seront exposés dans la section 4.6.1, et le dispositif expérimental utilisé dans la section 4.6.2.

4.2 Excitation électronique ultra-rapide dans les solides

4.2.1 Excitation électronique et transitions optiques

Les deux systèmes étudiés durant cette thèse sont des matériaux ne pouvant être décrits par la théorie de Landau des liquides de Fermi normaux. Le sesquioxyde de vanadium peut être assimilé d'un point de vue de ses propriétés optiques à un semi-conducteur. En effet, dans l'état isolant de Mott il possède un gap dans sa densité d'états de l'ordre de 0.3 eV ; et dans la phase métallique la densité d'états électroniques au niveau de Fermi (et donc le nombre de porteurs de charge) est très faible. En fait, la présence ou non d'un gap dépend fortement de la région du diagramme de phase considéré, et un gap optique peut apparaître même dans l'état métallique. Les pnictures de fer ont quant à eux été étudiés dans leur phase métallique ou supraconductrice. Le gap supraconducteur est très faible (sa valeur, déterminée par expériences d'ARPES au cours de cette thèse, est de l'ordre d'un meV) et ce système se comporte optiquement comme un métal, comme montré par les mesures de conductivité optique qui présente un pic de Drude bien défini [130, 131, 132, 133, 134].

Les expériences de réflectivité pompe-sonde sont basées sur l'interaction rayonnement-matière. La pompe a pour effet d'exciter les électrons du système ; lors de cette interaction, l'énergie et le vecteur d'onde doivent être conservés, ce qui conduit aux principaux processus schématisés dans la fig. 4.1. La probabilité d'observer l'un de ces processus dépend de l'énergie des photons et de la structure électronique du matériau. Dans un semiconducteur, la bande de valence (BV) est la dernière bande remplie du système, et la bande de conduction (BC) la première bande vide, le niveau de Fermi étant arbitrairement défini au milieu de ces deux bandes. Dans le cas d'un métal, le niveau de Fermi est dans la bande de conduction. Afin qu'un semiconducteur puisse absorber un photon, l'énergie de ce dernier doit être au moins égale à la différence d'énergie minimum entre les deux bandes BV et BC, qui est le gap ; par contre, un métal peut absorber un photon quelle que soit l'énergie de ce dernier.

Il existe deux types d'excitations électroniques. La première consiste en transitions inter-bandes, au cours desquelles un électron est excité d'une bande vers une autre ; différents processus de transitions inter-bandes sont schématisés dans les fig. 4.1 (a)-(c), et leur description sera donnée dans le paragraphe 4.2.1.1. Ces processus interviennent dans les semiconducteurs entre la bande de valence et la bande de conduction, à condition que le gap soit inférieur ou égal à l'énergie du photon (dans le cas de transitions directes à un photon, fig. 4.1 (a)). Les systèmes métalliques peuvent également présenter de telles transitions. Les seconds types d'excitations électroniques sont les transitions intra-bandes, au cours desquelles l'électron est excité dans la bande où il se trouvait originairement (fig. 4.1 (d)). Ce processus intervient dans les métaux, ainsi que dans les semiconducteurs si ces derniers possèdent des états initialement occupés dans la bande de conduction (cela se produit si des électrons sont excités thermiquement). Les transitions intra-bandes seront décrites dans le paragraphe 4.2.1.2.

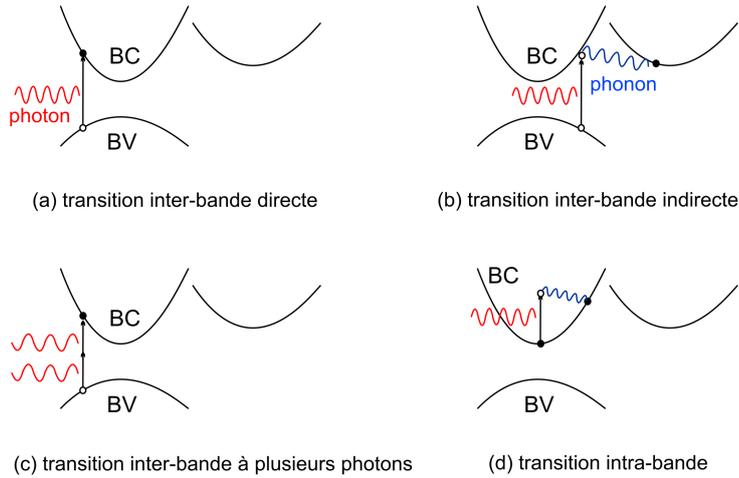


FIGURE 4.1: Mécanismes d'excitation électronique (d'après [157]).

Une description formelle de l'interaction électron-photon nécessite l'emploi du hamiltonien suivant [12] :

$$H = \frac{1}{2m} [\mathbf{P} - q\mathbf{A}(\mathbf{R}, t)]^2 + V(R) - \frac{q}{m} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{R}, t) \quad (4.1)$$

où \mathbf{P} , \mathbf{S} , \mathbf{R} , m , et q sont respectivement l'impulsion, le spin, la position, la masse et la charge de l'électron. $\mathbf{A}(\mathbf{R}, t)$ est le potentiel vecteur de l'onde électromagnétique et $\mathbf{B}(\mathbf{R}, t)$ le champ magnétique associé ; $V(R)$ est le potentiel électron-ion. A l'aide d'une approche perturbative en $\mathbf{A}(\mathbf{R}, t)$, $\mathbf{B}(\mathbf{R}, t)$, il est possible d'écrire :

$$H = H_0 + W(t) \quad (4.2)$$

$$H_0 = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(R) \quad (4.3)$$

$$W(t) = -\frac{q}{m}\mathbf{P}\cdot\mathbf{A}(\mathbf{R}, t) - \frac{q}{m}\mathbf{S}\cdot\mathbf{B}(\mathbf{R}, t) + \frac{q^2}{2m}[\mathbf{A}(\mathbf{R}, t)]^2 \quad (4.4)$$

Les termes perturbatifs aux différents ordre de cet hamiltonien d'interaction permettent d'obtenir les différents types de transitions possibles.

4.2.1.1 Transitions inter-bandes

Les transitions inter-bandes consistent en l'absorption d'un photon conduisant à l'excitation d'un électron d'une bande occupée vers une bande où il existe des états vides. Parmi celles-ci (fig. 4.1 (a)-(c)), la plus probable est l'absorption directe à un photon (fig. 4.1 (a)), car il s'agit du seul processus à deux particules, les autres impliquant trois particules ou plus. Lors de ce processus, le nombre de porteurs augmente du nombre de photons absorbés. Il existe plusieurs ordres de transitions à un photon, dont les principales sont les transitions dipolaires électriques, dipolaires magnétiques et quadrupolaires électriques. Ces transitions correspondent aux différents termes perturbatifs de $W(t)$. Les transitions dipolaires électriques (TDE) sont les plus probables, et obéissent au développement au premier ordre du terme perturbatif électrique $W_I(t) = -\frac{q}{m}\mathbf{P}\cdot\mathbf{A}(\mathbf{R}, t)$. Son développement permet d'obtenir le hamiltonien suivant : $W_{DE}(t) = -q\mathbf{R}\cdot\mathbf{E} = -q E Y \cos\omega t$ (avec $\mathbf{E} = E\hat{y}$ et $\mathbf{B} = B\hat{x}$), et aboutit aux règles de sélection suivantes, pour une transition intra-site entre deux niveaux atomiques de nombres quantiques secondaires l_1 et l_2 et de nombres quantiques magnétiques m_1 et m_2 :

$$\Delta l = l_2 - l_1 = \pm 1 \quad (4.5)$$

$$\Delta m = m_2 - m_1 = 0, \pm 1 \quad (4.6)$$

Ainsi, les TDE entre deux niveaux de même l sont interdites.

Les transitions quadrupolaires électriques (TQE) et dipolaires magnétiques sont des termes perturbatifs au hamiltonien H d'ordre supérieur. Ils sont décrits par les hamiltoniens suivants :

$$W_{DM}(t) = -\frac{q}{2m}(L_x + 2S_x)B \cos\omega t \quad (4.7)$$

$$W_{QE}(t) = -\frac{q}{2mc}(Y P_z + Z P_y)E \cos\omega t \quad (4.8)$$

Les transition dipolaires magnétiques représentent l'interaction entre le champ magnétique de l'onde et le moment magnétique de l'électron, et les TQE l'interaction entre le moment quadrupolaire de l'atome et le gradient de champ électrique.

En l'absence de moments magnétiques ordonnés (comme c'est le cas des régions des diagrammes de phases étudiées pour chacun des deux systèmes mesurés), les transitions dipolaires magnétiques sont négligeables. Les règles de selection des TQE sont, pour une transition intra-site entre deux niveaux atomiques de nombres quantiques secondaires l_1 et l_2 et de nombres quantiques magnétiques m_1 et m_2 :

$$\Delta l = l_2 - l_1 = 0, \pm 2 \quad (4.9)$$

$$\Delta m = m_2 - m_1 = 0, \pm 1, \pm 2 \quad (4.10)$$

Le rapport d'ordre de grandeur entre l'interaction dipolaire électrique et l'interaction quadrupolaire électrique est de a_0/λ , où a_0 est le rayon de Bohr ($a_0 \approx 0.5 \text{ \AA}$) et λ la longueur d'onde des photons (dans mon cas, $\lambda = 80 \text{ \AA}$). Les TDE sont donc beaucoup plus probables que les TQE en général ; cependant, si les seules transitions possibles brisent les règles de sélection des TDE alors les TQE peuvent avoir des probabilités du même ordre que les TDE.

Ces transitions directes sont les plus simples à décrire formellement, mais il existe d'autres types de transitions inter-bandes. Une transition indirecte est possible, comme montrée dans la fig. 4.1 (b), si la transition implique une variation de vecteur d'onde de l'électron. Celui-ci doit alors émettre ou absorber un phonon afin de conserver le vecteur d'onde total. Des transitions à plusieurs photons peuvent également exister (fig. 4.1 (c)), mais leur probabilité est en général beaucoup plus faible que les transitions à un seul photon ; la probabilité pour une transition dipolaire électrique à n photons est proportionnelle à I^n , I étant l'intensité du champ électrique incident.

4.2.1.2 Transitions intra-bandes

Les transitions intra-bandes ne peuvent intervenir que dans un système métallique, ou dans un semi-conducteur possédant des électrons dans la bande de conduction (par exemple excités thermiquement). Elles correspondent à l'absorption d'un photon par un électron de la bande de conduction, qui ainsi obtient une énergie plus élevée mais reste dans la même bande. Ces absorptions résultent, dans la conductivité optique d'un métal, à la présence du pic de Drude aux faibles énergies d'excitation. Le système peut alors être considéré comme identique au système initial, mais avec une température électronique plus élevée, dépendante du nombre de photons absorbés. Un tel système excité et sa relaxation thermique peuvent être décrites par le modèle à deux températures, présenté dans la section 4.2.3.

4.2.2 Mécanismes de relaxation et recombinaison électronique

Il existe différentes façons pour le système photoexcité de retourner à l'équilibre, dont je vais décrire les principaux. Tout d'abord, deux types de processus interviennent : les processus de relaxation, qui consistent à thermaliser les éléments d'un sous-système entre eux ou entre plusieurs sous-systèmes, et les mécanismes de recombinaison qui consistent en un retour à l'équilibre thermodynamique du système en recombinant les électrons et les trous laissés dans la bande de valence lors de la photo-excitation. Les processus de thermalisation se déroulent sur des temps de l'ordre de la femtoseconde à la dizaine de picosecondes, tandis que les processus de recombinaison prennent place sur des échelles de temps beaucoup plus longues, allant de plusieurs dizaines de picosecondes jusque plusieurs microsecondes. Les échelles indicatives des temps de relaxation sont données en fig. 4.2.

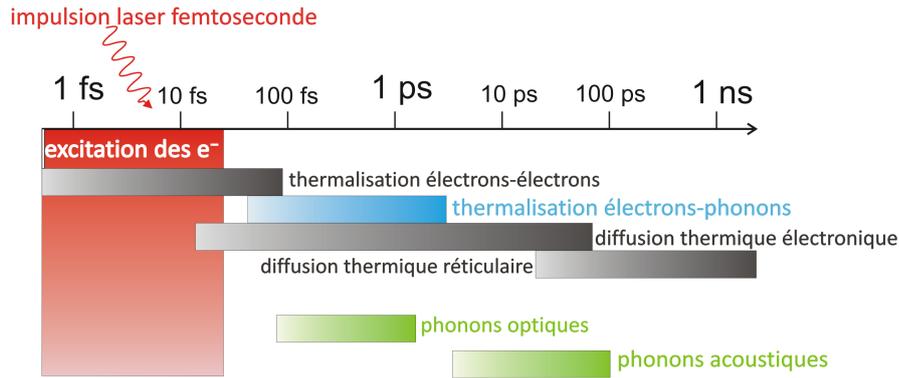


FIGURE 4.2: Temps caractéristiques de relaxation électroniques (adapté d'après [158]), durée d'impulsion du laser utilisé et périodes d'oscillations réticulaires.

Le premier mécanisme de thermalisation est la diffusion électrons-électrons (ou de façon équivalente trous-trous). Au cours de ce processus, dû aux interactions coulombiennes entre porteurs de charge, les collisions entre porteurs conduisent à une redistribution de leur énergie les amenant à l'équilibre thermodynamique, ce qui permet de les décrire à l'aide de la statistique de Fermi-Dirac. La diffusion électrons-électrons a lieu sur des échelles très courtes par rapport aux temps d'observation que j'ai employés, soit allant de quelques femtosecondes à quelques dizaines de femtosecondes. Ce temps est donné, dans un liquide de Fermi où les porteurs ont un excès d'énergie ϵ_e par rapport au niveau de Fermi E_F , par la formule $\tau_{e-e} = \frac{1}{\omega_p} \frac{\epsilon_e}{E_F}$, où ω_p est la fréquence plasma du gaz d'électrons.

Le second processus de thermalisation est la diffusion électrons-phonons. Ce phénomène sera décrit en détail dans la section 4.2.3.

Il existe deux sortes de processus de recombinaison électrons-trous : les recombinaisons radiatives impliquent l'émission d'un photon, contrairement aux recombinaisons non-radiatives. Parmi celles-ci, la plus importante est la recombinaison Auger, au cours de laquelle l'énergie perdue par l'électron qui retourne de la bande de conduction à la bande de valence est transmise à un autre électron de la bande de conduction, qui est alors excité à plus haute énergie dans cette même bande.

4.2.3 Le modèle à deux températures

Le modèle à deux températures a été introduit en premier lieu par Kaganov *et al.* pour décrire les phénomènes amenant à l'équilibre deux sous-systèmes, les électrons et le réseau cristallin, lorsque les électrons sont excités initialement à des températures supérieures à celles du réseau [159]. Ce modèle repose sur l'assomption que les électrons et le réseau sont chacun à l'équilibre thermodynamique, ce qui permet de les traiter respectivement à l'aide des statistiques de Fermi-Dirac et Bose-Einstein. Cette hypothèse est valable dans les systèmes métalliques et semi-métalliques, car alors les temps de thermalisation électron-électron $\tau_{e-e} = \frac{1}{\omega_p} \frac{\epsilon_e}{E_F}$ et phonon-phonon $\tau_{ph-ph} = \frac{1}{\omega_D} \frac{T_L}{\Theta_D}$ (où ω_D est la fréquence de Debye, T_L la température du réseau et Θ_D la température de Debye) sont beaucoup plus courts que le temps de thermalisation électrons-phonons [148]. Si les températures électroniques T_e et réticulaires T_l sont supérieures à la température de Debye, alors la quantité d'énergie transférée aux phonons par les électrons par unité de temps est proportionnelle à $(T_e - T_l)$. Ce constat de Kaganov *et al.* est à la base du modèle à deux températures, qui a été développé plus en détail par Allen [160]. Les taux de variations de population d'électrons et de phonons par interaction électrons-phonons sont tout d'abord calculés à l'aide des formules standard de Bloch-Boltzmann-Peierls [161], ce qui conduit au système suivant pour les taux d'échange énergétique :

$$E_e = 2 \sum_k \epsilon_k F_k \cong E_0 + \gamma T_e^2 \quad (4.11)$$

$$E_l = \sum_Q \hbar \omega_Q N_Q \cong 3 N_a k_B T_l \quad (4.12)$$

$$\frac{\partial E_e}{\partial t} = \frac{4\pi}{\hbar N_c} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \hbar \omega_Q |M_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}|^2 S(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'} + \hbar \omega_Q) \quad (4.13)$$

avec N_c le nombre de cellules unitaires, N_a le nombre d'atomes dans une maille primitive, ω_Q la fréquence des phonons couplés aux électrons par l'élément de matrice d'interaction électrons-phonons $|M_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}|$, et $F_{\mathbf{k}}$ et $N_{\mathbf{Q}}$ les distributions d'électrons et de phonons ; γ est le terme linéaire de chaleur spécifique électronique. $S(k, k')$ est le facteur thermique $S(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = (F_{\mathbf{k}} - F_{\mathbf{k}'})N_{\mathbf{Q}} - F_{\mathbf{k}'}(1 - F_{\mathbf{k}})$. L'équation 4.13 peut être exprimée en fonction de la fonction spectrale électrons-phonons intervenant dans la théorie d'Eliashberg du couplage électrons-phonons, décrite dans la section 3.5.1 :

$$\alpha^2 F(\epsilon, \epsilon', \Omega) = \frac{2}{\hbar N_c^2 N(E_F)} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} |M_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}|^2 \delta(\omega_{\mathbf{Q}} - \Omega) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}'} - \epsilon') \quad (4.14)$$

où $N(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi. En négligeant la dépendance en ϵ, ϵ' de F (ce qui est légitime en considérant que ses variations en ϵ , énergie électronique, ont lieu sur une échelle d'énergie très grande, de l'ordre de $1/N(E_F)$ par rapport aux variations sur l'échelle d'énergie Ω), alors il est possible de décrire les variations de l'énergie électronique en fonction des différents moments de la fonction d'Eliashberg [106], $\lambda \langle \omega^n \rangle$, définis par :

$$\lambda \langle \omega^n \rangle = 2 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega \frac{\alpha F(\Omega)}{\Omega} \Omega^n \quad (4.15)$$

Ainsi, en supposant que l'énergie des électrons dépende de leur température selon (4.11), le taux de variation de la température électronique par couplage électrons-phonons est donné par :

$$T_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = g(T_e - T_l) \quad (4.16)$$

$$g = \frac{6\hbar\lambda \langle \omega^2 \rangle}{\pi k_B} \left(1 - \frac{\hbar^2 \langle \omega^4 \rangle}{12k_B^2 T_e T_l} + \dots \right) \quad (4.17)$$

En prenant en compte les diffusions thermiques pouvant mener à la dispersion de l'énergie par les électrons et le réseau, on obtient les équations du modèle à deux températures :

$$2\gamma T_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{2(1-R-T)}{l_s} I(t) + \frac{\partial}{\partial z} (\kappa_e \frac{\partial T_e}{\partial z}) - g(T_e - T_l) \quad (4.18)$$

$$C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = g(T_e - T_l) + \frac{\partial}{\partial z} (\kappa_l \frac{\partial T_l}{\partial z}) \quad (4.19)$$

Dans ce système, le terme $\frac{2(1-R-T)}{l_s} I(t)$ représente l'absorption d'énergie par les électrons à l'instant initial (R et T sont la réflectivité et la transmissivité

non perturbées, l_s la profondeur de pénétration de l'onde électromagnétique et $I(t)$ l'intensité de l'impulsion de pompe). La diffusion thermique électronique est représentée par le terme $\frac{\partial}{\partial z}(\kappa_e \frac{\partial T_e}{\partial z})$ et la diffusion thermique réticulaire par $\frac{\partial}{\partial z}(\kappa_l \frac{\partial T_l}{\partial z})$, κ_e et κ_l étant leur coefficients de diffusion thermique respectifs. La diffusion de chaleur par le réseau est cependant négligeable dans la plupart des cas, si l'échantillon est un monocristal et pas un film mince, ce qui est notre cas. En effet, la diffusion de chaleur du réseau est véhiculée par les phonons acoustiques, se déplaçant à la vitesse du son dans le matériau, qui est de l'ordre de 10^5 cm.s^{-1} dans les solides cristallins. Cette diffusion a donc lieu sur des échelles de temps allant de plusieurs dizaines de picosecondes à plusieurs nanosecondes, ce qui est plusieurs ordres de grandeur plus long que le temps de thermalisation électrons-phonons.

Ce modèle est très important car il décrit la vitesse avec laquelle les électrons thermalisent avec le réseau par l'intermédiaire de la constante de couplage électrons-phonons. Les expériences pompe-sonde sont ainsi capables de déterminer ce paramètre, qui joue un rôle fondamental dans la théorie BCS de la supraconductivité.

4.3 Modes propres de vibrations cristallines

Le second intérêt des expériences résolues en temps, après l'étude des relaxations électroniques, est l'excitation et la détection de phonons cohérents. En effet, les déplacements atomiques sont excités à un instant donné, correspondant à l'arrivée de la pompe sur l'échantillon, ce qui provoque la création de phonons ayant tous la même phase d'oscillation (ce qui permet de les détecter ; si la phase de cette oscillation était aléatoire, la moyenne spatiale des déplacements serait nulle). De plus, le fait que ces phonons soient créés à un instant donné permet d'étudier leur évolution temporelle. Les mesures de réflectivité pompe-sonde effectuées durant cette thèse ont conduit à l'étude de plusieurs phonons cohérents, je vais donc détailler dans ce paragraphe la distinction entre phonons optiques et acoustiques, pour ensuite décrire dans les deux sections suivantes la génération et la détection de ces deux types d'oscillation cohérentes.

Nous devons en effet distinguer deux catégories de phonons, qui ne sont ni excités ni détectés de la même façon : les modes optiques et les modes acoustiques. Les phonons optiques correspondent à des mouvements relatifs des atomes à l'intérieur d'une maille élémentaire, en revanche, les phonons acoustiques impliquent des déplacements atomiques relatifs entre une maille et sa voisine. Ainsi, il faut que la maille élémentaire primitive contienne au moins deux atomes pour que le matériau possède des modes propres optiques. Cette distinction est visible sur la fig. 4.3 (a). Les courbes de dispersions de ces deux types de phonons sont très

différentes, comme montré sur la fig. 4.3 (b) (seul un phonon de chaque type est représenté ; un matériau tridimensionnel possède trois modes acoustiques et $3N-3$ modes optiques, où N est le nombre d'atomes par maille élémentaire primitive). Les phonons acoustiques ont une énergie nulle pour $k=0$, et une dispersion linéaire $\omega = v_s k$ pour de petits vecteurs d'onde par rapport à π/a , limite de la première zone de Brillouin, a étant le paramètre de maille et v_s la vitesse du son. Par contre, la dispersion des phonons optiques pour $k \ll \pi/a$ est nulle, et ils ont une énergie non nulle pour $k=0$. C'est cette différence qui rend l'excitation cohérente des phonons optiques et acoustiques fondamentalement distincte. Les périodes caractéristiques d'oscillation de ces deux types de phonons, dans les solides cristallins et pour $k \cong 0$, sont donnés dans la fig. 4.2.

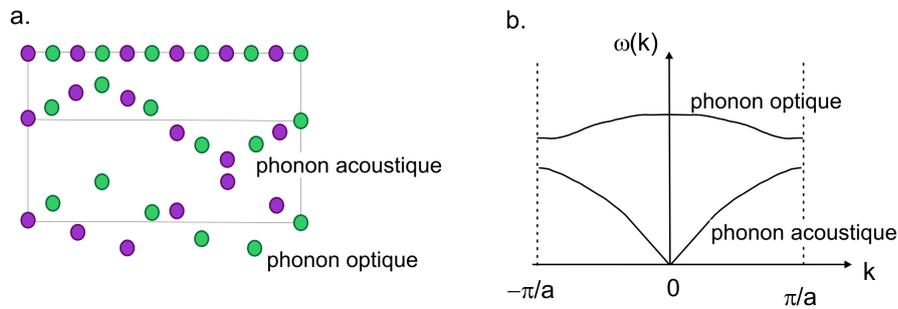


FIGURE 4.3: (a) *Mouvements propres atomiques* et (b) *Courbes de dispersion d'une chaîne diatomique à une dimension* (adapté d'après [162]).

Il existe différentes théories expliquant l'excitation des phonons optiques cohérents. Historiquement, la première d'entre elles fut la théorie ISRS (pour *Impulsive Stimulated Raman Scattering*), et elle est valable dans le cas des matériaux transparents, c'est-à-dire possédant un gap dans la densité d'état dont l'énergie minimale est supérieure à l'énergie du laser d'excitation. Cette théorie est mise en défaut dans le cas des matériaux opaques, c'est-à-dire semi-conducteurs, semi-métalliques ou métalliques, caractérisés par la possibilité d'exciter des électrons à l'aide de la longueur d'onde du laser utilisée, dans lesquels les théories DECP (pour *Displasive Excitation of Coherent Phonons*) ou d'excitation par gradient de température électronique ont été appliquées avec succès en fonction du matériau. Il n'existe pas à ce jour de théorie expliquant de façon universelle l'excitation des phonons optiques cohérents dans tous les matériaux, ni même dans tous les matériaux opaques. Ces théories seront brièvement exposées dans la section 4.4, ainsi que les processus permettant la détection des phonons optiques cohérents par mesure de réflectivité pompe-sonde. L'excitation et la détection des phonons acoustiques cohérents, qui elles sont bien comprises, seront détaillées dans la section 4.5.

4.4 Excitation et détection de phonons optiques cohérents

Toutes les théories existantes sur l'excitation des phonons optiques cohérents sont basées sur l'équation du mouvement d'un oscillateur harmonique forcé suivante :

$$\frac{d^2q}{dt^2} + 2\Gamma \frac{dq}{dt} + \omega_0^2 q = \frac{F(t)}{m} \quad (4.20)$$

où q est l'amplitude des déplacements atomiques de fréquence ω_0 , m la masse réduite de l'atome, Γ la constante d'amortissement des oscillations et $F(t)$ la force externe induite par l'impulsion de pompe et générant cette oscillation. La différence entre les théories existantes est l'origine de cette force.

4.4.1 La théorie ISRS

La théorie ISRS a été introduite par Yan *et al.* pour expliquer la génération de phonons optiques cohérents dans les milieux transparents [163]. Une résolution complète de ce modèle, également valable pour la génération de phonons acoustiques cohérents, ainsi que la comparaison avec des résultats expérimentaux peuvent être trouvés dans [164, 165]. La première dérivation d'une théorie Raman et Brillouin Stimulée avait été donnée dès 1965 par Shen et Bloembergen [166] ; la théorie ISRS reprend les principes de cet article, en y ajoutant le fait que la source d'excitation soit impulsionnelle. Cette théorie est basée sur la diffusion Raman, au cours de laquelle un photon incident ($\hbar\omega_i, \mathbf{k}$) est diffusé par le matériau en un photon ($\hbar\omega_s, \mathbf{k}'$) en créant un phonon ($\hbar\omega_0 = \hbar|(\omega_i - \omega_s)|, \mathbf{k} - \mathbf{k}'$). Cette diffusion est basée sur l'interaction entre le champ électrique et la polarisabilité induite dans le matériau à travers le tenseur de polarisabilité $\alpha(t)$, dépendant du temps selon le modèle de Placzek [167] :

$$\alpha(t) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q(t) \quad (4.21)$$

Ainsi, la force générant les oscillations dans l'équation 4.20 est, dans le cas où la normale à la surface de l'échantillon est la direction z :

$$F(t) = \frac{1}{2} N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 : \mathbf{E}^2(z, t) \quad (4.22)$$

où N est le nombre d'oscillateurs par unité de volume, E l'amplitude du champ électrique de la pompe et $:$ dénote la multiplication tensorielle. Si le champ électrique est polarisé linéairement selon y et de forme gaussienne à la fois spatiale-

ment et temporellement, $E_y = E e^{-(t-zn/c)^2/(2\tau_l^2)} \cos(\omega_l(t-zn/c))$ (c est la vitesse de la lumière, et n l'indice de réfraction du milieu), l'équation 4.20 devient :

$$\frac{d^2q}{dt^2} + 2\Gamma \frac{dq}{dt} + \omega_0^2 q = \frac{1}{4} N \left(\frac{\partial \alpha_{yy}}{\partial q} \right)_0 E^2 e^{-(t-zn/c)^2/(\tau_l^2)} \quad (4.23)$$

et sa solution est de la forme :

$$q(z > 0, t > 0) = \frac{\sqrt{\pi}}{2\omega_0} N \left(\frac{\partial \alpha_{yy}}{\partial q} \right)_0 E^2 \tau_l e^{-\omega_0^2 \tau_l^2 / 4} e^{-\Gamma(t-zn/c)} \sin(\omega_0(t-zn/c)) \quad (4.24)$$

Deux conditions doivent être réunies pour générer un phonon optique cohérent par le processus ISRS. L'impulsion de pompe doit être suffisamment large spectralement pour contenir deux fréquences ω_1 et ω_2 telles que $\omega_0 = \omega_1 - \omega_2$, et elle doit être spatialement homogène dans la direction transverse y . L'amplitude du phonon créée est proportionnelle à la fluence de la pompe, définie par $F = \frac{ncE^2\tau_l}{8\sqrt{\pi}}$, et se comporte comme un sinus. Tous les modes actifs en Raman peuvent être excités, et ils peuvent être sélectivement détectés en ajustant la polarisation du champ électrique de la sonde par rapport aux axes cristallins.

La théorie ISRS a été généralisée aux matériaux non-transparents par Merlin en 1997 [168], ainsi la théorie DECP détaillée dans le paragraphe suivant peut être interprétée comme un cas particulier de la théorie ISRS.

4.4.2 La théorie DECP

La théorie DECP a été introduite par Zeiger *et al.* pour décrire l'excitation de phonons optiques cohérents dans plusieurs matériaux opaques, semi-conducteurs ou semi-métaux, dont le comportement ne semblait pas correspondre à la théorie ISRS [169]. Le principal obstacle pour l'application de la théorie ISRS était que seuls les modes complètement symétriques A_{1g} étaient excités, à température ambiante ; de plus, les oscillations avaient un comportement de type cosinus. Le modèle DECP est semi-phénoménologique et part de l'hypothèse que l'excitation des seuls modes A_{1g} est permise car ils n'induisent pas de variation de symétrie du système, coûtant ainsi moins d'énergie. Le processus DECP considère l'excitation des électrons dans la bande de conduction, induisant une population d'électrons itinérants $n_e(t)$ proportionnelle à la température électronique $T_e(t)$. L'augmentation de $n_e(t)$ à l'instant initial modifie le potentiel d'interaction atomique, ce qui induit un déplacement des atomes de leur position d'équilibre initiale. Les atomes oscillent ensuite autour de leur nouvelle position d'équilibre métastable, sans avoir modifié la symétrie globale du système, ce qui entraîne l'excitation cohérente du

mode A_{1g} si la durée d'impulsion de pompe est plus courte que la période de ce mode.

L'impulsion de pompe peut être approximée par une fonction de Dirac temporelle, ce qui conduit à l'évolution de $n_e(t)$ selon l'équation $\frac{dn_e(t)}{dt} = \rho E(t) - \beta n_e(t)$, où $\rho E(t)$ est la densité électronique excitée par transitions inter-bandes et $1/\beta$ est la constante de temps de recombinaison électronique. Cette équation a pour solution

$$n_e(t) = \rho \int_0^\infty E(t - \tau) e^{-\beta\tau} d\tau \quad (4.25)$$

La variation de position atomique peut être approximée comme proportionnelle à $n_e(t)$, soit $q_0(t) = \kappa n_e(t)$ avec $\kappa = -\frac{2\Delta}{q_{eq}(0)\mu\omega_0^2 n_0}$. μ est la masse effective des noyaux, n_0 le nombre de cellules élémentaires primitives par unité de volume, $q_{eq}(0)$ est le déplacement d'équilibre des atomes par rapport à la structure cristalline de symétrie supérieure, et Δ est la différence d'énergie entre l'énergie du crystal lors du déplacement complètement symétrique A_{1g} et un autre déplacement causant une baisse de symétrie.

Dans ce cas, la force génératrice de l'oscillation de l'équation 4.20 est $F(t) = \omega_0^2 q_0(t) = \omega_0^2 \kappa n_e(t)$. La solution de cette équation se met sous la forme :

$$q(t) = \frac{\omega_0^2 \kappa \rho}{\omega_0^2 + \beta^2 - 2\Gamma\beta} \int_0^\infty E(t - \tau) \left[e^{-\beta\tau} - e^{-\Gamma\tau} \left(\cos(\Omega t) - \frac{\beta'}{\Omega} \sin(\Omega t) \right) \right] d\tau \quad (4.26)$$

avec $\Omega = \sqrt{\omega_0^2 - \Gamma^2}$ et $\beta' = \beta - \Gamma$.

Ainsi, le mouvement atomique consiste en une exponentielle décroissante (qui représente le retour aux coordonnées atomiques à l'équilibre), et une partie oscillante amortie correspondant au mode propre d'oscillation A_{1g} . Il est intéressant de noter que l'excitation sélective des phonons A_{1g} n'est pas une conclusion de ce modèle, mais une hypothèse de départ. Il n'existe donc pas de réelle théorie expliquant pourquoi seuls ces phonons sont excités dans la plupart des semi-conducteurs et semi-métaux. Enfin, nous pouvons noter qu'à basse température, dans certains de ces matériaux, d'autres modes sont visibles, comme le mode E_g du bismuth [148, 168].

4.4.3 Le gradient de température électronique

Un autre modèle a été proposé par Boschetto *et al.* [148, 170] afin d'expliquer la génération de phonons optiques cohérents A_{1g} dans le bismuth. Dans ce modèle, la force générant les phonons est le gradient de température électronique créée dans la direction z par la pénétration du champ électrique de l'impulsion

de pompe dans la profondeur de peau l_s du matériau. En effet, dans une expérience pompe-sonde typique, la taille du spot de pompe sur la surface de l'échantillon est de l'ordre de la centaine de microns, tandis que la profondeur de peau associée aux longueurs d'onde infrarouges est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Lors de l'excitation des électrons dans la bande de conduction, la dépendance spatiale et temporelle de la température électronique peut donc s'exprimer par $T_e(z, t) = T_e^{max} \sqrt{(t/\tau_l)} e^{-z/l_s}$, où T_e^{max} est la température maximale atteinte après l'absorption de l'énergie de l'impulsion de pompe de durée τ_l . La force générée par cette variation de température est donc de la forme $F_e(t) = -\nabla_z T_e = \frac{T_e^{max}}{l_s} \sqrt{\frac{t}{\tau_l}} e^{-z/l_s}$, et la force totale s'appliquant sur les atomes peut être considérée comme la somme des contributions des gradients de température électronique (décroissant au cours du temps) et de température du réseau augmentant en suivant les équations du modèle à deux températures. La résolution de l'équation du mouvement aboutit à la solution suivante :

$$q(t) \propto \frac{T_e(t) + T_l(t)}{l_s m \omega_0 \Gamma} e^{-\Gamma t} \cos(\sqrt{\omega_0^2 - \Gamma^2} t + \phi) \quad (4.27)$$

Nous pouvons remarquer que ces trois théories induisent toutes une variation de la fréquence propre d'oscillation vers une valeur plus faible que la valeur à l'équilibre ω_0 . Ce phénomène est appelé *red-shift*, et est présent dans la quasi-totalité des résultats pompe-sonde. Seules trois exceptions, où un *blue-shift* c'est-à-dire un durcissement des liaisons atomiques a été mesuré, existent : dans le cas de l'or [171, 172, 173], du graphène [174] et de V_2O_3 . Les mesures effectuées sur V_2O_3 seront détaillées dans le chapitre 7, où je présenterai également une interprétation théorique à ce blue-shift.

4.4.4 Détection des phonons optiques cohérents par mesure de réflectivité transitoire

La mesure effectuée lors de mes expériences pompe-sonde étant la réflectivité transitoire du matériau, il est utile d'expliquer comment les mouvements atomiques cohérents peuvent apparaître dans un tel type de mesure. La réflectivité d'un matériau est reliée par les formules de Fresnel [175] à sa fonction de réponse à une perturbation électromagnétique, la fonction diélectrique, connectée à la densité électronique du matériau et aux différentes transitions optiques existant. Les variations de réflectivité provoquées par des changements dans la fonction diélectrique peuvent s'écrire :

$$\Delta R(t) = \left(\frac{\partial R}{\partial \epsilon_{Re}} \right) \Delta \epsilon_{Re}(t) + \left(\frac{\partial R}{\partial \epsilon_{Im}} \right) \Delta \epsilon_{Im}(t) \quad (4.28)$$

où la fonction diélectrique est constituée d'une partie réelle ϵ_{Re} et d'une partie imaginaire ϵ_{Im} . La perturbation induite par l'impulsion de pompe et l'excitation des électrons fait varier ces deux quantités. La fonction diélectrique dans un métal s'exprime à l'aide du modèle de Drude par [175] $\epsilon_{Re}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \nu_{e-ph}^2}$ et $\epsilon_{Im}(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \nu_{e-ph}^2} \frac{\nu_{e-ph}}{\omega}$, où $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n_e(t)}{m^*}}$ est la fréquence plasma, m^* la masse effective, et $\nu_{e-ph} = 1/\tau_{e-ph} \propto n_{ph}(t)q^2(t)v_e$ le taux de collision électrons-phonons (v_e est la vitesse des électrons et n_{ph} le nombre de phonons). Lors de l'excitation électronique, $n_e(t)$ varie, ce qui entraîne les variations de la fréquence plasma. La présence de phonons cohérents, et donc de déplacements atomiques $q(t)$ ainsi que la variation de la température du réseau, et donc du nombre de phonons n_{ph} , induisent des variations de ν_{e-ph} . Ainsi, la variation de réflectivité au cours du temps peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \Delta R(t) &= \left(\frac{\partial R}{\partial \epsilon_{Re}} \frac{\partial \epsilon_{Re}}{\partial n_e} + \frac{\partial R}{\partial \epsilon_{Im}} \frac{\partial \epsilon_{Im}}{\partial n_e} \right) \Delta n_e(t) \\ &+ \left(\frac{\partial R}{\partial \epsilon_{Re}} \frac{\partial \epsilon_{Re}}{\partial \nu_{e-ph}} + \frac{\partial R}{\partial \epsilon_{Im}} \frac{\partial \epsilon_{Im}}{\partial \nu_{e-ph}} \right) \Delta \nu_{e-ph}(t) \end{aligned} \quad (4.29)$$

A l'aide du modèle à deux températures, il est possible de calculer les variations de $T_e(t)$ et de $T_l(t)$ au cours du temps. Ensuite, à l'aide du modèle de génération de phonons optiques cohérents correspondant au matériau considéré, il est possible de calculer les variations de $q(t)$. La réflectivité transitoire peut ainsi s'exprimer comme combinaison linéaire de ces trois paramètres, selon la formule suivante :

$$\Delta R(t) = A_e T_e(t) + A_l T_l(t) + A_{ph} q(t) \quad (4.30)$$

4.5 Excitation et détection d'ondes acoustiques cohérentes

L'excitation des ondes acoustiques cohérentes peut être expliquée à l'aide de la théorie ISBS (pour *Impulsive Stimulated Brillouin Scattering*), qui est une variante de la théorie ISRS dans laquelle la diffusion Brillouin est considérée au lieu de la diffusion Raman. Cependant, il existe un modèle phénoménologique introduit par Thomsen *et al.* en 1986, qui explique parfaitement cette génération en terme des contraintes provoquées dans le matériau par les variations de température du réseau [176]. Ce modèle sera expliqué dans le paragraphe 4.5.1, et la détection

des ondes acoustiques cohérentes par diffusion Brillouin [177] sera détaillée dans le paragraphe 4.5.2.

4.5.1 Le modèle de Thomsen

L'arrivée d'une impulsion de durée inférieure à la durée de thermalisation électrons-phonons sur la surface d'un solide induit un gradient de température électronique dans la direction z (z étant la normale à la surface), comme expliqué dans le paragraphe 4.4.3. Si la diffusion électronique n'est pas le processus prédominant de relaxation électronique, alors ce système d'électrons chauds va relaxer son énergie à travers le bain des phonons d'après le modèle à deux températures, donnant ainsi lieu à un gradient de température du réseau, qui s'étendra sur les mêmes dimensions typiques que celui de température électronique (soit dans une épaisseur l_s du solide). Ce gradient de température réticulaire cause alors une déformation selon z donnée par $-3B\beta\Delta T_l(z)$, où B est le module d'élasticité isostatique (*bulk modulus*), β le coefficient linéaire d'expansion thermique et $\Delta T_l(z) = T_i + \frac{(1-R)F}{l_s C_V} e^{-z/l_s}$ est l'augmentation de température du réseau en considérant toute l'énergie du laser absorbée et transmise au réseau ; C_V est la chaleur spécifique du réseau.

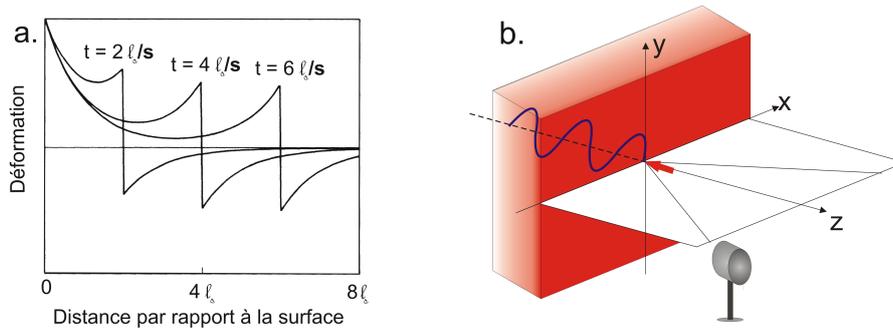


FIGURE 4.4: (a) Déformations élastiques causées par l'excitation impulsionnelle du système, observée à différents temps après celle-ci (d'après [176]), (b) Géométrie expérimentale permettant l'excitation d'ondes acoustiques cohérentes.

Etant donné que la contrainte créée par le gradient de température n'a lieu que dans la direction z (pour les raisons indiquées dans le paragraphe 4.4.3), nous

pouvons considérer les équations d'élasticité de la forme :

$$\sigma_{zz} = 3 \frac{1-v}{1+v} B \eta_{zz} - 3B\beta \Delta T_l(z) \quad (4.31)$$

$$\rho \frac{\partial^2 q_z}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} \quad (4.32)$$

$$\eta_{zz} = \frac{\partial q_z}{\partial z} \quad (4.33)$$

où σ est le tenseur des contraintes et η le tenseur des déformations ; ν est le rapport de Poisson ($\nu = \frac{\eta_{x,y}}{\eta_{zz}}$). La solution de ces équations est une déformation du type :

$$\eta_{zz}(z, t) = (1-R) \frac{F\beta}{l_s C_V} \frac{1+\nu}{1-\nu} \left(e^{-z/l_s} \left(1 - \frac{1}{2} e^{-st/l_s} \right) - \frac{1}{2} e^{-|z-st|/l_s} \text{sgn}(z-st) \right) \quad (4.34)$$

La représentation de cette déformation est donnée en fig. 4.4 (a). Il s'agit d'une onde se déplaçant selon z à la vitesse longitudinale du son s . Son excitation à l'aide d'impulsions de durées très inférieures à la période de cette onde permet sa génération en tant que phonon cohérent ; le processus d'excitation par gradient de température est représenté schématiquement en fig. 4.4 (b).

4.5.2 Détection de phonons acoustiques par diffusion Brillouin

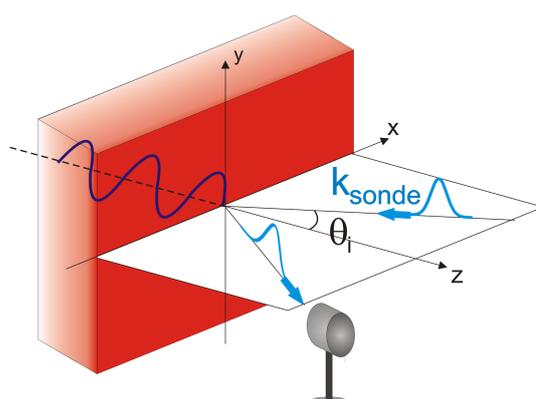


FIGURE 4.5: Géométrie expérimentale permettant la détection d'ondes acoustiques cohérentes par diffusion Brillouin.

La détection des phonons acoustiques cohérents est faite par diffusion Brillouin. Cela signifie, si la direction d'incidence de la sonde fait un angle θ avec la normale à l'échantillon (comme représenté sur la fig. 4.5), qu'il existe une règle de sélection pour le phonon détecté. En effet, la diffusion Brillouin est équivalente à une diffraction de la lumière (du faisceau de sonde) par les ondes de déformations acoustiques. La condition de diffusion est donc, pour un vecteur d'onde du phonon Q et de la sonde k_{sonde} [177] :

$$Q = 2nk_{sonde}\cos\theta \quad (4.35)$$

n étant la partie réelle de l'indice de réfraction du solide. Ainsi, la seule onde acoustique qui puisse être détectée lors d'une expérience de réflectivité est celle se propageant le long de la normale à la surface de l'échantillon.

La fréquence des oscillations de réflectivité sera donc reliée à la vitesse du son, car $Q = \omega/s$ où ω est la fréquence propre du mode acoustique, et à la longueur d'onde du laser de sonde. Si la fréquence des oscillations mesurée est f , alors la vitesse du son sera donnée par $s = \frac{f\lambda_{sonde}}{2n\cos\theta}$.

4.6 Montage expérimental utilisé

4.6.1 Le laser de la salle Rouge

Les expériences de réflectivité pompe-sonde présentées dans cette thèse ont été réalisées dans la salle Bordeaux du Laboratoire d'Optique Appliquée, en utilisant comme source pour la pompe et la sonde le laser délivré par la salle Rouge. Une description détaillée du mode de fonctionnement de ce système est donné dans [178].

Ce laser est basé sur un oscillateur formé d'un cristal de saphir dopé en titane (Ti :Sa) et utilise la technique dite *Chirped Pulse Amplification* (CPA) [179] afin d'amplifier l'intensité des impulsions. L'oscillateur, pompé par un laser continu Nd :YVO₄ (Millenia, Spectra Physics, Inc.), fournit des impulsions de durée 20 fs, de fréquence 810 nm et de largeur spectrale 50 nm, à un taux de répétition de 82 MHz.

Ces impulsions sont ensuite étirées temporellement par un *stretcher* de type Offner-triplet jusqu'à atteindre 150 ps et entrent dans la phase d'amplification. Cette dernière est réalisée en plusieurs étapes. Le pré-amplificateur est un amplificateur régénératif, composé d'une cellule Pockels, d'un polariseur diélectrique et d'un cristal de Ti :Sa pompé par un laser Q-switched Nd :YLF (B. M. Industries). Les impulsions sortantes atteignent une énergie de 1 mJ, une largeur spectrale de 30 nm et un taux de répétition de 1 kHz.

La seconde étape de l'amplification est un amplificateur Ti :Sa refroidi à l'azote liquide, pompé par quatre lasers Nd :YLF (Jade, Thalès). Après quatre passages, les impulsions ont une énergie de 15 mJ. Le faisceau est alors séparé en deux parties, alimentant la salle Bordeaux et la salle Orange. Le faisceau allant vers la salle Bordeaux comporte $\cong 15\%$ de l'énergie totale. Les impulsions sont alors re-comprimées grâce à un compresseur composé de deux réseaux de diffraction, ce qui leur permet d'atteindre une durée d'impulsion de 40 fs et une énergie de 1 mJ.

4.6.2 Le montage de la salle Bordeaux

Une photographie du montage expérimental utilisé dans la salle Bordeaux et donnée en fig. 4.6, et le schéma optique détaillé en fig. 4.7. Le faisceau arrivant de la salle Rouge est tout d'abord spatialement rétréci à un diamètre de 5 ou 4 mm à l'aide de diaphragmes, qui permettent également de définir sa direction de propagation avant l'entrée dans le dispositif.

Une première lame de verre, placée avant l'entrée dans le dispositif, permet de prélever une fraction ($\cong 1\%$) du faisceau pour l'envoyer dans une photodiode labélisée "référence". Cette dernière permet lors de la détection du signal pompe-sonde de prendre en compte les fluctuations d'intensité du laser. Le faisceau est ensuite séparé grâce à une lame séparatrice, laissant passer 80% de l'intensité dans la voie de pompe et réfléchissant 20% de l'intensité dans la voie de sonde. Les intensités respectives de ces deux faisceaux peuvent être ajustées grâce à des densités optiques variables représentées sur le schéma par des rectangles gris.

Le faisceau de pompe passe alors dans un *chopper* optique (Scitec Instruments 300CD), qui est synchronisé au demi-taux de répétition du laser de façon à ne laisser passer qu'une impulsion sur deux. Cela permet d'augmenter de façon significative le rapport signal-sur-bruit de nos mesures, grâce à la détection synchrone (*lock-in*) qui sera détaillée dans la suite. La pompe a ainsi une cadence d'environ 500 Hz.

Une ligne à retard à mouvements micrométriques, ici placée sur le bras de pompe, permet de faire varier de façon continue le délai entre la pompe et la sonde. Une lame $\lambda/2$ suivie d'un polariseur peuvent être placées sur les voies de pompe ou de sonde, afin de tourner la polarisation de 90° . Le laser provenant de la salle Rouge est polarisé linéairement, la direction du champ électrique étant parallèle à la table optique (polarisation p).

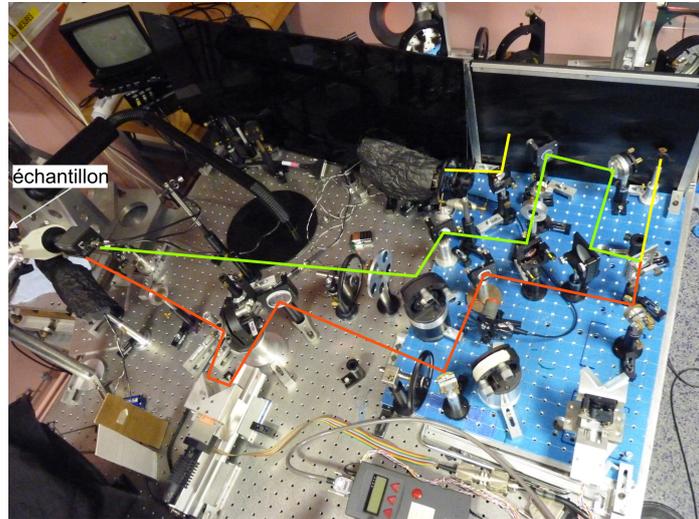


FIGURE 4.6: Photographie du dispositif expérimental utilisé pour les expériences de réflectivité pompe-sonde.

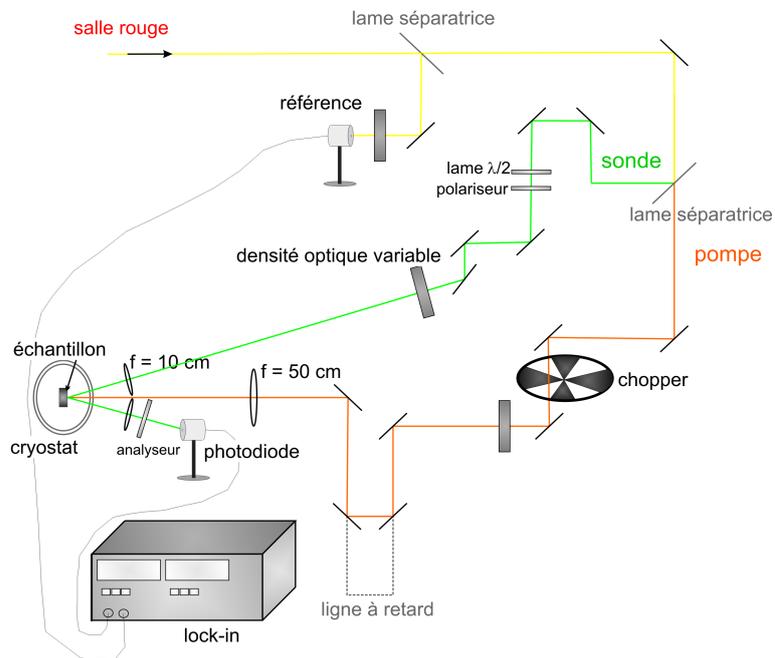


FIGURE 4.7: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les expériences de réflectivité pompe-sonde.

Les polarisations de pompe et de sonde sont toujours croisées, afin d'éviter lors de la détection du faisceau de sonde réfléchi le fond provenant de la diffusion de la pompe par l'échantillon. Pour cela, un analyseur réglé de la même façon que la polarisation de la sonde est placé devant la photodiode de détection.

L'échantillon peut être placé dans un cryostat fonctionnant à flux continu d'hélium gazeux, pompé grâce à une pompe primaire et une pompe secondaire à diffusion, permettant d'atteindre des températures de l'ordre de 10 K. La superposition spatiale des faisceaux de pompe et de sonde est rigoureusement vérifiée à l'aide d'une caméra CCD (Ganz 25C). Le faisceau de pompe est focalisé à l'aide d'une lentille de distance focale 50 cm, et la taille de son spot varie entre 100 et 150 μm . Le faisceau de sonde est lui focalisé à l'aide d'une lentille de distance focale 10 cm, ce qui lui permet d'atteindre une taille de $\cong 25 \mu\text{m}$ sur l'échantillon ; de cette façon, la zone sondée est toujours excitée de façon homogène par la pompe.

Les photodiodes de référence et de détection sont formées de Si-PIN (Hamamatsu S1232). Le système de détection est basé sur la détection lock-in (Stanford SR830). Le signal mesuré est l'intensité lumineuse réfléchie par l'échantillon. Avant acquisition des données, la valeur de l'intensité lumineuse reçue par la photodiode de référence V_{ref} est ajustée le plus proche possible de celle reçue par la photodiode de signal mesurant la réflectivité non-perturbée, V_0 , tous les deux à la cadence de la sonde, soit 1 kHz. Le signal mesuré, $V_0 - V_{ref}$, (signal-référence) est alors minimum ce qui permet d'augmenter la sensibilité du lock-in à de petites variations de V_0 . Après ce réglage, la cadence de mesure est synchronisée avec la cadence de la pompe. En effet, cela permet de ne mesurer que les variations de réflectivité de la sonde induite par le passage de la pompe. La mesure correspond donc directement à $\Delta R(t)$, et non pas à une somme $R_0 + \Delta R(t)$, comme ce serait le cas si un chopper n'était pas utilisé et que la mesure était synchronisée sur le taux de répétition de la sonde. Le signal est ensuite enregistré en fonction du délai pompe-sonde, varié par les mouvements par pas de la ligne à retard.

Il est important de noter ici qu'un système de détection lock-in ne permet pas d'obtenir une valeur absolue d'un signal. Il fournit un signal complexe, formé d'une phase et d'une amplitude, mais le signe de ce signal (positif ou négatif) n'est pas accessible par cette détection. Il faut, pour savoir si le signal augmente ou diminue, effectuer une mesure préliminaire sur un échantillon connu afin d'avoir une référence.

Le système utilisé pour mes expérience est capable de mesurer un signal avec un rapport signal-sur-bruit meilleur que 10^5 [170]. C'est cette sensibilité, inégalée aujourd'hui pour des systèmes dont le taux de répétition est de 1 kHz, qui m'a permis d'effectuer les mesures de phonons optiques dans le sesquioxyde de vanadium et dans les pnictures de fer, dont les résultats seront donnés dans les chapitres 7 et 8.

Chapitre 5

La Photoémission Résolue en Angle

5.1 Introduction : intérêt de la technique de photoémission résolue en angle

La spectroscopie de photoélectrons, couramment appelée photoémission, permet de mesurer la densité spectrale des états occupés d'un matériau (pour des revues générales, voir par exemple [180, 181, 182]). Cette technique consiste à envoyer sur un échantillon des photons monochromatiques, typiquement d'énergie comprise entre quelques eV et quelques keV, qui vont exciter les électrons contenus dans le solide. Les électrons émis sortent de l'échantillon et sont analysés puis détectés à l'aide d'un analyseur en énergie suivi d'un détecteur d'électrons. Cette technique expérimentale, basée sur l'effet photoélectrique observé par Hertz en 1887 [183] puis expliqué par Einstein en 1905 [184], a été appliquée dès le début du XX^{me} siècle aux atomes et molécules dans le but de déterminer les différentes énergies des niveaux occupés. Rapidement, les expérimentateurs se sont aperçus que la distribution spatiale des photoélectrons montrait une dépendance angulaire autour de la direction des photons, ce qui indique clairement que les photoélectrons primaires, n'interagissant pas avec les atomes et les électrons liés dans le solide, étaient capables de fournir des informations sur leur vecteur d'onde initial. Cette constatation est à la base de l'ARPES, acronyme anglais pour *Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy*.

Dans les solides cristallins, l'ARPES permet donc de mesurer la densité électronique en fonction du vecteur d'onde dans la zone de Brillouin, et de reconstruire la structure de bande du matériau. L'utilisation du rayonnement synchrotron, première source de lumière polarisée et polychromatique, a permis au début des années 1970 le développement à grande échelle des expériences d'ARPES, aujourd'hui reconnues comme outil de premier plan en physique de la matière condensée. Cette méthode est en effet la seule capable de mesurer directement

les surfaces de Fermi résolues dans l'espace des \mathbf{k} . Les principes de l'ARPES, basés sur la conservation de l'énergie et de l'impulsion, seront décrits dans la section 5.2. La section 5.3 expliquera les mises en oeuvre expérimentales d'ARPES à l'aide du rayonnement synchrotron, et décrira les particularités et intérêts des lignes de lumière sur lesquelles j'ai effectué les mesures de photoémission dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ et $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, dont les résultats seront respectivement donnés dans les chapitres 6 et 9.

5.2 Principe de la photoémission résolue en angle

5.2.1 Conservation de l'énergie et du vecteur d'onde

Comme dans tout processus d'interaction photon-matière, les deux quantités énergie et impulsion doivent être conservées. Cela signifie entre autres qu'il n'est pas possible d'effectuer de photoémission à partir d'un état d'électron libre, car il serait alors impossible de conserver ces deux quantités à la fois. Dans un solide cristallin, le réseau réciproque est une "source de moment" à travers l'invariance par translation qui crée les zones de Brillouin.

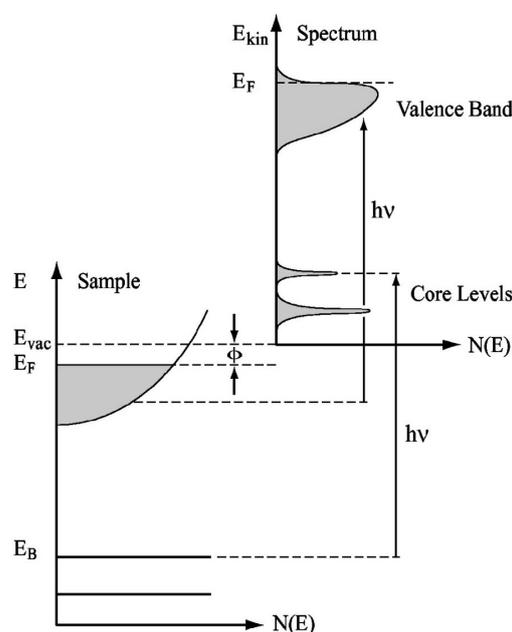


FIGURE 5.1: Conservation de l'énergie lors du processus de photoémission (d'après [181]).

La conservation de l'énergie est montrée dans la fig. 5.1. Elle s'exprime par l'équation :

$$h\nu = E_{KIN} + |E_b| + \phi \quad (5.1)$$

où $h\nu$ est l'énergie du photon, E_{KIN} l'énergie cinétique du photoélectron dans le solide, E_b l'énergie de valence de l'électron (mesuré à partir du niveau de Fermi E_F) et ϕ la fonction de travail du matériau, c'est-à-dire l'énergie séparant le niveau de Fermi des états d'énergie du vide. ϕ est donc le potentiel empêchant les électrons de s'échapper du solide, et vaut typiquement 4-5 eV dans un métal. L'équation 5.1 implique que toute l'énergie apportée par les photons, $h\nu$, doit être donnée aux électrons, donc tous les processus de diffusion inélastiques sont négligés. Cela signifie que nous nous intéressons uniquement aux électrons primaires. Les électrons subissant des diffusions inélastiques, appelés électrons secondaires, sont également mesurés mais leur contribution au signal de photoémission est facilement reconnaissable et peut donc être soustrait. Typiquement, leur présence ajoute aux spectres un fond continu, indépendant du vecteur d'onde, et proportionnel pour une énergie cinétique électronique E_{KIN} à l'intégrale du signal pour $E < E_{KIN}$.

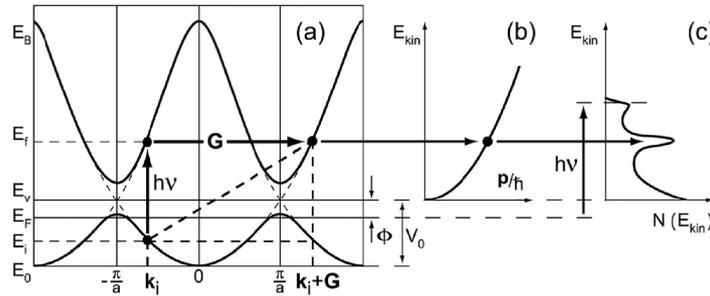


FIGURE 5.2: Conservation de l'énergie et du vecteur d'onde lors du processus de photoémission (d'après [181]).

La conservation du vecteur d'onde est illustrée, dans le cas d'un solide, dans la fig. 5.2. La surface de l'échantillon agit comme une barrière de potentiel d'amplitude V_0 ; ainsi, à la traversée de la surface, les photoélectrons subissent une réfraction. La composante de leur vecteur d'onde parallèle à la surface, K_{\parallel} , est donc conservée mais pas celle dans la direction perpendiculaire, K_{\perp} . J'utiliserai par la suite des lettres capitales (\mathbf{K} , E_{KIN}) pour désigner les paramètres des photoélectrons à l'intérieur du solide, et des minuscules (\mathbf{k} , E_{kin}) pour décrire ces paramètres une fois qu'il est sorti du solide. Afin de décrire l'ensemble du processus de photoémission, il est plus simple de le séparer en trois étapes (en anglais *three step model*) :

- (1) l'excitation d'un électron de son état lié vers un état d'électron libre
- (2) le voyage de ce photoélectron jusqu'à la surface de l'échantillon
- (3) la sortie du photoélectron de l'échantillon

Ce modèle permet d'obtenir les équations régissant l'ARPES, et ainsi à partir des mesures effectuées à l'extérieur de l'échantillon (les deux quantités mesurées sont l'énergie cinétique E_{kin} et l'angle d'émission θ) de reconstruire la structure de bandes du matériau. L'étape (1), dans une approximation soudaine (c'est-à-dire que l'électron éjecté n'interagit pas avec les électrons qui restent liés) conduit à l'équation 5.1. L'étape (2), dans une hypothèse élastique, n'induit de variation ni pour le moment ni pour l'énergie du photoélectron. L'étape (3) fait intervenir le potentiel V_0 sur l'énergie cinétique et sur la composante K_{\perp} du photoélectron :

$$E_{kin} = E_{KIN} - V_0 \quad \text{avec } V_0 > 0 \quad \text{soit} \quad \frac{\hbar^2 K^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0 \quad (5.2)$$

$$K_{\parallel} = k_{\parallel} \quad (5.3)$$

Ces règles de sélection aboutissent aux équation suivantes pour le vecteur d'onde du photoélectron :

$$K_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \sqrt{E_{kin}} \sin\theta \quad (5.4)$$

$$K_{\perp} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \sqrt{E_{kin} \cos^2\theta + V_0} \quad (5.5)$$

Ces deux équations sont fondamentales pour retrouver les vecteurs d'onde dans le solide. Je les ai surtout appliquées pour les électrons au niveau de Fermi, pour lesquels $|E_b| = 0$, ce qui amène au système suivant :

$$K_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \sqrt{h\nu - \phi} \sin\theta \quad (5.6)$$

$$K_{\perp} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \sqrt{(h\nu - \phi) \cos^2\theta + V_0} \quad (5.7)$$

Ainsi, la variation de l'angle d'émission θ permet de faire varier les valeurs de K_{\parallel} mesurées. Pour un système bi-dimensionnel, la structure de bandes peut

donc être complètement déterminée en se plaçant à une seule énergie de photon et en tournant l'analyseur, balayant ainsi l'angle θ . Par contre, pour sonder différents K_{\perp} , il faut changer l'énergie des photons. Dans un système tri-dimensionnel comme V_2O_3 , la détermination complète de la structure électronique requiert une étude très étendue en fonction de toutes les énergies de photons (ou du moins un rang tel qu'il permette de traverser une zone de Brillouin) et tous les angles d'émission. L'étude de tels matériaux est donc extrêmement complexe, et n'a jamais été effectuée de façon exhaustive dans V_2O_3 . Dans les pnictures de fer, qui sont en première approximation quasiment bi-dimensionnels, il pourrait suffire de se placer à une seule énergie de photon (un seul plan K_{\perp}) et de changer θ .

5.2.2 L'intensité de photoémission

Pour développer une description formelle de la photoémission, il faut considérer la probabilité pour qu'un électron, dans son état initial lié, soit éjecté par interaction avec un photon d'énergie $h\nu$. Une approximation raisonnable consiste à considérer l'interaction photon-électron en tant que perturbation, ce qui aboutit à l'équation suivante, selon la règle d'or de Fermi :

$$H_{int} = -\frac{e}{2mc}(\mathbf{A}\cdot\mathbf{p} + \mathbf{p}\cdot\mathbf{A}) = -\frac{e}{mc}(\mathbf{A}\cdot\mathbf{p}) \quad (5.8)$$

$$w_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f^N | H_{int} | \Psi_i^N \rangle|^2 \delta(E_f^N - E_i^N - h\nu) \quad (5.9)$$

où N est le nombre d'électrons total, $|\Psi_i^N\rangle$ et $|\Psi_f^N\rangle$ sont respectivement les fonctions d'onde totales dans les états initial et final, et nous nous plaçons dans l'approximation dipolaire (justifiée dans la jauge de Coulomb, c'est-à-dire pour $\nabla\cdot\mathbf{A}=0$). L'état final est en fait identique à l'état initial duquel un électron a été retiré ; ainsi, le formalisme des fonctions de Green permet une description rigoureuse de ce phénomène. En effet, la fonction spectrale à une particule est définie par

$$A(\mathbf{k}, \omega) = A^+(\mathbf{k}, \omega) + A^-(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}G(\mathbf{k}, \omega) \quad (5.10)$$

où les fonctions $A^{\pm}(\mathbf{k}, \omega)$ décrivent les fonctions spectrales partielles sous addition ou soustraction d'une particule :

$$A^{\pm}(\mathbf{k}, \omega) = \sum_m |\langle \Psi_m^{N\pm 1} | c^{\pm\mathbf{k}} | \Psi_i^N \rangle|^2 \delta(\omega - E_m^{N\pm 1} + E_i^N) \quad (5.11)$$

Une mesure d'ARPES mesure directement la quantité $A^-(\mathbf{k}, \omega)$. En effet, l'intensité totale de photoémission peut se mettre sous la forme

$$I(\mathbf{k}, \omega) = I_0(\mathbf{k}, \omega) f(\omega) A(\mathbf{k}, \omega) \quad (5.12)$$

où $f(\omega)$ est la fonction de Fermi, qui tient compte de la mesure des états occupés uniquement. Le facteur $I_0(\mathbf{k}, \omega)$ est proportionnel à l'élément de matrice w_{if} défini dans l'équation 5.9. Cette intensité doit aussi prendre en compte la section efficace qui peut dépendre de l'énergie de photon. Elle dépend fortement des conditions expérimentales, notamment de la géométrie utilisée ainsi que de la polarisation et de l'énergie des photons. Son calcul dans le cadre des mesures effectuées sur les pnictures de fer sur la ligne de lumière BaDElPh à Elettra sera détaillée dans le chapitre 9.

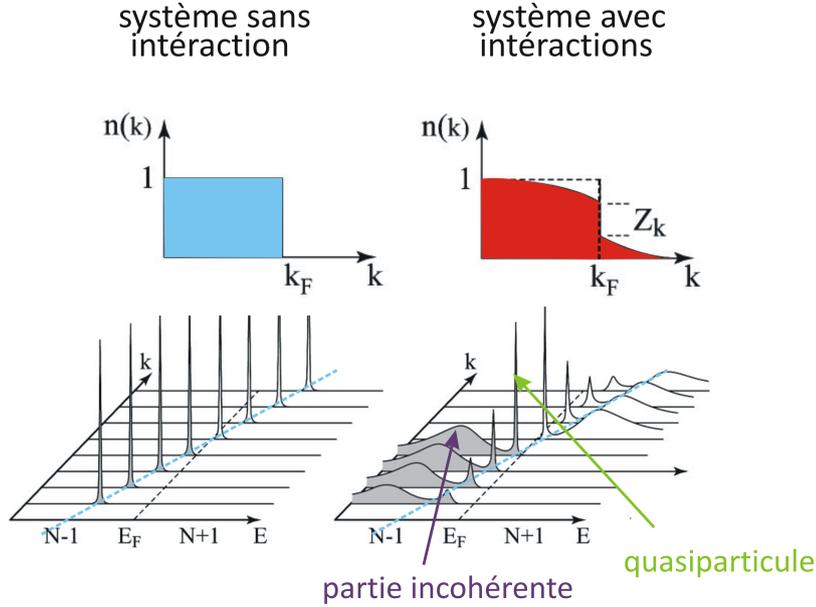


FIGURE 5.3: Comparaison entre les fonctions spectrales d'un système sans interaction et d'un système fortement corrélé (d'après [181]).

L'introduction des corrélations électroniques modifie la fonction spectrale. Dans un système fortement corrélé, cette dernière se compose d'une partie cohérente et d'une partie incohérente selon l'équation suivante :

$$A(\mathbf{k}, \epsilon) = Z_{\mathbf{k}} \frac{\Gamma_{\mathbf{k}}/\pi}{(\epsilon - E_{\mathbf{k}})^2 + \Gamma_{\mathbf{k}}^2} + A_{incoh} \quad (5.13)$$

La partie cohérente, c'est-à-dire la quasiparticule, a une intensité et une énergie renormalisées par rapport au système sans interaction. De plus, une partie inco-

hérente apparaît, représentant le transfert de poids spectral de la quasiparticule "habillée" par les interactions. La différence de fonction spectrale entre système sans interaction et système fortement corrélé est représentée en fig. 5.3.

5.2.3 La sensibilité à la surface

La photoémission est une technique expérimentale très sensible à la surface de l'échantillon. En effet, le libre parcours moyen d'un électron dans un solide dépend de son énergie cinétique comme montré sur la courbe de la fig. 5.4, établie à l'aide de mesures dans des systèmes métalliques. Ce libre parcours, déterminé par les diffusions inélastiques subies par l'électron qui causent ses pertes d'énergie, est particulièrement faible pour des énergies cinétiques allant d'une dizaine à un millier d'eV. De telles mesures de libre parcours moyen n'existent pas pour les systèmes fortement corrélés ; je supposerai par la suite que son comportement est qualitativement identique à celui dans les métaux.

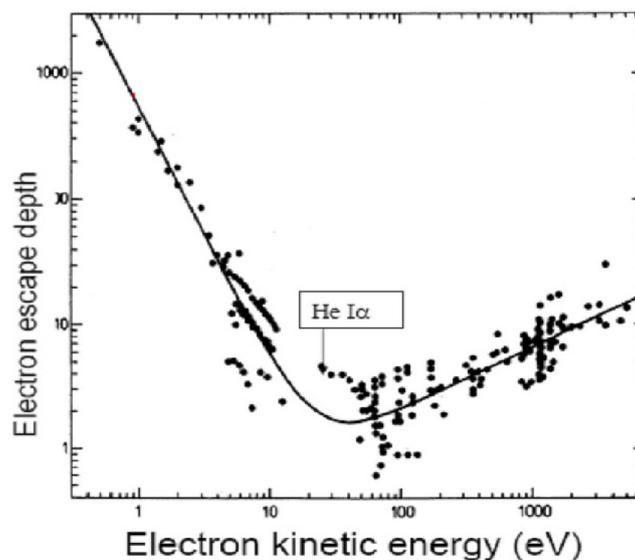


FIGURE 5.4: Libre parcours moyen des électrons (en Å) dans un solide en fonction de leur énergie cinétique (d'après [185]).

La gamme d'énergie de photons utilisées en ARPES est typiquement de l'ordre de la vingtaine à la centaine d'eV. Il y a plusieurs raisons à cela : la première est que pour déterminer la structure de bandes d'un matériau, il faut sonder des vecteurs d'onde petits par rapport à la première zone de Brillouin. D'après l'équation 5.6, plus l'énergie de photons est grande et plus l'angle d'émission pour un K

donné est petit. Ainsi pour $h\nu$ supérieur à quelques centaines d'eV, toute information angulaire est perdue car tous les photoélectrons sont émis dans un cône très étroit et deviennent indistinguables. La seconde raison est expérimentale : il est très difficile, pour les sources de rayonnement synchrotron actuelles, de produire des photons d'énergie comprise entre 6 et 10 eV et de les propager jusqu'aux chambres expérimentales, car ils interagissent beaucoup avec la matière. Cela est possible, comme dans le cas de BaDElPh, mais très peu répandu. Il est aussi possible d'utiliser des sources monochromatiques, telles les lasers ou les lampes à hélium, mais dans ce cas l'information sur la dispersion en K_{\perp} est perdue car une seule énergie de photons est disponible.

Cette sensibilité à la surface est la difficulté majeure d'une expérience d'ARPES. Elle impose de travailler dans un environnement ultra-propre, et donc sous ultra-vide, c'est-à-dire à des pressions de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-11} mbar. Cela signifie que chaque élément inséré dans la chambre expérimentale doit être soigneusement nettoyé, et que la surface des échantillons doit être la plus propre possible. Je détaillerai les différentes techniques que j'ai utilisées pour obtenir des surfaces propres dans la section 5.3.4.

Il existe deux alternatives permettant d'augmenter la sensibilité à la surface. La première est l'utilisation de très hautes énergies de photons, de l'ordre de plusieurs centaines de keV. Dans ce cas, comme expliqué précédemment, l'information dispersive est perdue, et l'ARPES n'est plus possible ; cependant, il est néanmoins possible, grâce aux spectres de photoémission intégrés en angle obtenus, d'extraire des informations importantes, et cette méthode a été appliquée avec succès à l'observation des quasiparticules dans le volume de V_2O_3 [42].

La seconde façon de s'affranchir partiellement de la sensibilité à la surface est l'utilisation de très basses énergies de photons. L'étude de V_2O_3 à basse énergie de photons [41] sur BaDElPh a également montré l'augmentation de la sensibilité à la surface. Cette technique a l'avantage de posséder intrinsèquement une résolution optimale en vecteur d'onde (voir section 5.2.4). En revanche, il est plus difficile d'analyser les résultats car les photoélectrons détectés ont des énergies cinétiques très faibles (au maximum $h\nu - \phi$, ce qui peut aller jusque 1 eV pour $h\nu=6$ eV), et donc l'information obtenue sur leur dispersion ne concernera qu'une gamme d'énergie de liaison très faible en-dessous du niveau de Fermi.

Il faut donc choisir un compromis entre résolution en vecteur d'onde, sensibilité au volume et caractéristiques de la densité d'états que l'on cherche à observer afin d'adapter l'énergie des photons à l'étude du système.

5.2.4 Résolution angulaire et énergétique en fonction de l'énergie de photon

L'utilisation d'énergies de photons très faibles, jusqu'à 6 eV, est une difficulté expérimentale qui cependant possède un avantage très important. En effet, d'après l'équation 5.4, nous voyons que pour un K_{\parallel} donné, plus l'énergie du photon est petite, plus l'angle θ sera grand. La résolution en vecteur d'onde est donnée par (pour un électron au niveau de Fermi) :

$$\Delta K_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \sqrt{h\nu - \phi} \cos\theta \Delta\theta \quad (5.14)$$

Ainsi, une meilleure résolution en moment est inhérente à l'utilisation de basses énergies.

La résolution énergétique est plus complexe à définir. Elle dépend de la bonne définition de l'énergie des photons (qui est excellente pour des sources monochromatiques comme les lampes à hélium, mais peut fluctuer dans un synchrotron), et de la résolution expérimentale. Cette dernière est la composition de deux contributions : la résolution de la ligne de lumière, principalement déterminée par la qualité du monochromateur utilisé, et la résolution de l'analyseur de photoélectrons. Une ligne à haute résolution et travaillant à des énergies de photons typiques pour l'ARPES peut atteindre une résolution en énergie de l'ordre de 7 meV, comme c'est le cas de la ligne Cassiopée à Soleil. Cependant, en général plus l'énergie des électrons est basse, meilleure sera la résolution.

5.3 Méthodes expérimentales d'ARPES

5.3.1 Principe général de l'ARPES à l'aide du rayonnement synchrotron

5.3.1.1 les sources de rayonnement synchrotron

Lorsqu'une particule chargée est accélérée, elle émet du rayonnement. Si la vitesse de la particule est relativiste, alors le rayonnement sera émis dans un cône très étroit, d'ouverture $\approx mc^2/E$. Cette propriété est utilisée dans les synchrotrons, qui placent le long du trajet des électrons des éléments d'insertion, servant à modifier leur trajectoire de façon à les faire rayonner de la façon désirée. Les lignes de lumière de photoémission utilisent comme source de lumière un onduleur, élément composé d'une série de dipôles magnétiques alternés (de façon imagée, une série d'aimants ; les onduleurs peuvent utiliser un champ magnétique

FIGURE 5.5: *Synchrotron Elettra, Trieste, Italie*

crée par un courant, comme c'est le cas de Cassiopée à Soleil). Les dipôles sont placés de telle sorte que la lumière émise par chaque dipôle interfère constructivement avec celle émise par les autres. La lumière est naturellement polarisée linéairement dans le plan de l'orbite des électrons (le plan horizontal), mais certains onduleurs permettent de faire tourner la polarisation dans le plan vertical, et même d'obtenir des polarisation circulaires ou elliptiques. Le spectre d'émission d'un onduleur se compose d'une série d'harmoniques, dont l'énergie varie lorsque la distance entre les deux séries d'aimants (appelée gap de l'onduleur) change. Cela permet d'avoir une source quasiment monochromatique et polarisée, dont l'intensité est très grande pour chaque harmonique, par rapport aux sources polychromatiques que sont les aimants de courbure. Les expériences de photoémission réalisées au cours de cette thèse se sont déroulées au synchrotron Elettra à Trieste, en Italie, dont la photographie est donnée en fig. 5.5. J'ai également participé à des expériences menées à Soleil, principalement sur la ligne d'ARPES Cassiopée.

5.3.1.2 Les lignes de lumière

Un exemple type de ligne de lumière utilisée pour l'ARPES est donné dans la fig. 5.6. Le long du trajet des photons, différents éléments optiques permettent de les focaliser et de les monochromatiser. En effet, l'utilisation du rayonnement synchrotron pour l'ARPES présente l'avantage qu'il est accordable en énergie. Il faut utiliser un monochromateur pour obtenir une unique longueur d'onde de photon ; en le faisant tourner, il est possible de balayer la gamme d'énergies disponible

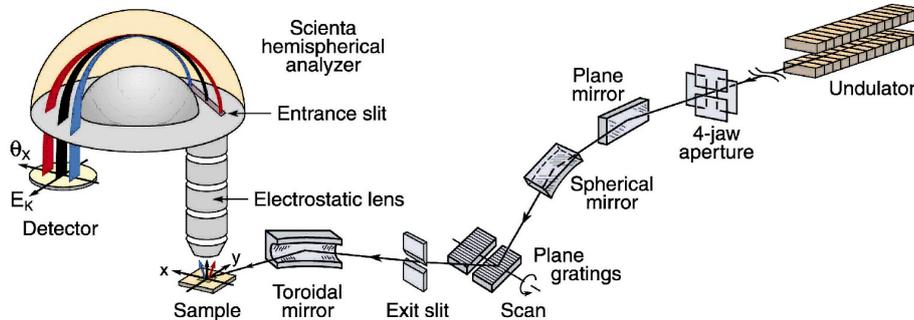


FIGURE 5.6: Exemple de dispositif expérimental d'ARPES utilisant le rayonnement synchrotron (d'après [181]).

pour une ligne donnée. Le type de monochromateur dépend de l'énergie des photons : pour les rayons X durs, il est constitué d'un cristal mais pour les rayons X mous et les ultraviolets de réseaux de diffraction. De leur qualité dépend la résolution en énergie de la ligne. Les optiques de focalisation permettent de faire varier la taille du spot de photons sur l'échantillon ; elles peuvent totalement déterminer l'utilité d'une ligne, comme c'est le cas pour Spectromicroscopy. L'ensemble de la ligne est gardé sous ultra-vide pour une propagation optimale du faisceau, qui pourrait être altéré par l'interaction avec des particules résiduelles.

Les optiques et les fentes peuvent être maintenues à température constante à l'aide de système de refroidissement, pour éviter leur dilatation ou même leur brisure quand le flux de photons est très élevé.

5.3.1.3 La détection des photoélectrons

Dans la plupart des expériences d'ARPES, les photoélectrons sont analysés par un analyseur hémisphérique, permettant d'obtenir de très bonnes résolutions énergétique et angulaire. L'analyseur est constitué de fentes d'entrée, suivies d'une série de lentilles électrostatiques, d'un déflecteur hémisphérique et d'un détecteur d'électrons. Les lentilles électrostatiques ont pour rôle de focaliser et d'accélérer ou de ralentir les électrons incidents jusqu'à ce qu'ils s'approchent d'une énergie prédéfinie par l'utilisateur, l'énergie de passage E_{pass} . Ensuite, les électrons arrivent dans le déflecteur qui consiste en deux demi-sphères concentriques de rayons R_1 et R_2 (et de rayon moyen R_0) soumises à une différence de potentiel fixée. Le déflecteur sélectionne les électrons qui ont une énergie cinétique centrée autour de E_{pass} avec une résolution $\Delta E = E_{pass}(w/R_0 + \alpha^2/4)$, où w est la largeur de la fente d'entrée et α son angle d'acceptance. Plus E_{pass} est petite et meilleure est la résolution énergétique. Les électrons sont enfin détectés par un

détecteur bi-dimensionnel, permettant d'obtenir en une seule image la dispersion en fonction de l'énergie et du vecteur d'onde. Différentes fonctions fournies par le réalisateur de l'analyseur permettent de tenir compte de tous les paramètres de mesures pour corriger les images. L'analyse des données peut se révéler très difficile lorsque la correction automatique n'est pas faite correctement.

Différentes images obtenues sur BaDEIPh lors de l'étude des pnictures de fer seront présentées dans le chapitre 9.

5.3.2 Principe et intérêt de la ligne de lumière BaDEIPh à Elettra

La plus grande partie de mes expériences d'ARPES ont été menées sur BaDEIPh à Elettra (qui signifie *Band Dispersion for Electron-Phonon coupling studies*), ligne dirigée par Luca Petaccia avec l'aide de Serguei Gorovikov (Synchrotrone Trieste S.C.p.A., Area Science Park, I-34012 Basovizza, Trieste, Italie) [186]. La source utilisée par BaDEIPh est un onduleur de type figure-8 (en effet, la trajectoire des électrons décrit une sorte de 8 au passage dans cet onduleur). Le spectre de radiation émis par cet élément est constitué de deux sortes d'harmoniques, les entières dont la polarisation est linéaire horizontale et les demi-entières dont la polarisation est linéaire verticale. Le flux de photons émis est d'environ 10^{15} photons/s/0.1% BW dans la gamme 5-10 eV, énergies auxquelles est optimisée cette ligne. Son intérêt réside en effet dans ces très faibles énergies de photons (par rapport aux énergies usuellement utilisées en ARPES, généralement supérieures à 20 eV)

Ces petites énergies imposent sa géométrie particulière en incidence normale. En effet, la réflectivité et l'efficacité des réseaux de diffraction sont meilleures pour des angles proches de la normale dans l'ultraviolet proche, tandis que pour les rayons X elles sont meilleures en incidence rasante. Le monochromateur est composé de trois réseaux sphériques interchangeable de focale 4 m, permettant de couvrir une gamme d'énergie entre 4.6 et 40 eV lorsque les électrons circulant dans l'anneau ont une énergie de 2 GeV. Je n'en ai utilisé que deux, constitués respectivement de Al/MgF₂ (4.6-13 eV) et SiC (13-40 eV). Chacun fonctionne avec une partie différente du miroir de préfocalisation : la partie recouverte de Si sert pour $h\nu < 13$ eV et la partie recouverte de Pt pour $h\nu > 13$ eV.

La taille du spot sur l'échantillon dans la direction verticale peut être variée à l'aide de fentes réglables situées avant le miroir de refocalisation. Elle peut aller jusque la centaine de microns ; dans la direction horizontale, elle vaut $\approx 300 \mu m$.

La chambre expérimentale est équipée d'un manipulateur permettant de tourner l'échantillon dans le plan de photoémission, et de le bouger dans les trois directions x, y, z. Un système de refroidissement à He liquide m'a permis de

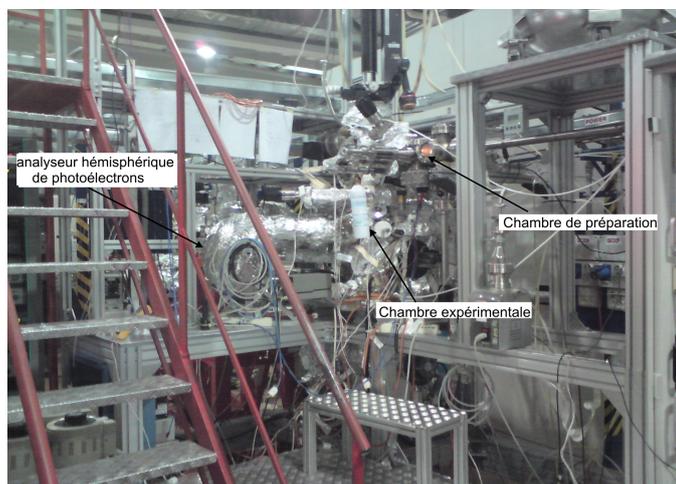


FIGURE 5.7: Photographie de la station expérimentale de la ligne de lumière BaDElPh à Elettra.

descendre jusqu'à 14 K, lorsque les échantillons étaient placés directement en contact avec le manipulateur. Une photographie de la station expérimentale, montrant l'analyseur hémisphérique de photoélectrons, la chambre expérimentale et la chambre de préparation des échantillons est donnée en fig. 5.7.

L'analyseur de photoélectrons est un SPECS Phoibos 150, permettant l'analyse de photoélectrons de très faible énergie cinétique. La résolution énergétique totale de BaDElPh a été mesurée durant mes expériences comme meilleure que 5 meV pour $h\nu=9$ eV, qui est l'énergie de photons optimale ; cette résolution exceptionnelle me permettra d'observer de très petites variations au passage dans l'état supraconducteur de $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, dont la T_c est de 24 K, qui seront présentés dans le chapitre 9. La résolution angulaire de l'analyseur SPECS est de 0.1° .

5.3.3 Principe et intérêt de la ligne de lumière Spectromicroscopy à Elettra

La ligne de lumière Spectromicroscopy à Elettra, contrairement à BaDElPh, n'est pas optimisée pour les études à très haute résolution et grande sensibilité au volume ; elle tient son intérêt de son système de focalisation sur l'échantillon [187]. Elle est dirigée par Alexei Barinov, secondé par Pavel Dudin et Dinesh Topwall (Sincrotrone Trieste S.C.p.A., Area Science Park, I-34012 Basovizza, Trieste, Italie).

La source utilisée par Spectromicroscopy est un ondulateur classique, fournis-

sant des photons d'énergie $17 < h\nu < 750$ eV. Le monochromateur est composé de trois réseaux de diffraction sphériques couvrant la gamme 20-310 eV. Leur rotation est synchronisée avec celle d'un miroir plan, permettant de définir une unique direction d'entrée dans le microscope.

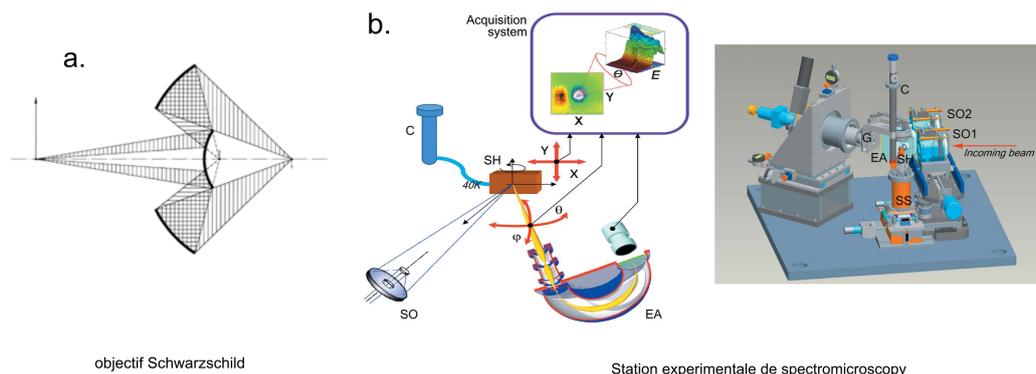


FIGURE 5.8: (a) Principe de l'objectif Schwarzschild et (b) station expérimentale de Spectromicroscopie à Elettra (d'après [187]). Les composants principaux sont l'objectif Schwarzschild (SO, SO1, SO2), l'analyseur de photoélectrons (EA), le goniomètre (G), le manipulateur (SH), le translateur d'échantillon (SS) et le cryostat (C).

Celui-ci est le coeur de la ligne. L'élément focalisant est un objectif Schwarzschild ; la ligne en possède trois, fonctionnant respectivement à 27, 74 et 95 eV. Ils sont composés de deux miroirs multi-couches sphériques (ce qui ne sélectionne qu'une seule longueur d'onde, et augmente grandement la réflectivité pour une énergie de photons donnée). Le premier miroir défocalise le faisceau circulairement ; celui-ci atteint alors le second miroir (qui est placé autour du premier et possède un trou en son centre) qui va refocaliser le faisceau sur l'échantillon. Le principe de cette focalisation ainsi que le schéma de la station expérimentale sont montrées en fig. 5.8. Grâce à cette technique, nous avons pu mesurer une taille de spot aussi petite que 800 nm sur l'échantillon. Ce dernier est placé sur un manipulateur permettant des déplacements micrométriques. La particularité de cette technique de microscopie est que la résolution spatiale est uniquement déterminée par la taille du spot.

L'obtention d'une telle résolution spatiale est vraiment remarquable ; cependant, la ligne possède plusieurs limitations inhérentes qui empêche un grand nombre d'expériences d'y être menées. Tout d'abord, la résolution en énergie n'est pas très haute, et atteint 35 meV à $h\nu=27$ eV. Ensuite, seules trois énergies de photons sont disponibles ; je n'ai utilisé que celle de 27 eV. Enfin, la présence de l'objectif

en face de l'échantillon interdit de travailler en émission normale, ce qui réduit encore la sensibilité au volume des mesures.

Lorsque j'ai été utilisatrice de Spectromicroscopy, la ligne n'était pas optimisée pour la technique d'ARPES, l'analyseur de photoélectrons intégrant sur plusieurs degrés. Aujourd'hui, un analyseur performant permet de réaliser des mesures résolues en angle [187].

Cette technique est expérimentalement très difficile, et j'ai eu besoin en permanence d'être assisté par un des scientifiques de la ligne pour aligner le microscope. Les résultats des expériences que nous avons réalisées sur le sesquioxyde de vanadium seront détaillées dans le chapitre 6.

5.3.4 Conditions expérimentales : préparation des échantillons pour les expériences sous ultra-vide

Comme expliqué précédemment, la photoémission est une technique de surface. Ainsi, l'échantillon mesuré doit présenter une surface parfaitement propre, et même ainsi il est possible d'observer sa contamination à l'échelle de quelques heures, voire quelques jours quand les conditions expérimentales sont optimales (typiquement, si le vide est meilleur que 10^{-11} mbar). D'où la nécessité de trouver des solutions pour nettoyer la surface sous ultra-vide, dépendant du type d'échantillon mesuré. La méthode la plus fiable, fournissant les surfaces vierges les plus propres, est de cliver l'échantillon sous ultra-vide. C'est la méthode que j'ai employée pour les pnictures de fer. Cependant, il faut que l'échantillon présente un plan de clivage préférentiel (c'est le cas des pnictures, quasiment bidimensionnels, qui clivent selon la direction [001]). De plus, cela présente l'inconvénient que la partie clivée tombe dans la chambre expérimentale, et est donc perdue ; c'est donc une technique qui "consomme" beaucoup d'échantillons.

Si l'échantillon ne présente pas de plan de clivage préférentiel, ou s'il est trop précieux pour être cassé en deux, une autre possibilité est de nettoyer la surface dans la chambre de préparation. Pour cela, il est possible de bombarder la surface avec différents ions, mais cela présente le risque de la modifier d'une façon non-souhaitée (par exemple si les ions réagissent avec la surface). Pour les oxydes, une reconstruction sous oxygène est possible.

J'ai employé cette méthode pour V_2O_3 , sur les lignes Spectromicroscopy et Ba-DElPh mais aussi sur la ligne Nanospectroscopy à Elettra [188]. J'ai obtenu des résultats très variés ; les meilleures surfaces ont été obtenues dans les conditions suivantes. Pendant 45 minutes, l'échantillon est maintenu sous 1.4×10^{-5} mbar d'oxygène, qui arrive en incidence rasante à travers un capillaire dont l'embouchure est placée à 1 à 2 mm de la surface de l'échantillon, sous une température de 450°C. Ensuite, l'échantillon est "flashé", c'est-à-dire chauffé jusqu'à 700 °C et

maintenu à cette température une ou deux minutes, trois fois. Cette méthode m'a permis de réaliser les mesures sur Spectromicroscopy. Sur cette même ligne, durant les premières expériences que j'y ai menées, j'ai simplement gratté la surface des échantillons de V_2O_3 à l'aide d'une lime. Les observations sur les surfaces grattées et préparées sous oxygène sont qualitativement identiques.

Troisième partie
Résultats et discussion

Chapitre 6

Etude microscopique de la transition de Mott dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$

6.1 Introduction : mécanismes microscopiques des transitions métal-isolant

Il existe plusieurs types de localisations, c'est-à-dire de processus par lesquels les électrons, partant d'un état métallique, voient leur mobilité s'annuler ce qui provoque une transition métal-isolant (MIT pour *Metal-Insulator Transition*). La localisation peut être induite soit par le désordre, soit par les interactions électrons-électrons. La MIT due aux interactions est la transition de Mott, qui a été décrite dans le chapitre 2 et intervient dans les composés $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$; la localisation par le désordre à l'échelle atomique, elle, est appelée localisation d'Anderson [4, 189, 190] ; elle peut intervenir sans aucune interaction entre électrons, et a été observée dans de nombreux matériaux semiconducteurs dopés, tels les bronzes de tungstène [191, 192] ou le silicium dopé en phosphore [191, 193]. La localisation d'Anderson se produit à un seuil en énergie, appelée seuil de mobilité ; le système peut être isolant même si la densité d'état au niveau de Fermi n'est pas nulle, contrairement à la transition de Mott où un gap en énergie s'ouvre au passage dans l'état isolant. La localisation d'Anderson est caractérisée par un processus de percolation, au cours duquel se forment des amas isolants qui, leur taille croissant, aboutissent à la formation d'un chemin percolant pour une valeur critique p_c de la probabilité de saut site à site [194]. La transition de Mott, étant du premier ordre au sens d'Ehrenfest, peut également montrer une ségrégation entre amas métalliques et isolants à la MIT ; ce phénomène a été visualisé dans VO_2 (bien que dans ce composé la nature de la MIT ne soit pas universellement reconnue comme une transition de Mott) par nanospectroscopie à l'aide du rayonnement infrarouge [195].

Comme cela a été noté dans la section 2.3, il reste plusieurs points à éclaircir dans (V_{1-x}Cr_x)₂O₃, notamment l'équivalence ou non des phases paramagnétiques métalliques (PM) obtenues pour les systèmes dopés x=0.011 et non dopés x=0, qui ne semble pas évidente en considérant la résistivité, dépendante du dopage en chrome. De plus, par des mesures sensibles au volume du matériau (comme la diffraction des rayons X), la transition de Mott dans (V_{1-x}Cr_x)₂O₃, x=0.011 semble intervenir uniformément donnant lieu à une phase PM homogène ; mais d'autres techniques expérimentales, telle la conductivité optique infrarouge qui est sensible à une profondeur plus faible que la diffraction des rayons X, est capable de détecter des différences entre les phases PM obtenues avec ou sans dopage en chrome.

Une étude par spectroscopie d'absorption (EXAFS pour *Extended X-ray Absorption Fine Structure*) des composés dopés en Chrome a permis de révéler des distortions de réseau locales autour des atomes de chrome, pouvant mener à la formation de domaines isolants dans une matrice métallique [196]. Cette observation suggère une nature percolative de la transition métal-isolant ; cependant, la taille des domaines isolants n'a pas été déterminée par cette technique.

Une détermination des mécanismes microscopiques de la transition de Mott dans (V_{1-x}Cr_x)₂O₃ permettra d'apporter des explications à ces observations apparemment contradictoires. Dans ce chapitre, je vais explorer grâce à la photoémission résolue spatialement le diagramme de phases de (V_{1-x}Cr_x)₂O₃ afin d'apporter une réponse à ces questions. Cette étude a été effectuée en collaboration avec Stefano Lupi (CNR-IOM et Dipartimento di Fisica, Università di Roma "La Sapienza", Piazzale A. Moro 2, I-00185 Roma, Italie), Leonetta Baldassarre et Andrea Perruchi (Sincrotrone Trieste S.C.p.A., Area Science Park, I-34012 Basovizza, Trieste, Italie), qui ont effectué les mesures de réflectivité infrarouge grâce auxquelles je donnerai une interprétation à nos résultats de microscopie dans la section 6.4. L'étude à l'échelle microscopique de la transition de Mott dans (V_{1-x}Cr_x)₂O₃ fait l'objet de la Ref. [197].

La technique de spectromicroscopie est sensible à la différence métal-isolant, car en mesurant la densité électronique il est possible d'observer l'ouverture d'un gap ; de plus, la résolution spatiale étant de l'ordre du micromètre, les éventuels domaines isolants et métalliques peuvent être mesurés, si leur taille excède cette résolution. Dans la section 6.2, je présenterai les MIT observées dans (V_{1-x}Cr_x)₂O₃ par photoémission à différentes échelles spatiales, afin de montrer l'importance de la résolution sub-micrométrique qui permet d'appréhender les processus de transitions de phase inexplorés jusqu'à présent. La section 6.3 sera consacrée à l'étude détaillée de la transition de Mott dans (V_{1-x}Cr_x)₂O₃, mesurée avec une résolution spatiale sub-micrométrique. Enfin, la section 6.4 proposera une comparaison entre plusieurs techniques expérimentales pour l'observation de la transition de Mott, ayant diverses profondeurs de sonde. Je mettrai ainsi en

évidence la différence entre la transition de Mott observée à la surface des échantillons ou dans leur volume.

6.2 Influence de la résolution spatiale dans l'étude des transitions métal-isolant de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$

Les observations des MIT dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ par photoémission résolue spatialement ont été réalisées sur la ligne de lumière Spectromicroscopy à Elettra (voir section 5.3.3). Ces mesures ne sont pas des mesures ARPES au sens strict, car les spectres obtenus sont intégrés sur quelques degrés. Cependant, grâce à une optimisation réalisée en 2010, il est aujourd'hui possible de combiner sur Spectromicroscopy la résolution spatiale et angulaire à l'aide d'un nouvel analyseur hémisphérique de photoélectrons [187]. L'objectif Schwarzschild, élément optique focalisant le faisceau de photons, étant placé en incidence normale, il est impossible de mesurer les photoélectrons en émission normale, mais à un angle minimal de 65° par rapport à la normale à la surface de l'échantillon. Cela réduit considérablement la sensibilité au volume de ces mesures ; de plus, l'énergie de photons étant de 27 eV, l'énergie cinétique des photoélectrons se situe dans le minimum de la courbe de libre parcours moyen électronique (fig. 5.4). Ainsi, les résultats présentés sont représentatifs de la densité électronique surfacique des échantillons. La taille du faisceau de photons sur l'échantillon représentant la résolution spatiale des images, il était possible en le défocalisant d'obtenir des spectres à différentes échelles spatiales latérales. Les résultats présentés dans les paragraphes 6.2.2 et 6.3.1 ont été obtenus sur des échantillons orientés selon l'axe réciproque [102], ce qui permettait de placer le détecteur dans la direction d'émission [001] ; en effet, la quasiparticule caractéristique de l'état métallique fortement corrélé de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ a une amplitude maximale dans cette direction de l'espace des \mathbf{k} [41].

6.2.1 Analyse des images de photoémission

Les images de photoémission résolues microscopiquement (images SPEM) sont obtenues de la façon suivante : le faisceau de lumière est focalisé sur un diamètre désiré, pouvant aller de plusieurs microns jusque 800 nm. Les photoélectrons provenant de la région éclairée sont analysés puis détectés par le détecteur, qui enregistre le spectre de photoémission (PES pour *PhotoElectron Spectrum*) correspondant à cette illumination. Ensuite, le porte-échantillon se déplace de la distance souhaitée (typiquement de l'ordre de la taille du faisceau), et le PES correspondant à la nouvelle zone éclairée est enregistré. En balayant la surface de

l'échantillon, il est possible de réaliser une cartographie PES de sa surface. A chaque point de l'image SPEM est associé un PES, pris sur une échelle de 2 eV, répartis en plusieurs canaux (70 à 75) de quelques meV. Cette échelle d'énergie peut être choisie soit autour du niveau de Fermi, ce qui permet d'être sensible à l'ouverture du gap isolant, soit sur la bande 2p de l'oxygène afin d'être sensible à d'éventuelles inhomogénéités chimiques. Une fois l'image SPEM acquise, il est possible de sélectionner quelques points sur l'image et de réaliser alors à ces endroits des PES détaillés, sur une plage en énergie plus grande. La technique d'analyse des images de spectromicroscopie a été détaillée dans de précédentes publications, par exemple [198, 199].

Les images SPEM mesurées représentent la contribution de plusieurs effets. Tout d'abord, en raison de la très forte sensibilité à la surface, tout défaut topographique tel un creux ou une bosse est susceptible de faire varier l'intensité PES reçue par le détecteur, de même qu'un obstacle à la propagation de la lumière produit une ombre portée. Il est nécessaire d'en tenir compte lors de l'analyse des résultats. Ensuite, s'il existe des domaines isolants et métalliques, alors une variation d'intensité totale sera observée en raison du gap isolant, qui réduit la densité d'états totale.

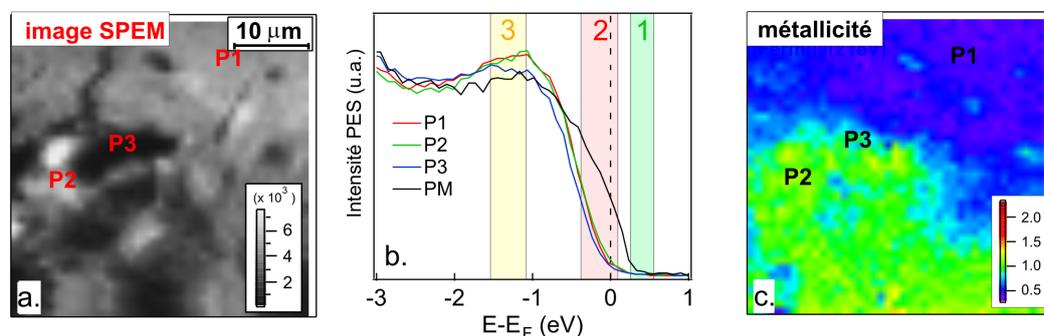


FIGURE 6.1: (a) Image SPEM pour $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, $x=0.011$ et $T = 260$ K (PI). L'intensité de chaque pixel est l'intensité intégrée du PES correspondant sur l'échelle d'énergie de la mesure (2 eV, ici répartis autour du niveau de Fermi, qui représentent donc la bande 3d du vanadium) (b) PES correspondant aux points P1 à P3, et PES représentatif de la phase PM. La zone verte (1) représente le rang d'énergie du fond, la zone rouge (2) le rang d'énergie de la métallicité et la zone jaune (3) le rang d'énergie de la normalisation. L'image de métallicité (c) est obtenue pour chaque pixel de (a) en effectuant l'opération $(\text{zone 2} - \text{zone 1}) / (\text{zone 3} - \text{zone 1})$.

Ainsi, il faut traiter l'image SPEM afin d'éliminer les effets topographiques. Pour cela, j'ai effectué la procédure suivante : tout d'abord, le fond continu (cor-

respondant aux canaux d'énergie supérieure au niveau de Fermi) est enlevé aux PES (zone verte sur la fig. 6.1 (b)). J'identifie ensuite les canaux représentatifs de la métallicité du système, c'est-à-dire ceux qui présentent une différence métal-isolant (soit une échelle de ≈ 0.3 eV autour du niveau de Fermi, zone rouge sur la fig. 6.1 (b)). Ces canaux doivent être normalisés par rapport à la densité d'états de la bande 3d du vanadium, c'est-à-dire les canaux d'énergie $E - E_F$ inférieure à ≈ -1.5 eV, ce qui permet de s'affranchir des défauts topographiques (zone jaune sur la fig. 6.1 (b)). Il est également possible de normaliser les images par rapport à la bande 2p de l'oxygène, ce qui est faisable si une image est prise également sur l'échelle d'énergie de liaison de cette bande ($-9 \text{ eV} < E - E_F < -4 \text{ eV}$). Les résultats obtenus en normalisant par rapport à la bande 3d du vanadium ou par rapport à la bande 2p de l'oxygène sont qualitativement identiques.

Cette façon de procéder est illustrée par la fig. 6.1, qui montre pour un échantillon $x=0.011$ à 260 K (image prise en température décroissante, phase paramagnétique isolante PI) (a) l'image initiale (contenant les défauts topographiques), (b) quelques PES correspondants aux points de cette image ainsi qu'un PES représentatif de la phase PM (ce dernier provient d'un échantillon non dopé dans la phase PM), et (c) l'image de métallicité obtenue après normalisation. Bien qu'il y ait de nombreux traits distinctifs dans l'image SPEM, ceux-ci disparaissent lors du traitement des images. Cela signifie que les caractéristiques de l'image SPEM étaient majoritairement des défauts topographiques.

6.2.2 Evolution de la structure électronique aux échelles mésoscopique et microscopique

La description des modifications macroscopiques de structure électronique observées au cours des MIT dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ est donnée dans l'Annexe A.

Afin de mesurer d'éventuels domaines métalliques et isolants ainsi que leur taille, j'ai mené les expériences en faisant varier la taille du faisceau sur la surface, ce qui permet de changer la résolution spatiale. Les résultats, pour un échantillon $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, $x=0.011$ à 220 K (phase PM) sont donnés dans la fig. 6.2. Une image prise au microscope optique, avec un grossissement $\times 10$, est montrée en fig. 6.2 (a). Ainsi, en comparant avec l'image SPEM correspondant approximativement à la même région (fig. 6.2 (b)), on s'aperçoit que les caractéristiques visibles dans les images SPEM sont effectivement des défauts topographiques de la surface de l'échantillon.

Les images de métallicité sont différentes selon la résolution spatiale, de $5 \mu\text{m}$ (fig. 6.2 (d), image mésoscopique) ou $1 \mu\text{m}$ (fig. 6.2 (e), image microscopique). J'ai également effectué ces mesures avec des tailles de faisceau plus grandes que $5 \mu\text{m}$, qui ne montraient aucune différence qualitative avec l'image mésoscopique

présentée ici. En effet, l'image mésoscopique est uniforme, ce qui est montré par les PES A, B et C représentatifs de cette image, donnés en fig. 6.2 (f). Ces PES sont tous identiques. En revanche, l'image microscopique montre la présence de domaines métalliques et isolants, caractérisés par des PES différents, montrés sur la fig. 6.2 (g). Les zones rouges sont métalliques tandis que les zones bleues présentent un gap dans la densité d'état ; il existe de nombreuses phases intermédiaires entre ces deux phase extrêmes PM et PI. Ces domaines sont invisibles sur l'image mésoscopique car leur taille est inférieure à quelques microns. Cela explique pourquoi cette ségrégation de phases n'avait encore jamais été mesurée, car pour cela il est nécessaire d'utiliser une sonde micrométrique.

L'évolution des domaines métalliques et isolants en fonction de la température du système ainsi que du dopage en chrome est présentée dans la section suivante.

6.2. INFLUENCE DE LA RÉOLUTION SPATIALE DANS L'ÉTUDE DES TRANSITIONS
MÉTAL-ISOLANT DE $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$

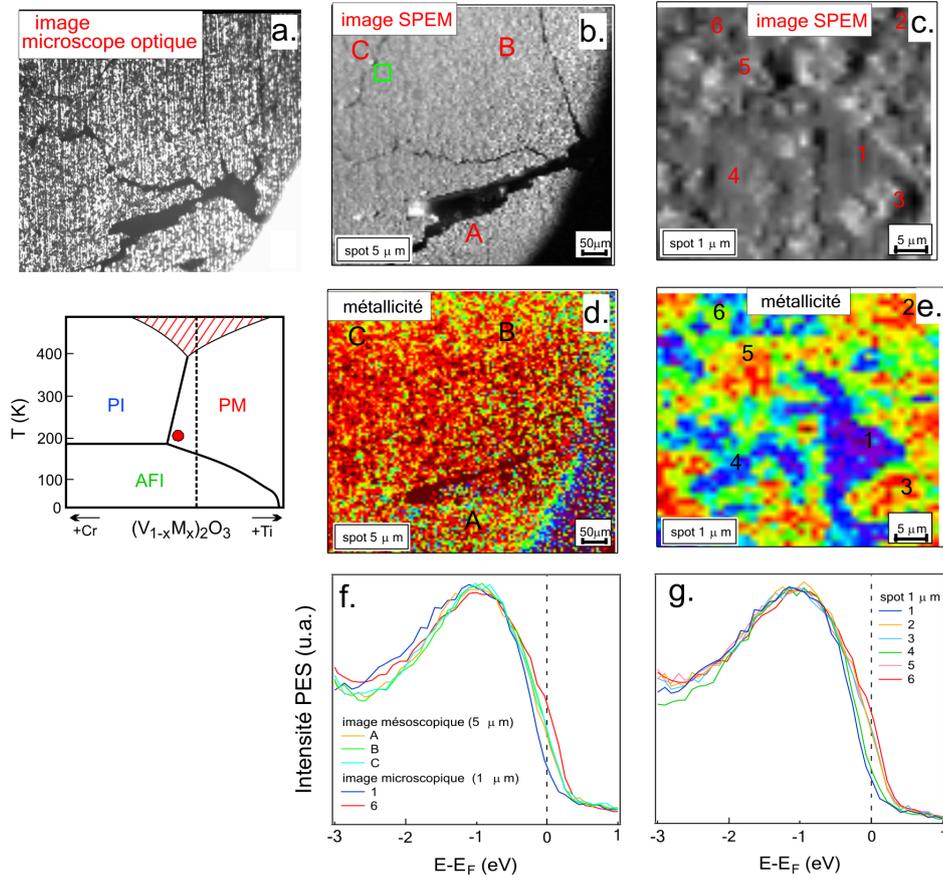


FIGURE 6.2: (a) Photographie de l'échantillon $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, $x=0.011$ au microscope optique, grossissement $\times 10$; toutes les mesures SPEM ont été réalisées à 220 K, dans la phase PM de ce composé dopé. (b) Image SPEM réalisée avec un spot de $5 \mu\text{m}$, sur une taille de $600\mu\text{m} \times 600\mu\text{m}$; (d) Image de métallicité associée et (f) PES correspondants aux points A, B et C sur cette surface. Le rectangle vert dans (b) correspond à la zone de l'image SPEM (c), réalisée avec un spot de $1 \mu\text{m}$ sur une échelle de $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$. (e) est l'image de métallicité associée à (c), et (g) les PES correspondants aux points 1 à 6 sur cette surface.

6.3 Evolution de la structure électronique de (V_{1-x}Cr_x)₂O₃ au cours de la transition de Mott à l'échelle sub-microscopique

6.3.1 Evolution sub-microscopique et ancrage des domaines métalliques et isolants de Mott

J'ai mesuré les images de métallicité dans le système dopé $x=0.011$ en fonction de la température lors d'un cycle PM-PI-PM, données dans les fig. 6.3 (c) à (f) ; les PES correspondants sont donnés dans les fig. 6.3 (a, b, g, h). Les images SPEM obtenues pour $T=220$ K sont données en fig. 6.3 (i) (bande 3d du vanadium) et (j) (bande 2p de l'oxygène). Ces images topographiques, identiques qualitativement entre elles, ne changent pas avec la température au cours de la transition de Mott. La métallicité est uniforme dans la phase PI ($T=320$ K, fig. 6.3 (f)). L'apparition de domaines métalliques commence au passage dans la phase PM, et ils subsistent dans cette phase.

En comparant les deux images prises dans la phase PM à 220 K, on remarque que les domaines métalliques et isolants se forment aux mêmes endroits, indiquant un ancrage de ces derniers. La corrélation entre les domaines et la topographie peut être vérifiée à l'aide d'une inspection minutieuse des images 6.3 (e) et (i)-(j). Certaines caractéristiques topographiques semblent corrélées à la métallicité : par exemple, les zones uniformément grises (qui sont plates) sont le plus souvent isolantes, comme la région située entre les points P2 et P3 (fig. 6.3), ou la région de forme triangulaire entourant le point 1 dans la fig. 6.2 (c). Mais cet effet n'est pas général, et il existe également des zones plates qui sont métalliques, ou qui présentent une ségrégation métal-isolant, comme la région située en-dessous du point P1 (fig. 6.3). Ainsi, il semble que la ségrégation de métallicité ne soit pas uniquement due aux défauts topographiques auxquels les images SPEM sont sensibles, ni à la teneur en oxygène de la surface, du moins à l'échelle micrométrique. Il est possible que des défauts plus petits, indétectables par ces mesures, soient responsables de l'ancrage des domaines.

6.3. EVOLUTION DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DE $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ AU COURS DE LA TRANSITION DE MOTT À L'ÉCHELLE SUB-MICROSCOPIQUE

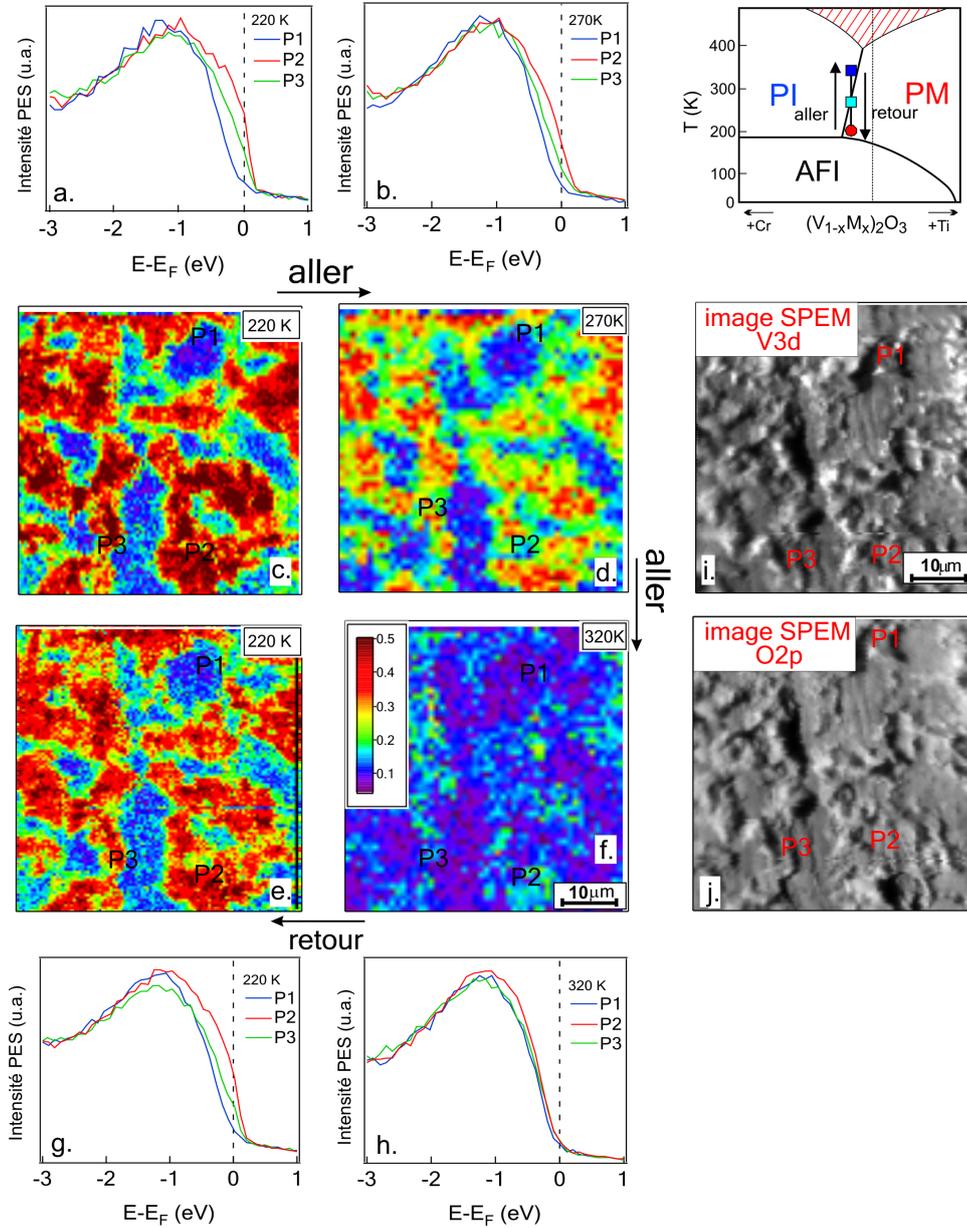


FIGURE 6.3: Evolution de la métallicité lors d'un cycle PM-PI-PM dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, $x=0.011$; la résolution spatiale est de 1 μm pour les images prises à 270 et 320 K, et 800 nm pour les images prises à 220 K. (c) à (f) sont les images de métallicité, les spectres correspondants étant donnés en (a, b, g, h). Une image SPEM enregistrée sur la bande 3d du vanadium est donnée en (i), et sur la bande 2p de l'oxygène en (j); celles-ci ne varient pas en fonction de la température. L'échelle de couleur des images (c)-(f) est la même.

6.3.2 Comparaison entre les phases PM pour $x=0$ et $x=0.011$

La comparaison entre les phases PM du système V_2O_3 non dopé ($x=0$, 300 K) et du système $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ ($x=0.011$, 220 K) est donnée en fig. 6.4. La métallinité pour les deux échantillons a été obtenue avec la même procédure d'analyse, et la phase PM pour $x=0$ est plus homogène que pour $x=0.011$. Cependant, il subsiste de petites inhomogénéités, comme montré par les PES en fig. 6.4 (c) ; certains endroits présentent un pseudo-gap dans la structure électronique (fig. 6.4 (c), P3), plus faible néanmoins que le gap des domaines isolants du système $x=0.011$ (6.4 (f), P1) qui est équivalent au gap de la phase PI.

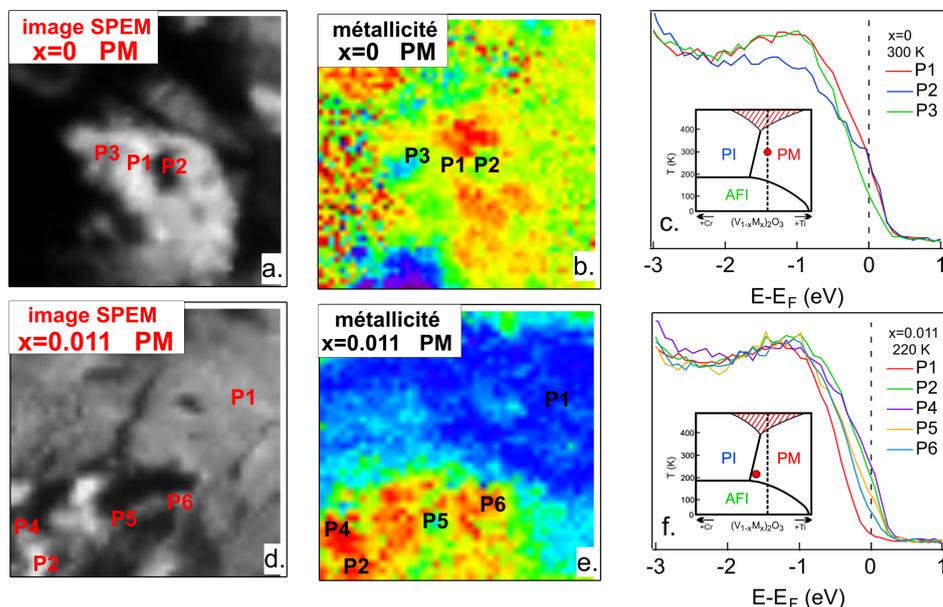


FIGURE 6.4: Comparaison microscopique de la métallinité des systèmes $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, $x=0.011$ et $x=0$. (a)-(c) Image SPEM sur la bande 3d du vanadium, image de métallinité et PES obtenus sur cette surface, pour un échantillon V_2O_3 PM à 300 K ; (d)-(f) Image SPEM sur la bande 3d du vanadium, image de métallinité et PES obtenus sur cette surface, pour un échantillon $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, $x=0.011$ PM à 220 K. L'échelle de couleurs des images (b) et (e) est la même.

Ainsi, la surface des échantillons présente des inhomogénéités de métallinité dans les phases PM, à différent niveau selon le dopage en chrome mais cependant toujours présentes. Seule la phase PI semble parfaitement homogène, comme montré par les fig. 6.3 (f) et (h). Nous pouvons noter que la difficulté de mesurer les quasiparticules métalliques dans $(V_{1-x}M_x)_2O_3$, $M=Cr, Ti$, avait déjà été mise en évidence par Mo *et al*, qui soulignent l'importance en ARPES d'utiliser un

spot de taille micrométrique pour étudier la structure électronique de ces composés [38].

6.4 Conclusion : évidence d'un effet de surface dans la formation des domaines isolants de Mott et métalliques

En conclusion, j'ai mis en évidence l'existence de domaines isolants et métalliques dans certaines parties du diagramme de phases de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Ces domaines apparaissent à la transition de Mott dans la phase PM de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, $x=0.011$; ils sont également présents dans la phase PM du composé non dopé, bien que dans cette dernière le gap des domaines isolants soit plus petit que celui des domaines isolants du composé $x=0.011$. Ces domaines sont ancrés, et leur position ne varie pas au cours d'un cycle PM-PI-PM ; en revanche, leur position n'est pas corrélée de façon absolue aux défauts topographiques de taille supérieure au micromètre.

La possibilité d'une ségrégation de phases a été soulevée par les mesures de réflectivité optique, selon lesquelles la phase PM des composés $x=0.011$ se comportait optiquement comme un isolant, ne montrant pas de pic de Drude. L'interprétation a alors été de considérer un milieu effectif, constitué d'îlots métalliques dans une matrice isolante ; cette hypothèse permet en effet de simuler de façon satisfaisante les données de conductivité optique. Ces expériences sondent l'échantillon sur une profondeur de l'ordre de la longueur d'onde (dans la cas d'un système non-métallique) ; ainsi, la profondeur sur laquelle existent les domaines isolants et métalliques semble, d'après ces résultats, de l'ordre de quelques micromètres.

La phase PM des échantillons non dopés est, elle, caractérisée par la présence d'un pic de Drude métallique [200], et donc sur une profondeur de quelques dizaines voire centaines de nanomètres la présence de domaines est indétectable par spectroscopie infrarouge.

Des mesures sensibles au volume de l'échantillon et à la différence entre les phases PM et PI, telles la Résonance Magnétique Nucléaire ou la diffraction des rayons X, n'ont pas détecté d'inhomogénéités dans la phase PM des composés dopés $x=0.011$. Cela signifie que les domaines isolants et métalliques ne sont pas détectables dans le volume du matériau. Il est donc peu probable que les domaines soient liés à la présence d'atomes de chrome, car ceux-ci sont répartis à la surface et dans le volume des échantillons.

D'après ces observations, il est possible de donner une vision globale des échelles en profondeur sur lesquelles existent des domaines isolants et métalliques. Dans le système non-dopé, les domaines ne sont présents qu'à la surface,

au maximum sur une dizaine de nanomètres. Ils ne donnent pas lieu à une phase totalement isolante. Dans le système dopé en chrome $x=0.011$, les domaines sont présents sur quelques microns. Les domaines isolants peuvent percoler dans ce système, donnant une phase homogène PI au-dessus de la température de la transition de Mott. Ces différences sont représentées schématiquement dans la fig. 6.5.

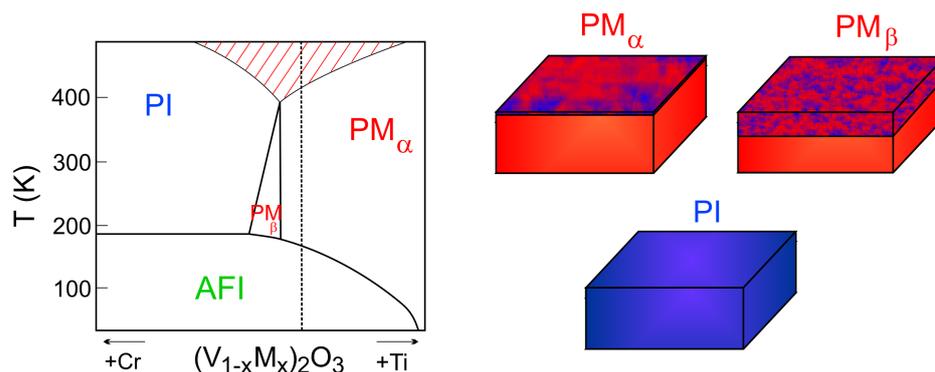


FIGURE 6.5: Diagramme de phases de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ et schéma des différentes phases PM existantes. L'échelle de couleurs va du bleu (isolant) au rouge (métallique).

L'interprétation de l'origine des domaines et de leur existence en profondeur fait intervenir deux phénomènes. Le premier est le désordre présent à la surface des échantillons, pouvant induire une localisation des électrons. Le désordre surfacique peut être induit par la préparation des échantillons, qui consiste à les scier, les gratter ou les polir ; même le clivage de l'échantillon provoque une reconstruction à l'échelle atomique de la structure du matériau. Le désordre de la surface est structural, et il est distinct de la topographie de la surface observée dans les images de Spectromicroscopy, qui elle n'est pas un désordre et peut parfaitement traduire une phase homogène (c'est d'ailleurs le cas de la phase PI). Cette interprétation justifie l'existence des domaines également dans le système non dopé, qui ne peut accéder à une phase PI en fonction de la température. Elle est parfaitement cohérente avec l'observation de l'ancrage des domaines au cours du cycle PM-PI-PM, car la position de ces derniers est fixée par les défauts structuraux trop petits pour être visualisés sur Spectromicroscopy.

En revanche, le problème soulevé par une telle interprétation est qu'elle ne peut expliquer la raison de la profondeur différente d'existence des domaines selon le dopage en chrome.

Pour expliquer cet effet, il faut prendre en compte un autre phénomène, qui contrairement à la localisation due le désordre fait intervenir les corrélations électroniques. Il s'agit de l'existence d'une "couche morte" à la surface des systèmes

fortement corrélés à proximité d'une transition de Mott [201]. En effet, la présence d'une interface dans un tel matériau induit à sa proximité une augmentation des corrélations électroniques U . Il existe donc une épaisseur dans laquelle les quasiparticules métalliques n'existent plus, comme cela a été observé par photoémission en utilisant des énergies de photons capables d'augmenter la sensibilité au volume des mesures [41, 42]. L'épaisseur de la couche morte dépend de la proximité de la transition de Mott, et diverge à la transition pour donner un système totalement isolant dans la phase isolante de Mott ; son origine est due à une diminution des longueurs d'écrantage dans les systèmes fortement corrélés, ce qui induit une "propagation" de l'augmentation de U dans le volume du matériau, sur une distance égale à la profondeur de la couche morte et dépendant uniquement des propriétés intrinsèques volumiques du système. Cette couche morte semble liée à la présence des domaines dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$: en effet, dans le système $x=0.011$, la percolation des domaines coïncide avec la transition de Mott PM-PI. De plus, l'épaisseur dans laquelle les domaines coexistent est supérieure dans le système $x=0.011$ par rapport aux composés non dopés, ce qui est cohérent avec la proximité de la phase isolante de Mott en considérant le diagramme de phase. Il est donc évident que les domaines sont reliés aux corrélations électroniques ; plus celles-ci sont importantes, plus les domaines isolants sont étendus à la fois en profondeur et à la surface, pour finalement percoler dans la phase PI. Les domaines peuvent donc être vus comme générés par la localisation due au désordre en surface, assistée par les corrélations électroniques, et se propageant dans le matériau sur une épaisseur dépendant de l'intensité des interactions répulsives électroniques, divergeant à la transition de Mott.

J'ai mis en évidence grâce à ces mesures résolues spatialement le processus percolatif de la transition de Mott dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. De plus, ces mesures sont en accord avec l'existence d'une couche morte à la surface des échantillons, qui comme montré dans [201] n'est pas liée aux propriétés surfaciques du système mais est un réel effet dû aux propriétés physiques du volume du matériau. Afin de démontrer irréfutablement le lien entre la présence des domaines, l'épaisseur de la couche morte et les corrélations électroniques, des expériences réalisées sur des échantillons dopés en titane, moins corrélés que les systèmes dopés en chrome ou non-dopés, seraient utiles. L'utilisation d'un film mince de V_2O_3 pourrait également lever le doute sur l'influence du désordre en surface, qui est moins important pour un tel système que dans la cas de monocristaux coupés, polis ou grattés.

Chapitre 7

Oscillations cohérentes et modification ultra-rapide de structure électronique dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$

7.1 Introduction : études de réflectivité pompe-sonde sur les systèmes isolants de Mott

Après plus de quarante années de recherche, les mécanismes de la transition de Mott dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ sont toujours en active discussion. L'étude de la structure électronique à proximité du niveau de Fermi est un point-clef de cette recherche, et différentes spectroscopies ont été employées pour déterminer la structure de bandes des états occupés et vides. Les études de conductivité optique, sensibles aux excitations inter et intra-bandes, peuvent apporter des éléments nouveaux dans la compréhension de ce système, comme elles l'ont prouvé en mettant en évidence la présence de domaines métalliques et isolants de Mott dans la phase métallique des composés dopés en chrome $x=0.011$. Afin d'avancer dans la compréhension des excitations électroniques de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, les études résolues en temps qui peuvent mesurer la relaxation des états excités sont indispensables.

Plusieurs systèmes fortement corrélés présentant des transitions de Mott ont été étudiés par spectroscopies pompe-sonde. Ces dernières ont permis de mettre en évidence la transition isolant-métal photoinduite dans VO_2 [152], dans les manganites $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ [154] et dans plusieurs isolants de Mott quasi-unidimensionnels [153, 202]. Ces transitions de Mott photo-induites sont non-thermiques, et causées par une augmentation de la densité électronique n qui aboutit à la délocalisation des électrons et au passage vers l'état métallique, lorsqu'elle atteint la

valeur critique n_c du critère de Mott $a_H n_c^{1/3} = 0.25$ [203, 204]. Dans cette formule, a_H est le rayon de Bohr effectif, $a_H = \frac{\hbar\epsilon}{m^*e^2}$, m^* et e étant les masse et charge effectives des électrons et ϵ la permittivité diélectrique du matériau. Dans SmS, une transition photo-induite non-transitoire vers l'état isolant a été détectée, induite par l'ionisation des atomes de Sm dont les électrons passent de l'orbitale 5d vers l'orbitale 4f [205]. La compréhension précise des effets de l'excitation optique des systèmes fortement corrélés est cependant loin d'être achevée, et les mécanismes des transitions de phases photo-induites sont toujours en discussion. L'étude de la relaxation d'un système fortement corrélé peut néanmoins apporter des éléments de réponse aux mécanismes de transitions de phase, en sondant la façon dont les électrons sont excités puis quels canaux ces électrons utilisent préférentiellement pour relaxer l'énergie accumulée.

La possibilité d'observer les mouvements atomiques cohérents dans de tels matériaux est également de grande utilité, non seulement pour les systèmes dont les transitions de phases impliquent une reconstruction structurale, comme les systèmes de Peierls [152, 156], mais également dans les systèmes dans lesquels le rôle des degrés de liberté réticulaires dans les mécanismes de transitions de phase n'est pas élucidé ; c'est le cas de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ (voir la section 2.3.2).

Je vais explorer dans ce chapitre la réponse transitoire photo-induite de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ dans différentes parties du diagramme de phases. La mise en évidence de la non-équivalence entre les phases métalliques obtenues par dopage en chrome ou non-dopage, étudiée dans le chapitre 6, ainsi que la particularité de la réponse optique des composés $x=0.011$ justifie l'exploration de ce diagramme de phases par une technique différente, également sensible aux différences de structure électronique entre un métal et un isolant de Mott. Une étude préalable par réflectivité pompe-sonde de V_2O_3 a été effectuée par Misochko *et al.* [151, 206] ; cependant, cette étude concernait la transition paramagnétique métallique-antiferromagnétique isolant (PM-AFI), et pas de la transition de Mott PM-PI (paramagnétique isolant).

L'utilisation de la technique pompe-sonde avec une résolution temporelle de l'ordre de la dizaine de femtosecondes, en utilisant le dispositif expérimental de la salle Bordeaux du Laboratoire d'Optique Appliquée (voir section 4.6) m'a permis d'étudier la réponse de ce composé à différentes échelles de temps, mettant en évidence plusieurs phénomènes ultra-rapides. Je décrirai dans la section 7.2 l'allure de la réponse transitoire en fonction de la phase thermodynamique du système. La section 7.3 présentera la réponse à l'échelle picoseconde, mettant en évidence l'anisotropie de l'état photo-excité ainsi que la différence métal-isolant de Mott. L'étude des effets de la structure cristalline sur la réponse ultra-rapide de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ et de $(La_{0.67}Sr_{0.33})MnO_3$ fait l'objet de la Ref. [207], tandis que les effets des corrélations électroniques sur la réponse à l'échelle picoseconde dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ est décrite dans la Ref. [208]. Enfin, la section 7.4 étudiera

le comportement du phonon optique cohérent A_{1g} dans ces systèmes, révélant le durcissement photo-induit du réseau cristallin ; ces résultats font l'objet de la Ref. [209].

7.2 Réponse ultrarapide et excitation électronique de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$

Une courbe typique de réflectivité pompe-sonde obtenue dans V_2O_3 , pour une fluence de 36.6 mJ/cm^2 et un échantillon orienté selon l'axe hexagonal direct (110), est donnée en fig. 7.1. Quelque soit le niveau de dopage en chrome, la phase thermodynamique et la température, ces courbes ont les mêmes caractéristiques. A l'arrivée de la pompe au temps $t=0$, la réflectivité transitoire diminue sur une échelle de temps de l'ordre de la durée d'impulsion (soit $\approx 40 \text{ fs}$), puis atteint un minimum et augmente à nouveau : j'utiliserai par la suite la désignation "pic initial" pour me référer à cette partie qui correspond aux premières $\approx 150 \text{ fs}$ de la réponse transitoire (fig. 7.1 (a)). Ensuite, nous pouvons observer une oscillation de réflectivité, à une période d'environ 140 fs (fig. 7.1 (a)) ; cette dernière correspond à l'excitation cohérente du phonon optique de symétrie A_{1g} , dont une description détaillée sera fournie dans la section 7.4. Le point charnière marquant la fin du pic initial et le début de l'oscillation optique dépend fortement de la densité d'excitation (fluence de la pompe, notée F), de la phase du système et de l'orientation cristallographique.

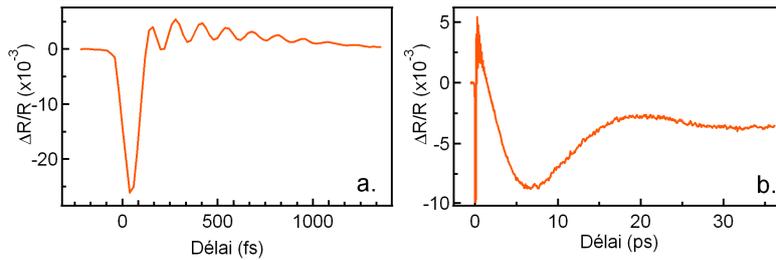


FIGURE 7.1: Courbe typique de réflectivité transitoire dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, $x=0$, (a) Agrandissement sur l'échelle de temps femtoseconde, (b) Agrandissement sur l'échelle de temps picoseconde (l'échelle verticale étant coupée).

Pour les échantillons dont l'orientation de la surface n'était pas selon l'axe hexagonal c (dont l'orientation était donc autre que (001)), les courbes présentent également une oscillation de période de l'ordre de 20 ps , correspondant à la présence d'une onde acoustique cohérente (fig. 7.1 (b)). Son étude, ainsi que l'étude

de la réflectivité transitoire à l'échelle de plusieurs picosecondes, seront présentées dans la section 7.3.

Les courbes de réflectivité pompe-sonde obtenues dans V_2O_3 pour la gamme totale de densités d'excitations disponibles lors de mes expériences sont données en fig. 7.2 (b), pour un échantillon orienté selon (001). La largeur totale à mi-hauteur (FWHM) du pic initial dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ est très proche de la durée obtenue en convoluant deux impulsions de durée 40 à 45 fs (cette convolution donnerait un pic de durée 64 fs), mais toutefois plus grande, et cette largeur dépend de la fluence (comme montré dans la fig. 7.2 (d)) contrairement à la durée d'impulsion.

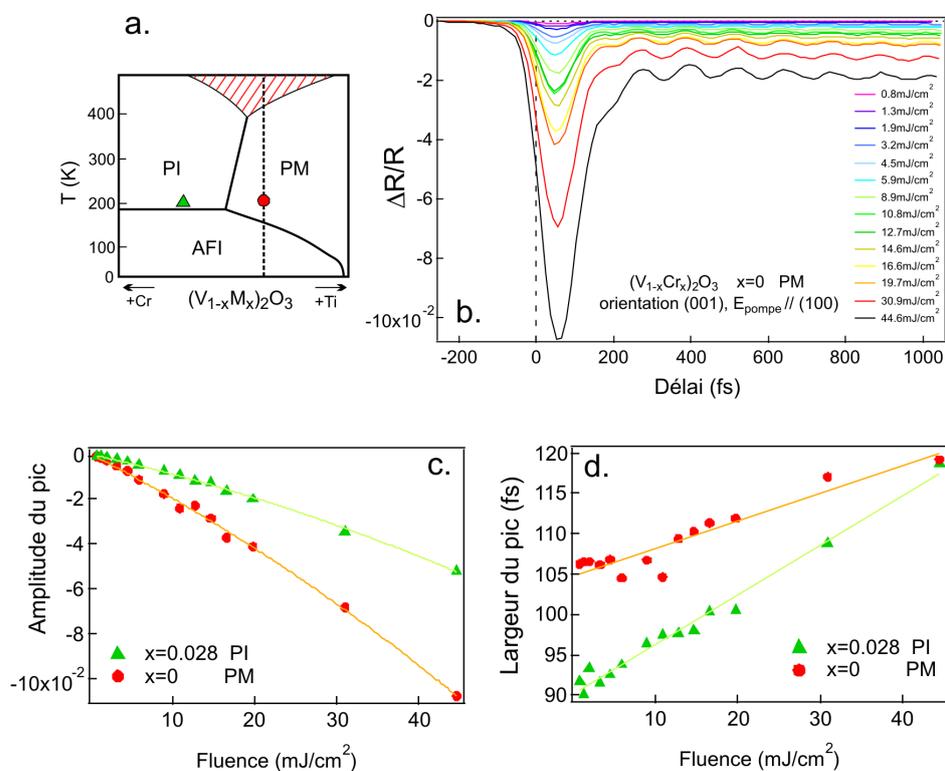


FIGURE 7.2: (a) Diagramme de phases de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$; le triangle vert représente le système isolant de Mott $x=0.028$ (PI) et le rond rouge le système métallique $x=0$ (PM). (b) Courbes de réflectivité transitoire de V_2O_3 , orienté selon (001), pour différentes fluences de pompe. (c) Valeurs de l'amplitude maximale du pic initial et (d) de la largeur totale à mi-hauteur (FWHM pour Full Width at Half-Maximum) du pic initial en fonction de la fluence pour $x=0$ (PM) et $x=0.028$ (PI).

Le fait que l'amplitude du pic initial soit toujours plus grande dans la phase

PM que dans la phase PI, comme montré dans la fig. 7.2 (c) indique que cette dernière (dont le comportement en fonction de la fluence de pompe est identique à celui de l'intégrale du pic initial) représente le nombre d'électrons excités. Elle se comporte majoritairement linéairement avec F , avec une petite composante quadratique (de deux ordres de grandeur inférieure à la composante linéaire), indiquant des excitations principalement à un photon. Le calcul des éléments de matrice pour les transitions dipolaires et quadrupolaires électriques qui sont accessibles par nos expériences est donné en Annexe B.

La dépendance en fluence de la FWHM est probablement due au couplage électrons-phonons : en effet, le temps de thermalisation électrons-phonons augmente avec la fluence (comme le nombre d'électrons excités). Ce processus sera analysé en détail dans le cas du pnicture de fer $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ (voir section 8.4).

La complexité des phénomènes intervenant aux temps initiaux dans $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ rend impossible l'extraction de paramètres physiques à partir de l'analyse du pic initial. L'utilisation de différentes longueurs d'onde de pompe, particulièrement dans l'infrarouge en-dessous du gap pour les systèmes dans la phase PI, pourrait apporter des informations sur les contributions des excitations électroniques au pic initial en modifiant les transitions électroniques accessibles au système.

La présence d'un pic ultra-court est révélateur du caractère optiquement non-métallique de $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$. En effet, dans un métal usuel, la réponse transitoire n'est pas caractérisée par une réponse aussi rapide ; par exemple, nous verrons dans le chapitre 8 que les pnictures de fer ont une relaxation électronique différente, se déroulant sur une échelle de temps de plusieurs centaines de femtosecondes.

7.3 Réponse du système sur l'échelle picoseconde et phonons acoustiques cohérents

7.3.1 Etude des ondes acoustiques cohérentes

7.3.1.1 Influence de l'orientation cristallographique et anisotropie de l'état photo-excité

Le comportement transitoire de $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ est complexe, et composé de plusieurs parties. Afin d'étudier la transition de Mott dans ces composés, il est fondamental dans un premier temps de pouvoir identifier les effets sur la réponse transitoire de chaque paramètre pouvant intervenir, telle l'orientation cristalline, la température ou la polarisation de la lumière. J'ai donc étudié la réponse tran-

sitoire de plusieurs composés $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ en fonction de l'orientation cristallographique ainsi que des directions de polarisation de la lumière en fonction de l'orientation dans le plan de la surface.

L'effet le plus important de l'orientation cristalline apparaît sur l'échelle de la dizaine de picosecondes et est montré en fig. 7.3. L'observation d'une onde acoustique cohérente ne dépend que de l'orientation de la surface étudiée, et pas de l'orientation dans la surface. Si l'axe c (direction hexagonale directe (001)) est perpendiculaire à la surface de l'échantillon, alors l'amplitude de l'onde acoustique cohérente est fortement réduite par rapport au cas où l'axe c est dans la surface de l'échantillon, d'un facteur 5 pour $x=0$ et 8 pour $x=0.028$. L'étude de l'influence de l'orientation de c dans la surface de l'échantillon n'a en revanche montré que des différences d'amplitudes très faibles, de facteurs de l'ordre de 1.1.

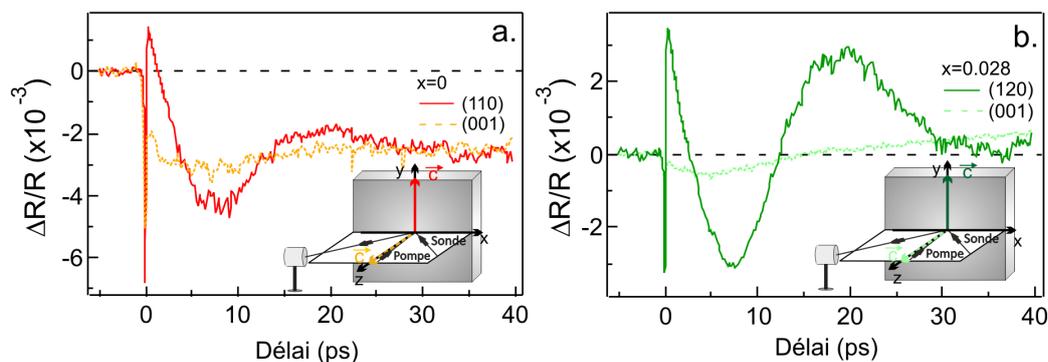


FIGURE 7.3: Influence de l'orientation cristallographique sur l'onde acoustique cohérente dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ pour (a) $x=0$ et (b) $x=0.028$, pour une fluence de 23.3 mJ/cm^2 . Les inset montrent la position de l'axe c pour chacune des orientations.

Cette différence d'amplitude entre les échantillons orientés (001) et (hk0) peut avoir deux origines : soit l'onde acoustique cohérente n'est pas excitée de la même façon, soit la différence provient de la détection de cette oscillation. La détection des ondes acoustiques cohérentes se fait par diffusion Brillouin (voir paragraphe 4.5.2), et des études de diffusion Brillouin effectuées sur un système de même structure cristalline que V_2O_3 , Al_2O_3 , n'ont pas révélé de différence majeure dans l'intensité de diffusion en fonction de l'orientation du système [210]. J'en ai donc déduit que la différence d'amplitude provenait du processus de génération de cette oscillation.

L'onde cohérente acoustique est générée par le gradient de température réticulaire, comme l'explique le modèle de Thomsen dans le paragraphe 4.5.1. Ainsi, l'onde acoustique cohérente est un phonon acoustique longitudinal se déplaçant à

la vitesse du son dans la direction normale à la surface de l'échantillon. La création du gradient de température du réseau ne peut intervenir que si un gradient de température électronique est au préalable instauré dans la profondeur de pénétration du système. La forte réduction d'amplitude de l'onde acoustique cohérente se déplaçant le long de c indique qu'il est difficile de créer un gradient de température électronique dans cette direction.

Cette anisotropie n'apparaît pas de façon aussi marquée dans le système à l'équilibre, caractérisé par une conductivité quasiment isotrope [27]. Par contre, le système photoexcité se comporte différemment car sa structure électronique est différente. L'état photoexcité est en effet caractérisé par une augmentation du nombre d'électrons dans le niveau a_{1g} , lesquelles orbitales pointent le long de l'axe c et se recouvrent fortement le long des chaînes de vanadium. Il est donc plus facile pour eux de voyager dans cette direction, comme montré par le calcul des intégrales de transfert site à site qui sont d'énergie minimale pour les électrons se trouvant sur des atomes plus proches voisins le long de c et dans les orbitales a_{1g} [25]. L'état photoexcité est donc meilleur conducteur le long de c que dans le plan (a, b) , ce qui induit une grande mobilité électronique et une diffusivité des électrons très efficace dans cette direction. Ainsi, le scénario probable est que les électrons du système photoexcité vont se déplacer trop vite le long de c pour avoir le temps de thermaliser avec le réseau, et ne pourront pas créer de gradient de température réticulaire dans la direction (001). Cela explique l'absence de génération de phonons acoustiques cohérents le long de l'axe c .

L'anisotropie photo-induite présente dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ est plus importante pour les composés isolants de Mott que métalliques, ce qui est cohérent avec le fait que l'état photo-excité du système PI est plus différent de l'état à l'équilibre que dans le cas des systèmes PM. Cette anisotropie n'a été mesurée dans aucun autre système à ma connaissance, et pourtant elle a un effet très important sur l'allure des courbes de réflectivité pompe-sonde. Cela montre l'importance d'effectuer une étude complète également en fonction de l'orientation des échantillons, car il est possible d'interpréter une telle différence comme un effet de la phase du système, ce qui n'est pas le cas. L'influence de la position dans le diagramme de phases sur les ondes acoustiques cohérentes sera présenté dans le paragraphe suivant, et sur la réponse à l'échelle picoseconde dans la section 7.3.2.

7.3.1.2 Influence de la phase initiale du système sur les phonons acoustiques cohérents

Les courbes à l'échelle picoseconde peuvent être ajustées par une fonction du type :

$$\frac{\Delta R}{R}(t) = A_0 + A_{ac} \sin \left(\frac{4\pi n v_s \cos \theta_i}{\lambda_{sonde}} (1 + ht)t + \phi \right) e^{-\frac{t}{\tau_{ac}}} \quad (7.1)$$

où n est la partie réelle de l'indice de réfraction, v_s la vitesse du son longitudinale dans la direction normale à la surface, θ_i l'angle d'incidence du faisceau de sonde par rapport à la normale à la surface de l'échantillon et λ_{sonde} la longueur d'onde de la sonde. La fréquence de l'onde acoustique diminue avec le temps, et pour prendre cet effet en compte j'ai ajouté une dépendance linéaire avec un facteur $h < 0$. La ligne de base des oscillations, de valeur A_0 , est constante à l'échelle de temps sur laquelle l'analyse des courbes est faite. Les courbes que j'ai ajustées sont celles de la fig. 7.5.

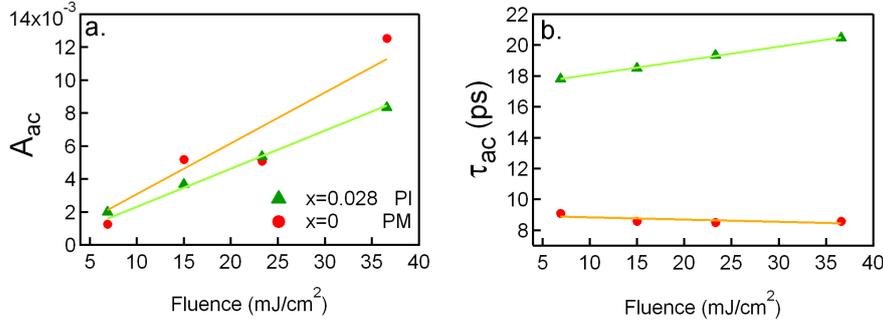


FIGURE 7.4: (a) Amplitude et (b) Temps de vie de l'oscillation acoustique cohérente dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, $x=0$ et $x=0.028$. Les lignes continues sont des ajustements linéaires des données.

Il est donc possible d'extraire la vitesse du son de ces courbes, bien que le faible nombre d'oscillations visibles avant extinction du phonon acoustique cohérent rende cette mesure assez imprécise. Néanmoins, les vitesses du son obtenues par ajustement des courbes sont données dans la Table 7.1 et l'accord avec les mesures de diffusion de neutrons est correct. Il faut tout de même noter que mes mesures correspondent à l'état photoexcité, ce qui peut induire des différences avec les mesures de diffusion de neutrons qui sondent le système à l'équilibre.

L'ajustement des courbes permet également d'obtenir l'amplitude et le temps de vie de l'oscillation cohérente, qui sont données dans la fig. 7.4 pour des échantillons orientés selon $(hk0)$. L'amplitude de l'onde acoustique cohérente est quasiment identique pour les systèmes PM et PI. Elle est linéaire en fonction de la fluence de pompe, indiquant des excitations électroniques majoritairement à un seul photon, comme cela avait été noté dans la section 7.2. Le temps de vie de l'oscillation acoustique reflète quant à lui une différence PM-PI. Il est environ

7.3. RÉPONSE DU SYSTÈME SUR L'ÉCHELLE PICOSECONDE ET PHONONS
ACOUSTIQUES COHÉRENTS

| dopage x | orientation | v_s (réflectivité pompe-sonde) $\times 10^5 (cm.s^{-1})$ | v_s (diffusion de neutrons) $\times 10^5 (cm.s^{-1})$ |
|----------|-----------------|---|--|
| 0 | (110) | 8.5 | 7.2 [51] |
| 0 | ($\bar{2}$ 10) | 8.6 | |
| 0 | (001) | 7.6 | 8.6 [51] |
| 0.011 | ($\bar{2}$ 10) | 8.8 | |
| 0.011 | (110) | 7.3 | 7.2 [51] |
| 0.011 | (001) | 11.5 | 8.1 [50] |
| 0.028 | (100) | 8.3 | |
| 0.028 | (120) | 11.5 | |
| 0.028 | (001) | 6.3 | 8.1 [50] |

TABLE 7.1: Vitesses du son mesurées dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ par réflectivité pompe-sonde et comparaison avec les mesures de diffusion de neutrons (les mesures de [50] sont pour $x=0.02$ et celles de [51] pour $x=0$).

deux fois plus long pour les systèmes PI par rapport aux PM, car la présence d'un plus grand nombre d'électrons libres dans la phase PM favorise les collisions électrons-phonons menant à la diminution du nombre de phonons et finalement à leur extinction. Le temps de vie a un comportement linéaire en fonction de F , cependant alors qu'il croît avec F dans la phase PI il décroît dans la phase PM. La décroissance du temps de vie est due à l'augmentation du nombre de collisions électrons-phonons avec le nombre de phonons et le nombre d'électrons libres. Par contre, la croissance du temps de vie est un phénomène inhabituel par rapport aux autres matériaux existants.

7.3.2 Relaxation thermique et différence métal-isolant de Mott

Il existe peu de différences entre les phases PM et PI quant au phonon acoustique cohérent, mis à part son temps de vie. Cependant, un examen des courbes obtenues sur une échelle picoseconde et données dans la fig. 7.5 révèle une différence importante de comportement global. En effet, il existe une différence de ligne de base de l'oscillation acoustique cohérente, appelée A_0 dans l'équation 7.1. Cette ligne de base est représentée en pointillée sur les fig. 7.5 (a) et (b). Dans le système dopé $x=0.028$, PI, la ligne de base est constante en fonction de la fluence et proche de zéro. Par contre, dans le système non dopé PM, cette ligne de base est négative, et son amplitude augmente avec la fluence. Le comportement de A_0 en fonction de F est donné dans la fig. 7.6 (b). La fig. 7.6 (a) montre la procédure d'ajustement des courbes ; sur les deux courbes présentées, la ligne de base de

l'oscillation a été retirée, ce qui permet d'observer la similitude de comportement des deux phases PM et PI, qui se distinguent donc principalement par la valeur de A_0 .

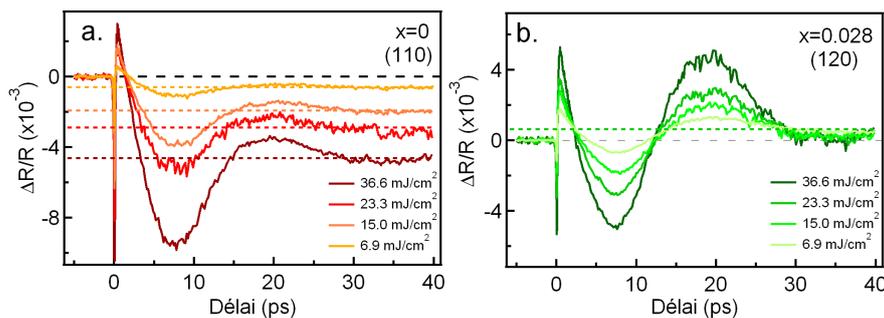


FIGURE 7.5: Influence de la phase thermodynamique sur la relaxation thermique de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ à l'échelle picoseconde. Ces courbes ont été obtenues à température ambiante pour des systèmes orientés avec l'axe c dans la surface de l'échantillon.

Le décalage des courbes vers les réflectivités négatives est probablement un effet de chauffage du réseau cristallin. Le système PM est excité plus efficacement que le système PI, ce qui est prouvé par la plus grande amplitude du pic initial (fig. 7.2 (c)). Les électrons excités en plus grand nombre induisent donc un chauffage plus important du réseau.

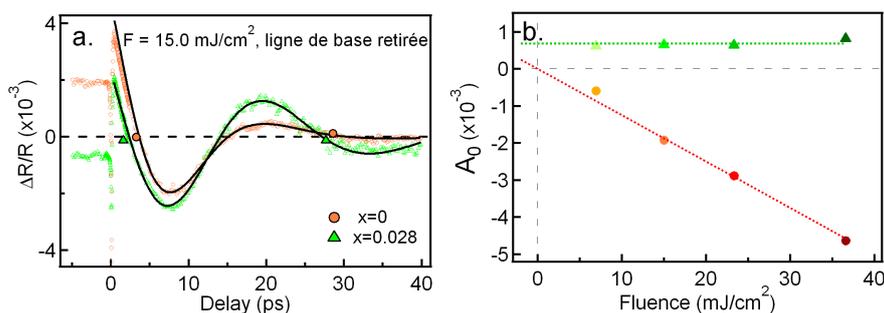


FIGURE 7.6: (a) Ajustement des courbes de réflectivité transitoire dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ (b) Effet de la phase thermodynamique sur la ligne de base de l'oscillation acoustique cohérente (les lignes pointillées sont des ajustements linéaires des données).

L'observation de cette différence PM-PI est *qualitative*, et pas quantitative comme le serait un autre critère (par exemple, l'amplitude du pic initial). C'est donc un point fondamental, car grâce à ces mesures il est possible de reconnaître sans doute possible un échantillon isolant d'un métallique (selon que la ligne de base dépend de la fluence de la pompe ou non), sans avoir besoin de comparer deux spécimens entre eux. De plus, il est très important de mettre en évidence une différence entre la phase métallique et isolante de Mott, car les deux systèmes ont les mêmes symétries. La différence observée est donc uniquement due à la présence ou non d'électrons itinérants, ce qui n'est pas le cas lors de l'observation d'autres transitions métal-isolant avec brisure de symétrie, comme par exemple la transition de Peierls observée dans le bronze bleu [156].

7.4 Phonons optiques cohérents : évidence d'un durcissement photo-induit du réseau cristallin

7.4.1 Etude des phonons optiques cohérents en fonction de l'orientation cristallographique

J'ai mené une étude détaillée du comportement du phonon optique cohérent présent dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, plus particulièrement de sa fréquence d'oscillation. Cette dernière varie entre 7.2 THz et 8.2 THz. Ce phonon cohérent est le mode propre A_{1g} de plus petite énergie ; en effet, il est observé quelque soit l'orientation des polarisations de pompe et sonde par rapport aux axes cristallins, conformément au tenseur de polarisabilité diagonal de ce mode. De plus, seuls les modes A_{1g} sont excités dans les matériaux absorbant, en accord avec une génération de type DECP (voir section 4.4). La fréquence du mode A_{1g} cohérent diffère de celle mesurée par diffusion Raman (voir paragraphe 7.4). Tous les résultats présentés dans ce paragraphe ont été obtenus à $T=300$ K. Un agrandissement des courbes montrant l'oscillation optique cohérente est donnée en fig. 7.7, où je compare différentes géométries expérimentales et différentes phases thermodynamiques.

La fig. 7.7 (a) compare le phonon optique A_{1g} , pour une géométrie expérimentale donnée, entre les systèmes $x=0$ (PM) et $x=0.028$ (PI). La fréquence du phonon est visiblement identique, ce qui est contraire aux mesures de diffusion Raman qui montrent une augmentation de la fréquence lors de la transition PM-PI.

La fig. 7.7 (c) montre la comparaison entre les fréquences de phonon optique cohérent obtenues en tournant la polarisation des photons par rapport à l'axe c (001), l'échantillon présentant une orientation cristalline où c est dans la surface réfléchissante, comme montré sur les schémas 7.7 (e) et (f). Nous observons que la fréquence ne varie pas, ce qui est aussi observé en faisant tourner la polarisation

dans le plan (a, b) des cristaux orientés selon l'axe (001) .

Les fig. 7.7 (b) et (d) comparent les phonons optiques, pour une phase donnée, en faisant varier cette fois l'orientation de la surface réfléchissante, c'est-à-dire en plaçant le vecteur d'onde \mathbf{k} des photons incidents soit parallèle soit perpendiculaire à l'axe c , comme schématisé en fig. 7.7 (f) et (g). Dans ce cas, il existe une différence visible de la fréquence. En effet, celle-ci est toujours plus élevée lorsque la surface de l'échantillon est perpendiculaire à l'axe (001) , c'est-à-dire quand \mathbf{k} est parallèle à l'axe (001) . Cette observation signifie que les transitions électroniques du système sont majoritairement quadrupolaires, car la fréquence du phonon varie uniquement lorsque la direction de \mathbf{k} varie par rapport à l'orientation des orbitales électroniques du système.

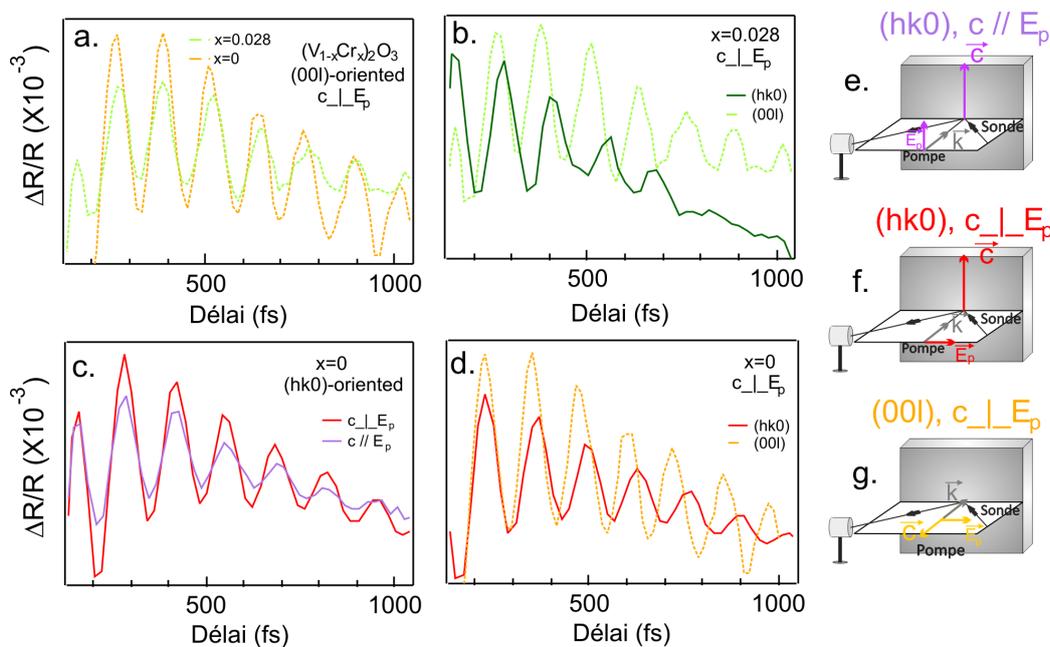


FIGURE 7.7: Influence de l'orientation cristalline, de la polarisation et de la phase thermodynamique sur la fréquence de l'oscillation optique cohérente A_{1g} . Des décalages verticaux ont été appliqués afin de superposer les oscillations cohérentes.

Après ces premières observations, je présenterai dans le paragraphe suivant les résultats quantitatifs, obtenus pour trois dopages différents, $x=0, 0.011$ et 0.028 . Cela me permettra de mettre en évidence le durcissement du réseau photo-induit et d'étudier ce dernier en fonction de la position dans le diagramme de phases de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$.

7.4.2 Etude des phonons optiques cohérents en fonction de la densité d'excitation

Les courbes de réflectivité transitoire obtenues sur des échantillons orientés selon (001) présentent une oscillation acoustique cohérente de très faible amplitude (voir paragraphe 7.3). J'ai donc étudié de tels échantillons afin de m'affranchir de cette oscillation acoustique, ce qui m'a permis d'ajuster plus précisément les courbes pour extraire les paramètres liés au phonon optique cohérent. Les courbes obtenues sont montrées en fig. 7.8. A $T=200$ K, un second phonon optique cohérent apparaît, comme montré dans l'agrandissement de la fig. 7.9, car l'oscillation voit alors son amplitude augmenter pour ensuite diminuer, révélant la présence de battements entre deux fréquences différentes.

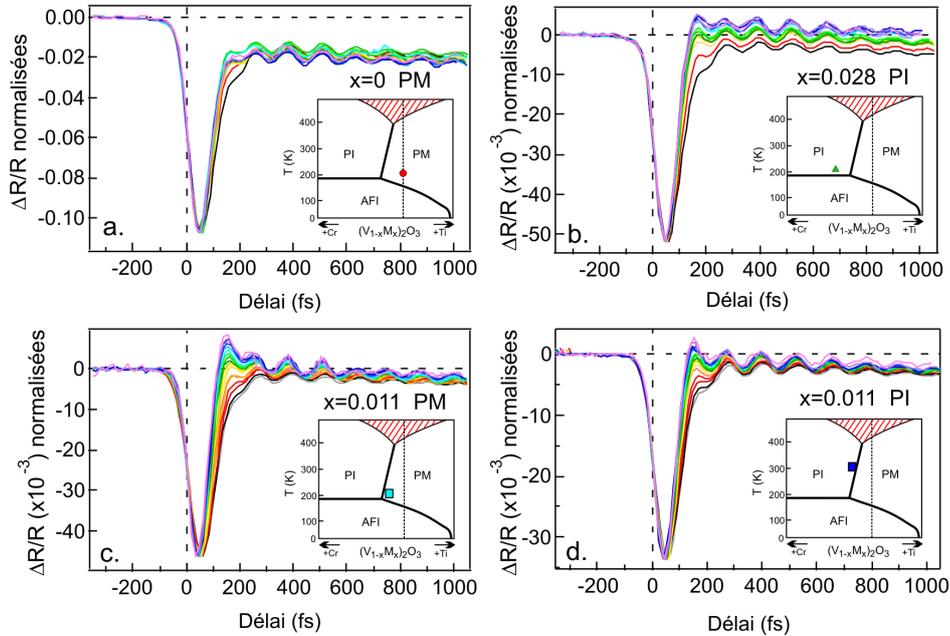


FIGURE 7.8: Courbes de réflectivité transitoire dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, $x=0$ et $T=200$ K (a), $x=0.028$ et $T=200$ K (b), $x=0.011$ et $T=200$ K (c) et $x=0.011$ et $T=300$ K (d). Les fluences de pompe sont comprises entre 0.8 mJ/cm^2 (rose) et 50.9 mJ/cm^2 (gris).

Sur une échelle temporelle similaire à celle montrée en fig. 7.9, les courbes peuvent ainsi être ajustées par une fonction du type :

$$\frac{\Delta R}{R}(t) = A_1 \sin(\omega_1 t + \phi_1) e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 \sin(\omega_2 t + \phi_2) e^{-\frac{t}{\tau_2}} + P(t) \quad (7.2)$$

où $P(t)$ est un polynôme dont l'ordre dépend des courbes considérées, et peut varier pour un même échantillon en fonction de la fluence de pompe. Le but de cet ajustement étant de déterminer les paramètres des oscillations optiques cohérentes, ce polynôme est choisi de façon à ajuster convenablement la ligne de base des oscillations. Etant donné que deux oscillations sont présentes à $T=200$ K, cela augmente les barres d'erreur sur les amplitudes et les temps de vie de ces dernières ; néanmoins, les fréquences sont bien définies, particulièrement la plus rapide qui correspond au mode A_{1g} . La seconde fréquence est d'environ 6.2 à 6.6 THz, correspondant au mode E_g de plus petite fréquence.

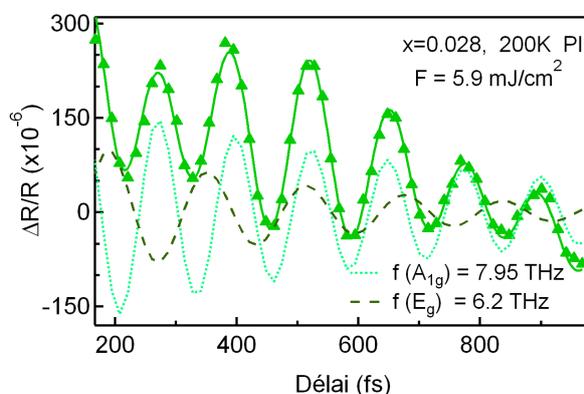


FIGURE 7.9: Ajustement d'une courbe de réflectivité transitoire, pour $x=0.028$, $T=200$ K. Les variations d'amplitude de l'oscillation cohérente révèle la présence de deux modes d'oscillations. Les points expérimentaux sont les triangles verts, leur ajustement est en trait continu ; les deux courbes pointillées représentent les deux composantes oscillantes de cet ajustement.

Les fréquences du mode A_{1g} en fonction de la fluence sont données dans la figure récapitulative 7.10, ou sont également présentés les points correspondant aux mesures de diffusion Raman ainsi qu'aux mesures de réflectivité pompe-sonde effectuées par Misochko *et al.* [211]. Nous remarquons, ainsi qu'il avait été noté dans le paragraphe 7.4.1, que la fréquence dépend de l'orientation cristalline, et qu'elle est toujours supérieure dans les échantillons orientés (001) que dans ceux orientés (hk0). Il existe de plus une différence marquée par rapport aux mesures de diffusion Raman : quasiment toutes les fréquences mesurées par réflectivité pompe-sonde sont supérieures aux mesures Raman. Ce phénomène traduit un durcissement du réseau cristallin dans l'état photoexcité.

Le durcissement du réseau a diverses propriétés intéressantes. Il est beaucoup plus important dans le cas des systèmes métalliques, $x=0$ ou $x=0.011$: en effet,

alors que la fréquence Raman est plus élevée pour la phase isolante, le phénomène s'inverse dans le système photo-excité. En outre, la fréquence varie très peu avec la fluence d'excitation et tend à diminuer avec la fluence ; ce point est particulièrement évident dans le cas de l'échantillon $x=0.011$, orienté (001) à $T=200$ K (carrés bleu clair).

Le durcissement photo-excité de réseau n'avait à ce jour été observé que dans l'or et le graphène. Dans le cas de l'or, ce durcissement n'apparaît qu'à des fluences très élevées par rapport à celles que j'ai employées, permettant d'atteindre des températures réticulaires supérieures au millier de kelvins [171] (dans mon cas, les températures réticulaires atteintes dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ n'excèdent pas 450 K). Le durcissement dans le cas du graphène est causé par un changement de structure électronique, conduisant à une réduction du couplage électrons-phonons lié aux anomalies de Kohn [174].

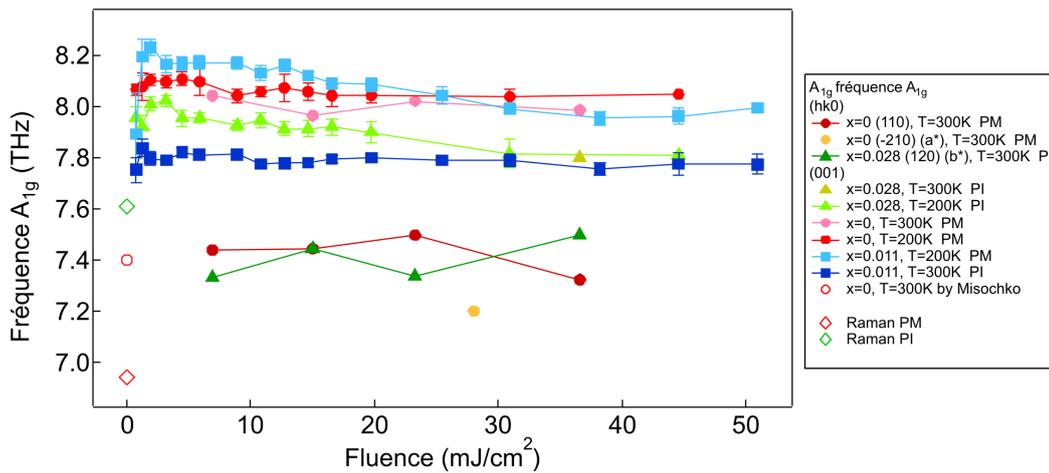


FIGURE 7.10: Fréquences du phonon cohérent A_{1g} obtenues par réflectivité pompe-sonde, en fonction de la phase, du dopage, de la température et de l'orientation cristalline.

Dans le cas de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, l'effet est lié à la géométrie expérimentale, qui modifie les transitions quadrupolaires électriques accessibles par le système, ces dernières promouvant les électrons dans les orbitales a_{1g} . La présence d'électrons dans ces orbitales renforcent les liaisons atomiques dans la direction (001), qui est la direction selon laquelle les atomes de vanadium se déplacent au cours de l'oscillation propre A_{1g} détectée par les expériences pompe-sonde.

Ainsi l'excitation dans les orbitales liantes a_{1g} , qui est un phénomène d'une rareté remarquable en physique de la matière condensée, permet au réseau de renforcer ces liaisons ; grâce à la réflectivité résolue en temps, nous avons accès

à la fréquence du mode propre correspondant qui nous indique de quelle façon et à quel degré le réseau s'est renforcé. La constance de la fréquence en fonction de la fluence de pompe est une question encore ouverte : en effet, elle pourrait provenir d'une saturation en électrons photo-induits de l'orbitale a_{1g} . Cependant, le nombre d'électrons excités n'excède pas 7% des niveaux disponibles, ce qui semble exclure cette possibilité.

7.5 Conclusion

Cette étude par réflectivité pompe-sonde m'a permis de mettre en évidence de nombreux phénomènes intéressants liés à la particularité de la structure électronique de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Grâce à la possibilité unique d'exciter et de détecter les modes propres de vibration cohérents, ces mesures donnent accès à la fois aux degrés de liberté électroniques et réticulaires.

La dépendance de l'amplitude du phonon acoustique cohérent en fonction de l'orientation de la surface a révélé une anisotropie photo-induite de la conductivité, le système excité se comportant comme quasi-unidimensionnel. L'étude des courbes à l'échelle picoseconde, souvent négligée en raison du phénomène de mode associé à l'échelle femtoseconde, m'a permis de montrer la différence entre les systèmes métallique et isolant de Mott dans leur état photoexcité, indétectable sur des temps plus courts, et consistant en un chauffage du réseau des spécimens métalliques absent pour la phase isolante.

Enfin, l'étude détaillée du phonon optique cohérent A_{1g} m'a permis de découvrir que $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ était le troisième système présentant un durcissement de réseau photo-induit. Ce dernier, induit par la population des orbitales a_{1g} , est en saturation pour des fluences de l'ordre d'un mJ/cm^2 .

Le chapitre suivant va explorer la réponse transitoire de composés très différents, les pnictures de fer. Grâce à l'étude successive d'un matériau fortement corrélé, optiquement semblable à un semiconducteur, puis de matériaux optiquement métalliques, je vais donner une vision assez générale des phénomènes ultra-rapides intervenant dans les solides.

Chapitre 8

Couplage électrons-phonons et excitation de phonons cohérents dans $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$

8.1 Introduction : apport des spectroscopies résolues en temps dans l'étude des supraconducteurs à haute température critique

Le couplage électrons-phonons est responsable de l'appariement des électrons formant les paires de Cooper dans le cadre de la théorie BCS de la supraconductivité, comme expliqué dans la section 3.5. Ce paramètre physique gouverne donc les propriétés des supraconducteurs conventionnels. Plusieurs techniques expérimentales permettent d'accéder au couplage électrons-phonons [212]. Les mesures de transport peuvent le déterminer, mais l'interprétation de ces données est rendue délicate par la présence de différents effets supplémentaires influant la conductivité, comme le couplage électrons-électrons ; de plus, ces expériences requièrent l'utilisation d'échantillons métalliques, de préférence monocristallins et présentant peu de défauts. Il est également possible d'utiliser les mesures de courant tunnel, qui de même que pour le transport donnent des résultats fiables dans le cas des systèmes métalliques mono-atomiques, mais l'analyse des résultats est non-triviale dans le cas de systèmes plus complexes. Il est possible de recourir aux mesures d'ARPES pour déterminer le couplage électrons-phonons dans le cas où ce dernier est sélectif, c'est-à-dire dépendant de la direction dans l'espace des \mathbf{k} en raison de l'interaction sélective entre certains modes de vibrations du réseau et des directions privilégiées de la surface de Fermi [213]. En effet, cette sélectivité peut provoquer des singularités de la structure électronique, accessibles grâce

à l'ARPES [116, 140, 181]. Cette technique permet donc une détermination du couplage électrons-phonons, mais uniquement dans le cas des systèmes quasi-bidimensionnels présentant une telle sélectivité.

Les techniques pompe-sonde effectuées à l'aide de sources de durées d'impulsions inférieures au temps de couplage électrons-phonons (soit en général de l'ordre de la dizaine de femtosecondes) permettent de mesurer la constante de couplage électrons-phonons indépendamment de la qualité cristalline des échantillons, et de leur métallicité et de la présence ou non de sélectivité. Elles constituent donc une alternative privilégiée aux autres méthodes ; cependant, il faut garder à l'esprit que les paramètres mesurés correspondent à l'état excité du système et non à son état à l'équilibre. Les spectroscopies pompe-sonde ont été utilisées depuis les années 1990 afin d'étudier la réponse transitoire des cuprates, alors seuls supraconducteurs à haute température critique. Ces expériences ont permis de mettre en évidence la présence du couplage électrons-phonons sélectif [117, 118, 214, 215, 216]. Certaines études pompe-sonde sont également parvenues à exciter et détecter un phonon optique cohérent dans des films minces [150, 211, 217, 218] et des monocristaux [219, 220] de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, ainsi que dans des monocristaux de $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [221] et $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ [220], ce qui est très peu compte tenu de l'étendue des études pompe-sonde existantes.

Les pnictures de fer sont les premiers matériaux supraconducteurs dont les températures critiques approchent celles des cuprates ; quelques études en réflectivité résolue en temps ont déjà été menées dans ces systèmes afin d'étudier la réponse transitoire de l'état excité de ces matériaux. Toutes ces études ont été réalisées à faible densité d'excitation ; la densité d'électrons excitée étant alors très faible par rapport à la densité d'électrons condensés dans l'état supraconducteur, le modèle de Rothwarf-Taylor [222] est applicable. Son utilisation permet de déduire la valeur du gap supraconducteur à partir de la mesure des temps de relaxations électroniques. Dans cette perspective, l'équipe de Mihailovic a étudié des composés de la famille 1111, $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [223, 224] ainsi que le composé 122 parent SrFe_2As_2 [225]. Deux autres équipes ont mesuré cette relaxation électronique dans le composé $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, Chia [226] détectant à la fois le gap supraconducteur et le gap de l'onde de densité de spin dans les échantillons sous-dopés, et Torchinsky [227] émettant des hypothèses sur la présence d'un paramètre d'ordre de symétrie s_{\pm} à l'aide d'une étude en fonction de la fluence.

Aucune étude n'a pour le moment détecté de phonon optique cohérent dans la famille 122 ; néanmoins, l'observation d'un mode acoustique cohérent a été reporté par Torchinsky [227].

Si le système étudié ne possède pas de gap, ou si la densité d'excitation est suffisamment élevée pour exciter un grand nombre d'électrons dans la bande de conduction, brisant l'état supraconducteur, alors le modèle de Rothwarf-Taylor ne peut plus s'appliquer. En revanche, dans ce cas de figure il est possible de me-

sur la constante de couplage électrons-phonons. Ce paramètre a été évalué par Stojchevska [225] dans la famille 1111 comme étant de l'ordre de $\lambda \cong 0.18$, et dans SrFe_2As_2 $\lambda \cong 0.25$, soit du même ordre de grandeur que les cuprates. L'analyse des données de Chia lui permet aussi de déterminer dans BaFe_2As_2 un couplage très faible de $\lambda \cong 0.15$. Cette détermination repose sur le fait que le temps de relaxation électrons-électrons est plus faible que le temps de relaxation électrons-phonons [220] pour de faibles densités d'excitation, comme proposé dans le modèle de Kabanov [228]. Cependant, aucune étude n'a été reportée dans les systèmes dopés présentant une transition supraconductrice.

Grâce au système de réflectivité pompe-sonde du Laboratoire d'Optique Appliquée décrit dans la section 4.6, il est possible d'utiliser des densités d'excitation plusieurs ordres de grandeurs supérieures aux études précédentes, de durée d'impulsion de ≈ 40 fs. Cela permet de mesurer la constante de couplage électrons-phonons, et j'ai effectué cette détermination dans le système $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, $x=0.08$ qui est supraconducteur en-dessous de $T_c=24$ K. Cela permet de vérifier, dans le spécimen présentant la transition supraconductrice, si la formation des paires de Cooper peut ou non être imputée au couplage électrons-phonons. Je présenterai ces résultats dans la section 8.4, et donnerai leur interprétation ainsi que la comparaison avec les prévisions théoriques dans la section 8.5. Cette étude a été publiée dans la Ref. [229].

L'utilisation de fluences de pompe élevées et d'un système expérimental de haute sensibilité permet également d'exciter et de détecter des oscillations cohérentes du réseau, ce qui m'a permis d'effectuer la première mesure dans un composé pnicture de fer d'un phonon optique cohérent. L'observation de cette oscillation au cours de la transition supraconductrice permet d'étudier son éventuel rôle dans les mécanismes de supraconductivité. L'observation de ce phonon optique cohérent sera décrite dans la section 8.3, et a fait l'objet de la Ref. [230].

8.2 Réponse transitoire de $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$

8.2.1 Comportement de la réflectivité transitoire

En fig. 8.1 est présentée une courbe de réflectivité résolue en temps pour le dopage $x=0.08$, à une température de 10 K et une fluence de 3.2 mJ/cm^2 . Cette courbe, obtenue à faible fluence d'excitation sur une surface vierge, présente un comportement reproductible caractérisé par une *augmentation* de la réflectivité après l'arrivée de la pompe. Lors de l'utilisation de fluence plus élevée, les courbes montraient souvent un comportement inversé, car la réflectivité *diminuait* après excitation par la pompe ; un exemple de courbe de réflectivité transitoire inversée est donné dans la fig. 8.2. Dans ce cas, le seuil de dommage du matériau est

vraisemblablement franchi ; cependant, indépendamment de l'endommagement de la surface, les phonons optiques cohérents sont toujours observés.

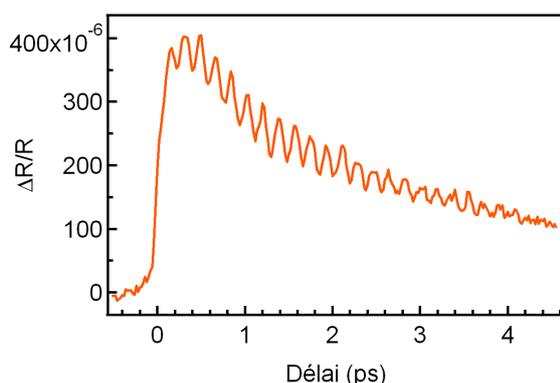


FIGURE 8.1: Courbe typique de réflectivité pompe-sonde dans $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, $x=0.08$, pour une fluence de 3.2 mJ/cm^2 et une température initiale de 10 K .

L'augmentation de réflectivité après excitation du système par l'impulsion de pompe a lieu en première approximation sur une échelle de temps comparable à la durée d'impulsion. Elle correspond à une augmentation de la température électronique. La réflectivité diminue ensuite vers sa valeur non-perturbée. La façon dont le système relaxe est l'objet du paragraphe 8.4. Notons que cette relaxation a un comportement bi-exponentiel, indiquant un processus plus complexe que, par exemple, un simple couplage moyen électrons-phonons.

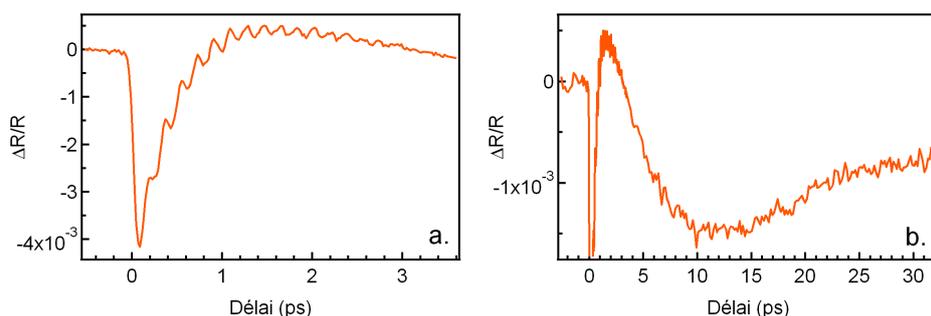


FIGURE 8.2: Courbe "inversée" de réflectivité pompe-sonde dans $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, $x=0.06$, pour une fluence de 32 mJ/cm^2 et une température initiale de 300 K . (a) zoom sur les premières picosecondes, (b) zoom sur le phonon acoustique cohérent.

L'oscillation de réflectivité observée en fig. 8.1 et 8.2 (a) a une fréquence de 5.55 THz, et est causée par l'excitation cohérente du mode optique de symétrie A_{1g} (en effet, sa fréquence coïncide avec celle de ce mode) ; son étude fera l'objet du paragraphe 8.3.

Uniquement pour des fluences élevées, de l'ordre de 15 mJ/cm^2 , et à température ambiante une deuxième oscillation apparaît à temps plus longs. Cette dernière, montrée en fig. 8.2 (b), correspond à l'excitation d'un phonon acoustique cohérent se propageant le long de la normale à la surface de l'échantillon à la vitesse du son. L'étude de cette onde est hors du cadre de cette discussion, mais les principes régissant son excitation et sa détection ont été présentés dans la section 4.5. Toutes les études présentées dans ce chapitre ont été effectuées sur des échantillons orientés selon l'axe $[001]$, le plan (001) étant le plan de clivage naturel des échantillons.

8.2.2 Transitions optiques possibles dans $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$

L'interprétation des mesures de réflectivité pompe-sonde nécessite la connaissance des excitations électroniques induites par la pompe. Le laser ayant une énergie de 1.55 eV, toutes les transitions accessibles entre une bande de valence et une bande de conduction telles que $\Delta E = 1.55 \text{ eV}$ et $\Delta k = 0$ doivent être considérées. De plus, les règles de sélection pour les transitions optiques dipolaires doivent être appliquées, c'est-à-dire que les transitions entre deux bandes d sont interdites. La structure électronique de $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ est composée de quatre bandes au niveau de Fermi, qui ne participent probablement pas toutes de la même façon à l'excitation électronique. Comme nous le verrons dans le chapitre 9, les différentes orbitales du fer forment les poches de la surface de Fermi. Les transitions optiques dipolaires électriques étant interdites entre deux orbitales 3d, elles seront favorisées entre deux bandes composées d'une forte hybridation fer 3d-arsenic 4p. Seules les orbitales du fer d_{z^2} , d_{xz} et d_{yz} , dont les lobes sont dirigés au moins en partie le long des liaisons Fe-As, peuvent aisément être hybridées avec les orbitales de l'arsenic. Comme je le montrerai dans la section 9.3, ces trois orbitales forment les trois poches de trous centrées autour de ΓZ . Il est donc probable que les excitations électroniques induites par le laser de pompe concernent principalement les poches de trous. La poche d'électron, quant à elle, est formée de l'orbitale planaire d_{xy} . Une connaissance précise de la structure de bandes des états vides est également nécessaire pour déterminer les transitions optiques possibles dans ce système, mais la détermination de l'origine des bandes remplies permet déjà de montrer l'inéquivalence des excitations électroniques entre les différentes poches de la surface de Fermi. L'effet de l'impulsion de pompe est ainsi d'exciter des électrons de façon inhomogène entre les bandes.

8.3 Observation du mode optique cohérent A_{1g} à travers la transition supraconductrice

8.3.1 Analyse des courbes et fréquence du phonon optique cohérent

Afin d'analyser en particulier l'oscillation cohérente de réflectivité induite par la présence du phonon optique A_{1g} , j'ai utilisé des ajustements des courbes. Celles-ci peuvent en effet être ajustées par une fonction du type :

$$\frac{\Delta R}{R}(t) = A_e(1 - e^{-\frac{t-t_0}{\tau_e}}) + A_l e^{-\frac{t-t_0}{\tau_l}} + A_{ph} \sin(\omega t(t - t_0) + \phi) e^{-\frac{t-t_0}{\tau}} \quad (8.1)$$

Dans cette formule, le premier terme de droite d'amplitude A_e représente la variation rapide de réflectivité causée par l'augmentation de température électronique. Le second terme d'amplitude A_l représente le retour à l'équilibre de la réflectivité après l'excitation, causée par le refroidissement des électrons et l'augmentation de la température du réseau. L'utilisation de plusieurs exponentielles n'avait pour seul but que de modéliser la ligne de base de l'oscillation, ce qui m'a permis d'extraire l'oscillation cohérente et d'en donner une analyse quantitative.

La fréquence de cette oscillation, 5.55 THz, est la même que celle du mode A_{1g} mesurée en spectroscopie Raman [135]. Elle ne varie significativement ni en fonction de T_i , ni en fonction de F . Le mouvement atomique consiste en un déplacement des atomes d'arsenic orthogonalement aux plans Fe-As, comme montré en fig. 3.14. Cette oscillation de réflectivité est donc due à la présence de ce phonon cohérent de symétrie A_{1g} . Le processus d'excitation n'a pas pu être déterminé en l'absence d'étude détaillée en fonction des polarisations de pompe et de sonde en fonction de l'orientation de l'échantillon. Seul le mode A_{1g} a été détecté, même à très basse température.

8.3.2 Evolution du phonon cohérent en fonction de la température

Les parties "oscillantes" des courbes de réflectivité pompe-sonde, ainsi que la fonction utilisée pour les ajuster, sont données en fig. 8.3 pour les quatre fluences analysées. Pour chaque F , deux courbes sont données afin de comparer l'état supraconducteur et la phase normale ; cependant, étant données les températures

8.3. OBSERVATION DU MODE OPTIQUE COHÉRENT A_{1G} À TRAVERS LA TRANSITION SUPRACONDUCTRICE

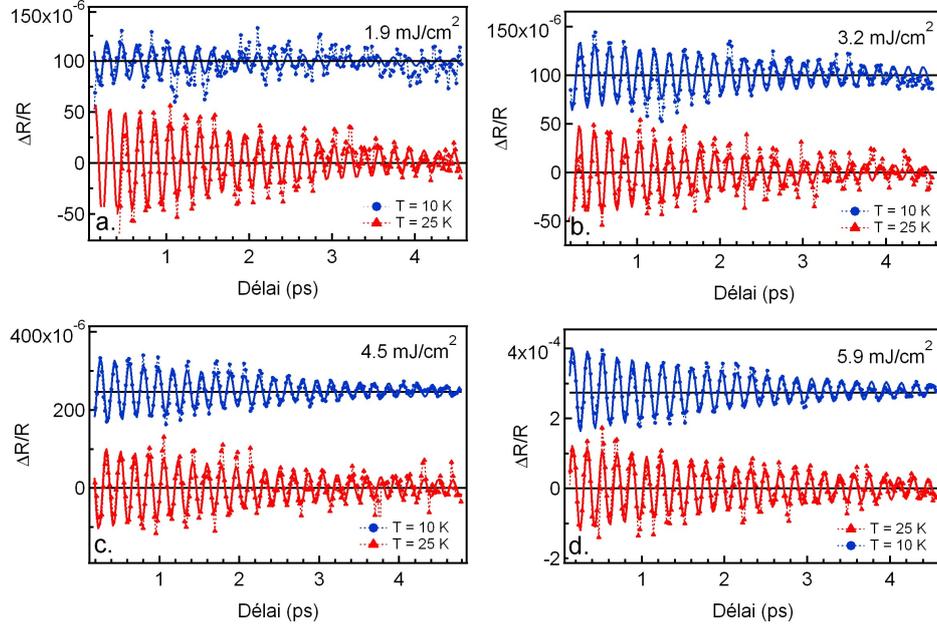


FIGURE 8.3: Parties oscillantes des courbes de réflectivité pompe-sonde dans $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, $x=0.08$ et leurs ajustements.

électroniques et les températures de réseau atteintes à l'instant où l'oscillation débute (l'analyse quantitative de ces paramètres est donnée dans la section 8.4), qui sont largement supérieures à T_c , le phonon n'est pas observé *dans la phase supraconductrice*. On peut remarquer que la fréquence ne dépend pas de la température initiale. Il est aussi évident que l'amplitude de l'oscillation est plus grande pour $T_i=25$ K que pour $T_i=10$ K. L'analyse quantitative des amplitudes et des temps de vie est détaillée dans le paragraphe suivant.

8.3.3 Evolution du temps de vie de l'oscillation cohérente

Le temps de vie τ de l'oscillation cohérente est donné en fonction de F en fig. 8.4, pour les deux températures initiales de 10 et 25 K. τ ne dépend ni de F ni de T_i , ce qui diffère du comportement observé dans de nombreux systèmes (voir par exemple pour le bismuth [148]). On peut en conclure que le mécanisme d'amortissement du phonon ne dépend pas du nombre de phonons excités, ni de la température du réseau ou des électrons.

Différents mécanismes peuvent conduire à l'amortissement d'un phonon cohérent. Le premier est l'effet anharmonique, consistant en l'annihilation d'un phonon créant deux phonons de vecteurs d'onde plus grands et d'énergies plus

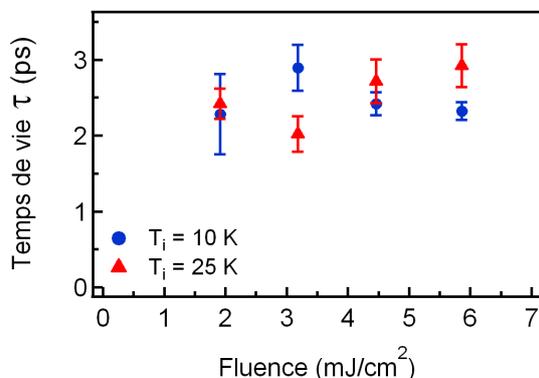


FIGURE 8.4: Temps de vie de l'oscillation cohérente en fonction de la fluence de pompe dans $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, $x=0.08$.

faibles ; ce processus augmente avec le nombre de phonons en présence, et donc avec la densité d'excitation. Il ne peut donc pas être responsable de l'amortissement du phonon cohérent dans $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. Le second processus d'amortissement du phonon est la diffusion électron-phonon-trou, au cours de laquelle un phonon peut s'annihiler en créant une paire électron-trou, dont la différence d'énergie égale l'énergie du phonon (23 meV pour le mode A_{1g}). Cependant, la probabilité de ce processus dépend du nombre d'électrons déjà présents dans la bande de conduction, et diminue avec cette quantité. Si nous considérons une excitation "homogène", où les électrons excités dépeuplent de façon équivalente toutes les bandes en-dessous du niveau de Fermi et peuplent de façon équivalente toutes les bandes de conduction, alors le phénomène de diffusion électron-phonon-trou devrait décroître quand la fluence de la pompe augmente, et ne pourrait pas non plus être invoqué dans notre cas. Toutefois, comme expliqué dans le paragraphe 8.2.2, l'excitation électronique ne peut pas être approximée homogène, et ce processus ne peut être écarté. Le troisième processus, indépendant de la densité d'excitation du système, est la diffusion sur les impuretés cristallines. C'est probablement un des mécanismes principaux d'amortissement de ce phonon cohérent.

En effet, de nombreuses études reportent l'importance de ces impuretés, chargées, magnétiques ou non, dans les pnictures de fer [231, 232, 233, 234] ; le fait d'observer leur effet sur l'amortissement d'un phonon cohérent n'est donc pas déraisonnable. Leur effet dominant peut signifier soit qu'elles sont très importantes, soit que la densité d'excitation ne suffit pas pour amener le système dans un régime anharmonique. En raison du seuil de dommage des échantillons, de l'ordre de 10 mJ/cm^2 , il est impossible d'effectuer ces mesures à plus haute densité d'excitation, ce qui ne permet pas de conclure sur l'une ou l'autre de ces raisons.

Cependant, le fait que la fréquence du mode A_{1g} soit la même que celle mesurée en diffusion Raman suggère que nous n'atteignons pas le régime anharmonique d'oscillation.

8.3.4 Evolution de l'amplitude de l'oscillation cohérente

L'amplitude de l'oscillation cohérente A_{ph} en fonction de F est donnée en fig. 8.5 (a), pour les deux températures initiales correspondant à la phase supraconductrice et à la phase normale. La première constatation est que A_{ph} croît linéairement en fonction de F dans les deux phases ; ce comportement peut être interprété comme une excitation à un seul photon. Chaque photon absorbé excite un électron, qui lui-même va générer des phonons de façon linéaire.

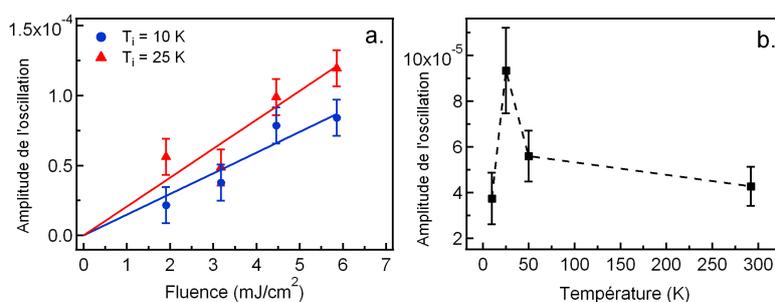


FIGURE 8.5: Amplitude de l'oscillation cohérente dans $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ en fonction de la fluence de la pompe pour $x=0.08$ (a) et de la température initiale pour $x=0.06$ (b).

Dans un métal, ou un semi-métal comme le bismuth [148], l'amplitude des mouvements atomiques optiques cohérents augmente lorsque la température diminue. Cet effet est possiblement dû aux excitations thermiques dans la bande de conduction, qui réduisent les probabilités d'excitation car le nombre d'électrons disponibles dans la bande de valence ainsi que le nombre d'états libres dans la bande de conduction sont réduits. Ainsi quand la température initiale du système augmente, le nombre d'électrons excités diminuant, cela entraîne une réduction du nombre de phonons cohérents. Dans le cas de $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, l'amplitude des oscillations cohérentes est supérieure pour $T_i=25$ K à celle mesurée pour $T_i=10$ K, ce qui ne peut pas être interprété comme un effet thermique. Pour appuyer cette observation, A_{ph} pour $F = 4.5$ mJ/cm^2 dans l'échantillon $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, $x=0.06$ est donnée en fonction de la T_i dans la fig. 8.5 (c). Bien que pour ce dopage le système possède une phase Onde de Densité de Spin pour des températures entre $\cong 23$ K et $\cong 30$ K, un comportement général en fonction de T_i peut être déduit

de cette courbe. L'amplitude de l'oscillation augmente lors du refroidissement en partant de la température ambiante, jusqu'à $T_i \cong 25$ K. Ensuite, au passage dans l'état supraconducteur A_{ph} décroît de même que pour l'échantillon dopé $x=0.08$.

Cette diminution de A_{ph} est probablement due à un processus d'excitation électronique différent au passage dans l'état supraconducteur. Lorsque l'état du système initial est supraconducteur, l'excitation électronique est modifiée par la présence des paires de Cooper et du gap, si petit soit-il par rapport à l'énergie des photons incidents. Une partie de l'énergie de la pompe doit donc servir à briser les paires de Cooper, ce qui réduit l'énergie disponible pour exciter les électrons. Cela se répercute ensuite sur le nombre de phonons cohérents excités, et donc sur l'amplitude de variation de réflectivité induite par la présence de cette oscillation, qui est affaiblie par rapport à l'état métallique du système. L'énergie de condensation des paires de Cooper, c'est-à-dire la différence d'énergie entre les états fondamentaux métallique et supraconducteur, peut être calculée par la formule simple obtenue dans le cadre de la théorie BCS [3] :

$$\epsilon = E_n - E_s = \frac{1}{2}N(E_F)\Delta^2 \quad (8.2)$$

où $N(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi et Δ la valeur du gap supraconducteur. Grâce aux mesures d'ARPES décrites dans le chapitre 9, j'ai déterminé $N(E_F) \cong 3.962 \text{ eV}^{-1}$ par cellule élémentaire non primitive et $\Delta \cong 1 \text{ meV}$. Ainsi j'obtiens $\epsilon \cong 1.55 \text{ mJ/cm}^3$, soit en tenant compte de la profondeur de pénétration du laser de 26 nm [235] la fluence à utiliser pour fournir au système l'énergie de condensation est de $F_\epsilon \cong 4.10^{-6} \text{ mJ/cm}^2$. Cette valeur est très faible comparée aux fluences utilisées dans cette étude, ce qui signifie que d'autres effets sont à prendre en compte pour expliquer la baisse d'intensité des phonons optiques cohérents.

Il est également possible que l'énergie apportée par le laser soit suffisante pour chauffer le réseau au-dessus de la température critique. L'énergie nécessaire à ce chauffage est

$$E_T = \int_{T_i}^{T_c} C_V(T)dT \quad (8.3)$$

En tenant compte de même de la profondeur de pénétration du laser, la fluence correspondant à cette énergie thermique est de $F_T \cong 1.4.10^{-3} \text{ mJ/cm}^2$. Elle est plus élevée que celle nécessaire pour fournir l'énergie de condensation supraconductrice, cependant elle est toujours faible par rapport aux fluences utilisées ici. Les deux effets doivent être combinés, mais cette somme reste inférieure au décalage en fluence entre les données, qui est de l'ordre de 1.5 mJ/cm^2 .

Ainsi, l'impulsion de pompe apporte suffisamment d'énergie au système à la fois pour détruire l'état supraconducteur et pour chauffer au-delà de la température de

transition. Il semble qu'il faille prendre en compte d'autres variations de propriétés entre les phases supraconductrice et normale pour expliquer la grande différence d'amplitude des phonons optiques cohérents entre elles, comme les transferts de poids spectral modifiant la densité électronique se produisant à la transition (voir la section 9.5).

8.4 Couplage électrons-phonons préférentiel

8.4.1 Le couplage électrons-phonons sélectif dans les cuprates

Pour mieux appréhender les processus intervenant dans les pnictures de fer, il est utile de connaître ceux qui interviennent dans les cuprates, dont les propriétés physiques sont proches. La réponse électronique transitoire des cuprates est composée d'une relaxation sur plusieurs échelles de temps différentes [117, 118, 214, 215, 216]. L'interprétation généralement admise en est que le couplage électrons-phonons est sélectif, donc les électrons dans un premier temps ne thermalisent qu'avec les modes ayant avec eux le plus fort couplage. Dans un second temps, les 'phonons chauds' thermalisent avec le reste des modes, induisant un processus de relaxation plus lent.

L'origine du couplage sélectif dans les cuprates est dû à la quasi-bidimensionalité de leur structure. En raisonnant dans l'espace direct, nous pouvons avoir une idée sur l'origine de ce couplage sélectif. Les modes de vibrations cristallines sont naturellement séparés en deux populations : la première faisant intervenir des mouvements des atomes de cuivre et/ou d'oxygène, et la seconde concernant les modes au cours desquels les atomes des strates 'réservoir' bougent. Ces deux types de phonons peuvent être considérés comme peu couplés entre eux en raison de la séparation spatiale des atomes ; ainsi, le couplage électrons-phonons n'a aucune raison d'être le même avec ces deux types de modes. Puisque les électrons formant les bandes proches du niveau de Fermi viennent principalement des orbitales du cuivre, les phonons impliquant des mouvements des Cu et/ou des O sont naturellement couplés plus efficacement aux électrons de valence. La marque dans l'espace réciproque de ce couplage sélectif est l'existence de singularités de la structure électronique [213], observables en ARPES [116, 181]. Le couplage électrons-phonons a été calculé fortement anisotrope en tenant compte uniquement des mouvements "buckling" des oxygènes hors du plan Cu-O et "stretching" des liaisons atomiques Cu-O dans le plan (les mouvements sont représentés en fig. 8.6 (a)). Cependant, la valeur de la constante de couplage électrons-phonons, variant entre $\lambda \cong 0.1$ et $\lambda \cong 1$ [117, 118], semble trop faible pour expliquer les hautes températures critiques atteintes. Les valeurs de constante de couplage électrons-phonons ainsi que les mouvements atomiques appelés "buckling"

(couplé avec la partie antinodale de la surface de Fermi, où le gap supraconducteur atteint son amplitude maximale) et "stretching" (couplé avec la partie nodale de la surface de Fermi, où l'amplitude du gap supraconducteur s'annule) dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ sont présentés dans la fig. 8.6.

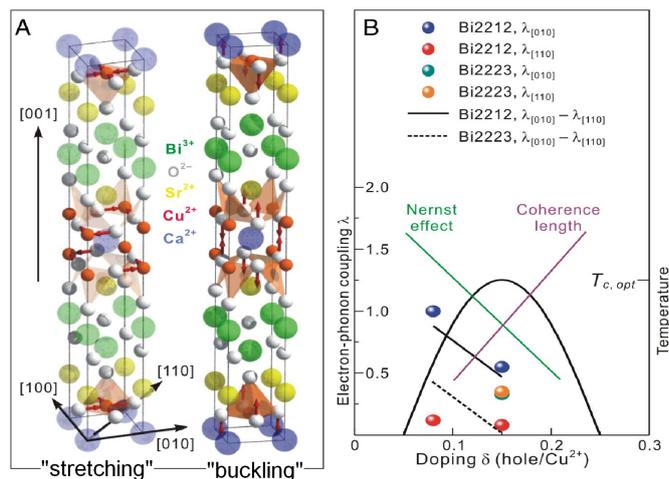


FIGURE 8.6: (a) *Mouvements atomiques des modes "buckling" et "stretching" dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$* , (b) *Valeurs des couplages électrons-phonons mesurés selon différentes directions cristallographiques (d'après [118]).*

La structure cristallographique des pnictures de fer peut être considérée comme quasi-bidimensionnelle, selon les composés considérés. De plus, plusieurs singularités dans la densité d'états ont été reportés (voir section 3.6.2) ; ils forment donc de bons candidats pour un couplage électrons-phonons sélectif. En revanche, en ce qui concerne les systèmes dopés en cobalt de la famille de BaFe_2As_2 , leur structure est moins bidimensionnelle que les cuprates (cette propriété est illustrée notamment par la forme de la surface de Fermi [96, 97]). Il est donc intéressant de savoir si un couplage électrons-phonons préférentiel peut ou non exister dans les composés de ce type, ce qui justifie l'application de la réflectivité pompe-sonde dans le but de déterminer le couplage électrons-phonons.

8.4.2 Relaxation bi-exponentielle dans $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, $x=0.08$

Les courbes de réflectivité transitoire mettant en évidence la relaxation électronique sont montrées en fig. 8.7. La fig. 8.7 (a) compare, pour une T_i de 10K, trois différentes fluences de pompe F ; l'effet de T_i pour une même F est montrée en fig. 8.7 (b).

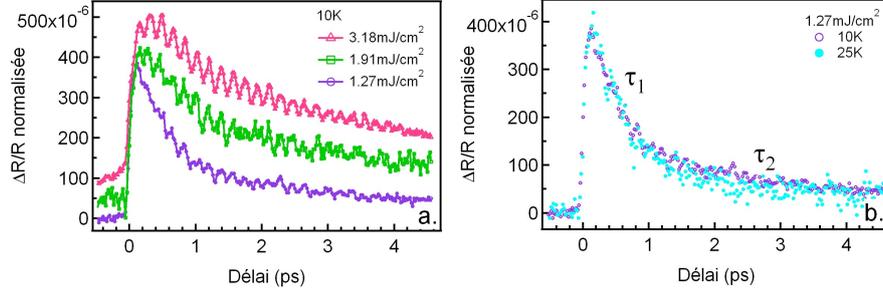


FIGURE 8.7: Courbes de réflectivité résolue en temps dans $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, $x=0.08$. (a) à $T_i=10$ K pour différentes valeurs de la F (un décalage vertical a été appliqué pour clarté), et (b) pour $F = 1.3$ mJ/cm² en fonction de T_i , à travers la transition supraconductrice.

La relaxation est de caractère bi-exponentiel : la première relaxation se fait sur un temps de 500 fs à plus de 1 ps, tandis que la seconde a lieu sur plusieurs picosecondes. J'ai extrait les deux temps de relaxation grâce à des ajustements par deux exponentielles, dont les temps de vie sont respectivement appelés τ_1 (pour le court) et τ_2 (pour le long). Les ajustements sont donnés en fig. 8.8 ; les deux temps de relaxations sont donnés en fig. 8.9 en fonction de la température électronique initiale (le calcul de cette dernière est détaillé dans la section 8.4.3).

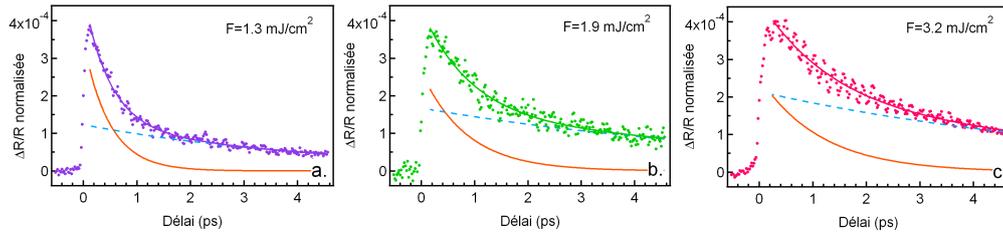


FIGURE 8.8: Ajustements de la relaxation électronique dans $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, $x=0.08$ par une double exponentielle pour $T_i=10$ K et (a) $F = 1.3$ mJ/cm², (b) $F = 1.9$ mJ/cm² et (c) $F = 3.2$ mJ/cm². La ligne continue orange représente l'exponentielle rapide et la ligne pointillée bleue l'exponentielle plus lente, qui sont les deux composantes de l'ajustement.

L'analyse des données expérimentales à été faite en considérant les points suivants :

- le temps de relaxation rapide, τ_1 , ne dépend pas de la valeur de T_i ;

- en revanche, il augmente en fonction de F (et donc de T_e , comme montré en fig. 8.9);
- le temps de relaxation lent, τ_2 , ne semble dépendre ni de T_i ni de F .

Le comportement de τ_1 est caractéristique d'un temps de couplage électrons-phonons. C'est cette considération qui m'a amené à utiliser un modèle à trois températures pour analyser ces résultats.

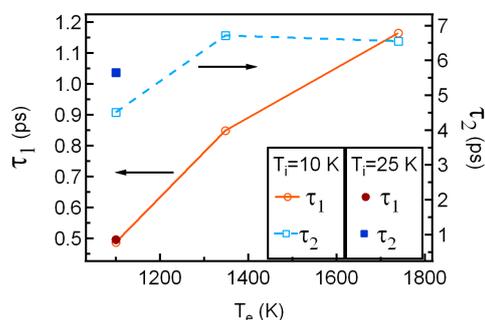


FIGURE 8.9: Temps de relaxations électroniques dans $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, $x=0.08$ en fonction de la température électronique maximale atteinte.

8.4.3 Le modèle à trois températures

Le modèle à trois températures est un modèle similaire au modèle à deux températures détaillé dans la section 4.2.3, mais tenant compte de l'existence d'une sélectivité dans le couplage électrons-phonons. Ce modèle s'appuie sur des équations basées sur l'existence de deux populations de phonons, les "chauds" qui sont préférentiellement couplés aux électrons à travers g , et les "froids" qui le sont beaucoup moins. On modélise le transfert de chaleur vers le sous-système peu couplé par un couplage avec les "phonons chauds" à travers g_f ; cette relaxation peut être assimilée à une diffusion thermique lente. La valeur du second moment de la fonction d'Eliashberg est reliée au paramètre g par $g = \frac{6\hbar}{\pi k_B} \lambda \langle \omega^2 \rangle$ [160]. Les équations de ce modèle sont :

$$\begin{aligned}
 2C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} &= \frac{2(1-R)}{l_s} I(t) + \frac{\partial}{\partial z} (\kappa_e \frac{\partial T_e}{\partial z}) - g(T_e - T_h) \\
 C_h \frac{\partial T_h}{\partial t} &= g(T_e - T_h) - g_f(T_h - T_f) \\
 C_f \frac{\partial T_f}{\partial t} &= g_f(T_h - T_f)
 \end{aligned} \tag{8.4}$$

où C_e , C_h et C_f sont respectivement les capacités calorifiques des électrons, des "phonons chauds" et des "phonons froids"; R est la réflectivité non perturbée ($R=0.32$ pour $h\nu=1.55\text{eV}$ [236]); l_s est la profondeur de pénétration du laser ($l_s=26\text{nm}$ pour $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ [235]); $I(t)$ l'intensité du laser, potentiellement dépendante du temps; g est la constante de couplage électrons-phonons, et g_f la constante de couplage "phonons chauds"- "phonons froids".

Dans la résolution de ce problème, j'ai négligé la diffusion thermique électronique latérale, pour les raisons exposées dans le paragraphe 4.4.3, et selon la direction z de la normale à la surface en raison du caractère quasi-bidimensionnel, les électrons diffusant très inefficacement le long de l'axe c . Cette difficulté à diffuser est probablement responsable de l'endommagement constaté sur les surfaces aux fluences élevées, dû à l'accumulation de chaleur dans l'épaisseur de peau, même si cet effet est rarement constaté pour des taux de répétition de laser de 1 kHz (chaque impulsion de pompe arrive à 1 ms de la précédente, ce qui est long comparé aux échelles de relaxation du système).

Le sous système "phonons froids" peut être couplé soit aux électrons, soit au sous-système des "phonons chauds". N'ayant aucun moyen de déterminer quel canal de transfert domine, j'en ai choisi un, par analogie avec le cas des cuprates [117]. Une étude très détaillée en fonction de la fluence de pompe et de la température initiale pourrait certainement lever cette incertitude, car les évolutions des températures électronique et réticulaire sont différentes en fonction de F et de T_i (comme montré dans les équations 8.6 et 8.7). Toutefois, cela ne change en rien l'interprétation qualitative des résultats, ni la valeur déterminée de g .

J'ai considéré que les "phonons chauds" étaient une fraction α de la totalité des modes propres de vibration. Ainsi, les chaleurs spécifiques des phonons sont $C_h = \alpha C_V$ et $C_f = (1 - \alpha) C_V$, C_V étant la chaleur spécifique totale associée au réseau. La prise en compte de la dépendance en température des chaleurs spécifiques est fondamentale pour la résolution de ce système d'équations. En effet, les trois températures évoluent drastiquement au cours du temps, et il faut donc à chaque itération en tenir compte pour utiliser la capacité calorifique correspondant à notre température actuelle.

Les valeurs que j'ai utilisées sont données dans la Table 8.1.

Les constantes γ et β sont définies dans la section 3.4. Le polynôme d'ordre 3 utilisé pour $50\text{ K} < T_h, T_f < 300\text{ K}$ a été obtenu en ajustant la courbe expérimentale de chaleur spécifique totale entre la partie basse température et haute température pour un échantillon non-dopé [85], auquel la contribution électronique $C_e(T) = \gamma T$ a été soustrait. Le polynôme obtenu représente donc uniquement la partie réticulaire de la chaleur spécifique, et vaut :

$$P_3(T) = -0.423 \times 10^6 + 0.026 \times 10^6 T - 94.7 T^2 + 0.127 T^3 \quad (8.5)$$

Etant données les très hautes températures électroniques atteintes ici, je n'ai

| sous-système | conditions | capacité calorifique |
|----------------|----------------------|---|
| électrons | | γT_e , avec $\gamma = 341 J/m^3/K^2$ |
| phonons chauds | $T_h < 50 K$ | $\alpha \beta T_h^3$ avec $\beta = 6,534 J/m^3/K^4$ |
| | $50 K < T_h < 300 K$ | $\alpha P_3(T_h)$ |
| | $T_h > 300 K$ | $\alpha 2.28 \times 10^6 J/m^3/K$ |
| phonons froids | $T_f < 50 K$ | $(1-\alpha) \beta T_f^3$ avec $\beta = 6,534 J/m^3/K^4$ |
| | $50 K < T_f < 300 K$ | $(1-\alpha) P_3(T_f)$ |
| | $T_f > 300 K$ | $(1-\alpha) 2.28 \times 10^6 J/m^3/K$ |

TABLE 8.1: Valeurs des capacités calorifiques utilisées pour la résolution du modèle à trois températures dans $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, $x=0.08$.

pas considéré l'influence de l'état supraconducteur pour le calcul de T_e et j'ai utilisé la valeur de γ mesurée pour $T > T_c$.

Les températures maximales atteintes par les électrons (au temps initial), puis par le réseau (après thermalisation avec les électrons, en négligeant toute diffusion thermique électronique ainsi que la contribution des électrons ballistiques) sont données par :

$$T_e = \left\langle \sqrt{T_i^2 + \frac{2(1-R)F}{l_s \gamma} e^{-z/l_s}} \right\rangle \quad (8.6)$$

$$T_l = T_i + \frac{(1-R)F}{l_s C_V} \quad (8.7)$$

où la valeur moyenne est prise sur la profondeur de pénétration l_s . J'ai utilisé pour le terme d'excitation électronique une fonction de Dirac au temps zéro, les températures électroniques initiales étant calculées en fonction de l_s par la formule ci-dessus (sans prendre la moyenne spatiale). Ensuite, j'ai résolu le système d'équations, et obtenu en fonction du temps les valeurs de T_e et de $T_l = \alpha T_h + (1-\alpha)T_f$. Toutes les valeurs de températures sont prises en moyenne sur l_s . Ces valeurs sont finalement convoluées pour tenir compte des durées d'impulsions de la pompe et de la sonde. La réflectivité est ensuite obtenue par combinaison linéaire des températures électroniques et de réseau [170].

$$\frac{\Delta R}{R} = E_l T_e + Temp T_l \quad (8.8)$$

J'ai donc cinq paramètres d'ajustement : E_l et Temp, qui sont les facteurs des températures électronique et réticulaire respectivement, g la constante de couplage électrons-phonons, g_f la constante de couplage phonons chauds-phonons froids et α , la fraction de mode de vibration efficacement couplés aux électrons.

8.4.4 Résultats et interprétation

Les courbes expérimentales sur lesquelles je me suis basée pour la détermination de g sont celles de la fig. 8.7. Les simulations à l'aide du modèle à trois températures sont montrées, en comparaison avec les données, dans la fig. 8.10. La fig. 8.11 montre, pour $T_i=10$ K et $F = 1.3$ mJ/cm², l'évolution des températures des électrons, du réseau, des "phonons chauds" et des "phonons froids" en fonction de la profondeur dans l'échantillon et du temps.

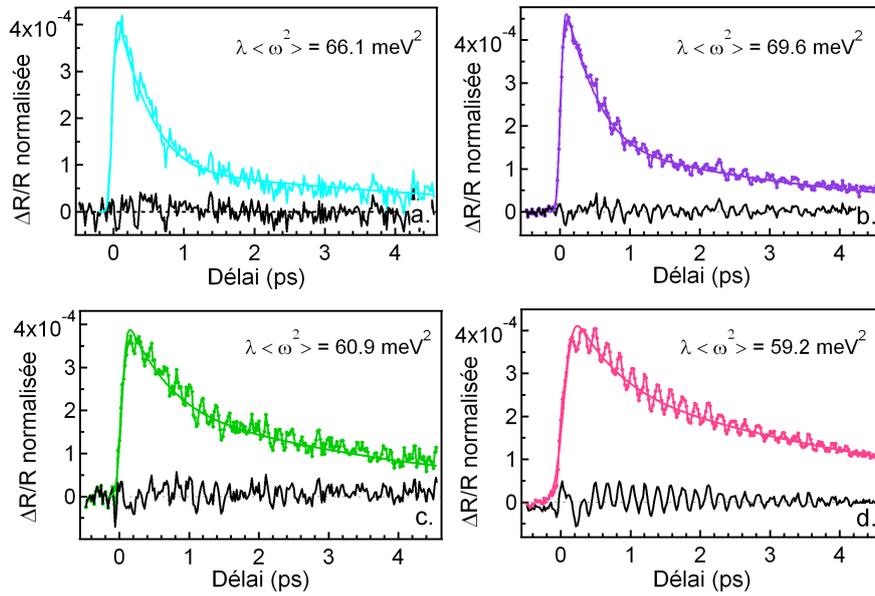


FIGURE 8.10: Comparaison entre courbes expérimentales et simulations à l'aide du modèle à trois températures. (a) $T_i=25$ K, $F = 1.3$ mJ/cm²; (b) $T_i=10$ K, $F = 1.3$ mJ/cm², (c) $T_i=10$ K, $F = 1.9$ mJ/cm² et (d) $T_i=10$ K, $F = 3.2$ mJ/cm².

Les différences entre expérience et simulation sont données en noir sur la fig. 8.10, démontrant le bon accord du modèle avec les données. On peut remarquer qu'à temps très court et haut flux (fig. 8.10 (d)), l'accord est légèrement moins bon. Cela est possiblement dû à la diffusion électronique, qui peut élargir la courbe. Plus la température électronique augmente, plus la diffusion électronique est grande (car le gradient de température électronique augmente). Il est en effet visible que le désaccord est plus important pour les hautes fluences, et est d'ailleurs visible sur l'augmentation du temps de montée de la réflectivité, qui ne peut alors plus être approximé égal à la durée d'impulsion. Les valeurs obtenues lors de la résolution du modèle sont données dans la Table 8.2.

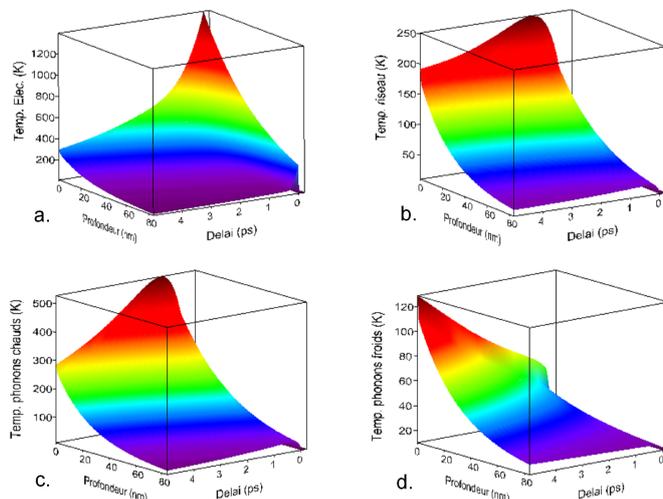


FIGURE 8.11: Evolution des températures des électrons, du réseau, des "phonons chauds" et des "phonons froids" en fonction de la profondeur dans l'échantillon et du temps.

Ainsi g ne dépend pas des températures électroniques atteintes, ce qui indique que la constante de couplage électrons-phonons ne dépend pas du nombre d'électrons excités comme espéré. J'obtiens une fraction de phonons fortement couplés de $\alpha \cong 0.35 - 0.4$, ce qui est légèrement plus élevé que dans les cuprates où $\alpha \cong 0.2$ [117]. Cependant, cela est tout à fait plausible en considérant un couplage préférentiel causé par la quasi-bidimensionnalité de la structure. En effet, le système est moins bidimensionnel que les cuprates ; de plus, pour l'instant ont été reportés des kinks de la structure électronique uniquement dans les pnictures de fer parmi les plus bidimensionnels ($\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ [139] et LiFeAs [140]). Il est donc possible qu'ils existent dans $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, mais qu'ils soient trop faibles pour avoir été détectés jusqu'à présent.

Les valeurs de couplages électrons-phonons extraites par ce modèle sont $\lambda \langle \omega^2 \rangle \cong 64 \text{meV}^2$, ce qui est beaucoup plus faible que dans les cuprates. Pour déterminer λ , qui est directement la valeur sans unité du couplage électrons-phonons, il est nécessaire de faire une hypothèse sur $\langle \omega^2 \rangle$. La densité d'états des phonons a été mesurée par diffusion inélastique des neutrons [136, 137], et l'énergie correspondant aux phonons optiques s'étend entre 10 meV et 40 meV. Cependant, dans le cas de $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, certains modes sont plus couplés que d'autres ; ainsi prendre la valeur moyenne pondérée sur tous les modes n'est pas une bonne approximation. Par analogie avec les cuprates, où le mode le plus

| T_i (K) | F (mJ/cm^2) | T_e (K) | α | g ($J/m^3/s/K$) | g_f ($J/m^3/s/K$) | $\lambda \langle \omega^2 \rangle$ (meV^2) | λ |
|--------------|----------------------|--------------|----------|------------------------|--------------------------|---|-----------|
| 25 | 1.3 | 1100 | 0.4 | 7.6×10^{17} | 1.8×10^{17} | 66.1 | 0.125 |
| 10 | 1.3 | 1100 | 0.4 | 8×10^{17} | 3×10^{17} | 69.6 | 0.132 |
| | 1.9 | 1350 | 0.35 | 7×10^{17} | 2.9×10^{17} | 60.9 | 0.115 |
| | 3.2 | 1740 | 0.35 | 6.8×10^{17} | 2.9×10^{17} | 59.2 | 0.112 |

TABLE 8.2: Températures électroniques maximales, fraction de phonons fortement couplés et constantes de couplage électrons-phonons et 'phonons chauds'-'phonons froids' obtenues par simulation à l'aide du modèle à trois températures.

couplé aux électrons est le mode "buckling" au cours duquel les atomes d'oxygène se déplacent perpendiculairement aux plans Cu-O, j'ai donc considéré un couplage plus fort avec le mode qui consiste en un déplacement des atomes d'arsenic normalement aux plans Fe-As. Une autre raison pour ce choix est l'excitation cohérente de ce mode A_{1g} , qui signifie qu'il est couplé d'une façon efficace aux électrons.

En prenant donc pour $\langle (\hbar\omega)^2 \rangle$ l'énergie du phonon A_{1g} , soit $(23 \text{ meV})^2$, j'obtiens les valeurs de λ indiquées dans la Table 8.2, soit $\lambda \cong 0.12$.

8.5 Conclusion sur le mécanisme de formation des paires de Cooper

Lors de ces expériences de réflectivité résolue en temps, les densités d'excitation étaient de l'ordre de plusieurs mJ/cm^2 , amenant le système à des températures électronique de plus de 1000 K et des températures de réseau de plus de 100 K. La plus petite fluence de pompe permettant de détecter un signal était de l'ordre de l'énergie de condensation de la phase supraconductrice, ce qui entraînait l'excitation vers l'état normal du système. Il est donc impossible de sonder directement la phase supraconductrice ; cependant, il est possible de déduire de l'analyse des résultats des paramètres directement reliés à l'état supraconducteur ainsi que d'observer l'effet d'un état initialement supraconducteur sur le comportement photo-excité. En effet, en mesurant l'amplitude de l'oscillation cohérente due à la présence du mode symétrique A_{1g} , nous avons constaté qu'une partie de l'énergie de la pompe était utilisée pour briser les paires de Cooper. Cela m'a également permis de tester la validité de mes hypothèses sur la détermination de l'énergie de condensation, qui en se révélant exactes montrent le bon accord entre les paramètres déterminés par ARPES (la valeur du gap supraconducteur, la den-

sité d'états au niveau de Fermi) et les mesures de réflectivité pompe-sonde.

J'ai également déterminé la constante de couplage électrons-phonons, ce qui n'est possible qu'à hautes densités d'excitation. La valeur obtenue, $\lambda \langle \omega^2 \rangle \cong 64 \text{ meV}^2$, est en bon accord avec des mesures précédentes [225, 226]. En considérant un couplage sélectif avec des modes de vibration des atomes d'arsenic, j'obtiens $\lambda \cong 0.12$. Sans faire d'hypothèse sur les modes préférentiellement couplés, en prenant un couplage uniforme avec tous les phonons optiques, j'obtiens une valeur plus faible encore, $\lambda \cong 0.10$. Dans les supraconducteurs conventionnels, le couplage électrons-phonons est plus grand ; par exemple, il est de 1.45 pour le plomb [237]. Par contre, les "bons métaux" dans lesquels la supraconductivité n'a toujours pas pu être mise en évidence ont des valeurs similaires au pnicture de fer présenté ici : dans l'or, $\lambda \cong 0.13$ [237].

L'origine du couplage électrons-phonons sélectif est dû à la quasi-bidimensionalité de la structure cristallographique ainsi qu'à la structure électronique du système à proximité du niveau de Fermi. Comme nous le verrons dans le chapitre 9, les poches de trous formant la surface de Fermi sont composées des orbitales du fer. Les deux poches internes α sont composées de d_{xz} , d_{yz} qui pointent dans la direction des atomes d'arsenic. Ainsi, les électrons de ces bandes peuvent être efficacement couplés à un mouvement propre d'oscillation impliquant les atomes d'arsenic, ce qui est cohérent avec un couplage électrons-phonons préférentiel avec le mode A_{1g} .

L'application de la formule de McMillan [108, 109], valable dans le cas d'un couplage électrons-phonons modéré donnant lieu à la formation des paires de Cooper, donne une température critique de $T_c \cong 0.03K$.

Il est donc très improbable que de telles valeurs de couplage électrons-phonons puissent expliquer un couplage de type BCS entre les électrons des paires de Cooper.

Pour appréhender la globalité des processus physiques mis en jeu dans les pnictures de fer, les études de réflectivité pompe-sonde présentées dans ce chapitre sont incomplètes. En effet, l'utilisation d'une unique énergie de pompe et de sonde du système ne permet pas d'avoir une vision globale des excitations électroniques possibles, et de plus elles ne permettent l'étude du système que dans son état excité. Afin de mesurer de façon précise les propriétés électroniques des composés $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, j'ai donc mené des expériences d'ARPES, et mesuré la densité d'états du système pour différents dopages et températures. J'étais notamment à la recherche d'une éventuelle singularité de la structure électronique pouvant expliquer le couplage électrons-phonons sélectif. Bien que je ne l'ai pas trouvée, l'étude de la structure électronique m'a donné des informations fondamentales pour la compréhension des phénomènes physiques en jeu dans les pnictures de fer.

Chapitre 9

Mesures par ARPES de la structure électronique des phases métallique et supraconductrice de $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$

9.1 Introduction : mesure de la structure électronique dans les pnictures de fer

Comme cela a été expliqué dans le chapitre 3, il y a de très grandes divergences dans la communauté scientifique concernant la structure électronique des pnictures de fer. La compréhension de cette dernière est fondamentale, car c'est elle qui est responsable des phénomènes physiques observés, tels la supraconductivité et l'ordre magnétique.

La façon la plus directe de mesurer la structure de bandes d'un matériau est l'ARPES. Cette technique donne accès non seulement à la dispersion des bandes, mais aussi à leur origine orbitale et aux éventuels gaps existants. Elle est en fait une des uniques sondes résolues dans l'espace des \mathbf{k} de la structure électronique. C'est donc un outil indispensable en physique de la matière condensée ; malheureusement, une telle efficacité est paliée par une grande difficulté expérimentale. Je l'ai néanmoins utilisée pour répondre aux questions ouvertes sur les pnictures de fer, et j'ai choisi pour cela la ligne de lumière BaDEIPh, en raison de son domaine spectral s'étendant entre 6 eV et 35 eV d'énergie de photons. Cela permet d'augmenter la sensibilité au volume des mesures, ainsi que d'avoir une excellente résolution en moment et en énergie (voir paragraphes 5.2.3 et 5.2.4).

J'ai tenté d'attribuer aux bandes, et plus particulièrement aux poches de trous, leur caractère orbital. Cette information est très importante, car elle permet aux

théoriciens de confronter leurs calculs de structure électronique à une mesure, et donc d'infirmer ou de soutenir leur modèle. Les différentes versions existantes à ce jour ont été exposées dans la section 3.4. Plusieurs mesures d'ARPES résolues en polarisation de photons (ce qui est la condition pour pouvoir caractériser les bandes par leur symétrie et remonter à leur origine orbitale) ont déjà été menées, aboutissant à des conclusions variées, elles aussi exposées dans la section 3.4. Je vais dans les sections 9.4 et 9.3 montrer les résultats obtenus dans $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ et les interpréter, en m'aidant notamment des calculs d'éléments de matrice d'ARPES détaillés dans la section 9.2. Ces résultats font l'objet de la Ref. [238].

Dans la dernière partie, je vais présenter les mesures du gap supraconducteur et des modifications de structure électronique au passage dans la phase supraconductrice de $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. Ces mesures sont les premières sélectives en bandes, car mesurées à l'aide de photons polarisés. L'analyse de ces résultats me conduira à donner un modèle pour la symétrie des différents gaps supraconducteurs existant dans ce composé. L'étude des modifications de structure électronique à la transition supraconductrice dans $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ est en cours d'analyse et fera prochainement l'objet de la Ref. [239].

9.2 Calcul des éléments de matrice d'ARPES

Afin d'interpréter mes résultats d'ARPES, le calcul de l'intensité de photoémission était nécessaire, ce qui m'a conduit à considérer les éléments de matrice correspondants. Ces calculs ont été réalisés avec l'aide d'Alexei Grum-Grzhimailo (Institute of Nuclear Physics, Moscow State University, Moscow 119991, Russia).

Le processus de photoémission, décrit dans le chapitre 5, est un processus d'interaction rayonnement-matière conduisant à l'excitation d'un électron de son niveau électronique vers un état d'électron libre, en première approximation. Ce processus est décrit par l'élément de matrice de transition dipolaire électrique suivant :

$$M_{f,i} \propto \langle \Psi_f | \mathbf{E} \cdot \mathbf{r} | \Psi_i \rangle \quad (9.1)$$

où $|\Psi_f\rangle = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ est l'état final d'électron libre et $|\Psi_i\rangle = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta_r, \phi_r)$ est l'état initial pris comme une orbitale atomique. Cette formulation est très simplifiée par rapport à la réalité. Tout d'abord, l'approximation faite en prenant un état final d'électron libre est non-triviale, particulièrement dans mon cas où les énergies de photons utilisées sont très faibles. En effet, cela revient à considérer que le photoélectron éjecté n'interagit pas avec le matériau qu'il quitte, approximation qui devient discutable lorsque l'énergie cinétique de ce photoélectron est très faible, de l'ordre de quelques eV. Ensuite, l'état initial n'est pas une simple

orbitale atomique, mais un état relevant de la structure de bandes du matériau, beaucoup plus complexe.

Néanmoins, ces approximations peuvent nous donner une idée *qualitativement* juste des phénomènes entrant en jeu. Nous avons donc calculé cet élément de matrice afin d'obtenir l'intensité de photoémission, en fonction de l'énergie du photon, de l'orbitale considérée et de la géométrie expérimentale utilisée. La formule obtenue est généralisable à toutes les géométries, les orbitales et les énergies de photons possibles. Les valeurs numériques obtenues ne tiennent pas compte de la section efficace, qui peut varier avec l'énergie.

Dans une approche atomistique, nous avons décomposé chacun des termes de $M_{f,i}$ sur des ondes sphériques, afin d'utiliser les propriétés de harmoniques sphériques pour résoudre le calcul.

$$|\Psi_i\rangle = R_{nl}(r)Y_{lm}(\hat{r}) \quad (9.2)$$

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{\lambda\mu} i^\lambda j_\lambda(kr) Y_{\lambda\mu}(\hat{k}) Y_{\lambda\mu}^*(\hat{r}) \quad (9.3)$$

$$\mathbf{E}\cdot\mathbf{r} = \frac{4\pi}{3} Er \sum_q Y_{1q}(\hat{r}) Y_{1q}^*(\hat{E}) \quad (9.4)$$

où les notations \hat{v} sont introduites pour désigner les angles relatifs à v , soit (θ_v, ϕ_v) ; j_λ sont les fonctions de Bessel d'ordre λ . Nous devons prendre en compte le fait que les orbitales d sont en fait composées de superposition linéaires des harmoniques sphériques pour différents m , comme indiqué dans le système d'équations 2.6. Ainsi, nous pouvons effectuer le calcul de $M_{f,i}$ pour un m fixé (noté alors M_m), et ensuite utiliser une combinaison des M_m pour tenir compte de l'orbitale 3d réelle.

Le résultat se met sous la forme suivante :

$$M_m \pm M_{-m} = \frac{4\pi^{3/2}}{\sqrt{3}} (-1)^m E \sum_{\lambda=l\pm 1} i^{-\lambda} \langle l0\ 10|\lambda0\rangle R_\lambda(k, nl) \left[\left\{ Y_\lambda(\hat{k}) \otimes Y_1(\hat{E}) \right\}_{lm} \pm \left\{ Y_\lambda(\hat{k}) \otimes Y_1(\hat{E}) \right\}_{l-m} \right] \quad (9.5)$$

où $\langle l0\ 10|\lambda0\rangle$ est un coefficient de Clebsch-Gordan et sont introduites les deux quantités suivantes :

$$R_\lambda(k, nl) = \int_0^\infty r^2 dr r j_\lambda(kr) R_{nl}(r) \quad (9.6)$$

$$\left\{ Y_{L_1}(\hat{k}) \otimes Y_{L_2}(\hat{E}) \right\}_{lm} = \sum_M \langle L_1 M L_2 M | lm \rangle Y_{L_1 M}(\hat{k}) Y_{L_2 M}(\hat{E}) \quad (9.7)$$

Il suffit alors de calculer la combinaison de M_m et M_{-m} correspondant à l'orbitale 3d recherchée, et à prendre le module au carré du résultat pour trouver une quantité proportionnelle à l'intensité de photoémission (par exemple, $I(d_{xy}) \propto |M_2 - M_{-2}|^2$).

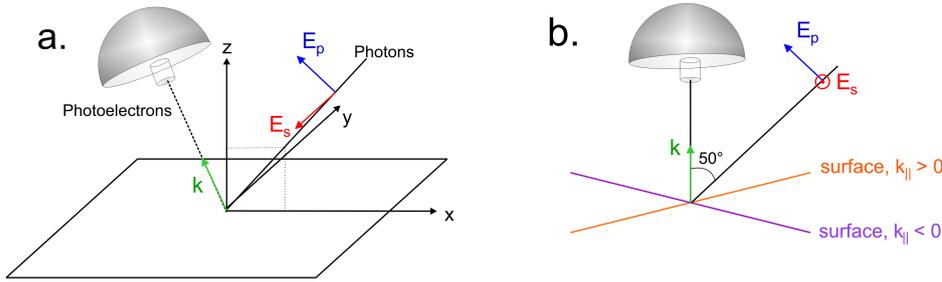


FIGURE 9.1: Géométrie expérimentale d'ARPES sur $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. (a) Trois dimensions, (b) Géométrie réelle à deux dimensions : la variation des angles d'émission est effectuée en tournant la surface de l'échantillon, l'analyseur et la direction d'arrivée des photons étant fixes.

Le problème particulier qui m'a incitée à effectuer ces calculs était de modéliser la différence en intensité entre le côté $k_{||} < 0$ et le côté $k_{||} > 0$, visible sur les images d'ARPES et variant en fonction de l'énergie du photon. La géométrie expérimentale est présentée en fig. 9.1. Nous devons pour mesurer les bandes de chaque côté de la normale à la surface de l'échantillon tourner celui-ci comme indiqué sur la fig. 9.1 (b). En effet, l'analyseur de photoélectrons et la direction d'incidence des photons sont fixes. C'est cet effet qui cause une différence dans les éléments de matrice de photoémission, car les angles \hat{E} et \hat{k} sont différents entre chacun des côtés (pour le calcul de l'élément de matrice, nous travaillons dans un repère où l'orbitale atomique est fixe, donc nous faisons virtuellement tourner l'analyseur et le synchrotron autour de la surface de l'échantillon). Les paramètres utilisés lors des calculs (en unités atomiques) sont :

- L'angle θ_k est fixé par la valeur de $k_{||} = k_x$ correspondant à la bande dont nous calculons l'élément de matrice. D'après les règles de sélection de photoémission, nous avons alors : $\theta_k = \text{ArcSin}\left(\frac{k_{||}}{0.512\sqrt{hv-4.307}/\sqrt{13.605}}\right)$
- De même, nous calculons $k_z = 0.512\sqrt{(hv - 4.307)\cos^2(\theta_k) + V_0/\sqrt{13.605}}$
- Chaque côté de la normale correspond à un angle pour les photoélectrons ϕ_k différent. Pour $k_{||} > 0$, $\phi_k = 0$ et pour $k_{||} < 0$, $\phi_k = \pi$.
- en polarisation p, le champ électrique est défini par : $\theta_E = -0.87 + \pi/2 + \theta_k$; $\phi_E = 0$

– en polarisation s, le champ électrique est défini par : $\theta_E = \pi/2$; $\phi_E = \pi/2$

Où la définition des polarisations p et s est identique à celle employée dans le chapitre 7, c'est-à-dire p signifiant parallèle et s perpendiculaire au plan de photoémission, défini par la normale à l'échantillon, la direction d'arrivée des photons et la direction de sortie des photoélectrons (les vecteurs de champ électrique correspondants sont indiqués dans la fig 9.1). Il est possible de tester ces formules en les appliquant par exemple aux cas où l'observation d'une orbitale est interdite. En effet, si les fentes de l'analyseur sont dans le plan de photoémission, alors des règles simples sont applicables. C'est le cas de la géométrie utilisée sur la ligne BaDElPh. Dans ce cas, les orbitales qui sont paires par rapport au plan de photoémission sont observables uniquement avec la polarisation p, et les orbitales impaires par rapport à ce plan sont observables seulement avec la polarisation s. Ces règles sont résumées dans la table 9.1, qui nous sera utile par la suite.

| Orbitales | d_{z^2} | d_{xy} | $d_{x^2-y^2}$ | d_{xz} | d_{yz} | $\frac{d_{xz}+d_{yz}}{\sqrt{2}}$ | $\frac{d_{xz}-d_{yz}}{\sqrt{2}}$ |
|------------|-----------|----------|---------------|----------|----------|----------------------------------|----------------------------------|
| ΓX | paire | impaire | paire | paire | impaire | × | × |
| ΓM | paire | paire | impaire | × | × | paire | impaire |

TABLE 9.1: Symétrie des orbitales 3d par rapport au plan de photoémission (× signifie ni pair, ni impair)

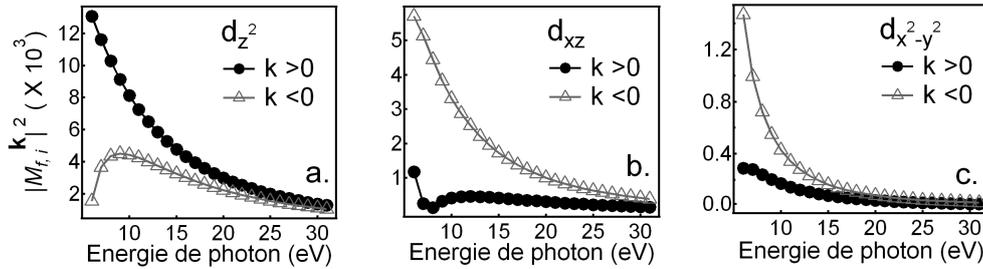


FIGURE 9.2: Eléments de matrice d'ARPES calculés pour les trois orbitales paires selon la direction ΓX (a) d_{z^2} , (b) d_{xz} et (c) $d_{x^2-y^2}$.

L'application des formules dérivées donne bien une intensité nulle pour les orbitales interdites selon notre géométrie, ce qui est un bon signe de leur fiabilité. Je l'ai appliquée au cas de la polarisation p, pour les différentes orbitales potentiellement observables selon la direction ΓX (géométrie présentée en fig. 9.3 (b)); le résultat de ces calculs est donné dans la fig. 9.2, en fonction de l'énergie des photons. La différence entre l'intensité mesurée pour $k_{||} < 0$ et $k_{||} > 0$ augmente

fortement à basse énergie de photon, conséquence de l'augmentation des angles de sortie des photoélectrons θ_k . Expérimentalement, un tel effet sera également visible.

Le calcul de ces éléments de matrice est très utile, car il permet d'analyser nos données expérimentales. En effet, si une bande est mesurée dans une certaine orientation d'échantillon et pour une certaine polarisation, il y aura toujours plusieurs alternatives pour l'attribution du caractère orbital de cette bande. La possibilité de comparer l'asymétrie mesurée à celle calculée pour différentes orbitales pourra donc lever le doute sur cette question.

9.3 Structure de bandes de $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ à proximité du niveau de Fermi

9.3.1 Les poches de trous

Mes mesures d'ARPES se sont surtout focalisées sur les basses énergies de photons. En raison des règles de conservation de l'énergie et du moment, cela m'a limitée à l'observation dans $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ des poches de trous centrées autour de Γ , car les poches d'électrons sont situées à de trop grands k_{\parallel} ; elles ne sont visibles qu'en utilisant des énergies de photons $h\nu > 15$ eV. J'ai utilisé quatre géométries expérimentales, soit deux orientations d'échantillons et deux polarisations de photons différentes. Les deux orientations sont données en fig. 9.3.

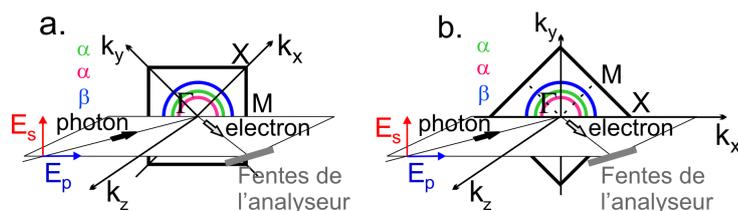


FIGURE 9.3: Géométries expérimentales utilisées lors des expériences d'ARPES sur $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ (a) la direction ΓM étant dans le plan de photoémission et (b) la direction ΓX étant dans le plan de photoémission.

Dans un premier temps, l'utilisation d'énergies de photons "usuelles" pour l'ARPES (c'est-à-dire dans l'ultraviolet ou les X-mous, soit au-dessus d'une vingtaine d'électrons-volts) permet de visualiser rapidement les symétries des différentes bandes. La structure électronique autour de Γ mesurée aux deux différentes polarisations possibles, p (pol p) ou s (pol s) et à une énergie de photons de

31eV est montrée en fig. 9.4. A côté de chaque paire d'images sont présentées les courbes dépendantes en moment (MDC pour *Momentum Dispersion Curves*) correspondantes, obtenues en faisant une coupe à énergie constante sur les images d'ARPES. La largeur des pics sur les fig. 9.4 (c) et (f) est une bonne indication du nombre de bandes présentes ; la seule MDC qui ne contient qu'une seule bande est obtenue pour l'orientation ΓM en pol s. Ces mesures ont été effectuées sur des échantillons de dopage optimal, $x=0.08$, et pour des températures $T < T_c$; le passage dans l'état supraconducteur ne modifie pas la symétrie des différentes bandes.

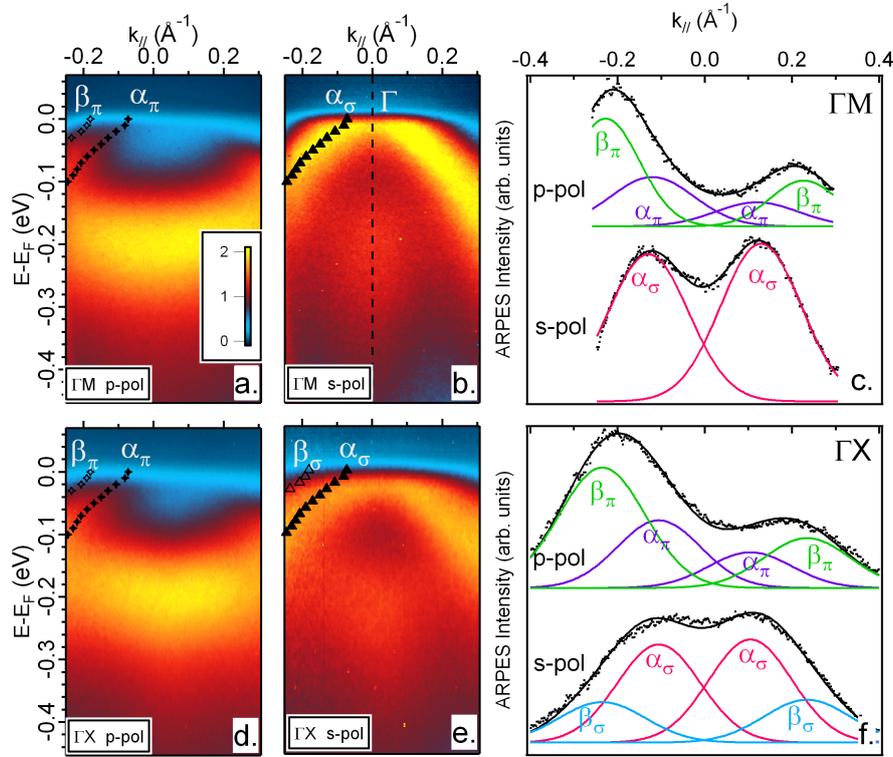


FIGURE 9.4: Images d'ARPES prises autour de la direction ΓZ à $h\nu=31$ eV : (a) dans la direction ΓM , pol p, (b) dans la direction ΓM , pol s, (d) dans la direction ΓX , pol p, (e) dans la direction ΓX , pol s. (c) MDC correspondant à la direction ΓM , (f) MDC correspondant à la direction ΓX .

Trois bandes sont présentes : je noterai dans la suite avec un indice π les bandes mesurées en pol p et avec un indice σ celles mesurées en pol s. Il existe deux bandes internes, α_π et α_σ , et une bande externe β . Leur dispersion est linéaire à cette énergie de photons.

Les deux bandes α sont visibles dans toutes les orientations et polarisations. D'après la Table 9.1, cette observation est en faveur pour ces bandes d'une origine orbitale d_{xz} , d_{yz} , qui sont en première approximation dégénérées en raison de l'axe de symétrie d'ordre 4 du système. En effet, une combinaison de ces deux orbitales aura toujours une composante paire et une impaire, ce qui signifie que ces bandes seront toujours observables. L'existence de deux bandes distinctes sera plus visible à basse énergie de photon, comme montré dans la suite sur la fig. 9.10.

La bande externe, β , est toujours présente sur les spectres sauf dans l'orientation ΓM en pol s, comme montré sur la fig. 9.4 (f). La bande β a donc un caractère prédominant pair et une petite composante impaire. Il existe plusieurs possibilités pour son attribution :

- (1) β est composée de la combinaison de d_{xz} , d_{yz} qui est paire selon ΓM , soit $\frac{d_{xz}+d_{yz}}{\sqrt{2}}$
- (2) β est majoritairement composée de d_{z^2} , qui est toujours paire, hybridée avec d_{xy}/d_{yz} de façon à avoir une petite composante impaire le long de ΓX .
- (3) β est composée de d_{xy} le long de ΓM et de $d_{x^2-y^2}$ le long de ΓX , ce qui lui permettrait d'être toujours paire.

Il est nécessaire de considérer les propriétés de symétrie du réseau afin d'imposer des contraintes aux possibles hybridations entre orbitales. La description détaillée des effets des propriétés de symétrie sur les états électroniques dans les solides peut être trouvée dans la Ref. [240].

Seules les orbitales ayant la même symétrie par rapport au groupe du vecteur d'onde peuvent s'hybrider entre elles ; le groupe du vecteur d'onde étant le groupe formé des éléments laissant le vecteur d'onde inchangé. Ce groupe varie en fonction de la position dans la première zone de Brillouin ; au point Γ , il est similaire au groupe d'espace du cristal (dans notre cas, $4/mmm$). Typiquement, sa symétrie sera élevée aux points de haute symétrie de la zone de Brillouin, moins dans les directions de haute symétrie, et sera réduit à l'unique élément identité à un point quelconque de la zone de Brillouin.

La table de caractères du groupe $4/mmm$ est donnée en Table 9.2. Ainsi, au point Γ , seules les orbitales d_{xz} et d_{yz} , appartenant à la représentation doublement dégénérée E_g , peuvent s'hybrider.

Le groupe du vecteur d'onde dans la direction de l'espace réciproque étudié ici, l'axe ΓZ , est $4mm$; en effet, le seul élément de symétrie perdu par rapport au point Γ est le miroir horizontal σ_h . Dans ce groupe, seule l'orbitale d_{z^2} reste complètement symétrique, et conserve la représentation A_{1g} . Cela signifie que

9.3. STRUCTURE DE BANDES DE $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ À PROXIMITÉ DU NIVEAU DE FERMÍ

| 4/mmm | E | $2C_4$ | C_2 | $2C'_2$ | $2C''_2$ | i | $2S_4$ | σ_h | $2\sigma_v$ | $2\sigma_d$ | |
|----------|-----|--------|-------|---------|----------|-----|--------|------------|-------------|-------------|-------------------------|
| A_{1g} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $x^2 + y^2, z^2$ |
| A_{2g} | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | R_z |
| B_{1g} | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | $x^2 - y^2$ |
| B_{2g} | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | xy |
| E_g | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | (R_x, R_y) (xz, yz) |
| A_{1u} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| A_{2u} | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | z |
| B_{1u} | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | |
| B_{2u} | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | |
| E_u | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | -2 | 0 | 2 | 0 | 0 | (x, y) |

TABLE 9.2: Table de caractères du groupe d'espace 4/mmm

dans la direction ΓZ , l'orbitale d_{z^2} ne peut s'hybrider avec aucune autre, et qu'une bande constituée de cette orbitale ne peut en contenir aucune autre.

Toutefois, il faut souligner que l'unique bande présente exactement le long de ΓZ est la bande non-dispersive, à une énergie de liaison de -200 meV, visible dans les fig. 9.4 (a) et (d). Cette dernière étant paire, car mesurable uniquement en pol p, elle est certainement constituée de l'orbitale d_{z^2} . La bande β , elle, est située à $k_{\parallel} \cong 0.18 \text{ \AA}^{-1}$ de la direction ΓZ . Ainsi, l'hypothèse (2) pourrait impliquer la présence non pas d'une seule bande β , mais de deux, l'une paire et constituée de d_{z^2} , l'autre impaire et constituée de d_{xy}/d_{yz} .

Afin de discriminer ces trois solutions nous devons prendre un autre paramètre en considération, l'asymétrie visible sur les images d'ARPES entre le côté $k_{\parallel} < 0$ et $k_{\parallel} > 0$. En effet, en calculant les éléments de matrice de photoémission pour chacune des orbitales possibles, il est possible de vérifier laquelle des trois solutions correspond aux mesures. Il faut noter que cette asymétrie est beaucoup plus forte à basse énergie de photon ; en effet, il faut alors tourner beaucoup plus l'échantillon, ce qui rend la géométrie expérimentale moins symétrique lors des mesures de chacun des côtés $k_{\parallel} < 0$ et $k_{\parallel} > 0$. Ainsi, il est plus judicieux de considérer les spectres obtenus à basse énergie de photons, qui sont présentés en fig. 9.10. La fig. 9.10 (a) permet de noter une intensité plus grande pour β du côté $k_{\parallel} > 0$, pour $h\nu < 10$ eV. Or, d'après les résultats présentés en fig. 9.2, la seule orbitale satisfaisant cette condition est la d_{z^2} . Elle constitue donc majoritairement la bande β , ce qui implique d'après l'argument de symétrie précédent qu'il existe en réalité deux bandes β , l'une paire, β_{π} , constituée de l'orbitale d_{z^2} et présente à la fois le long de ΓX et de ΓM , et l'autre impaire, β_{σ} , constituée de d_{xy} ou d_{yz} . Il faut noter que si β_{σ} est constituée de d_{xy} cela expliquerait qu'elle ne puisse être mesurée le long

de ΓM en polarisation s : en effet, dans cette direction, d_{xy} est paire et donc β_σ apparaît uniquement en polarisation p, confondue avec β_π .

Nous verrons comment évolue l'intensité relative des différentes bandes β en fonction de k_z dans le paragraphe 9.4, mais pour le moment je vais également présenter les résultats obtenus sur la poche d'électrons.

9.3.2 La poche d'électrons

La poche d'électrons γ est centrée autour de la direction XA soit au coin de la première zone de Brillouin à une distance $\pi/a=1.15 \text{ \AA}^{-1}$ de sa direction centrale ΓZ . Dans la géométrie expérimentale de la ligne BaDElPh, l'observation de γ n'est possible que si l'échantillon est orienté avec ΓX dans le plan de photoémission. Les images d'ARPES obtenues sur la poche d'électrons, pour $h\nu=31 \text{ eV}$, sont présentées en fig. 9.5, pour un échantillon dopé $x=0.08$.

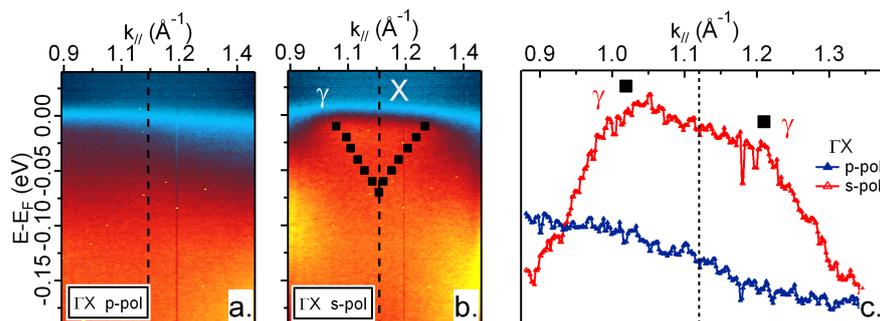


FIGURE 9.5: Images d'ARPES prises autour de la direction XA à $h\nu=31 \text{ eV}$, pour un échantillon orienté selon ΓX (a) pol p, (b) pol s. (c) MDC correspondantes.

La forme de la poche d'électron ressemble à un V dont le bas est situé à $\cong 70 \text{ meV}$ du niveau de Fermi. La dispersion est linéaire.

Nous observons que la bande γ n'est visible qu'en pol s. Cela signifie que son origine est soit d_{yz} soit d_{xy} . La dispersion de la poche d'électrons selon la direction k_z est très faible [96], ce qui montre son caractère bidimensionnel, en accord avec une origine d_{xy} , une orbitale dont les lobes sont dans le plan (x,y). Cependant, je ne peux pas trancher de façon absolue entre les origines d_{yz} et d_{xy} ; pour cela, il faudrait utiliser une autre géométrie permettant d'atteindre le point X de la zone de Brillouin sans placer l'échantillon dans la direction ΓX (par exemple en faisant tourner l'échantillon dans le plan (y,z)).

9.3.3 Evolution de la structure électronique en fonction du dopage en électrons

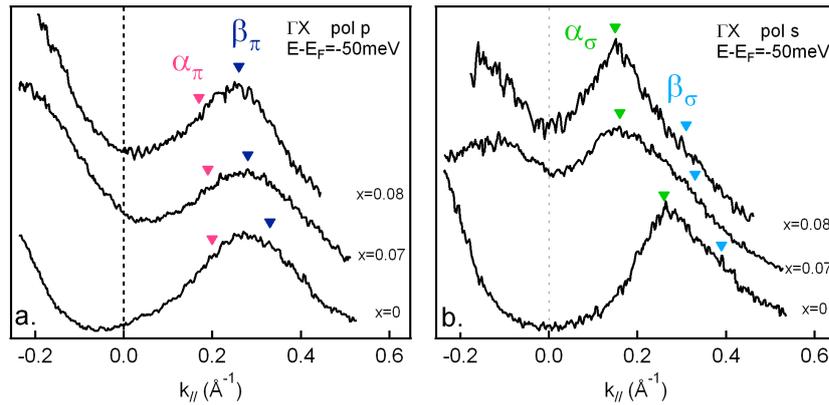


FIGURE 9.6: Evolution de la taille des poches de trous en fonction du dopage en cobalt, MDC prises à $h\nu=31$ eV, (a) pol p et (b) pol s.

J'ai étudié plusieurs échantillons présentant différents dopages en cobalt. Le fait de doper en cobalt apporte des électrons dans le système, ce qui a pour effet de réduire la taille des poches de trous. Cet effet est visible sur la figure 9.6.

Un autre effet doit être considéré lorsqu'on varie le taux de cobalt, qui est l'apparition à basse température de la phase Onde de Densité de Spin (SDW, dont la structure est expliquée dans le paragraphe 3.4) pour $x < 0.065$. Cette phase SDW induit une reconstruction électronique très importante et complexe. J'ai en partie mesuré par ARPES cette structure électronique, et le résultat pour $h\nu=9$ eV est donné en fig. 9.7 pour un échantillon non-dopé, avec en comparaison un échantillon dopé $x=0.08$, à la même température de 14 K (attention, l'échelle en énergie des images est différente pour les deux échantillons). Dans le cas du non-dopé, la bande β n'apparaît qu'à $E - E_F = -40$ meV, et elle semble donc présenter un gap. De plus, la dispersion observée en pol s est fortement modifiée par la phase SDW pour les deux bandes visibles. Cependant, il faudrait effectuer ces mesures dans toute la zone de Brillouin, car le changement de structure électronique est beaucoup plus complexe, et consiste notamment en une levée de dégénérescence des bandes qui ne peut être comprise qu'avec une vision d'ensemble de la structure électronique.

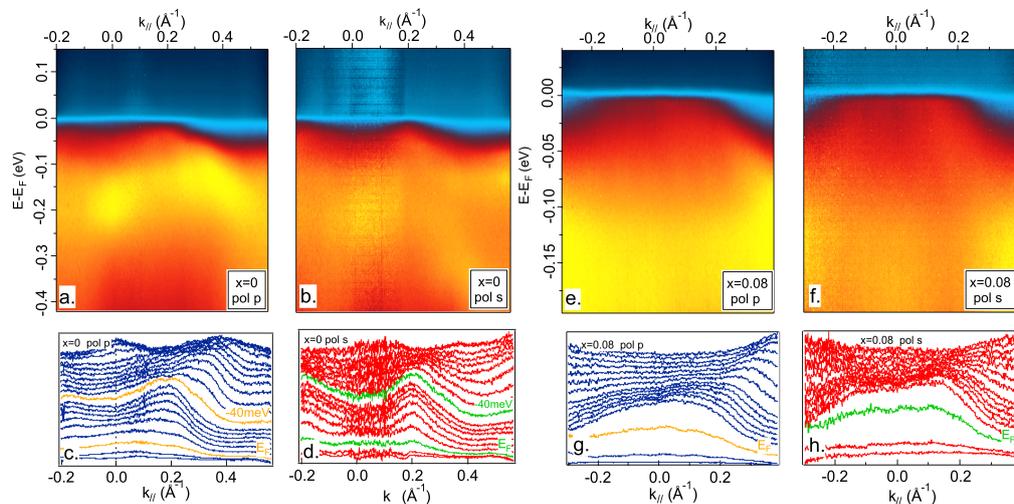


FIGURE 9.7: Mesures prises dans l'orientation ΓX : (a) et (c) images ARPES et MDC pour $x=0$, pol p, (b) et (d) images ARPES et MDC pour $x=0$, pol s, (e) et (g) images ARPES et MDC pour $x=0.08$, pol p, (f) et (h) images ARPES et MDC pour $x=0.08$, pol s.

9.4 Dispersion mesurée à basse énergie de photons

J'ai utilisé la particularité de la ligne de lumière BaDEIPh, qui est son domaine spectral dans l'ultraviolet proche, afin de réaliser des expériences d'ARPES à très basse énergie de photon. Cela permet en effet (voir paragraphe 5.2.3) d'augmenter la sensibilité au volume des mesures, comme cela a été montré précédemment lors de l'étude de V_2O_3 [41]. De plus, la résolution en vecteur d'onde est nécessairement améliorée lorsque $h\nu$ diminue, ce qui est important pour distinguer les bandes entre elles dans un composé où leur nombre même est toujours controversé.

9.4.1 Dispersion selon k_z

Lorsque l'énergie de photon varie, différents plans sont sondés dans la direction ΓZ . La relation entre k_z et $h\nu$ est donnée par :

$$k_z = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \sqrt{h\nu - \phi + V_0} \quad (9.8)$$

où ϕ est la fonction de travail du matériau, usuellement de l'ordre de 4 à 5 eV, et V_0 un potentiel interne qui repère l'énergie des états du vide par rapport au niveau de Fermi (comme montré dans la fig. 5.2). En pratique, il est possible

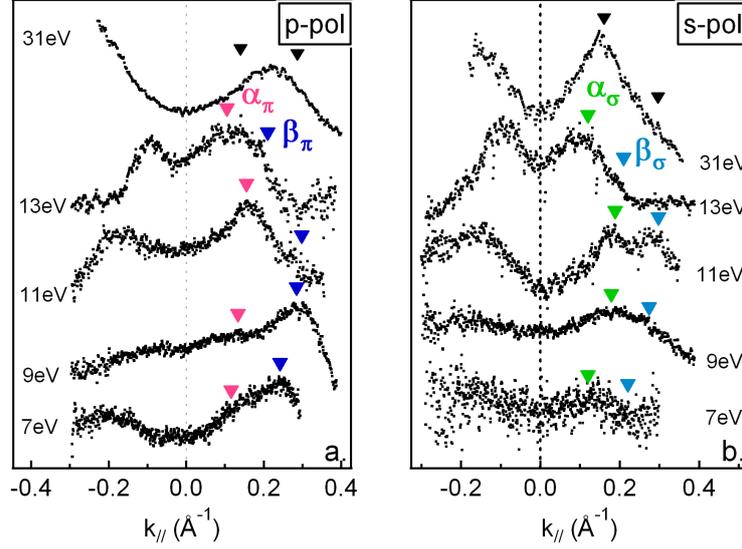


FIGURE 9.8: Spectres MDC d'ARPES, pour l'orientation ΓX , en fonction de l'énergie de photon pour $6 \text{ eV} < h\nu < 13 \text{ eV}$ pour (a) pol p et (b) pol s.

(bien que cela demande des modifications non-triviales du montage expérimental d'ARPES) de mesurer ϕ , par contre V_0 est ajusté de façon à rendre compte de la dispersion des bandes. J'ai utilisé $\phi=4.307 \text{ eV}$ (qui est en fait la fonction de travail de l'analyseur de BaDElPh) et $V_0=16 \text{ eV}$. Les basses énergies utilisées vont de 6 eV à 13 eV , ce qui correspond à une variation de k_z entre 0.43 et 1.25 \AA^{-1} modulo $4\pi/c$, qui est la périodicité dans l'espace réciproque de BaFe_2As_2 [96]. Le plan $k_z = 0$ correspond au plan ΓMX et la plan $k_z = 1$ au plan ZRA . Les MDC prises à $E - E_F = -50 \text{ meV}$ et aux basses énergies de photons sont données en fig. 9.8 pour les deux polarisations étudiées s et p et un échantillon orienté selon ΓX .

Pour des énergies de photons $h\nu < 10 \text{ eV}$, soit $k_z < 0.9$, les spectres sont similaires à ceux observés à $h\nu=31 \text{ eV}$ (qui correspond à $k_z = 0.9$). Par contre, un phénomène intéressant apparaît pour $h\nu=10, 11 \text{ eV}$: les intensités relatives des bandes β_σ et β_π sont modifiées, comme montré sur la fig. 9.9, qui compare les images et les MDC correspondant aux énergies $9, 10$ et 11 eV , de telle sorte qu'à 11 eV l'intensité de β_π est très faible par rapport à celle de β_σ (fig. 9.9 (i)). Cet effet n'avait pas été mesuré jusqu'à présent, et n'est probablement observable que grâce à la haute résolution en vecteur d'onde couplée à la sensibilité au volume de ces mesures.

La dispersion le long de k_z des trois bandes observées est donnée en fig. 9.10, où les valeurs indiquées de k_F , vecteur de Fermi, sont extraites des MDC à $E -$

$E_F = -10$ meV. Cette figure met en évidence le caractère tri-dimensionnel de la surface de Fermi des trous, car la taille des poches varie fortement en fonction de k_z pour atteindre leur maximum en $k_z = 1$. De plus, les deux bandes α sont aisément distinguables, α_π étant de plus petits k_F que α_σ . Cette distinction a été aperçue par Thirupathiah *et al.* [103], mais pas de façon évidente permettant de donner des valeurs différentes de k_F pour ces deux bandes, et est due à la haute résolution en vecteur d'onde de mes données, apportant la preuve que les deux bandes α ne sont pas dégénérées.

Il est aussi possible d'observer le changement relatif d'intensité des deux bandes β , β_σ devenant plus intense que β_π dans le plan $k_z = 1$, grâce à la taille des marqueurs de la fig. 9.10.

Il est possible d'extraire des valeurs quantitatives de ces mesures. En considérant des dispersions linéaires, comme c'est le cas pour $k_z > 0.5$, les vitesses de Fermi sont les pentes des dispersions $E(\mathbf{k})$. Elles sont reportées dans la table 9.3 ainsi que les vecteurs de Fermi k_F mesurés ; ces valeurs ont été obtenues pour $h\nu = 31$ eV. La gamme de variation des vecteurs d'onde de Fermi mesurés pour les poches de trous (montrées dans la fig. 9.10) est également indiquée, ainsi que la valeur obtenue à $h\nu = 31$ eV pour la poche d'électrons. Je n'ai pas effectué de mesure de dispersion selon k_z pour la poche d'électrons, car cela a déjà été fait et leur taille ne varie pas selon cette direction [96].

Les valeurs de k_F permettent d'obtenir le nombre de porteurs de charge dans le système. En effet, pour un système bidimensionnel, le théorème de Luttinger indique que le rapport entre l'aire englobée par une poche de la surface de Fermi et la surface de la première zone de Brillouin est égale au nombre de porteurs dans cette poche, même en présence de corrélations électroniques [241]. En appliquant ce théorème, j'ai calculé le nombre de porteurs pour chacune des bandes et par atome de fer par la formule suivante :

$$n_p = \frac{k_F^2 a^2}{4\pi} \quad (9.9)$$

où $a = 3.96$ Å est le paramètre cristallin dans le plan (x,y). J'ai tenu compte pour cette détermination de la dispersion en k_z de façon approchée, en utilisant un k_F effectif obtenu grâce aux valeurs de k_F mesurées à basses énergies de photons, présentées dans la fig. 9.10.

J'obtiens ainsi un nombre total de 0.072 électrons et 0.0542 trous par atome de fer. La valeur 0.072 électrons est proche du dopage en Co, de 0.08. La densité totale de porteurs au niveau de Fermi peut donc être calculée, et vaut 0.1262 porteurs par atome de fer. En considérant que ces porteurs appartiennent aux orbitales 3d du fer, dont la dispersion s'étend jusqu'à 2 eV en-dessous du niveau de Fermi (d'après les calculs LDA de Markus Aichhorn), cela m'amène à une

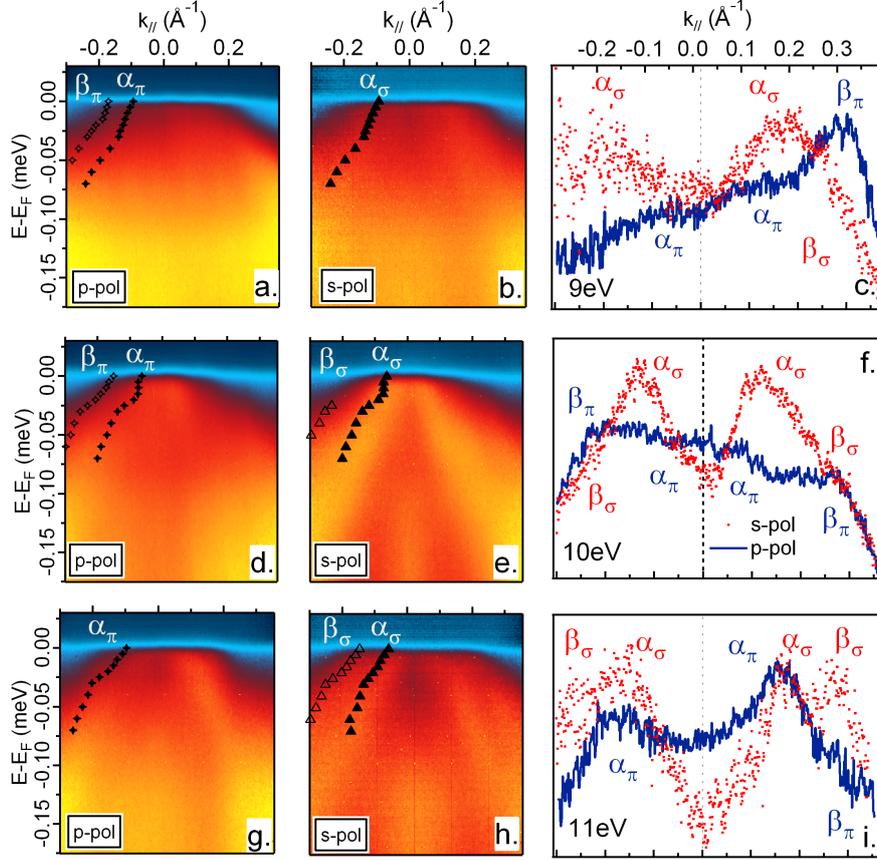


FIGURE 9.9: Images d'ARPES et MDC relevées à $E - E_F = -50$ meV montrant le changement de symétrie de β dans le plan $k_x = 1$ (a)-(b) $h\nu = 9$ eV, $k_z = 0.80$; (c)-(d) $h\nu = 10$ eV, $k_z = 0.92$; (e)-(f) $h\nu = 11$ eV, $k_z = 1.03$.

densité par cellule unitaire primitive (dans laquelle il y a deux atomes de fer)
 $N(E_F) = 3.962$ eV $^{-1}$.

9.4.2 Conclusion sur l'origine orbitale des poches de trous

Ces expériences avaient pour but la détermination du caractère orbital des poches de trous dans $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, et j'ai apporté plusieurs éléments de réponse jusque-là inédits. Les trois poches de trous ont été distinguées, et les deux poches internes α sont en accord avec un caractère d_{xz}, d_{yz} .

Plus précisément, le long de ΓX α_π est probablement formée de d_{xz} et α_σ de d_{yz} . Le long de ΓM , α_π est probablement formée de $\frac{d_{xz} + d_{yz}}{\sqrt{2}}$ et α_σ de $\frac{d_{xz} - d_{yz}}{\sqrt{2}}$. Il

| poche | k_F (\AA^{-1}) | v_F (\AA^{-1}) | n_p /at. Fe |
|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------|
| α_π | 0.053-0.093 | 0.60 | 0.0054 |
| α_σ | 0.071-0.110 | 0.60 | 0.0088 |
| β | 0.158-0.225 | 0.49 | 0.040 |
| γ | 0.12 | 0.49 | 0.072 |

TABLE 9.3: Vecteurs de Fermi, vitesses de Fermi et nombre de porteurs par atome de fer dans $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, $x=0.08$. Les v_F sont obtenues pour $h\nu=31$ eV et les k_F pour 6 eV $< h\nu < 13$ eV (pour les poches de trous) et pour 31 eV (pour la poche d'électrons); et le nombre de porteurs est calculé à partir des k_F indiqués.

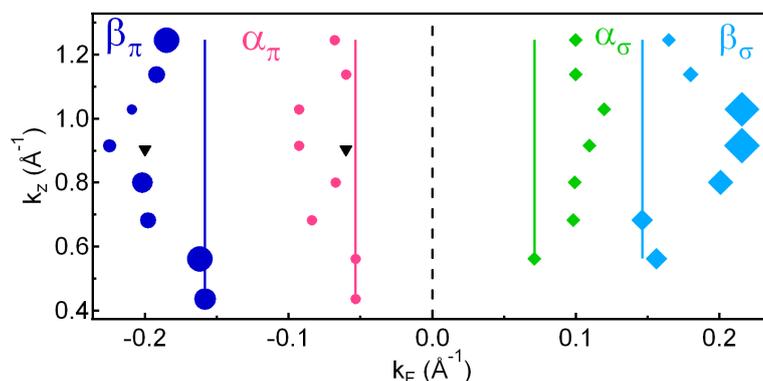


FIGURE 9.10: Dispersion selon k_z mesurée à basses énergies de photons. Les lignes droites sont des guides pour l'œil, mettant en évidence le caractère tri-dimensionnel des bandes. Les triangles noirs correspondent aux mesures à 31 eV.

n'est cependant pas possible de savoir si la bande mesurée paire le long de ΓX est aussi paire le long de ΓM , ou si elle devient impaire après rotation. Ce point est intéressant : en effet, si la poche α_π le long de ΓX reste paire le long de ΓM , alors nous sommes en présence de deux poches internes déconnectées et isotropes dans le plan (k_x, k_y) , une plus interne α_π et une plus externe α_σ (en effet, le long de ΓM comme de ΓX , le k_F de α_π est plus petit que le k_F de α_σ). Cette situation est illustrée dans la fig. 9.11 (a). Par contre, si cette poche devient impaire le long de ΓM , alors les deux poches sont entremêlées, comme cela a été mesuré dans le cas de $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ [242], dans ce cas la forme des deux poches n'est plus circulaire et ressemble à une fleur, comme montré dans la fig. 9.11 (b).

La bande externe β a un comportement intéressant lors de sa dispersion le long de k_z . Il est possible en effet qu'il y ait deux bandes distinctes : β_π , observable

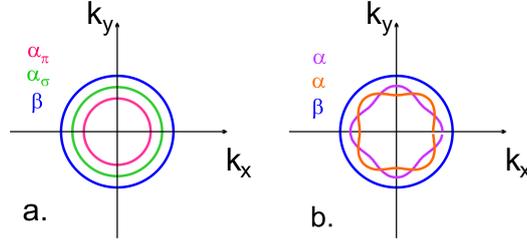


FIGURE 9.11: Possibilités pour la dispersion dans la plan (k_x, k_y) .

dans la plus grande partie de la première zone de Brillouin, est constituée de d_{z^2} , et son intensité décroît fortement dans le plan $k_z = 1$. En revanche, β_σ semble composée de d_{xy} (ou d_{yz} , uniquement le long de ΓX), et son intensité est très faible sauf dans un intervalle d'environ ± 0.1 autour du plan $k_z = 1$. Une autre possibilité est qu'il n'y ait qu'une seule bande β , constituée d'une hybridation entre les orbitales d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}/d_{xz}$ et d_{xy}/d_{yz} . Dans ce cas, l'origine principale de cette bande est d_{z^2} dans la quasi-totalité de la première zone de Brillouin à part le plan $k_z = 1$; dans ce plan, cette bande change de caractère orbitalaire pour devenir majoritairement constituée de d_{xy}/d_{yz} .

La présence de ce changement d'origine orbitale n'avait jamais été observée jusque-là; un comportement opposé a même été reporté par Thirupathaiiah *et al* [103], qui concluent que β n'apparaît que dans le plan $k_z = 1$ (où son k_F est maximum, rendant son observation plus facile), mais que de plus dans ce plan son caractère est d_{z^2} . Je suis néanmoins confiante dans mes résultats, qui ont été observés dans des conditions expérimentales optimales.

L'observation de l'orbitale d_{z^2} est rarement prédite théoriquement pour expliquer la formation des poches de trous. Cependant, comme expliqué dans la section 3.4, elle peut apparaître après l'introduction dans les calculs de structure électronique des corrélations entre électrons. Dans [91], Wang *et al.* expliquent qu'en raison du fort effet du couplage inter-orbitaire de Hund, la bande β peut devenir majoritairement composée de l'orbitale d_{z^2} . Mes observations sont en accord avec ce résultat.

9.5 Modification de la structure électronique des poches de trous à la transition supraconductrice

La symétrie et l'amplitude du paramètre d'ordre dans les pnictures de fer est toujours une question ouverte (voir paragraphe 3.5.3), dont la détermination expérimentale est rendue difficile dans les composés $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ dont la T_c

est plus faible que celle des systèmes $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. Dans ces derniers composés, plusieurs études ARPES ont mis en évidence l'inéquivalence du gap entre les différentes poches de trous [122, 123, 124, 125, 126]. Le long de ΓX , la poche externe (γ'), composée de l'orbitale d_{xy} , possède le gap de plus faible amplitude, et les deux poches internes n'ont pas le même gap non plus. La poche la plus interne (α'), composée de l'orbitale d_{yz} , a un gap plus faible que la seconde poche interne (β'), composée de l'orbitale d_{xz} [125]. De plus, cette dernière possède le caractère le plus tri-dimensionnel : à la fois la dispersion le long de k_z la plus marquée, ainsi que l'amplitude du gap qui est maximale dans le plan $k_z=0$.

La seule étude concernant les spécimens dopés en électrons n'ayant mesuré le gap que sur la poche de trous β , j'ai effectué une étude plus complète de ces composés dans le but de déterminer les effets de la transition supraconductrice sur la structure électronique. En effet, dans un tel système multi-bandes, la supraconductivité peut avoir différents effets sur les différentes bandes, qui ne peuvent être mesurées séparément que grâce à la résolution en vecteur d'onde de l'ARPES. Cela a été appliqué avec succès au cas du supraconducteur conventionnel 2H-NbSe_2 , dont le gap supraconducteur n'apparaît que sur certaines poches de la surface de Fermi [243].

La présence d'un gap est visible par un décalage du niveau de Fermi vers les plus grandes énergies de liaisons. En général, dans le cas d'un gap supraconducteur (gap SC), ce décalage est associé à l'apparition d'une quasiparticule, reflétant le transfert de poids spectral intra-bande, car le poids spectral total doit être conservé [128]. La forme de la densité d'état suit alors la fonction spectrale BCS :

$$\pi A(\mathbf{k}, \omega) = \frac{u_k^2 \Gamma}{(\omega - E_k)^2 + \Gamma^2} + \frac{v_k^2 \Gamma}{(\omega + E_k)^2 + \Gamma^2} \quad (9.10)$$

Où les facteurs de cohérences sont $u_k^2 = 1 - v_k^2$, décrivant le nombre de paires de Cooper dans les états occupés (existant avec la probabilité v_k) et dans les états vides (existant avec la probabilité u_k). L'ARPES donnant accès aux états occupés du système, elle permet de mesurer le second terme de cette équation [127]. Si un gap d'amplitude $|\Delta(k)|$ est présent, alors l'énergie des quasiparticules est donnée par $E_k = \sqrt{\epsilon_k^2 + |\Delta^2(k)|}$, où ϵ_k est l'énergie dans l'état normal. Sur la surface de Fermi, $k = k_F$, $\epsilon_k = E_F$ et les quasiparticules sont situées à une énergie $|\Delta(k)|$ du niveau de Fermi.

Ainsi, dans le cas d'un supraconducteur conventionnel, l'apparition des quasiparticules à une énergie $|\Delta(k)|$ coïncide avec l'ouverture du gap supraconducteur. Ce phénomène a aussi été observé dans les cuprates, qui sont des supraconducteurs mono-bande non-conventionnels.

La motivation de l'étude de la pnicature de fer $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, supraconducteur multi-bandes non-conventionnel, était de déterminer de quelle façon l'ouver-

ture du gap supraconducteur était accompagné de l'apparition des quasiparticules, et ce en fonction des bandes observées.

9.5.1 Simulations des changements de structure électronique accompagnant la supraconductivité

Afin d'appuyer les résultats expérimentaux observés, il est utile d'effectuer des simulations montrant les différentes possibilités au passage du système dans l'état supraconducteur. En effet, dans le cas d'un supraconducteur multi-bandes, il est possible que le gap SC s'ouvre sélectivement sur une ou plusieurs bandes, et pas sur d'autres.

La visualisation des variations de structure électronique peut être simplifiée en considérant les différences entre les spectres à vecteur d'onde fixé (EDC pour *Energy Dispersion Curve*) pour l'état SC et l'état normal (N). Les mesures dans la phase N ont été prises à 30 K, et dans la phase SC à 14 K. Cette différence de température entre les mesures résulte en une augmentation de la pente des EDC au niveau de Fermi, effet thermique résultant en une différence SC-N non négligeable.

Au passage à 14 K, quatre possibilités sont envisageables. Tout d'abord, il est possible qu'il n'y ait pas d'ouverture de gap SC, ni de quasiparticule ; il s'agit de la courbe bleu foncé dans la fig. 9.12 (a). La différence SC-N correspondante dans la fig. 9.12 (b) traverse la ligne de base horizontale exactement au niveau de Fermi, et son aire au-dessus ($E > E_F$) et en-dessous ($E < E_F$) du niveau de Fermi est identique ; cette courbe correspond uniquement à l'effet thermique.

La seconde possibilité est qu'il existe un gap SC, mais dont l'ouverture n'est pas accompagnée de la croissance d'une QP : il s'agit de la courbe rouge. La différence SC-N correspondant, dans la fig. 9.12 (b), traverse la ligne de base à une énergie inférieure au niveau de Fermi, et elle présente une aire en-dessous de ce niveau plus petite que l'aire au-dessus, reflétant la perte de poids spectral dans l'état SC.

Il est aussi possible qu'une quasiparticule croisse, mais sans ouverture du gap SC. En effet, dans les métaux, les quasiparticules métalliques sont plus intenses à basse température, lorsque celle-ci diminue par rapport à leur température de cohérence électronique. Cette situation correspond à la courbe bleu clair de la fig. 9.12 (a), et la différence obtenue montre un croisement de la ligne de base au niveau de Fermi, ainsi qu'une aire pour $E > E_F$ plus petite que pour $E < E_F$.

Enfin, la quatrième possibilité correspond au cas des supraconducteurs mono-bande : il y a croissance de la QP et ouverture du gap en même temps. Cette dernière situation aboutit à la différence orange en fig. 9.12 (b), où le croisement de la ligne de base s'effectue à $E < E_F$, et l'aire pour $E < E_F$ est plus petite ou

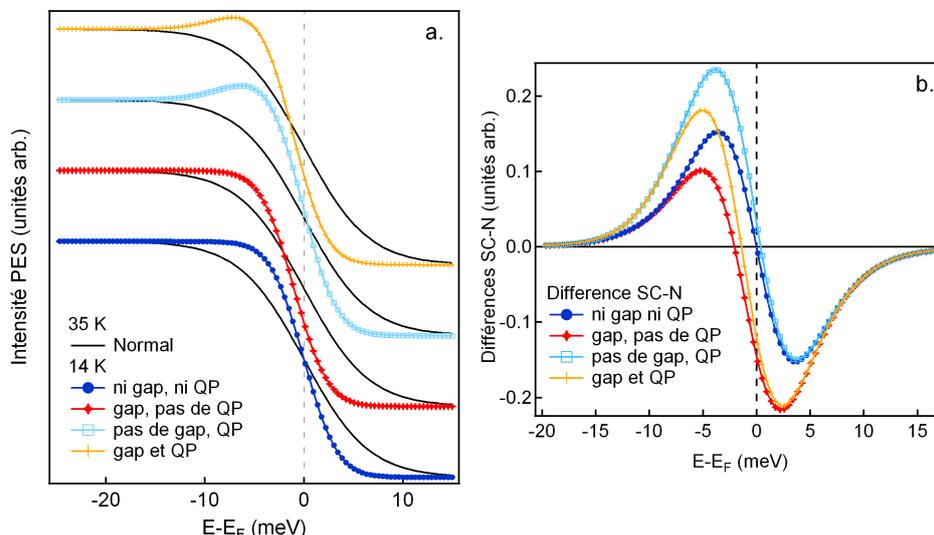


FIGURE 9.12: Simulations des variations de structure électronique au passage dans l'état supraconducteur. (a) EDC correspondant aux quatre possibilités : l'ouverture du gap est simulée par un décalage du niveau de Fermi de 1 meV, et la quasiparticule par une gaussienne à 8 meV du niveau de Fermi, de largeur 2 meV. Les températures sont de 30 K pour la phase normale et 14 K pour la phase supraconductrice, et les spectres sont convolués par une gaussienne de largeur 5 meV pour simuler la résolution expérimentale. (b) différences entre phase SC et N obtenues avec les simulations de la fig. (a).

du même ordre que celle pour $E > E_F$. Il est intéressant de noter que bien que le niveau de Fermi ait été décalé de la même quantité que pour le second cas (gap mais pas de QP), le croisement de la ligne de base a lieu plus proche du niveau de Fermi : la présence de la QP rapproche ce croisement du niveau de Fermi.

Dans la suite, je vais m'appuyer sur ces simulations afin de déterminer quels sont les changements électroniques provoqués par l'apparition de la supraconductivité dans $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$.

9.5.2 Etude dans la direction ΓX et effet de la sensibilité au volume

J'ai relevé les spectres de photoémission sur les images aux k_F correspondants à la position des bandes, en effectuant un cycle à travers la transition supraconductrice 14 K (SC)-30 K (normal)-14 K (2) (SC). Les différences observées entre les phases normale et SC sont parfaitement reproductibles, comme montré en fig. 9.13

9.5. MODIFICATION DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES POCHES DE TROUS À
LA TRANSITION SUPRACONDUCTRICE

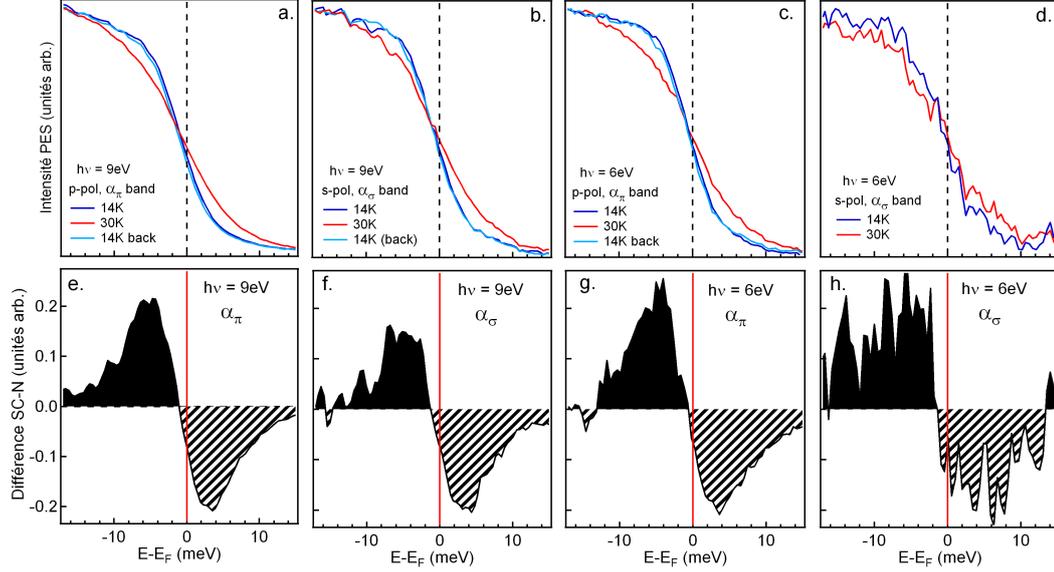


FIGURE 9.13: Spectres de photoémission à travers la transition supraconductrice correspondants aux bandes α dans la direction ΓX (a) et (b) $h\nu=9$ eV, $x=0.07$, (c) et (d) $h\nu=6$ eV, $x=0.08$. (e)-(h) différence entre les spectres obtenus dans la phase supraconductrice et dans la phase normale.

et 9.14. Ces spectres, pour l'orientation ΓX , sont donnés en fig. 9.13 pour les deux bandes α et deux énergies de photons, $h\nu=6$ et 9 eV. Les spectres à $h\nu=9$ eV montrent un décalage du niveau de Fermi de 0.6 meV pour α_π et 1.1 meV pour α_σ .

Afin d'observer la présence du gap SC, les différences entre les spectres SC-N sont donnés en fig. 9.13 (e) et (f) ; ces différences croisant la ligne de base à une énergie $E < E_F$, attestant de l'existence du gap SC. De plus, les spectres dans la phase SC comportent une QP, comme cela est visible grâce à la comparaison entre les données expérimentales et les simulations dans les fig. 9.15 (a) et (b). Il est clair que les données montrent un comportement similaires aux simulations où un gap SC et une QP sont tous les deux présents. Nous pouvons noter que l'amplitude de la QP est supérieure pour α_π par rapport à α_σ .

Les spectres obtenus à $h\nu=6$ eV pour les bandes α_π et α_σ sont donnés en fig. 9.13 (c) et (d). De même que pour les spectres à 9 eV, la supraconductivité conduit à un décalage du niveau de Fermi et à la croissance d'une QP. Les différences SC-N obtenues à cette énergie de photons sont présentées en fig. 9.13 (g) et (h), qui ont la même échelle que les fig. 9.13 (e) et (f). Cela permet de visualiser que les QP mesurées à 6 eV ont une amplitude légèrement supérieures à celles

mesurées à 9 eV (bien que le rapport signal-sur-bruit des spectres en polarisation s soient trop faibles pour donner une affirmation quant à α_σ).

Deux différents effets contribuent probablement à l'augmentation de l'amplitude mesurée des QP. Le premier est la sensibilité au volume, qui augmente lorsque l'énergie cinétique des photoélectrons est réduite (voir le paragraphe 5.2.3), ce qui correspond à une réduction de l'énergie des photons. L'augmentation de l'intensité des QP dans le volume des systèmes fortement corrélés a été mise en évidence dans d'autres matériaux, comme V_2O_3 [41]. Cela favoriserait donc la présence d'interactions électroniques dans ce pnicture de fer, car dans un métal usuel la profondeur de la surface "morte", dans laquelle les QP sont atténuées en raison de la reconstruction de la structure de bandes à la surface, est de l'ordre de quelques Angströms, plus faible que la différence de profondeur sondée avec des photons de 6 et 9 eV. La seconde contribution à l'augmentation de l'amplitude des QP pour $h\nu=6$ eV pourrait être la dispersion le long de k_z . Comme détaillé dans le paragraphe 9.10, $h\nu=6$ eV correspond à $k_z \cong 0.4$, plus proche de Γ que le plan sondé à $h\nu=9$ eV, qui est $k_z \cong 0.8$. Ainsi, les k_F des bandes étant plus faibles, elles ont un plus fort recouvrement au niveau de Fermi entre elles. Cela peut conduire à l'augmentation de l'intensité de la QP, qui provient alors de plusieurs bandes en même temps.

9.5.3 Etude dans la direction ΓM et évidence du transfert inter-bandes de poids spectral à la transition supraconductrice

Les spectres montrant les changements de densité électronique pour les deux bandes α et la bande β , obtenus à $h\nu=9$ eV dans la direction ΓM , sont présentés en fig. 9.14. Cette géométrie permet de ne pas mesurer la bande β en pol s , pour $h\nu=9$ eV.

Les variations de densité électronique sont les suivants : les bandes α sont caractérisées par un décalage du niveau de Fermi, de 0.5 meV pour α_π et 1.0 meV pour α_σ . Le décalage pour β est plus faible, inférieur à 0.5 meV, mais cependant présent comme l'atteste la différence SC-N présentée en fig. 9.14 (e).

De même que pour la bande α_π observée le long de ΓX , la comparaison avec les simulations donnée en fig. 9.15 (b) atteste de la présence de QP supraconductrices pour la bande α_π . En revanche, si l'on compare les différences SC-N pour la bande α_σ le long de ΓM avec les simulations (fig. 9.15 (c)), il est clair qu'un gap SC est présent mais qu'il n'y a pas de QP ; il semble même que la différence montre un poids spectral pour $E < E_F$ inférieur au cas où il n'y a pas de QP. Pour la bande β , la comparaison avec les simulations en fig. 9.15 (d) semble montrer soit qu'il n'y a pas de QP, soit que son amplitude est très faible.

L'amplitude de la QP ainsi que les changements de structure électronique à

9.5. MODIFICATION DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES POCHEs DE TROUS À LA TRANSITION SUPRACONDUCTRICE

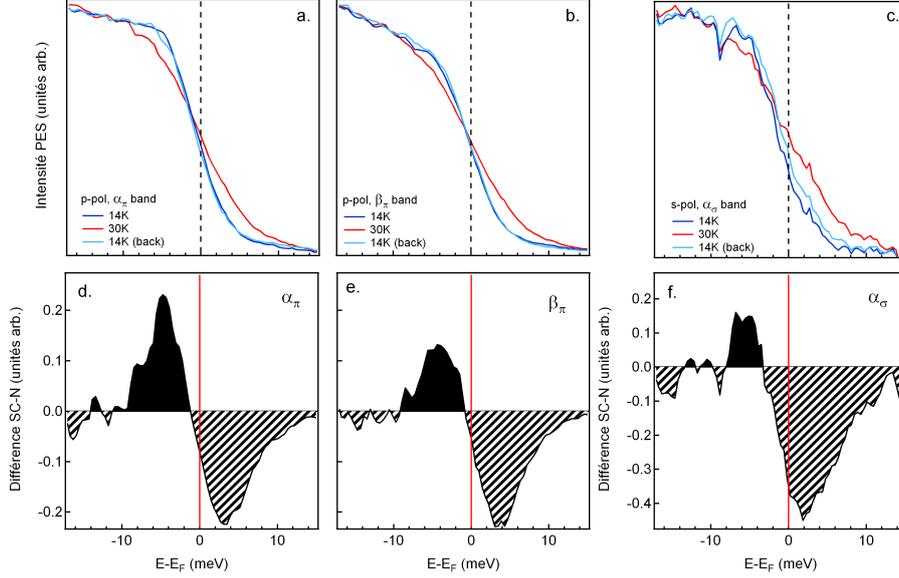


FIGURE 9.14: Spectres de photoémission à travers la transition supraconductrice correspondants aux bandes α et β dans la direction ΓM , pour $h\nu = 9$ eV, $x=0.07$.

la transition sont donnés en fig. 9.16. Dans cette figure, je présente les images obtenues en effectuant la différence entre les images d'ARPES dans la phase SC-celles dans la phase normale. Cette cartographie de différences SC-métal permet de montrer les mouvements de poids spectral à la transition. Le gap est visible comme un signal négatif au niveau de Fermi (bleu foncé), et les QP comme signal positif (rouge foncé). La QP est toujours plus intense en pol p qu'en pol s, et atteint son intensité maximale en pol p sur la bande α_π .

Ainsi, il existe une reconstruction importante de la structure électronique à proximité du niveau de Fermi lors de la transition supraconductrice. L'ouverture du gap est maximale sur les bandes α , tandis que le poids spectral perdu à cette occasion semble redistribué aux différentes bandes. Ce phénomène est très intéressant car il n'a encore jamais été observé lors d'une transition supraconductrice. La structure électronique multi-bandes donne ainsi accès à des transformations inédites. La présence du gap minimal sur la bande β soulève le problème du lien entre le nesting des bandes et la supraconductivité : en effet, dans les systèmes 122 dopés en trous, le gap avait une amplitude maximale sur les poches de trous présentant le meilleur nesting avec les poches d'électrons. Cela a été interprété en faveur des diffusions inter-bandes, favorisant la supraconductivité qui aurait alors une origine proche de celle du magnétisme dans ces systèmes.

Mon étude du composé 122 dopé en électrons semble avoir des conclusions

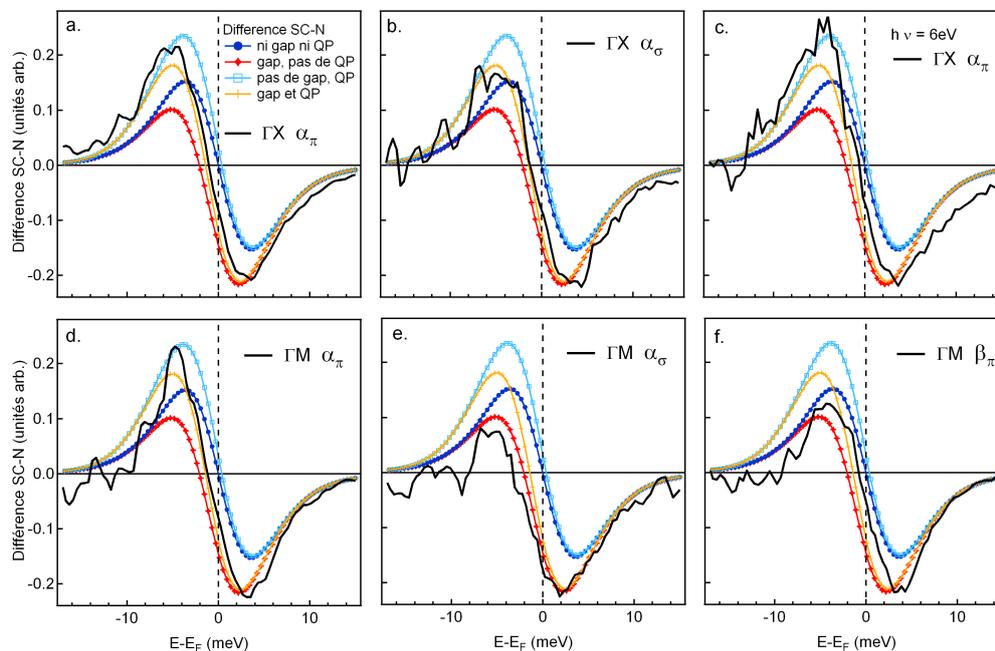


FIGURE 9.15: Différences entre les spectres de photoémission supraconducteur-normal : comparaison entre les mesures expérimentales et les simulations (a)-(c) dans la direction ΓX et (d)-(f) dans la direction ΓM .

différentes. Le gap SC apparaît sur les bandes présentant le moins bon nesting avec les poches de trous. De plus, alors que dans le composé dopé en K le gap sur les poches internes le plus grand était associé à l'orbitale d_{xz} et le plus faible à l'orbitale d_{yz} , le système dopé en Co présente un gap maximal sur la poche composée de d_{yz} et minimal sur celle composée de d_{xz} . Les différences de structure électronique entre ces deux matériaux montrent la complexité de cette dernière dans les pnictures de fer, ce qui explique les très nombreuses études théoriques contradictoires à leur sujet. Une très faible variation du nombre de porteurs ou des paramètres cristallins semble résulter en des changements fondamentaux dans la structure électronique de ces systèmes.

9.6 Conclusion

J'ai ainsi mené une étude de la structure électronique de composés $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. Cette dernière est complexe, en raison de la présence de plusieurs bandes à proximité du niveau de Fermi, et je me suis concentrée sur l'étude à basse énergie de photons. Cela m'a permis de mettre en évidence le caractère

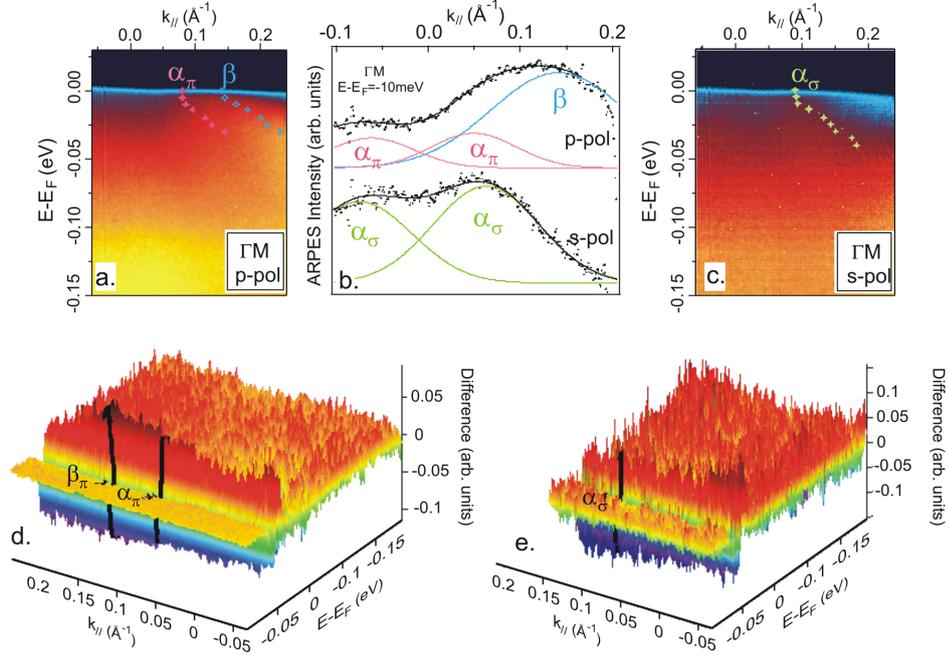


FIGURE 9.16: Différences de structure électronique entre les phases supraconductrice et métallique le long de ΓM pour $x=0.07$. (a)-(c) Images ARPES et MDC montrant les positions des bandes, (d)-(e) images obtenues en effectuant les différences entre les images d'ARPES des phases SC et normale.

orbital de chacune des poches de la surface de Fermi, et de mesurer la forte dispersion en k_z de ces matériaux. Les deux poches internes α sont probablement composées des orbitales d_{xz} , d_{yz} et leur dispersion dans le plan (k_x , k_y) a été analysé pour la première fois grâce à la haute résolution en vecteur d'onde de mes mesures. La bande externe β , quant à elle, a un caractère orbital complexe ; elle est majoritairement composée de d_{z^2} dans la quasi-totalité de la première zone de Brillouin. Dans une bande d'épaisseur $\approx \pm 0.1$ autour du plan $k_z = 1$, β apparaît principalement composée de d_{xy} ou d_{yz} , ce qui signifie soit qu'elle change de caractère orbital dans ce plan soit qu'il existe deux bande β distinctes dont l'intensité relative varie dans la première zone de Brillouin. L'origine d_{z^2} explique la forte tri-dimensionnalité de cette poche, et son changement de symétrie est un point capital pour les théoriciens, qui pourra leur permettre de valider ou non les modèles qu'ils considèrent.

L'étude de la structure électronique en fonction de la température autour de T_c m'a permis de mettre en évidence d'importantes modifications, jusque-là jamais observées dans les transitions supraconductrices. En effet, un gap a été mesuré

sur les trois poches de trous, mais l'ouverture de ce gap SC n'est pas directement corrélée à la présence de quasiparticules supraconductrices. Ainsi, la transition supraconductrice aboutit à un transfert de poids spectral, soit intra-bande dans la direction ΓZ soit inter-bandes. Cette modification de structure électronique est complexe, et différente de celle observée dans les autres supraconducteurs, multi-bandes ou non. L'étude en fonction de k_z pourrait permettre de mesurer précisément les modifications, qui sont probablement dépendante de cette direction.

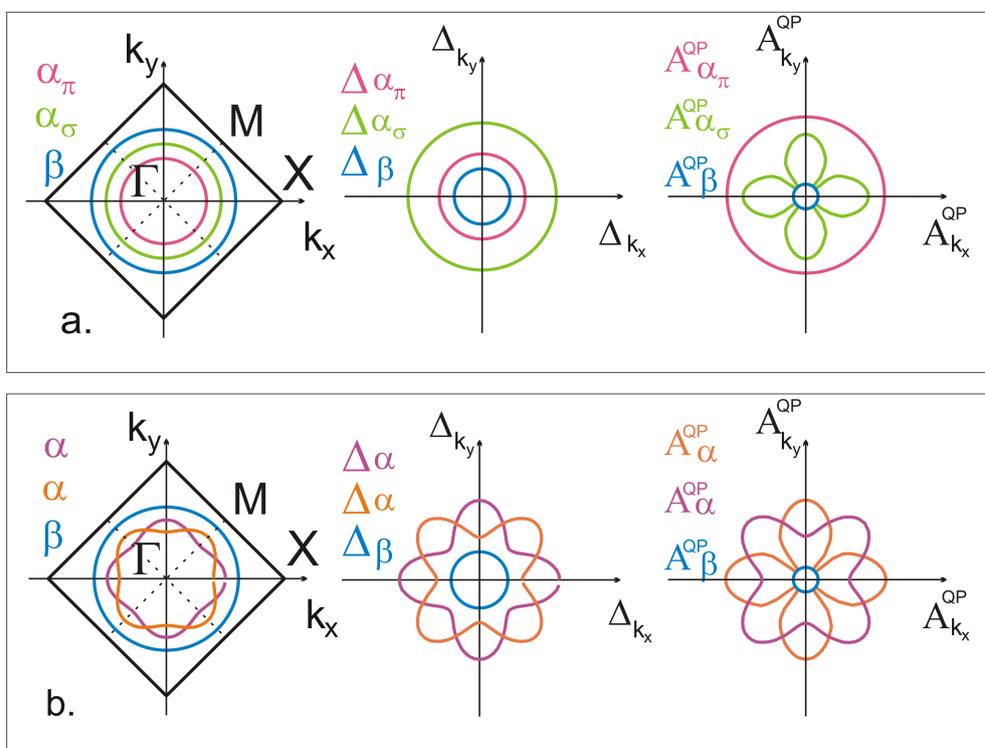


FIGURE 9.17: Possibilités pour la symétrie du gap supraconducteur et amplitude de la quasiparticule supraconductrice des poches de trous dans $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$.

Considérant les deux possibilités pour la dispersion des bandes α , décrites dans le paragraphe 9.4.2, j'obtiens deux possibilités pour la symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur. En effet, le gap mesuré en tant que décalage du niveau de Fermi est toujours plus grand pour la poche α_σ que pour la poche α_π , d'un facteur $\cong 2$. Cela signifie que si α_π et α_σ sont déconnectées, comme montré dans la fig. 9.17 (a), alors elles présentent toutes deux un gap isotrope. Par

contre, si les bandes sont entremêlées, comme montré dans la fig. 9.17 (b), alors les deux gaps ont la forme présentée en fig. 9.17 (b), ce qui correspond à la forme attendue pour un gap de symétrie s_{\pm} , soit $\Delta = \Delta_0(\cos(k_x)\cos(k_y))$ [92] avec un déphasage de $\pi/4$ entre les deux poches α . L'amplitude des quasiparticules pour ces deux scénarii est également schématiquement représentée en fig. 9.17, montrant la complexité des modifications de structure électronique à la transition supraconductrice de ce système.

Chapitre 10

Conclusion générale et perspectives

L'objet de cette thèse était l'étude de deux systèmes fortement corrélés, le sesquioxyde de vanadium ($V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ et le pnicture de fer $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. Ces deux matériaux possèdent des diagrammes de phases caractérisés par des transitions électroniques inexplicables dans le cadre de la théorie de Landau des liquides de Fermi, et dont les mécanismes sont en active discussion. Afin d'étudier les transitions de phases dans ces deux composés, j'ai utilisé des spectroscopies électroniques inédites dans leur étude, la réflectivité pompe-sonde et la spectroscopie de photoélectrons résolue spatialement ou angulairement. La combinaison de ces techniques, à la fois très différentes et complémentaires, m'a permis de porter un regard nouveau sur ces deux systèmes, et j'ai mis à jour de nombreuses propriétés liées à leurs transitions de phases.

Le premier système que j'ai étudié est $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Bien que découvert il y a plus de quarante ans, ce composé, présenté comme le prototype de la transition de Mott, recèle encore de nombreuses questions ouvertes, comme l'inéquivalence de certaines parties du diagramme de phases, où le système se comporte comme un métal ou comme un isolant de Mott selon la technique expérimentale utilisée pour le sonder. Cela m'a conduit à utiliser la technique de spectromicroscopie, alliant la photoémission et la résolution spatiale sub-micron. J'ai effectué cette étude sur différents composés afin d'avoir une vision complète dans le diagramme de phases. J'ai ainsi pu mesurer pour la première fois la présence de domaines métalliques et isolants de Mott, dont l'existence semble due à une localisation due au désordre à la surface, assistée par les corrélations électroniques. En effet, la profondeur selon laquelle coexistent ces domaines est liée à l'existence d'une surface "morte", dans laquelle les quasiparticules métalliques n'existent pas et dont la profondeur dépend de la proximité de la transition de Mott (divergeant à la transition, elle permet à la phase isolante de Mott d'être homogène et sans domaines). Dans cette couche, dont l'existence avait été prouvée précédemment, les domaines coexistent en raison de l'augmentation des corrélations électroniques. Cette étude

microscopique est fondamentale pour la compréhension de ce système, et pourra être appliquée à de nombreux autres matériaux présentant des transitions métal-isolant.

Dans le but de mesurer la réponse transitoire de l'état photoexcité de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, j'ai mené des expériences de réflectivité pompe-sonde. J'ai effectué une étude exhaustive en fonction de l'orientation cristalline, de la phase thermodynamique, de la température, de la polarisation des photons et de la densité d'excitation, me permettant de comprendre de nombreux phénomènes souvent ignorés par les études pompe-sonde. L'excitation électronique de ce composé est majoritairement due aux transitions quadrupolaires entre les orbitales 3d du vanadium, modifiant la structure électronique du composé en transférant les électrons des bandes quasi-planaires e_g^π vers la bande unidirectionnelle et orthogonale a_{1g} . Cette reconstruction conduit à plusieurs effets intéressants, observables grâce à la résolution temporelle de l'ordre de la femtoseconde permettant l'excitation et la détection de phonons optiques et acoustiques cohérents. De plus, l'étude des composés $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ à travers la transition de Mott a révélé qu'un chauffage du réseau cristallin n'était possible que dans les systèmes métalliques. Cette différence isolant de Mott-métal provenant uniquement de la présence ou non d'électrons itinérants, elle peut se révéler utile pour tout matériau présentant une transition métal-isolant. En étudiant le comportement de l'onde acoustique cohérente en fonction de l'orientation des échantillons, j'ai découvert une forte anisotropie photo-induite, menant à une conductivité électronique favorisée dans la direction (001) selon laquelle sont dirigées les orbitales a_{1g} . Cet effet ayant une conséquence très marquée sur la réponse transitoire (l'extinction de l'onde acoustique cohérente se propageant selon (001)), il est fondamental de le noter préalablement à toute étude par cette technique de la transition de phase dans ce système, et devrait être considéré attentivement pour d'autres matériaux également. L'étude du phonon optique cohérent de symétrie A_{1g} m'a amenée à montrer un durcissement photo-induit du réseau cristallin, phénomène d'une rareté remarquable dans ce type d'expériences sur les solides. Ce durcissement des liaisons atomiques est provoqué par l'augmentation de la densité électronique dans les orbitales liantes a_{1g} . L'étude de la réponse transitoire de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ a donc révélé une gamme de phénomènes nouveaux, reliés à la structure électronique de ce composé à proximité du niveau de Fermi ; elle ouvre la voie à de nombreuses études pompe-sonde sur les systèmes fortement corrélés, présentant notamment des transitions métal-isolant.

Après l'étude de la transition de Mott dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, je me suis intéressé à la transition supraconductrice dans le pnicture de fer $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. L'étude de ces composés est particulièrement captivante, car leur récente découverte a passionné les chercheurs en physique des fermions fortement corrélés, et la plupart des phénomènes physiques régissant leurs transitions de phase sont tou-

jours en active discussion. Dans ces systèmes où peu de propriétés sont connues ou comprises, j'ai donc tenté de comprendre l'origine de la supraconductivité, ce qui a motivé l'étude par réflectivité pompe-sonde du système optimalement dopé $x=0.08$. L'étude de ce système a révélé la première mesure d'un phonon optique cohérent dans un pnicture de fer, de symétrie A_{1g} . J'ai également étudié la réponse transitoire électronique, ce qui m'a amenée à utiliser le modèle à trois températures pour déterminer la valeur du second moment de la fonction d'Eliashberg, $\lambda \langle \omega^2 \rangle \cong 64 meV^2$. L'analyse des courbes montrant un couplage sélectif électrons-phonons, probablement lié à la quasi-bidimensionnalité de ce système, j'ai considéré un couplage avec le mode A_{1g} qui est évidemment efficacement couplé aux électrons ; ainsi, j'ai pu déterminer la constante de couplage électrons-phonons, $\lambda \cong 0.12$. Cette valeur est trop faible pour expliquer une médiation phononique du couplage entre électrons des paires de Cooper, et ainsi cela discrimine de façon certaine le mécanisme Bardeen-Cooper-Schrieffer pour expliquer l'origine de la supraconductivité dans les pnictures de fer. Cette étude a donc apporté des éléments intéressants sur l'origine de la supraconductivité, mais afin d'obtenir les détails reliés à la structure électronique, et de résoudre cette dernière dans l'espace réciproque, j'ai employé une technique différente, la spectroscopie de photoélectrons résolue en angle (ARPES).

L'utilisation de l'ARPES à basse énergie de photons, qui n'avait jamais été effectué sur les pnictures de fer à l'aide d'une source accordable en énergie, m'a permis de déterminer la structure électronique de $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. J'ai mené une étude détaillée des composés optimalement dopés $x=0.08$ et $x=0.07$, et j'ai ainsi assigné à chacune des poches composant la surface de Fermi leur caractère orbital. L'origine des deux poches de trous internes α , provenant des orbitales d_{xz} , d_{yz} , est en accord avec les modèles théoriques ; la très haute résolution en vecteur d'onde m'a permis de les distinguer l'une de l'autre, prouvant leur non-dégénérescence, et de mesurer leur dispersion dans la direction k_z . La poche de trous externe, β , a quant à elle pour origine principale d_{z^2} , ce qui explique son fort caractère tri-dimensionnel, dans la majorité de la zone de Brillouin. Cependant, son caractère devient d_{xy} dans un intervalle de ± 0.1 autour du plan $k_z = 1$, effet intéressant qui permettra aux théoriciens de confronter leurs calculs de densité d'états à un effet subtil, et de valider ou non leurs modèles. Par comparaison avec certains calculs théoriques, la présence de l'orbitale d_{z^2} dans la structure électronique des poches de trous est en faveur de l'existence d'interactions électroniques dans ce pnicture de fer, notamment du couplage de Hund inter-orbital. Je me suis ensuite intéressée aux changements de structure électronique impliqués lors de la transition supraconductrice dans $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. L'étude résolue en angle autour de la température critique a révélé des modifications inattendues : en effet, un gap supraconducteur en tant que destruction de la surface de Fermi est présent sur les trois poches de trous, et la valeur du gap supraconducteur est supérieure pour

les deux bandes α par rapport à la bande β . En revanche, la quasiparticule révélatrice de la supraconductivité apparaît avec des intensités différentes en fonction de la bande observée : elle a une amplitude maximale sur la poche la plus interne α_π , et une amplitude nulle sur la seconde poche α_σ . Il semble donc qu'il existe un transfert de poids spectral, soit inter-bandes soit intra-bande dans la direction ΓZ , montrant la complexité de la reconstruction électronique à la transition due au caractère multi-bandes des pnictures de fer. Cet effet n'a été mesuré lors d'aucune transition supraconductrice, et ouvre la voie à des études plus détaillées d'autres systèmes multi-bandes, notamment des autres familles de pnictures de fer.

Les études expérimentales menées lors de cette thèse sont toutes inédites. En combinant deux types de spectroscopies électroniques, j'ai obtenu une vision globale des phénomènes à l'origine de la transition de Mott dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ et de la transition supraconductrice dans $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. L'association de ces techniques et l'interaction continue avec plusieurs équipes de théoriciens ont apporté de nombreuses réponses, éclairant les phénomènes physiques de ces systèmes complexes, et ouvrant la voie à l'exploration des transitions de phases dans d'autres systèmes fortement corrélés. Il serait en effet intéressant d'appliquer la technique de spectromicroscopie au composé VO_2 qui présente une transition métal-isolant d'origine controversée, pour déterminer si la présence de domaines est universelle lors de ce type de transitions. Les études pompe-sonde, quant à elles, apportent des informations fondamentales pour la compréhension des mécanismes à l'origine de la supraconductivité, et il serait utile de les appliquer à d'autres familles de pnictures de fer dans le but de comprendre si le couplage électrons-phonons est aussi faible dans les autres composés que dans $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. La technique d'ARPES à basse énergie de photon, permettant une résolution en vecteur d'onde optimale et une sensibilité au volume des matériaux, pourrait de même être appliquée aux autres familles de pnictures de fer. Pour avancer dans la compréhension fine des deux matériaux auxquels je me suis intéressée, d'autres approches expérimentales seront nécessaires. Notamment, la photoémission résolue angulairement et temporellement pourrait déterminer les variations photo-induites de structure électronique dans ces systèmes, et la diffraction de Rayons-X ou d'électrons pompe-sonde donnerait accès aux changements structuraux et aux mouvements atomiques suivant la photo-excitation des systèmes.

Annexe A

Modification macroscopique de structure électronique au cours des transitions métal-isolant dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$

La transition vers la phase antiferromagnétique isolante (AFI) dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ a été rarement reportée en photoémission, en raison de la brisure de symétrie cristalline associée qui cause une brisure de l'échantillon. Elle a été observée par Shin *et al.* [244], qui reportent un gap de l'ordre de 0.2 eV, difficilement distinguable sur les spectres, puis par Mo *et al.* [39] grâce à une étude couvrant le diagramme de phase à l'aide de photons de haute énergie. En raison de cette brisure de l'échantillon, l'observation de la transition PM-AFI était très difficile sur spectromicroscopy, car tout mouvement de la surface (qui se produit inévitablement à la transition vers la phase AFI) induisait une défocalisation du faisceau. La fig. A.1 (a) présente l'effet sur les spectres de photoémission (PES) de la transition paramagnétique métallique (PM)-AFI du système V_2O_3 non dopé, sans résolution spatiale (c'est-à-dire avec le faisceau défocalisé). La transition PM-AFI est caractérisée par l'ouverture d'un gap de l'ordre de 0.3 eV. Les PES représentatifs de la transition de Mott PI-PM sont donnés en fig. A.1 (b), pour un système $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, $x=0.011$. La valeur du gap dans la phase paramagnétique isolante (PI) est d'environ 0.3 eV.

ANNEXE A. MODIFICATION MACROSCOPIQUE DE STRUCTURE ÉLECTRONIQUE AU COURS DES TRANSITIONS MÉTAL-ISOLANT DANS $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$

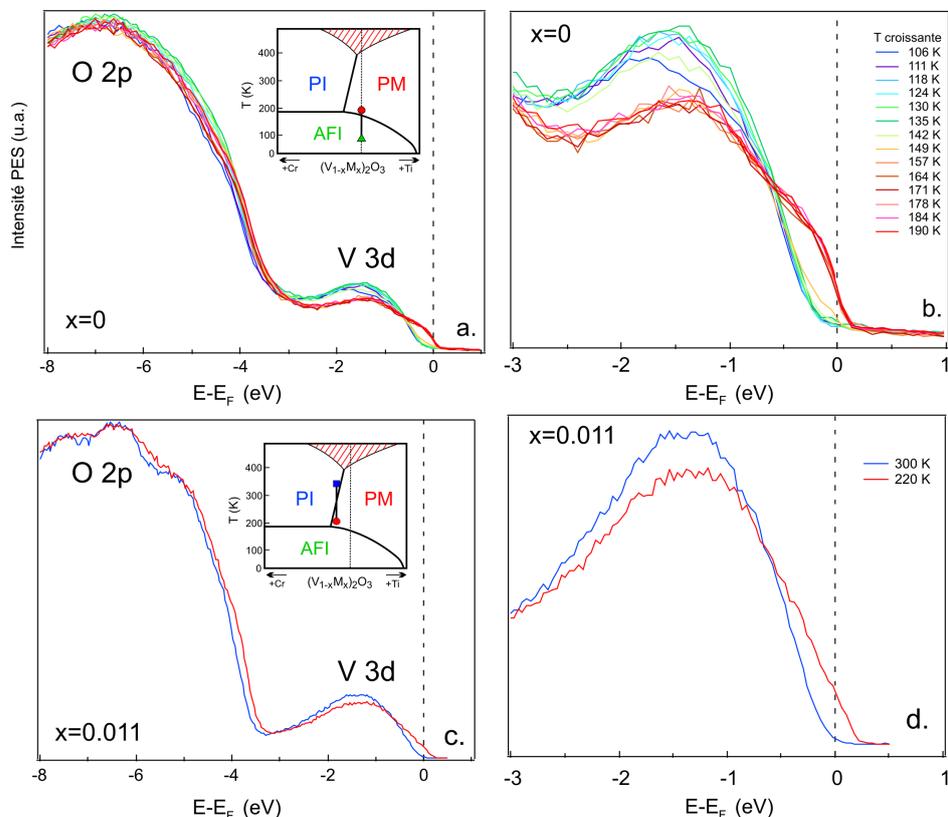


FIGURE A.1: Transitions métal-isolant dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ observées par photoémission macroscopique, (a)-(b) Transition PM-AFI pour $x=0$, $h\nu=27$ eV, et (c)-(d) Transition de Mott PI-PM pour $x=0.011$, $h\nu=19$ eV. La position dans le diagramme de phase est indiquée en inset ; la ligne pointillée dans ce dernier représente le dopage $x=0$.

La transition PM-AFI a lieu sur une échelle en température inférieure à 8 K, tandis que la transition PI-PM est beaucoup plus progressive, et prend place macroscopiquement sur une échelle d'environ 50 K. De plus, l'hystérésis de la transition de Mott, de plus de 50 K, est plus importante que la possible hystérésis de la transition PM-AFI, inférieure à 8 K. Bien que ces deux MIT soient du premier ordre, les mécanismes microscopiques sont fondamentalement différents.

Annexe B

Excitations électroniques à 1.55 eV dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$: transitions dipolaires et quadrupolaires électriques

Afin d'étudier de façon détaillée la réponse de réflectivité transitoire de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, et en particulier les variations dans la fréquence de l'oscillation cohérente correspondant au phonon optique A_{1g} , j'ai étudié les différentes transitions optiques accessibles au système par excitation à la longueur d'onde de l'impulsion de pompe, soit 1.55 eV. Les calculs des transitions électroniques ont été effectués avec l'aide de Lorenzo De Leo (Centre de Physique Théorique, CNRS, École Polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex, France) et Michele Fabrizio (International School for Advanced Studies (SISSA), Via Beirut 2, I-34151 Trieste, Italy).

Les orbitales intervenant à proximité du niveau de Fermi sont, comme détaillé dans la section 2.4, a_{1g} majoritairement vides et e_g^π majoritairement remplies. Les transitions les plus probables sont donc des niveaux e_g^π vers les niveaux a_{1g} . D'après les règles de sélection des transitions dipolaires électriques (TDE, voir section 4.2), ces dernières sont interdites entre niveaux de même l . Cependant, le fait que les fonctions de Wannier ne soient pas purement formées des orbitales 3d pourrait permettre de telles transitions. L'élément de matrice des TDE est :

$$\begin{aligned} M_{i,f}^{DE} &\propto \langle \Psi_f | W_{DE}(t=0) | \Psi_i \rangle \\ W_{DE}(t=0) &= -q\mathbf{R}\cdot\mathbf{E}(t=0) \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

Les éléments de matrice des TDE sont donc :

$$\begin{aligned}
 M_{i,f}^{DE,1} &\propto \langle a_{1g} | x | e_g^{\pi,1} \rangle = \eta \frac{U_t}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2\sqrt{30}} \\
 M_{i,f}^{DE,2} &\propto \langle a_{1g} | y | e_g^{\pi,1} \rangle = 0 \\
 M_{i,f}^{DE,3} &\propto \langle a_{1g} | z | e_g^{\pi,1} \rangle = \eta \frac{U_m}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2\sqrt{30}} \\
 M_{i,f}^{DE,4} &\propto \langle a_{1g} | x | e_g^{\pi,2} \rangle = \pm \eta \frac{U_m}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{15}} \\
 M_{i,f}^{DE,5} &\propto \langle a_{1g} | y | e_g^{\pi,2} \rangle = -\eta \frac{U_t}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2\sqrt{30}} \\
 M_{i,f}^{DE,6} &\propto \langle a_{1g} | z | e_g^{\pi,2} \rangle = 0
 \end{aligned} \tag{B.2}$$

Les transitions quadrupolaires électriques (TQE, voir section 4.2) sont moins probables en général que les TDE, mais permises dans le cas de transitions entre niveaux de même l . L'élément de matrice des TQE est :

$$\begin{aligned}
 M_{i,f}^{QE} &\propto \langle \Psi_f | W_{QE}(t=0) | \Psi_i \rangle \\
 W_{QE}(t=0) &\propto \sum_{i,j} E_i k_j R_i R_j
 \end{aligned} \tag{B.3}$$

$$\begin{aligned}
 W_{QE} = & \frac{1}{2} [E_z k_z (3z^2 - r^2) + (E_x k_x - E_y k_y) (x^2 - y^2)] \\
 & + [(E_x k_x + E_y k_y) xy + (E_x k_z + E_z k_x) xz + (E_y k_z - E_z k_y) yz]
 \end{aligned} \tag{B.4}$$

dans le cas général quelque soient les orientations du champ électrique \mathbf{E} et du vecteur d'onde \mathbf{k} des photons. Les éléments de matrice des TQE sont donc :

$$\begin{aligned}
 M_{i,f}^{QE,1} &\propto \langle a_{1g} | 3z^2 - r^2 | e_g^{\pi,1} \rangle = \pm \eta^2 \frac{U_m U_t}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2\sqrt{20}} \\
 M_{i,f}^{QE,2} &\propto \langle a_{1g} | x^2 - y^2 | e_g^{\pi,1} \rangle = \mp \eta^2 \frac{U_m U_t}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{3}}{12\sqrt{20}} \\
 M_{i,f}^{QE,3} &\propto \langle a_{1g} | 2xy | e_g^{\pi,1} \rangle = -\frac{i}{\sqrt{\pi}} \frac{4\sqrt{5}}{7\sqrt{6}} + \eta^2 \frac{U_m^2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{30}} \\
 M_{i,f}^{QE,4} &\propto \langle a_{1g} | 2xz | e_g^{\pi,1} \rangle = \pm \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{5}}{7\sqrt{3}} \pm \eta^2 \frac{U_t^2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{15}} \\
 M_{i,f}^{QE,5} &\propto \langle a_{1g} | 2yz | e_g^{\pi,1} \rangle = \eta^2 \frac{U_t U_m}{\sqrt{\pi}} \frac{2}{\sqrt{30}} \\
 M_{i,f}^{QE,6} &\propto \langle a_{1g} | 3z^2 - r^2 | e_g^{\pi,2} \rangle = -\eta^2 \frac{U_m^2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{6\sqrt{20}} \\
 M_{i,f}^{QE,7} &\propto \langle a_{1g} | x^2 - y^2 | e_g^{\pi,2} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{2\sqrt{5}}{7\sqrt{6}} + \eta^2 \frac{U_m^2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2\sqrt{30}} \\
 M_{i,f}^{QE,8} &\propto \langle a_{1g} | 2xy | e_g^{\pi,2} \rangle = \mp \eta^2 \frac{U_m U_t}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{60}} \\
 M_{i,f}^{QE,9} &\propto \langle a_{1g} | 2xz | e_g^{\pi,2} \rangle = -\eta^2 \frac{U_t U_m}{\sqrt{\pi}} \frac{2}{\sqrt{10}} \\
 M_{i,f}^{QE,10} &\propto \langle a_{1g} | 2yz | e_g^{\pi,2} \rangle = \mp \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{5}}{7\sqrt{3}} \mp \eta^2 \frac{U_t^2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{15}}
 \end{aligned} \tag{B.5}$$

En fonction de la polarisation et de l'orientation du vecteur d'onde des photons de l'impulsion de pompe par rapport aux axes cristallins, il est donc possible à

l'aide de ces éléments de matrice de déterminer quelles sont les transitions les plus probables. Nous faisons tout de même plusieurs approximations importantes, notamment en négligeant les transitions à un photon d'ordre supérieur aux TDE et aux TQE, et en ne considérant pas les transitions à plusieurs photons. Il est montré dans le chapitre 7 que les excitations électroniques ont un effet important sur la réponse oscillatoire du système, c'est-à-dire sur la façon d'exciter les phonons cohérents optiques et acoustiques. L'application de ces calculs aux géométries expérimentales utilisées pour $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ est actuellement en cours d'analyse.

ANNEXE B. EXCITATIONS ÉLECTRONIQUES À 1.55 EV DANS $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$:
TRANSITIONS DIPOLAIRES ET QUADRUPOLAIRES ÉLECTRIQUES

Bibliographie

- [1] M. Héritier. Physique statistique - Transitions de phase. *Cours Master 2 Physique de la Matière Condensée*, tome 1.
- [2] M. Héritier. Electrons en interaction - Transitions de phase électroniques. *Cours Master 2 Physique de la Matière Condensée*, tome 2.
- [3] M. Héritier. Electrons corrélés - Magnétisme, supraconductivité. *Cours Master 2 Physique de la Matière Condensée*, tome 3.
- [4] N. F. Mott. Metal-Insulator transitions. *Ltd., London*, 1974.
- [5] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura. Metal-insulator transitions. *Rev. Mod. Phys.*, 70(4) :1039–1263, 1998.
- [6] D. Adler. Mechanisms for Metal-Nonmetal Transitions in Transition-Metal Oxides and Sulfides. *Rev. Mod. Phys.*, 40(4) :714–736, 1968.
- [7] A. Sommerfeld. Zur elektronentheorie der metalle auf grund der fermischen statistik. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 47(1) :1–32, 1928.
- [8] R. Peierls. Über die Existenz stationärer Zustände. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 58(1) :59–62, 1929.
- [9] F. Bloch. Bemerkung zur Elektronentheorie des Ferromagnetismus und der elektrischen Leitfähigkeit. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 57(7) :545–555, 1929.
- [10] A. H. Wilson. The theory of electronic semi-conductors. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 133(822) :458–491, 1931.
- [11] W. Pauli. The Connection Between Spin and Statistics. *Phys. Rev.*, 58(8) :716–722, 1940.

- [12] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloé. *Mécanique quantique. Hermann, Paris, 1977.*
- [13] L. D. Landau. The theory of a Fermi liquid. *Sov. Phys. JETP*, 3(6) :920–925, 1957.
- [14] L. D. Landau. Oscillations in a Fermi liquid. *Sov. Phys. JETP*, 5(1) :101–108, 1957.
- [15] J. H. Boer and E. J. W. Verwey. Semi-conductors with partially and with completely filled 3d-lattice bands. *Proceedings of the Physical Society*, 49 :59, 1937.
- [16] N. F. Mott and R. Peierls. Discussion of the paper by de Boer and Verwey. *Proceedings of the Physical Society*, 49 :72, 1937.
- [17] N. F. Mott. The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 62 :416–422, 1949.
- [18] J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands. II. The degenerate band case. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 277 :237–259, 1964.
- [19] J. Hubbard. Electron Correlations in Narrow Energy Bands. III. An Improved Solution. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 281 :401–419, 1964.
- [20] M. C. Gutzwiller. Effect of Correlation on the Ferromagnetism of Transition Metals. *Phys. Rev. Lett.*, 10(5) :159–162, 1963.
- [21] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M. J. Rozenberg. Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions. *Rev. Mod. Phys.*, 68(1) :13, 1996.
- [22] G. Kotliar and D. Vollhardt. Strongly correlated materials : Insights from dynamical mean-field theory. *Physics Today*, 57(3) :53–60, 2004.
- [23] M. J. Rozenberg, G. Kotliar, H. Kajueter, G. A. Thomas, D. H. Rapkine, J. M. Honig, and P. Metcalf. Optical Conductivity in Mott-Hubbard Systems. *Phys. Rev. Lett.*, 75(1) :105–108, 1995.
- [24] A. I. Poteryaev, J. M. Tomczak, S. Biermann, A. Georges, A. I. Lichtenstein, A. N. Rubtsov, T. Saha-Dasgupta, and O. K. Andersen. Enhanced crystal-field splitting and orbital-selective coherence induced by strong correlations in V_2O_3 . *Phys. Rev. B*, 76(8) :085127, 2007.

-
- [25] T. Saha-Dasgupta, O. K. Andersen, J. Nuss, A. I. Poteryaev, A. Georges, and A. I. Lichtenstein. Electronic structure of V_2O_3 : Wannier orbitals from LDA-NMTO calculations. *ArXiv e-prints*, 2009.
- [26] D. B. McWhan, T. M. Rice, and J. P. Remeika. Mott Transition in Cr-Doped V_2O_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 23(24) :1384–1387, 1969.
- [27] D. B. McWhan and J. P. Remeika. Metal-Insulator Transition in $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. *Phys. Rev. B*, 2(9) :3734–3750, 1970.
- [28] D. B. McWhan, A. Menth, J. P. Remeika, W. F. Brinkman, and T. M. Rice. Metal-Insulator Transitions in Pure and Doped V_2O_3 . *Phys. Rev. B*, 7(5) :1920–1931, 1973.
- [29] R. M. Moon. Antiferromagnetism in V_2O_3 . *J. Appl. Phys.*, (41) :883, 1970.
- [30] M. J. Rozenberg, R. Chitra, and G. Kotliar. Finite Temperature Mott Transition in the Hubbard Model in Infinite Dimensions. *Phys. Rev. Lett.*, 83(17) :3498–3501, 1999.
- [31] F. Rodolakis, P. Hansmann, J.-P. Rueff, A. Toschi, M. W. Haverkort, G. Sangiovanni, A. Tanaka, T. Saha-Dasgupta, O. K. Andersen, K. Held, M. Sikora, I. Alliot, J.-P. Itié, F. Baudelet, P. Wzietek, P. Metcalf, and M. Marsi. Inequivalent Routes across the Mott Transition in V_2O_3 Explored by X-Ray Absorption. *Phys. Rev. Lett.*, 104(4) :047401, 2010.
- [32] P. D. Dernier. The crystal structure of V_2O_3 and $(V_{0.962}Cr_{0.038})_2O_3$ near the metal-insulator transition. *J. Phys. Chem. Solids*, 31 :2569–2575, 1970.
- [33] W. R. Robinson. High-temperature crystal chemistry of V_2O_3 and 1% chromium-doped V_2O_3 . *Acta Crystallographica Section B : Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 31(4) :1153–1160, 1975.
- [34] S. Chen, J. E. Hahn, C. E. Rice, and W. R. Robinson. The effects of titanium or chromium doping on the crystal structure of V_2O_3 . *Journal of Solid State Chemistry*, 44(2) :192–200, 1982.
- [35] N. Kuroda and H. Y. Fan. Raman scattering and phase transitions of V_2O_3 . *Phys. Rev. B*, 16(11) :5003–5008, 1977.
- [36] K. E. Smith and V. E. Henrich. Bulk band dispersion in Ti_2O_3 and V_2O_3 . *Phys. Rev. B*, 38(9) :5965–5975, 1988.
-

- [37] K. E. Smith and V. E. Henrich. Photoemission study of composition- and temperature-induced metal-insulator transitions in Cr-doped V_2O_3 . *Phys. Rev. B*, 50(3) :1382–1390, 1994.
- [38] S.-K. Mo, H.-D. Kim, J. W. Allen, G.-H. Gweon, J. D. Denlinger, J.-H. Park, A. Sekiyama, A. Yamasaki, S. Suga, P. Metcalf, and K. Held. Filling of the Mott-Hubbard Gap in the High Temperature Photoemission Spectrum of $(V_{0.972}M_{0.028})_2O_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 93(7) :076404, 2004.
- [39] S.-K. Mo, H.-D. Kim, J. D. Denlinger, J. W. Allen, J.-H. Park, A. Sekiyama, A. Yamasaki, S. Suga, Y. Saitoh, T. Muro, and P. Metcalf. Photoemission study of $(V_{1-x}M_x)_2O_3$ ($M=Cr,Ti$). *Phys. Rev. B*, 74(16) :165101, 2006.
- [40] E. Papalazarou, M. Gatti, M. Marsi, V. Brouet, F. Iori, Lucia Reining, E. Annese, I. Vobornik, F. Offi, A. Fondacaro, S. Huotari, P. Lacovig, O. Tjernberg, N. B. Brookes, M. Sacchi, P. Metcalf, and G. Panaccione. Valence-band electronic structure of V_2O_3 : Identification of V and O bands. *Phys. Rev. B*, 80(15) :155115, 2009.
- [41] F. Rodolakis, B. Mansart, E. Papalazarou, S. Gorovikov, P. Vilmercati, L. Petaccia, A. Goldoni, J. P. Rueff, S. Lupi, P. Metcalf, and M. Marsi. Quasiparticles at the Mott Transition in V_2O_3 : Wave Vector Dependence and Surface Attenuation. *Phys. Rev. Lett.*, 102(6) :066805, 2009.
- [42] G. Panaccione, M. Altarelli, A. Fondacaro, A. Georges, S. Huotari, P. Lacovig, A. Lichtenstein, P. Metcalf, G. Monaco, F. Offi, L. Paolasini, A. Poteryaev, O. Tjernberg, and M. Sacchi. Coherent Peaks and Minimal Probing Depth in Photoemission Spectroscopy of Mott-Hubbard Systems. *Phys. Rev. Lett.*, 97(11) :116401, 2006.
- [43] C. Castellani, C. R. Natoli, and J. Ranninger. Insulating phase of V_2O_3 : An attempt at a realistic calculation. *Phys. Rev. B*, 18(9) :4967–5000, 1978.
- [44] J. Ashkenazi and T. Chuchem. Band structure of V_2O_3 , and Ti_2O_3 . *Philosophical Magazine*, 32 :763–785, 1975.
- [45] C. Castellani, C. R. Natoli, and J. Ranninger. Magnetic structure of V_2O_3 in the insulating phase. *Phys. Rev. B*, 18(9) :4945–4966, 1978.
- [46] C. Castellani, C. R. Natoli, and J. Ranninger. Metal-insulator transition in pure and Cr-doped V_2O_3 . *Phys. Rev. B*, 18(9) :5001–5013, 1978.
- [47] J.-H. Park, L. H. Tjeng, A. Tanaka, J. W. Allen, C. T. Chen, P. Metcalf, J. M. Honig, F. M. F. de Groot, and G. A. Sawatzky. Spin and orbital occupation and phase transitions in V_2O_3 . *Phys. Rev. B*, 61(17) :11506–11509, 2000.

-
- [48] S. Bhagavantam and T. Venkatarayudu. Raman effect in relation to crystal structure. *Proceedings Mathematical Sciences*, 9(3) :224–258, 1939.
- [49] C. Tatsuyama and H. Y. Fan. Raman scattering and phase transitions in V_2O_3 and $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. *Phys. Rev. B*, 21(7) :2977–2983, 1980.
- [50] W. B. Yelon and J. E. Keem. The elastic constants of V_2O_3 in the insulating phase. *Solid State Communications*, 29(11) :775–777, 1979.
- [51] M. Yethiraj, S. A. Werner, W. B. Yelon, and J. M. Honig. Phonon anomalies and the magnetic transition in pure and Cr-doped V_2O_3 . *Phys. Rev. B*, 36(16) :8675–8686, 1987.
- [52] M. Motin Seikh, C. Narayana, A. K. Sood, P. Murugavel, M. W. Kim, P. A. Metcalf, J. M. Honig, and C. N. R. Rao. A Brillouin study of the temperature-dependence of the acoustic modes across the insulator-metal transitions in V_2O_3 and Cr-doped V_2O_3 . *Solid State Communications*, 138(9) :466–471, 2006.
- [53] S. R. Hassan, A. Georges, and H. R. Krishnamurthy. Sound Velocity Anomaly at the Mott Transition : Application to Organic Conductors and V_2O_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 94(3) :036402, 2005.
- [54] D. Fournier, M. Poirier, M. Castonguay, and K. D. Truong. Mott Transition, Compressibility Divergence, and the $P - T$ Phase Diagram of Layered Organic Superconductors : An Ultrasonic Investigation. *Phys. Rev. Lett.*, 90(12) :127002, 2003.
- [55] S. Populoh. Investigation of the Mott transition in chromium doped V_2O_3 by means of ultrasound and thermopower experiments. *Thèse de doctorat de l'Université Paris-Sud XI*, 2009.
- [56] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, and H. Hosono. Iron-based layered superconductor : LaOFeP. *J. Am. Chem. Soc.*, 128(31) :10012–10013, 2006.
- [57] Y. J. Kamahira, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono. Iron-Based Layered Superconductor $LaO_{1-x}F_xFeAs$ ($x = 0.05-0.12$) with $T_c = 26$ K. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(11) :3296–3297, 2008.
- [58] R. Zhi-An, L. Wei, Y. Jie, Y. Wei, and S. Xiao-Li. Superconductivity at 55 K in iron-based F-doped layered quaternary compound $Sm(O_{1-x}F_x)FeAs$. *Chinese Physics Letters*, 25 :2215–2216, 2008.
-

- [59] F. C. Hsu, J. Y. Luo, K. W. Yeh, T. K. Chen, T. W. Huang, P. M. Wu, Y. C. Lee, Y. L. Huang, Y. Y. Chu, and D. C. Yan. Superconductivity in the PbO-type structure α -FeSe. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(38) :14262, 2008.
- [60] K. W. Yeh, T. W. Huang, Y. Huang, T. K. Chen, F. C. Hsu, P. M. Wu, Y. C. Lee, Y. Y. Chu, C. L. Chen, and J. Y. Luo. Tellurium substitution effect on superconductivity of the α -phase iron selenide. *EPL (Europhysics Letters)*, 84 :37002, 2008.
- [61] Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi, and Y. Takano. Superconductivity in S-substituted FeTe. *Applied Physics Letters*, 94 :012503, 2009.
- [62] Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi, and Y. Takano. Superconductivity at 27 K in tetragonal FeSe under high pressure. *Applied Physics Letters*, 93 :152505, 2008.
- [63] H. Luetkens, H.H. Klauss, M. Kraken, F. J. Litterst, T. Dellmann, R. Klingeler, C. Hess, R. Khasanov, A. Amato, and C. Baines. The electronic phase diagram of the $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ superconductor. *Nature materials*, 8(4) :305–309, 2009.
- [64] M. Rotter, M. Pangerl, M. Tegel, and D. Johrendt. Superconductivity and Crystal Structures of $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x=0-1$). *Angewandte Chemie International Edition*, 47 :7949, 2008.
- [65] M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt. Superconductivity at 38 K in the Iron Arsenide $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. Lett.*, 101(10) :107006, 2008.
- [66] A. S. Sefat, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. J. Singh, and D. Mandrus. Superconductivity at 22 K in Co-Doped BaFe_2As_2 Crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 101(11) :117004, 2008.
- [67] L. J. Li, Y. K. Luo, Q. B. Wang, H. Chen, Z. Ren, Q. Tao, Y. K. Li, X. Lin, M. He, and Z. W. Zhu. Superconductivity induced by Ni doping in BaFe_2As_2 single crystals. *New Journal of Physics*, 11 :025008, 2009.
- [68] Shilpam Sharma, A. Bharathi, Sharat Chandra, V. Raghavendra Reddy, S. Paulraj, A. T. Satya, V. S. Sastry, Ajay Gupta, and C. S. Sundar. Superconductivity in Ru-substituted polycrystalline $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ru}_x\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 81(17) :174512, 2010.

- [69] S. Jiang, H. Xing, G. Xuan, C. Wang, Z. Ren, C. Feng, J. Dai, Z. Xu, and G. Cao. Superconductivity up to 30 K in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21 :382203, 2009.
- [70] P. L. Alireza, Y. T. Ko, J. Gillett, C. M. Petrone, J. M. Cole, G. G. Lonzarich, and S. E. Sebastian. Superconductivity up to 29 K in SrFe_2As_2 and BaFe_2As_2 at high pressures. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21 :012208, 2009.
- [71] F. Rullier-Albenque, D. Colson, A. Forget, and H. Alloul. Hall Effect and Resistivity Study of the Magnetic Transition, Carrier Content, and Fermi-Liquid Behavior in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. Lett.*, 103(5) :057001, 2009.
- [72] X. C. Wang, Q. Q. Liu, Y. X. Lv, W. B. Gao, L. X. Yang, R. C. Yu, F. Y. Li, and C. Q. Jin. The superconductivity at 18 K in LiFeAs system. *Solid State Communications*, 148(11-12) :538–540, 2008.
- [73] C. W. Chu, F. Chen, M. Gooch, A. M. Guloy, B. Lorenz, B. Lv, K. Sasmal, Z. J. Tang, J. H. Tapp, and Y. Y. Xue. The synthesis and characterization of LiFeAs and NaFeAs. *Physica C : Superconductivity*, 469(9-12) :326–331, 2009.
- [74] C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, M. T. Fernandez-Diaz, T. Ito, K. Kihou, H. Matsuhata, M. Braden, and K. Yamada. Effect of Structural Parameters on Superconductivity in Fluorine-Free LnFeAsO_{1-y} ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$). *Journal of the Physical Society of Japan*, 77(8) :3704, 2008.
- [75] D. J. Singh and M.-H. Du. Density Functional Study of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$: A Low Carrier Density Superconductor Near Itinerant Magnetism. *Phys. Rev. Lett.*, 100(23) :237003, 2008.
- [76] V. Vildosola, L. Pourovskii, R. Arita, S. Biermann, and A. Georges. Bandwidth and Fermi surface of iron oxypnictides : Covalency and sensitivity to structural changes. *Phys. Rev. B*, 78(6) :064518, 2008.
- [77] Y. Laplace, J. Bobroff, F. Rullier-Albenque, D. Colson, and A. Forget. Atomic coexistence of superconductivity and incommensurate magnetic order in the pnictide $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 80(14) :140501, 2009.
- [78] R. I. Miller, R. F. Kiefl, J. H. Brewer, F. D. Callaghan, J. E. Sonier, R. Liang, D. A. Bonn, and W. Hardy. Coexistence of magnetism and superconductivity in ultraclean underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.37}$. *Phys. Rev. B*, 73(14) :144509, 2006.

- [79] H. Fukazawa, T. Yamazaki, K. Kondo, Y. Kohori, N. Takeshita, M.S. Parasharam, K. Kihou, K. Miyazawa, K. Hijiri, H. Eisaki, and A. Iyo. ^{75}As NMR Study of Hole-Doped Superconductor $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($T_c=38\text{K}$). *J. Phys. Soc. Jap.*, 78(3) :033704, 2009.
- [80] Q. Huang, Y. Qiu, Wei Bao, M. A. Green, J. W. Lynn, Y. C. Gasparovic, T. Wu, G. Wu, and X. H. Chen. Neutron-Diffraction Measurements of Magnetic Order and a Structural Transition in the Parent BaFe_2As_2 Compound of FeAs-Based High-Temperature Superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 101(25) :257003, 2008.
- [81] D. K. Pratt, W. Tian, A. Kreyssig, J. L. Zarestky, S. Nandi, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, A. I. Goldman, and R. J. McQueeney. Coexistence of Competing Antiferromagnetic and Superconducting Phases in the Underdoped $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.953}\text{Co}_{0.047})_2\text{As}_2$ Compound Using X-ray and Neutron Scattering Techniques. *Phys. Rev. Lett.*, 103(8) :087001, 2009.
- [82] F. Hardy, T. Wolf, R. A. Fisher, R. Eder, P. Schweiss, P. Adelman, H. v. Löhneysen, and C. Meingast. Calorimetric evidence of multiband superconductivity in $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.925}\text{Co}_{0.075})_2\text{As}_2$ single crystals. *Phys. Rev. B*, 81(6) :060501, 2010.
- [83] M. A. Tanatar, N. Ni, C. Martin, R. T. Gordon, H. Kim, V. G. Kogan, G. D. Samolyuk, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, and R. Prozorov. Anisotropy of the iron pnictide superconductor $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x=0.074$, $T_c = 23\text{K}$). *Phys. Rev. B*, 79(9) :094507, 2009.
- [84] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. Solid State Physics. *Saunders College, Philadelphia*, 1976.
- [85] J. G. Storey, J. W. Loram, J. R. Cooper, Z. Bukowski, and J. Karpinski. The electronic specific heat of $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ from 2K to 380K. *ArXiv e-prints*, 2010.
- [86] L. X. Yang, Y. Zhang, H. W. Ou, J. F. Zhao, D. W. Shen, B. Zhou, J. Wei, F. Chen, M. Xu, C. He, Y. Chen, Z. D. Wang, X. F. Wang, T. Wu, G. Wu, X. H. Chen, M. Arita, K. Shimada, M. Taniguchi, Z. Y. Lu, T. Xiang, and D. L. Feng. Specific heat and phase diagrams of single crystal iron pnictide superconductors. *Physica C*, 469 :575–581, 2009.
- [87] T. Li. Orbital degeneracy and the microscopic model of the FeAs plane in the iron-based superconductors. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20 :425203, 2008.

-
- [88] S. Raghu, X-L. Qi, C-X. Liu, D. J. Scalapino, and S-C. Zhang. Minimal two-band model of the superconducting iron oxypnictides. *Phys. Rev. B*, 77(22) :220503, 2008.
- [89] Q. Si and E. Abrahams. Strong Correlations and Magnetic Frustration in the High T_c Iron Pnictides. *Phys. Rev. Lett.*, 101(7) :076401, 2008.
- [90] Y. Ran, F. Wang, H. Zhai, A. Vishwanath, and D-H. Lee. Nodal spin density wave and band topology of the FeAs-based materials. *Phys. Rev. B*, 79(1) :014505, Jan 2009.
- [91] G. Wang, Y. Qian, G. Xu, X. Dai, and Z. Fang. Gutzwiller Density Functional Studies of FeAs-Based Superconductors : Structure Optimization and Evidence for a Three-Dimensional Fermi Surface. *Phys. Rev. Lett.*, 104(4) :047002, 2010.
- [92] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du. Unconventional Superconductivity with a Sign Reversal in the Order Parameter of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. *Phys. Rev. Lett.*, 101(5) :057003, 2008.
- [93] K. Haule, J. H. Shim, and G. Kotliar. Correlated Electronic Structure of $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$. *Phys. Rev. Lett.*, 100(22) :226402, 2008.
- [94] K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani, and H. Aoki. Unconventional Pairing Originating from the Disconnected Fermi Surfaces of Superconducting $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. *Phys. Rev. Lett.*, 101(8) :087004, 2008.
- [95] P. A. Lee and X-G. Wen. Spin-triplet p -wave pairing in a three-orbital model for iron pnictide superconductors. *Phys. Rev. B*, 78(14) :144517, 2008.
- [96] V. Brouet, M. Marsi, B. Mansart, A. Nicolaou, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, F. Rullier-Albenque, A. Forget, and D. Colson. Nesting between hole and electron pockets in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x=0-0.3$) observed with angle-resolved photoemission. *Phys. Rev. B*, 80(16) :165115, 2009.
- [97] P. Vilmercati, A. Fedorov, I. Vobornik, U. Manju, G. Panaccione, A. Gol-doni, A. S. Sefat, M. A. McGuire, B. C. Sales, R. Jin, D. Mandrus, D. J. Singh, and N. Mannella. Evidence for three-dimensional Fermi-surface topology of the layered electron-doped iron superconductor $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 79(22) :220503, 2009.
-

- [98] L. X. Yang, Y. Zhang, H. W. Ou, J. F. Zhao, D. W. Shen, B. Zhou, J. Wei, F. Chen, M. Xu, C. He, Y. Chen, Z. D. Wang, X. F. Wang, T. Wu, G. Wu, X. H. Chen, M. Arita, K. Shimada, M. Taniguchi, Z. Y. Lu, T. Xiang, and D. L. Feng. Electronic Structure and Unusual Exchange Splitting in the Spin-Density-Wave State of the BaFe_2As_2 Parent Compound of Iron-Based Superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 102(10) :107002, 2009.
- [99] T. Shimojima, K. Ishizaka, Y. Ishida, N. Katayama, K. Ohgushi, T. Kiss, M. Okawa, T. Togashi, X.-Y. Wang, C.-T. Chen, S. Watanabe, R. Kadota, T. Oguchi, A. Chainani, and S. Shin. Orbital-Dependent Modifications of Electronic Structure across the Magnetostructural Transition in BaFe_2As_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 104(5) :057002, 2010.
- [100] M. Yi, D. H. Lu, J. G. Analytis, J.-H. Chu, S.-K. Mo, R.-H. He, M. Hashimoto, R. G. Moore, I. I. Mazin, D. J. Singh, Z. Hussain, I. R. Fisher, and Z.-X. Shen. Unconventional electronic reconstruction in undoped $(\text{Ba,Sr})\text{Fe}_2\text{As}_2$ across the spin density wave transition. *Phys. Rev. B*, 80(17) :174510, 2009.
- [101] C. Liu, T. Kondo, R. M. Fernandes, A. D. Palczewski, E. D. Mun, N. Ni, A. N. Thaler, A. Bostwick, E. Rotenberg, J. Schmalian, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, and A. Kaminski. Critical change in the Fermi surface of iron arsenic superconductors at the onset of superconductivity. *ArXiv e-prints*, 2009.
- [102] Y. Zhang, B. Zhou, F. Chen, J. Wei, M. Xu, L. X. Yang, C. Fang, W. F. Tsai, G. H. Cao, Z. A. Xu, M. Arita, H. Hayashi, J. Jiang, H. Iwasawa, C. H. Hong, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, J. P. Hu, and D. L. Feng. The orbital characters of bands in iron-based superconductor $\text{BaFe}_{1.85}\text{Co}_{0.15}\text{As}_2$. *ArXiv e-prints*, 2009.
- [103] S. Thirupathaiah, S. de Jong, R. Ovsyannikov, H. A. Dürr, A. Varykhalov, R. Follath, Y. Huang, R. Huisman, M. S. Golden, Yu-Zhong Zhang, H. O. Jeschke, R. Valentí, A. Erb, A. Gloskovskii, and J. Fink. Orbital character variation of the Fermi surface and doping dependent changes of the dimensionality in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ from angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 81(10) :104512, 2010.
- [104] J. Fink, S. Thirupathaiah, R. Ovsyannikov, H. A. Dürr, R. Follath, Y. Huang, S. de Jong, M. S. Golden, Yu-Zhong Zhang, H. O. Jeschke, R. Valenti, C. Felser, S. Dastjani Farahani, M. Rotter, and D. Johrendt. Electronic structure studies of BaFe_2As_2 by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 79(15) :155118, Apr 2009.

-
- [105] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Theory of Superconductivity. *Phys. Rev.*, 108(5) :1175–1204, 1957.
- [106] G. M. Eliashberg. Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor. *Sov. Phys.-JETP (Engl. Transl)*, 11(3), 1960.
- [107] A. B. Migdal. Interaction between electrons and the lattice vibrations in a normal metal. *Zhur. Eksptl'. i Teoret. Fiz*, 34 :1438–1446, 1958.
- [108] W. L. McMillan. Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors. *Phys. Rev.*, 167(2) :331–344, 1968.
- [109] P. B. Allen and R. C. Dynes. Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed. *Phys. Rev. B*, 12(3) :905–922, 1975.
- [110] G. R. Stewart. Heavy-fermion systems. *Rev. Mod. Phys.*, 56(4) :755–787, 1984.
- [111] G. P. Meisner, A. L. Giorgi, A. C. Lawson, G. R. Stewart, J. O. Willis, M. S. Wire, and J. L. Smith. U_2PtC_2 and Systematics of Heavy Fermions. *Phys. Rev. Lett.*, 53(19) :1829–1832, 1984.
- [112] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, and H. Schäfer. Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism : $CeCu_2Si_2$. *Phys. Rev. Lett.*, 43(25) :1892–1896, 1979.
- [113] W. A. Little. Possibility of Synthesizing an Organic Superconductor. *Phys. Rev.*, 134(6A) :A1416–A1424, 1964.
- [114] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, and K. Bechgaard. Superconductivity in a synthetic organic conductor $(TMTSF)_2PF_6$. *J. Physique Lett.*, 41(4) :95–98, 1980.
- [115] J. G. Bednorz and K. A. Müller. Possible highT_c superconductivity in the Ba- La- Cu- O system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 64(2) :189–193, 1986.
- [116] Bogdanov P. V. Zhou X. J. Kellar S. A. Feng D. L. Lu E. D. Yoshida T. Eisaki H. Fujimori A. Kishio K. Shimoyama J.-I. Noda T. Uchida S. Husain Z. Lanzara, A. and Shen Z.-X. Evidence for ubiquitous strong electron-phonon coupling in high-temperature superconductors. *Nature*, 412 :510–514, 2001.

- [117] L. Perfetti, P. A. Loukakos, M. Lisowski, U. Bovensiepen, H. Eisaki, and M. Wolf. Ultrafast Electron Relaxation in Superconducting $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ by Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 99(19):197001, 2007.
- [118] F. Carbone, D.-S. Yang, E. Giannini, and A. H. Zewail. Direct role of structural dynamics in electron-lattice coupling of superconducting cuprates. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(16):2051, 2008.
- [119] I. I. Mazin. Superconductivity gets an iron boost. *Nature*, 464:183, 2010.
- [120] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *Nature*, 410(6824):63–64, 2001.
- [121] F. Bouquet, Y. Wang, R. Fisher, DG Hinks, JD Jorgensen, A. Junod, and NE Phillips. Phenomenological two-gap model for the specific heat of MgB_2 . *EPL (Europhysics Letters)*, 56:856–862, 2001.
- [122] H. Ding, P. Richard, K. Nakayama, K. Sugawara, T. Arakane, Y. Sekiba, A. Takayama, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, et al. Fermi-surface-dependent nodeless superconducting gaps in $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$. *EPL (Europhysics Letters)*, 83:47001, 2008.
- [123] L. Wray, D. Qian, D. Hsieh, Y. Xia, L. Li, J. G. Checkelsky, A. Pasupathy, K. K. Gomes, C. V. Parker, A. V. Fedorov, G. F. Chen, J. L. Luo, A. Yazdani, N. P. Ong, N. L. Wang, and M. Z. Hasan. Momentum dependence of superconducting gap, strong-coupling dispersion kink, and tightly bound Cooper pairs in the high- T_c $(\text{Sr,Ba})_{1-x}(\text{K,Na})_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ superconductors. *Phys. Rev. B*, 78(18):184508, 2008.
- [124] K. Nakayama, T. Sato, P. Richard, Y.M. Xu, Y. Sekiba, S. Souma, GF Chen, JL Luo, NL Wang, H. Ding, et al. Superconducting gap symmetry of $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ studied by ARPES. *EPL (Europhysics Letters)*, 85:67002, 2009.
- [125] Y. Zhang, L. X. Yang, F. Chen, B. Zhou, X. F. Wang, X. H. Chen, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, J. P. Hu, B. P. Xie, and D. L. Feng. Out-of-Plane Momentum and Symmetry-Dependent Energy Gap of the Pnictide $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ Superconductor Revealed by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 105(11):117003, 2010.

-
- [126] Y. -M. Xu, Y. -B. Huang, X. -Y. Cui, R. Elia, R. Milan, M. Shi, G. -F. Chen, P. Zheng, N. -L. Wang, P. -C. Dai, J. -P. Hu, Z. Wang, and H. Ding. Observation of a ubiquitous three-dimensional superconducting gap function in optimally-doped $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$. *ArXiv e-prints*, 2010.
- [127] J. C. Campuzano, H. Ding, M. R. Norman, M. Randeira, A. F. Bellman, T. Yokoya, T. Takahashi, H. Katayama-Yoshida, T. Mochiku, and K. Kadowaki. Direct observation of particle-hole mixing in the superconducting state by angle-resolved photoemission. *Phys. Rev. B*, 53(22) :R14737–R14740, 1996.
- [128] M. R. Norman, M. Randeria, H. Ding, and J. C. Campuzano. Phenomenology of the low-energy spectral function in high- T_c superconductors. *Phys. Rev. B*, 57(18) :R11093–R11096, 1998.
- [129] K. Terashima, Y. Sekiba, J. H. Bowen, K. Nakayama, T. Kawahara, T. Sato, P. Richard, Y. M. Xu, L. J. Li, G. H. Cao, Z.-A. Xu, H. Ding, and T. Takahashi. Fermi surface nesting induced strong pairing in iron-based superconductors. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(18) :7330, 2009.
- [130] B. Gorshunov, D. Wu, A. A. Voronkov, P. Kallina, K. Iida, S. Haindl, F. Kurth, L. Schultz, B. Holzapfel, and M. Dressel. Direct observation of the superconducting energy gap in the optical conductivity of the iron pnictide superconductor $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 81(6) :060509, 2010.
- [131] E. van Heumen, Y. Huang, S. de Jong, A. B. Kuzmenko, M. S. Golden, and D. van der Marel. Optical properties of $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$. *EPL (Europhysics Letters)*, 90 :37005, 2010.
- [132] A. Perucchi, L. Baldassarre, C. Marini, S. Lupi, J. Jiang, J. D. Weiss, E. E. Hellstrom, S. Lee, C. W. Bark, C. B. Eom, M. Putti, I. Pallecchi, and P. Dore. Multi-gap superconductivity in a $\text{BaFe}_{1.84}\text{Co}_{0.16}\text{As}_2$ film from optical measurements at terahertz frequencies. *The European Physical Journal B*, 77 :25, 2010.
- [133] K. W. Kim, M. Rössle, A. Dubroka, V. K. Malik, T. Wolf, and C. Bernhard. Evidence for multiple superconducting gaps in optimally doped $\text{BaFe}_{1.87}\text{Co}_{0.13}\text{As}_2$ from infrared spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 81(21) :214508, 2010.
-

- [134] T. Fischer, A. V. Pronin, J. Wosnitzer, K. Iida, F. Kurth, S. Haindl, L. Schultz, B. Holzapfel, and E. Schachinger. Optical evidence for a nodal superconducting gap in $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$. *ArXiv e-prints*, 2010.
- [135] L. Chauvière, Y. Gallais, M. Cazayous, A. Sacuto, M. A. Méasson, D. Colson, and A. Forget. Doping dependence of the lattice dynamics in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ studied by Raman spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 80(9):094504, 2009.
- [136] R. Mittal, Y. Su, S. Rols, T. Chatterji, S. L. Chaplot, H. Schober, M. Rotter, D. Johrendt, and Th. Brueckel. Inelastic neutron scattering and lattice-dynamical calculations of BaFe_2As_2 . *Phys. Rev. B*, 78(10):104514, 2008.
- [137] M. Zbiri, H. Schober, M. R. Johnson, S. Rols, R. Mittal, Y. Su, M. Rotter, and D. Johrendt. Ab initio lattice dynamics simulations and inelastic neutron scattering spectra for studying phonons in BaFe_2As_2 : Effect of structural phase transition, structural relaxation, and magnetic ordering. *Phys. Rev. B*, 79(6):064511, 2009.
- [138] L. Boeri, M. Calandra, I. I. Mazin, O. V. Dolgov, and F. Mauri. Effects of magnetism and doping on the electron-phonon coupling in BaFe_2As_2 . *Phys. Rev. B*, 82(2):020506, 2010.
- [139] P. Richard, T. Sato, K. Nakayama, S. Souma, T. Takahashi, Y.-M. Xu, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, and H. Ding. Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy of the Fe-Based $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ High Temperature Superconductor: Evidence for an Orbital Selective Electron-Mode Coupling. *Phys. Rev. Lett.*, 102(4):047003, 2009.
- [140] A. A. Kordyuk, V. B. Zabolotnyy, D. V. Evtushinsky, T. K. Kim, I. V. Morozov, M. L. Kubic, R. Follath, G. Behr, B. Buechner, and S. V. Borisenko. Time of life as it is in LiFeAs . *ArXiv e-prints*, 2010.
- [141] S. V. Borisenko, V. B. Zabolotnyy, D. V. Evtushinsky, T. K. Kim, I. V. Morozov, A. N. Yaresko, A. A. Kordyuk, G. Behr, A. Vasiliev, R. Follath, and B. Büchner. Superconductivity without Nesting in LiFeAs . *Phys. Rev. Lett.*, 105(6):067002, 2010.
- [142] J. G. Fujimoto, J. M. Liu, E. P. Ippen, and N. Bloembergen. Femtosecond Laser Interaction with Metallic Tungsten and Nonequilibrium Electron and Lattice Temperatures. *Phys. Rev. Lett.*, 53(19):1837–1840, 1984.

-
- [143] H. E. Elsayed-Ali, T. B. Norris, M. A. Pessot, and G. A. Mourou. Time-resolved observation of electron-phonon relaxation in copper. *Phys. Rev. Lett.*, 58(12) :1212–1215, 1987.
- [144] R. W. Schoenlein, W. Z. Lin, J. G. Fujimoto, and G. L. Eesley. Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals. *Phys. Rev. Lett.*, 58(16) :1680–1683, 1987.
- [145] K. Ishioka, M. Hase, M. Kitajima, and H. Petek. Coherent optical phonons in diamond. *Applied Physics Letters*, 89 :231916, 2006.
- [146] G. C. Cho, W. Kütt, and H. Kurz. Subpicosecond time-resolved coherent-phonon oscillations in GaAs. *Phys. Rev. Lett.*, 65(6) :764–766, 1990.
- [147] T. K. Cheng, S. D. Brorson, A. S. Kazeroonian, J. S. Moodera, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, and E. P. Ippen. Impulsive excitation of coherent phonons observed in reflection in bismuth and antimony. *Applied Physics Letters*, 57 :1004, 1990.
- [148] T. Garl, E. G. Gamaly, D. Boschetto, A. V. Rode, B. Luther-Davies, and A. Rousse. Birth and decay of coherent optical phonons in femtosecond-laser-excited bismuth. *Phys. Rev. B*, 78(13) :134302, 2008.
- [149] M. Hase, K. Ishioka, J. Demsar, K. Ushida, and M. Kitajima. Ultrafast dynamics of coherent optical phonons and nonequilibrium electrons in transition metals. *Phys. Rev. B*, 71(18) :184301, 2005.
- [150] W. Albrecht, Th. Kruse, and H. Kurz. Time-resolved observation of coherent phonons in superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films. *Phys. Rev. Lett.*, 69(9) :1451–1454, 1992.
- [151] O. V. Misochko, M. Tani, K. Sakai, K. Kisoda, S. Nakashima, V. N. Andreev, and F. A. Chudnovsky. Optical study of the Mott transition in V_2O_3 : Comparison of time- and frequency-domain results. *Phys. Rev. B*, 58(19) :12789–12794, 1998.
- [152] A. Cavalleri, Cs. Tóth, C. W. Siders, J. A. Squier, F. Ráksi, P. Forget, and J. C. Kieffer. Femtosecond Structural Dynamics in VO_2 during an Ultrafast Solid-Solid Phase Transition. *Phys. Rev. Lett.*, 87(23) :237401, 2001.
- [153] S. Iwai, M. Ono, A. Maeda, H. Matsuzaki, H. Kishida, H. Okamoto, and Y. Tokura. Ultrafast Optical Switching to a Metallic State by Photoinduced Mott Transition in a Halogen-Bridged Nickel-Chain Compound. *Phys. Rev. Lett.*, 91(5) :057401, 2003.
-

- [154] M. Rini, N.D. Ra'anan Tobey, J. Itatani, Y. Tomioka, Y. Tokura, R.W. Schoenlein, and A. Cavalleri. Control of the electronic phase of a man-ganite by mode-selective vibrational excitation. *Nature*, 449(7158) :72–74, 2007.
- [155] E. Collet, M. H. Lemeé-Cailleau, M. Buron-Le Cointe, H. Cailleau, M. Wulff, T. Luty, S.Y. Koshihara, M. Meyer, L. Toupet, P. Rabiller, and S. Techert. Laser-induced ferroelectric structural order in an organic charge-transfer crystal. *Science*, 300(5619) :612, 2003.
- [156] A. Tomeljak, H. Schäfer, D. Städter, M. Beyer, K. Biljakovic, and J. Dem-sar. Dynamics of Photoinduced Charge-Density-Wave to Metal Phase Tran-sition in $K_{0.3}MoO_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 102(6) :066404, 2009.
- [157] J. P. Callan. Ultrafast dynamics and phase changes in solids excited by femtosecond laser pulses. *PhD thesis, Harvard university, Cambridge, MA*, 2000.
- [158] J. P. Callan, A. M. T. Kim, L. Huang, and E. Mazur. Ultrafast electron and lattice dynamics in semiconductors at high excited carrier densities. *Chemical Physics*, 251(1-3) :167–179, 2000.
- [159] M. I. Kaganov, I. M. Lifshitz, and L. V. Tanatarov. Relaxation between electrons and the crystalline lattice. *Sov. Phys. JETP*, 4(2) :173, 1957.
- [160] P. B. Allen. Theory of thermal relaxation of electrons in metals. *Phys. Rev. Lett.*, 59(13) :1460–1463, 1987.
- [161] J. M. Ziman. Electrons and phonons. *Clarendon Press Oxford*.
- [162] D. Boschetto. Etude par spectroscopie visible et diffraction X résolues en temps de phonons optiques cohérents. *Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique*, 2004.
- [163] Y. X. Yan, E. B. Gamble Jr, and K. A. Nelson. Impulsive stimulated scat-tering : General importance in femtosecond laser pulse interactions with matter, and spectroscopic applications. *The Journal of chemical physics*, 83 :5391, 1985.
- [164] Y. X. Yan and K. A. Nelson. Impulsive stimulated light scattering. I. Gene-ral theory. *The Journal of chemical physics*, 87 :6240, 1987.
- [165] Y. X. Yan and K. A. Nelson. Impulsive stimulated light scattering. II. Com-parison to frequency-domain light-scattering spectroscopy. *The Journal of chemical physics*, 87 :6257, 1987.

-
- [166] Y. R. Shen and N. Bloembergen. Theory of Stimulated Brillouin and Raman Scattering. *Phys. Rev.*, 137(6A) :A1787–A1805, 1965.
- [167] G. Placzek. *Marx Handbuch der Radiologie. (Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1934).*
- [168] R. Merlin. Generating coherent THz phonons with light pulses. *Solid State Communications*, 102(2) :207–220, 1997.
- [169] H. J. Zeiger, J. Vidal, T. K. Cheng, E. P. Ippen, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Theory for displacive excitation of coherent phonons. *Phys. Rev. B*, 45(2) :768–778, 1992.
- [170] D. Boschetto, E. G. Gamaly, A. V. Rode, B. Luther-Davies, D. Glijer, T. Garl, O. Albert, A. Rousse, and J. Etchepare. Small Atomic Displacements Recorded in Bismuth by the Optical Reflectivity of Femtosecond Laser-Pulse Excitations. *Phys. Rev. Lett.*, 100(2) :027404, 2008.
- [171] R. Ernstorfer, M. Harb, C. T. Hebeisen, G. Sciaini, T. Dartigalongue, and R. J. Miller. The formation of warm dense matter : Experimental evidence for electronic bond hardening in gold. *Science*, 323(5917) :1033, 2009.
- [172] V. Recoules, J. Clérrouin, G. Zérah, P. M. Anglade, and S. Mazevet. Effect of Intense Laser Irradiation on the Lattice Stability of Semiconductors and Metals. *Phys. Rev. Lett.*, 96(5) :055503, 2006.
- [173] F. Bottin and G. Zérah. Formation enthalpies of monovacancies in aluminum and gold under the condition of intense laser irradiation. *Phys. Rev. B*, 75(17) :174114, 2007.
- [174] H. Yan, D. Song, K. Mak, I. Chatzakis, J. Maultzsch, and T. F. Heinz. Time-resolved Raman spectroscopy of optical phonons in graphite : Phonon anharmonic coupling and anomalous stiffening. *Phys. Rev. B*, 80(12) :121403, 2009.
- [175] L. D. Landau and E. M. Lifshits. *Electrodynamics of continuous media. Oxford : Pergamon Press.*
- [176] C. Thomsen, H. T. Grahn, H. J. Maris, and J. Tauc. Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses. *Phys. Rev. B*, 34(6) :4129–4138, 1986.
- [177] L. Brillouin. Diffusion de la lumière et des rayons X par un corps transparent homogène, influence de l’agitation thermique. *Ann. Phys*, 17 :88–122, 1922.

- [178] E. Papalazarou. Applications of the high-order harmonics radiations to solids : time-resolved ultrafast coherent lattice dynamics and surface damage. *Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique*, 2008.
- [179] D. Strickland and G. Mourou. Compression of amplified chirped optical pulses. *Optics Communications*, 56(3) :219–221, 1985.
- [180] F. J. Himpsel. Angle-resolved measurements of the photoemission of electrons in the study of solids. *Advances in Physics*, 32(1) :1–51, 1983.
- [181] A. Damascelli, Z. Hussain, and Z-X. Shen. Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 75(2) :473–541, 2003.
- [182] A. Damascelli. Probing the Electronic Structure of Complex Systems by ARPES. *Physica Scripta*, T109 :61–74, 2004.
- [183] H. Hertz. *Ann. Phys. (Leipzig)*, 17 :983, 1887.
- [184] A. Einstein. *Ann. Phys. (Leipzig)*, 31 :132, 1905.
- [185] M. P. Seah and W. A. Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces : A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surf. Interface Anal.*, 1 :2, 1979.
- [186] L. Petaccia, P. Vilmercati, S. Gorovikov, M. Barnaba, A. Bianco, D. Cocco, C. Masciovecchio, and A. Goldoni. BaD ElPh : A 4m normal-incidence monochromator beamline at Elettra. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A*, 606(3) :780–784, 2009.
- [187] P. Dudin, P. Lacovig, C. Fava, E. Nicolini, A. Bianco, G. Cautero, and A. Barinov. Angle-resolved photoemission spectroscopy and imaging with a submicrometre probe at the SPECTROMICROSCOPY-3.2 L beamline of Elettra. *Journal of Synchrotron Radiation*, 17(4), 2010.
- [188] A. Locatelli, A. Bianco, D. Cocco, S. Cherifi, S. Heun, M. Marsi, M. Pasqualetto, and E. Bauer. High lateral resolution spectroscopic imaging of surfaces : The undulator beamline" nanospectroscopy" at Elettra. *J. Phys. IV France*, 104 :99–102, 2003.
- [189] P. W. Anderson. Absence of Diffusion in Certain Random Lattices. *Phys. Rev.*, 109(5) :1492–1505, 1958.

-
- [190] P. W. Anderson, D. J. Thouless, E. Abrahams, and D. S. Fisher. New method for a scaling theory of localization. *Phys. Rev. B*, 22(8) :3519–3526, 1980.
- [191] N. F. Mott. The degenerate electron gas in tungsten bronzes and in highly doped silicon. *Philosophical magazine*, 35(1) :111–128, 1977.
- [192] G. Hollinger, P. Pertosa, J. P. Doumerc, F. J. Himpsel, and B. Reihl. Metal-nonmetal transition in tungsten bronzes : A photoemission study. *Phys. Rev. B*, 32(4) :1987–1991, 1985.
- [193] C. Yamanouchi, K. Mizuguchi, and W. Sasaki. Electric conduction in phosphorus doped silicon at low temperatures. *Journal of the Physical Society of Japan*, 22(3), 1967.
- [194] A. M. Goldman and S. A. Wolf. Percolation, localization, and superconductivity. *Plenum Press, NATO ASI, New York*.
- [195] M. M. Qazilbash, M. Brehm, B. G. Chae, P. C. Ho, G. O. Andreev, B. J. Kim, S. J. Yun, A. V. Balatsky, M. B. Maple, F. Keilmann, H. T. Kim, and D. N. Basov. Mott transition in VO₂ revealed by infrared spectroscopy and nano-imaging. *Science*, 318(5857) :1750, 2007.
- [196] A. I. Frenkel, D. M. Pease, J. I. Budnick, P. Metcalf, E. A. Stern, P. Shanthakumar, and T. Huang. Strain-Induced Bond Buckling and Its Role in Insulating Properties of Cr-Doped V₂O₃. *Phys. Rev. Lett.*, 97(19) :195502, 2006.
- [197] S. Lupi, L. Baldassarre, B. Mansart, A. Perucchi, A. Barinov, P. Dudin, E. Papalazarou, F. Rodolakis, J.-P. Rueff, J.-P. Itié, S. Ravy, D. Nicoletti, P. Postorino, P. Hansman, P. Parragh, A. Toschi, T. Saha-Dasgupta, O. K. Andersen, G. Sangiovanni, K. Held, and M. Marsi. A microscopic view on the Mott transition in chromium-doped V₂O₃. *Nature Communications*, 1 :105, 2010.
- [198] M. Marsi, L. Casalis, L. Gregoratti, S. Günther, A. Kolmakov, J. Kovac, D. Lonza, and M. Kiskinova. ESCA microscopy at ELETTRA : What it is like to perform spectromicroscopy experiments on a third generation synchrotron radiation source. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 84(1-3) :73–83, 1997.
- [199] D. D. Sarma, D. Topwal, U. Manju, S. R. Krishnakumar, M. Bertolo, S. La Rosa, G. Cautero, T. Y. Koo, P. A. Sharma, S.-W. Cheong, and A. Fujimori. Direct Observation of Large Electronic Domains with Memory Effect in Doped Manganites. *Phys. Rev. Lett.*, 93(9) :097202, 2004.
-

- [200] L. Baldassarre, A. Perucchi, D. Nicoletti, A. Toschi, G. Sangiovanni, K. Held, M. Capone, M. Ortolani, L. Malavasi, M. Marsi, P. Metcalf, P. Postorino, and S. Lupi. Quasiparticle evolution and pseudogap formation in V_2O_3 : An infrared spectroscopy study. *Phys. Rev. B*, 77(11) :113107, 2008.
- [201] G. Borghi, M. Fabrizio, and E. Tosatti. Surface Dead Layer for Quasiparticles Near a Mott Transition. *Phys. Rev. Lett.*, 102(6) :066806, 2009.
- [202] H. Okamoto, H. Matsuzaki, T. Wakabayashi, Y. Takahashi, and T. Hasegawa. Photoinduced Metallic State Mediated by Spin-Charge Separation in a One-Dimensional Organic Mott Insulator. *Phys. Rev. Lett.*, 98(3) :037401, 2007.
- [203] A. Pergament, E. Kazakova, and A. Morak. The photoinduced Mott transition from metal to insulator : the problem of critical concentration. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 17 :1151, 2005.
- [204] A. Pergament and A. Morak. Photoinduced metal-insulator transitions : critical concentration and coherence length. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 39 :4619–4623, 2006.
- [205] R. Kitagawa, H. Takebe, and K. Morinaga. Photoinduced phase transition of metallic SmS thin films by a femtosecond laser. *Applied Physics Letters*, 82 :3641, 2003.
- [206] O. V. Misochko, M. Tani, K. Sakai, K. Kisoda, S. Nakashima, V. N. Andreev, and F. A. Chudnovsky. Phonons in V_2O_3 above and below the Mott transition : a comparison of time-and frequency-domain spectroscopy results. *Physica B : Condensed Matter*, 263 :57–59, 1999.
- [207] B. Mansart, D. Boschetto, A. Sambri, R. Malaquias, F. Miletto Granozio, U. Scotti di Uccio, P. Metcalf, and M. Marsi. Ultrafast dynamical response of strongly correlated oxides : role of coherent optical and acoustic oscillations . *Journal of Modern Optics*, 57 :959, 2010.
- [208] B. Mansart, D. Boschetto, S. Sauvage, A. Rousse, and M. Marsi. Mott transition in Cr-doped V_2O_3 studied by ultrafast reflectivity : Electron correlation effects on the transient response. *EPL (Europhysics Letters)*, 92 :37007, 2010.
- [209] B. Mansart and *et al.* Photo-induced lattice hardening in V_2O_3 . *en préparation.*

-
- [210] E. S. Zouboulis and M. Grimsditch. Refractive index and elastic properties of single-crystal corundum (α -Al₂O₃) up to 2100 K. *Journal of Applied Physics*, 70 :772, 1991.
- [211] O. V. Misochko, K. Kisoda, K. Sakai, and S. Nakashima. Dynamics of low-frequency phonons in the YBa₂Cu₃O_{7-x} superconductor studied by time- and frequency-domain spectroscopies. *Phys. Rev. B*, 61(6) :4305–4313, 2000.
- [212] P. B. Allen. Handbook of Superconductivity, Ed. CP Poole, Jr. Ch. 9, 1999.
- [213] T. P. Devereaux, T. Cuk, Z.-X. Shen, and N. Nagaosa. Anisotropic Electron-Phonon Interaction in the Cuprates. *Phys. Rev. Lett.*, 93(11) :117004, 2004.
- [214] P. Kusar, V. V. Kabanov, J. Demsar, T. Mertelj, S. Sugai, and D. Mihailovic. Controlled Vaporization of the Superconducting Condensate in Cuprate Superconductors by Femtosecond Photoexcitation. *Phys. Rev. Lett.*, 101(22) :227001, 2008.
- [215] C. Giannetti, G. Coslovich, F. Cilento, G. Ferrini, H. Eisaki, N. Kaneko, M. Greven, and F. Parmigiani. Discontinuity of the ultrafast electronic response of underdoped superconducting Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} strongly excited by ultrashort light pulses. *Phys. Rev. B*, 79(22) :224502, 2009.
- [216] R. P. Saichu, I. Mahns, A. Goos, S. Binder, P. May, S. G. Singer, B. Schulz, A. Rusydi, J. Unterhinninghofen, D. Manske, P. Guptasarma, M. S. Williamsen, and M. Rübhausen. Two-Component Dynamics of the Order Parameter of High Temperature Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} Superconductors Revealed by Time-Resolved Raman Scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 102(17) :177004, 2009.
- [217] O. V. Misochko, N. Georgiev, T. Dekorsy, and M. Helm. Two Crossovers in the Pseudogap Regime of YBa₂Cu₃O_{7-δ} Superconductors Observed by Ultrafast Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 89(6) :067002, 2002.
- [218] Seidel P. Wald, H. and M. Tonouchi. Ultrafast Carrier Dynamics in Optically Excited YBa₂Cu₃O₇ Thin Films Diagnosed by a Pump-and-Probe Terahertz Experiment. *IEEE transactions on applied superconductivity*, 13(2) :1020, 2003.
- [219] O. V. Misochko and M. V. Lebedev. Generation of coherent off-diagonal raman-active phonons by femtosecond laser pulses in high-temperature superconductor YBa₂Cu₃O_{7-x}. *Phys. Solid State*, 43 :1153–1156, 2001.
-

- [220] C. Gadermaier, A. S. Alexandrov, V. V. Kabanov, P. Kusar, T. Mertelj, X. Yao, C. Manzoni, D. Brida, G. Cerullo, and D. Mihailovic. Electron-phonon coupling in cuprate high-temperature superconductors determined from electron relaxation rates. *ArXiv e-prints*, 2009.
- [221] O. V. Misochko, M. V. Lebedev, N. Georgiev, and T. Dekorsy. Coherent phonons in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ single crystals : Optical-response anisotropy and hysteretic behavior. *J. Exp. Theor. Phys.*, 98 :385, 2004.
- [222] A. Rothwarf and B. N. Taylor. Measurement of Recombination Lifetimes in Superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 19(1) :27–30, 1967.
- [223] T. Mertelj, V. V. Kabanov, C. Gadermaier, N. D. Zhigadlo, S. Katrych, J. Karpinski, and D. Mihailovic. Distinct Pseudogap and Quasiparticle Relaxation Dynamics in the Superconducting State of Nearly Optimally Doped $\text{SmFeAsO}_{0.8}\text{F}_{0.2}$ Single Crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 102(11) :117002, 2009.
- [224] T. Mertelj, P. Kusar, V. V. Kabanov, L. Stojchevska, N. D. Zhigadlo, S. Katrych, Z. Bukowski, J. Karpinski, S. Weyeneth, and D. Mihailovic. Quasiparticle relaxation dynamics in spin-density-wave and superconducting $\text{smfeaso}_{1-x}\text{f}_x$ single crystals. *Phys. Rev. B*, 81(22) :224504, 2010.
- [225] L. Stojchevska, P. Kusar, T. Mertelj, V. V. Kabanov, X. Lin, G. H. Cao, Z. A. Xu, and D. Mihailovic. Electron-phonon coupling and the charge gap of spin-density wave iron-pnictide materials from quasiparticle relaxation dynamics. *Phys. Rev. B*, 82(1) :012505, 2010.
- [226] Elbert E. M. Chia, D. Talbayev, J-X. Zhu, H. Q. Yuan, T. Park, J. D. Thompson, C. Panagopoulos, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, and A. J. Taylor. Ultrafast Pump-Probe Study of Phase Separation and Competing Orders in the Underdoped $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ Superconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 104(2) :027003, 2010.
- [227] Darius H. Torchinsky, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, and Nuh Gedik. Band-dependent Quasiparticle Dynamics in Single Crystals of the $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ Superconductor Revealed by Pump-Probe Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 105(2) :027005, Jul 2010.
- [228] V. V. Kabanov and A. S. Alexandrov. Electron relaxation in metals : Theory and exact analytical solutions. *Phys. Rev. B*, 78(17) :174514, 2008.

-
- [229] B. Mansart, D. Boschetto, A. Savoia, F. Rullier-Albenque, F. Bouquet, E. Papalazarou, A. Forget, D. Colson, A. Rousse, and M. Marsi. Ultrafast transient response and electron-phonon coupling in the iron-pnictide superconductor $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 82 :024513, 2010.
- [230] B. Mansart, D. Boschetto, A. Savoia, F. Rullier-Albenque, A. Forget, D. Colson, A. Rousse, and M. Marsi. Observation of a coherent optical phonon in the iron-pnictide superconductor $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x=0.06$ and 0.08). *Phys. Rev. B*, 80 :172505, 2009.
- [231] K. Hashimoto, T. Shibauchi, S. Kasahara, K. Ikada, S. Tonegawa, T. Kato, R. Okazaki, C. J. van der Beek, M. Konczykowski, H. Takeya, K. Hirata, T. Terashima, and Y. Matsuda. Microwave Surface-Impedance Measurements of the Magnetic Penetration Depth in Single Crystal $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ Superconductors : Evidence for a Disorder-Dependent Superfluid Density. *Phys. Rev. Lett.*, 102(20) :207001, 2009.
- [232] Y. Machida, K. Tomokuni, T. Isono, K. Izawa, Y. Nakajima, and T. Tamegai. Possible Sign-Reversing s-Wave Superconductivity in Co-Doped BaFe_2As_2 Proved by Thermal Transport Measurements. *J. Phys. Soc. Jap.*, 78 :073705, 2009.
- [233] Kobayashi Y. Lee S. C. Takahashi H. Satomi E. Sato, M. and Y. Miura. Studies on Effects of Impurity Doping and NMR Measurements of La 1111 and/or Nd 1111 Fe-Pnictide Superconductors. *J. Phys. Soc. Jap.*, 79 :014710, 2009.
- [234] C. J. van der Beek, M. Konczykowski, S. Kasahara, T. Terashima, R. Okazaki, T. Shibauchi, and Y. Matsuda. Charge doping-induced quasiparticle scattering in iron-pnictide superconductors as probed by vortex pinning. *ArXiv e-prints*, 2010.
- [235] G. Li, W. Z. Hu, J. Dong, Z. Li, P. Zheng, G. F. Chen, J. L. Luo, and N. L. Wang. Probing the Superconducting Energy Gap from Infrared Spectroscopy on a $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ Single Crystal with $T_c=37$ K. *Phys. Rev. Lett.*, 101(10) :107004, 2008.
- [236] S. Drechsler, H. Rosner, M. Grobosch, G. Behr, F. Roth, G. Fuchs, K. Koepfner, R. Schuster, J. Malek, S. Elgazzar, M. Rotter, D. Johrendt, H. Klauss, B. Büchner, and M. Knupfer. New insight into the physics of iron pnictides from optical and penetration depth data. *ArXiv e-prints*, 2009.
-

- [237] S. D. Brorson, A. Kazeroonian, J. S. Moodera, D. W. Face, T. K. Cheng, E. P. Ippen, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus. Femtosecond room-temperature measurement of the electron-phonon coupling constant γ in metallic superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 64(18) :2172–2175, 1990.
- [238] B. Mansart, V. Brouet, E. Papalazarou, M. Fuglsang Jensen, L. Petaccia, S. Gorovikov, A. Grum-Grzhimailo, F. Rullier-Albenque, A. Forget, D. Colson, and M. Marsi. Orbital nature of the hole-like Fermi surface in superconducting $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. *soumis à Phys. Rev. B*.
- [239] B. Mansart, E. Papalazarou, M. Fuglsang Jensen, V. Brouet, L. Petaccia, S. Gorovikov, F. Rullier-Albenque, A. Forget, D. Colson, and M. Marsi. Electronic modifications through superconducting transition in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. *en préparation*.
- [240] D. Malterre. Théorie des groupes et symétrie : de l'atome au solide. *en préparation*.
- [241] J. M. Luttinger. Fermi Surface and Some Simple Equilibrium Properties of a System of Interacting Fermions. *Phys. Rev.*, 119(4) :1153–1163, 1960.
- [242] L. A. Wray, D. Hsieh, Y. Xia, S. -. Xu, D. Qian, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, and M. Z. Hasan. Observation of intertwined Fermi surface topology, orbital parity symmetries and electronic interactions in iron arsenide superconductors. *ArXiv e-prints*, 2009.
- [243] T. Yokoya, T. Kiss, A. Chainani, S. Shin, M. Nohara, and H. Takagi. Fermi surface sheet-dependent superconductivity in 2H-NbSe_2 . *Science*, 294(5551) :2518, 2001.
- [244] S. Shin, S. Suga, M. Taniguchi, M. Fujisawa, H. Kanzaki, A. Fujimori, H. Daimon, Y. Ueda, K. Kosuge, and S. Kachi. Vacuum-ultraviolet reflectance and photoemission study of the metal-insulator phase transitions in VO_2 , V_6O_{13} , and V_2O_3 . *Phys. Rev. B*, 41(8) :4993–5009, 1990.

Dynamique des électrons et des phonons dans les systèmes fortement corrélés : transition de Mott dans V_2O_3 et supraconductivité dans les pnictures de fer

Résumé : Cette thèse concerne l'étude du rôle des électrons, des phonons et de leur dynamique dans les transitions de phase de deux systèmes fortement corrélés, le composé prototype de Mott $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ et le pnicture de fer supraconducteur $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. Ces systèmes ont été étudiés grâce à deux techniques complémentaires, la spectroscopie de photoélectrons et la réflectivité pompe-sonde. Les mesures de réflectivité transitoire dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ ont permis de mettre en évidence un durcissement photo-induit du réseau cristallin, dû à la modification ultra-rapide (à l'échelle femtoseconde) de la structure électronique du matériau. La mesure de phonons optiques et acoustiques cohérents a permis de montrer le lien entre excitation électronique, propriétés réticulaires et corrélations électroniques. Des mesures de photoémission résolue spatialement à l'échelle microscopique ont également permis, dans certaines parties du diagramme de phases, la visualisation de domaines isolants de Mott et métalliques.

Concernant $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, la première mesure d'un phonon optique cohérent dans un pnicture de fer a permis d'interpréter la relaxation électronique transitoire de ce système comme gouvernée par un couplage électrons-phonons sélectif. La valeur du couplage électrons-phonons déterminée par cette méthode, $\lambda=0.12$, est trop faible pour que la supraconductivité de ce système soit médiée par les phonons. La structure électronique de $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ a été mesurée par photoémission résolue en angle à basse énergie de photon, permettant une résolution en énergie et en vecteur d'onde optimales. La dispersion des bandes autour du centre de la zone de Brillouin ainsi que leur symétrie ont ainsi été déterminées, et la modification de structure électronique induite par la transition supraconductrice a été mesurée. Cette dernière consiste en un transfert de poids spectral inter-bandes et l'ouverture de gaps sélectifs, reflétant le caractère complexe de la structure électronique des supraconducteurs multi-bandes.

Mots-clefs : systèmes fortement corrélés, transitions métal-isolant, supraconducteurs non-conventionnels, propriétés électroniques, réflectivité pompe-sonde, phonons cohérents, photoémission, spectromicroscopie

Electron and phonon dynamics in strongly correlated systems : Mott transition in V_2O_3 and superconductivity in iron-pnictide compounds

Abstract : This thesis presents the study of electrons, phonons and their dynamics in the phase transitions of two strongly correlated materials, the prototype Mott compound $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ and the superconducting iron-pnictide $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. These systems were studied with two complementary techniques, photoelectron spectroscopy and pump-probe reflectivity. Transient reflectivity measurements in $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ show a photo-induced lattice stiffening, due to the ultrafast (at the femtosecond time-scale) electronic structure modification. Coherent optical and acoustic phonon measurements investigated the link between electronic excitation, lattice properties and electron correlations. Sub-micron spatially resolved photoemission allowed the measurement of Mott-insulating and metallic domains in some parts of the phase diagram.

In $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, the first measurement of a coherent optical phonon in an iron-pnictide compound made it possible to interpret the transient electronic relaxation as governed by a selective electron-phonon coupling. The coupling constant, $\lambda=0.12$, is too weak to explain the superconductivity by a phonon mediated mechanism. The electronic structure of $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ has been measured by angle-resolved photoemission, allowing an optimal wavevector and energy resolution. The band dispersion and their orbital origin close to the Brillouin zone center have been determined, and the changes in the electronic structure induced by superconductivity have been measured. These changes include an inter-band spectral weight transfer and selective gap opening, revealing the complex character of the electronic structure of this multi-band superconductor.

Keywords : strongly correlated systems, metal-insulator transitions, unconventional superconductors, electronic properties, pump-probe reflectivity, coherent phonons, photoemission, spectromicroscopy