



Spectroscopie infrarouge de matériaux supraconducteurs dans des conditions extrêmes de haute pression ou basse température

Benjamin Langerome

► To cite this version:

Benjamin Langerome. Spectroscopie infrarouge de matériaux supraconducteurs dans des conditions extrêmes de haute pression ou basse température. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris-Saclay, 2019. Français. NNT : 2019SACLS343 . tel-02805777

HAL Id: tel-02805777

<https://theses.hal.science/tel-02805777>

Submitted on 6 Jun 2020

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.

Spectroscopie infrarouge de matériaux supraconducteurs dans des conditions extrêmes de haute pression ou basse température

Thèse de doctorat
de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université Paris-Sud
au Synchrotron SOLEIL

École doctorale n°571
Sciences chimiques: molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat : Physique

Thèse présentée et soutenue à Gif-sur-Yvette, le 09/10/2019
par

BENJAMIN LANGEROME

Composition du Jury :

Alain Sacuto Professeur, Université Paris-Diderot (MPQ)	Rapporteur
Paul Loubeyre Directeur de recherche, CEA (DIF)	Rapporteur
Raphaël Haumont Professeur, Université Paris-Saclay (ICMMO)	Président
Sophie de Brion Maître de conférences, Université Grenoble Alpes (NEEL)	Examineur
Jean-Blaise Brubach Scientifique de ligne, Synchrotron SOLEIL (AILES)	Examineur
Pascale Roy Directrice de recherche, Synchrotron SOLEIL (AILES)	Directrice de thèse
Francesco Capitani Scientifique de ligne, Synchrotron SOLEIL (SMIS)	Invité

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit est le résultat de trois années de doctorat effectuées au centre de rayonnement Synchrotron SOLEIL à Saint-Aubin. Je tiens à profiter de cette occasion pour remercier tous ceux qui ont contribué, à leur manière, à la réussite de cette thèse.

Je tiens tout d'abord à remercier JEAN DAILLANT, directeur général, et AMINA TALEB, directrice scientifique, pour m'avoir permis d'effectuer mon doctorat au Synchrotron SOLEIL.

Je souhaite surtout exprimer ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements à ma directrice de thèse, PASCALE ROY, et mon co-encadrant, JEAN-BLAISE BRUBACH, pour m'avoir accueilli sur AILES. Grâce à leur enthousiasme, ils ont réussi à instaurer un environnement chaleureux, au sein duquel j'ai eu un réel plaisir d'évoluer, autant sur l'aspect scientifique qu'humain. Merci à vous deux pour ces excellentes années.

Je tiens également à remercier les associés de la ligne, LAURENT MANCERON et OLIVIER PIRALI, mon guitariste modèle (mais dunkeras-tu un jour...?). Ils ont toujours participé à cette bonne ambiance générale, et même si on est pas du même côté de la ligne, j'ai passé de très bons moments en votre compagnie.

Ensuite, il y a ce troupeau de jeunes, qui va vraiment me manquer ! KELLY RADER, petite texane qui, un jour je l'espère, parlera parfaitement français ; MARINE VERSEILS, avec qui on a discuté d'absolument TOUT et n'importe quoi dans ce fameux bureau ; THOMAS SOUSKE, camarade canapé - scrabble ; FRANCESCO CAPITANI, TANIA TIBILETTI et EUGENIO CALANDRINI, les italiens de la ligne qui ont enflammé les parties de basket ; MARIE-ALINE MARTIN, pour nous avoir régales avec ses gâteaux. Merci également à YOANN PEPERSTRAETE, MBAYE FAYE, STEFANO TAMMARO, les amis doctorants.

Merci à nos nombreux collaborateurs, pour leur disponibilité et leur aide à travers les différents projets : ÉMILIE AMZALLAG, JÉRÔME CREUZE, PAOLA GIURA, M. VINCENT BOUCHIAT, l'atelier mécanique de SOLEIL, STIM et plus particulièrement M. POULALION.

I am really grateful to TOM TIMUSK, for your kindness and your long travels across the Atlantic Ocean. It has been a great pleasure working with you. I also would like to thank JULES CARBOTTE, ELISABETH NICOL, MIKHAIL EREMETS and ALEXANDER DROZDOV for your collaboration.

Je tiens à adresser mes remerciements aux rapporteurs de ma thèse, M. ALAIN SACUTO et M. PAUL LOUBEYRE, pour m'avoir permis d'améliorer la qualité de ce travail. Merci également à mes examinateurs, SOPHIE DE BRION, pour les nombreux conseils tout au long de mon doctorat, et RAPHÄEL HAUMONT, pour m'avoir accompagné à travers la dure épreuve des enseignements.

Un grand merci à tous les gens de SOLEIL que j'ai rencontrés lors de cette thèse, les post-docs, les doctorants et le groupe communication.

Merci aux gars du hand et au Gif Handball Club, avec qui on a été double champions lors d'une année qui restera dans la légende!!

Je n'oublie pas les amis (de la maternelle, du lycée, de l'IUT et de l'école), ceux qui sont là depuis bien longtemps avant mon doctorat, et qui resteront bien après.

Plus que tout, je souhaite remercier ma famille. Mes oncles et tantes, qui m'ont constamment soutenu. Mon père, qui a toujours été présent pour moi. Ma mère et ma soeur, à qui je dois tout.

Enfin... je dédie ce travail à Capucine.

Table des matières

Introduction générale	10
I État de l’art et instrumentation	15
Introduction	17
1 Spectroscopie infrarouge	19
1.1 Sources de rayonnement infrarouge	20
1.1.1 Définition	20
1.1.2 Sources de laboratoires	21
1.1.3 Rayonnement synchrotron	22
1.1.4 Ligne de lumière infrarouge	27
1.1.5 Comparaison des sources	29
1.2 Interaction infrarouge - système moléculaire	30
1.2.1 États vibrationnels	30
1.2.2 Règles de sélections	31
1.2.3 Modes de vibrations	32
1.3 Interaction infrarouge - matière condensée	32
1.3.1 Propriétés optiques	32
1.3.2 Transmission et réflectivité	34
1.3.3 Modèle de Drude	35
1.3.4 Modèle de Drude-Lorentz	37
1.3.5 Modes de phonons	39
2 Dispositifs expérimentaux	41
2.1 La ligne AILES	42
2.2 Interférométrie par transformée de Fourier	43
2.2.1 Principe de l’interférométrie	43
2.2.2 Caractéristiques de l’interféromètre	46
2.2.3 Paramètres de mesures	47

2.3	Environnements échantillon	48
2.3.1	Cryostat à tube pulsé	48
2.3.2	Cellule à enclumes de diamant	52
2.3.3	Détermination de la pression	55
2.3.4	Setup haute pression et basse température	57
Bibliographie		65
II Spectroscopie infrarouge de supraconducteurs		67
Introduction		69
1	Notions de supraconductivité	71
1.1	Aperçu de la théorie conventionnelle	72
1.1.1	Définition macroscopique	72
1.1.2	Théorie BCS	73
1.1.3	Théorie d'Eliashberg	75
1.2	Étude optique d'un supraconducteur	76
1.2.1	Propriétés optiques	76
1.2.2	Gap supraconducteur	77
1.2.3	Processus de Holstein	78
1.2.4	Limite de pureté	79
1.3	Supraconductivité à plus haute température	80
1.3.1	Contexte	80
1.3.2	Composés à base d'hydrogène	81
2	Spectroscopie infrarouge de H₃S	83
2.1	Sulfure d'hydrogène H ₃ S	84
2.1.1	Synthèse	84
2.1.2	Structure	85
2.1.3	Confirmation du mécanisme par spectroscopie	86
2.2	Méthodes	87
2.2.1	Base des calculs	87
2.2.2	Conditions de mesure	89
2.3	Étude spectroscopique	92
2.3.1	Réflectivité relative de H ₃ S	92
2.3.2	Gap supraconducteur	94
2.3.3	Processus de Holstein	96

2.3.4	Réflectivité quasi-absolue de H_3S	97
2.3.5	Phonons amplifiés	98
2.4	Discussion	99
3	Spectroscopie infrarouge de NaCl	101
3.1	Réflectivité de NaCl	102
3.1.1	Contexte	102
3.1.2	Structures et transition	102
3.1.3	Réflectivité à conditions ambiantes	103
3.1.4	Composantes transverse et longitudinale	104
3.1.5	Interface de la réflectivité	105
3.1.6	Anharmonicité	105
3.2	Étude spectroscopique	106
3.2.1	Conditions de mesure	106
3.2.2	Incidence variable	107
3.2.3	Basses pressions 0 - 17,5 GPa	108
3.2.4	Hautes pressions 0 - 100 GPa	109
3.2.5	Extraction des paramètres	112
3.3	Discussion	115
	Bibliographie	122
III	Développement d'un ensemble sub-Kelvin	123
1	Développement instrumental	127
1.1	Températures sub-Kelvin	128
1.1.1	Contexte	128
1.1.2	Cycle de désaimantation adiabatique	128
1.1.3	Cryostat pulsé à double étages	132
1.2	Description des éléments	133
1.2.1	Ensemble ADR	133
1.2.2	Enceintes et écrans thermiques	134
1.3	Contraintes techniques	135
1.3.1	Contexte	135
1.3.2	Mécaniques	136
1.3.3	Optiques	136
1.3.4	Cryogéniques	137
1.4	Développements techniques	138

1.4.1	Mécaniques	138
1.4.2	Optiques	140
1.4.3	Cryogéniques	145
2	Performances de l'ADR	147
2.1	Performances cryogéniques	148
2.1.1	Système optiquement fermé	148
2.1.2	Influence de la gamme spectrale	150
2.1.3	Influence du mode de mesure	151
2.1.4	Influence des ouvertures optiques	152
2.1.5	Influence de la source	153
2.1.6	Essais complémentaires	153
2.2	Performances optiques	154
2.2.1	Mode de transmission	154
2.2.2	Mode de réflectivité	155
3	Spectroscopie infrarouge de couches minces Nb	157
3.1	Supraconductivité dans le Nb	158
3.1.1	Contexte	158
3.1.2	Niobium en couches minces	158
3.2	Méthodes	159
3.2.1	Base des calculs	159
3.2.2	Conditions de mesure	163
3.3	Étude spectroscopique	163
3.3.1	Niobium 4,5 nm	163
3.3.2	Niobium 3 nm	168
3.4	Discussion	171
	Bibliographie	174
	Conclusion générale et perspectives	176
	Annexe A : Article 1	179
	Annexe B : Article 2	189

Nomenclature

ADR	Adiabatic demagnetization : réfrigération à désaimantation adiabatique
AILES	Advanced Infrared Line Exploited for Spectroscopy
BCS	Bardeen-Schrieffer-Cooper
CSR	Coherent synchrotron radiation : rayonnement synchrotron cohérent
DAC	Diamond anvil cell : cellule à enclumes diamant
FIR	Far-infrared : lointain infrarouge
IR	Infrarouge
LO	Longitudinal optique
MIR	Mid-infrared : moyen infrarouge
N/S	Noise-to-signal : bruit-sur-signal
NIR	Near-infrared : proche Infrarouge
RS	Rayonnement synchrotron
RX	Rayon X
SOLEIL	Source optimisée de lumière d'énergie intermédiaire du LURE
TF	Transformée de Fourier
THz	Térahertz
TO	Transverse optique
UV	Ultraviolet

Introduction générale

Spectroscopies infrarouge et térahertz

La spectroscopie infrarouge est une technique non destructive largement exploitée dans l'industrie pour l'analyse qualitative ou quantitative de composés d'intérêt chimique, pharmaceutique ou biologique. Cette méthode est également utilisée pour la recherche académique, car elle permet de sonder diverses excitations dynamiques, comme les vibrations collectives d'un réseau cristallin, des spins d'une phase magnétique ou des charges d'une phase électronique. Ces transitions sont à l'origine des propriétés optiques de la matière.

Les instruments de mesure qui permettent ces études se basent sur le principe de l'interférométrie de Michelson, qui consiste à moduler l'intensité de la source via l'interférence d'ondes électromagnétiques, puis à déduire le spectre à l'aide de la transformée de Fourier du signal. Cette technique possède des avantages significatifs, notamment l'accès à une grande résolution spectrale pour un temps d'acquisition fortement réduit.

Cependant, les sources équipant ces interféromètres, basées sur l'émission de corps noir, ont des performances limitées lorsque la mesure vise à caractériser des échantillons dans le domaine du lointain infrarouge, d'où le terme "gap térahertz". Par ailleurs, lorsque les échantillons sont de petites dimensions ou lorsque la mesure nécessite une haute résolution (entre 10^{-2} ou 10^{-3} cm^{-1}), le flux de photons exploitable peut devenir insuffisant. C'est le cas par exemple pour les mesures de spectro-microscopie, pour lesquelles le passage par une ouverture de quelques micromètres, qui fixe la résolution spatiale de la mesure, entraîne un fort niveau de bruit. Un second exemple est lié aux mesures à haute résolution du spectre vibrationnel de molécules isolées, où le trajet optique de plusieurs dizaines de mètres dans une cellule nécessite une brillance élevée (flux par unité de surface et d'angle solide d'émission) dans toute l'étendue spectrale. Un dernier exemple exploité dans le cadre de cette thèse est la mesure d'échantillons placés dans un environnement en cellule à enclumes de diamant, qui implique des échelles de taille sub-millimétrique. Pour ces mesures, une source de brillance plus élevée et s'étendant jusqu'au domaine térahertz s'avère complémentaire aux sources classiques.

Rayonnement infrarouge synchrotron

Ces trois dernières décennies ont été marquées par des progrès notables dans les applications de spectroscopie infrarouge grâce à l'exploitation du rayonnement synchrotron, une émission issue d'électrons accélérés à des vitesses relativistes dans un accélérateur circulaire. Ces lignes de lumière sont motivées par un gain en brillance, de plusieurs ordres de grandeur au niveau de l'échantillon, ainsi que par une gamme spectrale s'étendant de l'infrarouge proche au domaine térahertz. D'autres propriétés de l'émission synchrotron peuvent être précieuses dans ce domaine d'énergie, telles que la polarisation, la stabilité et la structure temporelle.

En Europe, plusieurs lignes de rayonnement synchrotron dans l'infrarouge sont en fonctionnement : ANKA (Karlsruhe, Allemagne), BESSY (Berlin, Allemagne), DAFNE (Frascati, Italie), SR DIAMOND (Oxford, UK), ELETTRA (Trieste, Italie), MAX (Lund, Suède), et SOLEIL (Paris, France). Plusieurs autres sont opérationnelles en Amérique du Nord : au NSLS (Brookhaven, USA), au CLS (Saskatoon, Canada), à l'ALS (Berkeley, USA) mais aussi en Asie, en Océanie, en Australie, en Chine, au Japon, en Corée et à Singapour.

La plupart de ces lignes exploite l'émission par aimant dipolaire, soit par le passage des électrons dans la zone de champ magnétique constant ou soit dans la zone dite bord d'aimant (entrée ou sortie de l'élément magnétique). Cette dernière source s'avère particulièrement avantageuse pour les basses énergies, le lointain infrarouge et les térahertz, alors que l'émission du champ constant domine dans le domaine du moyen infrarouge. Au synchrotron SOLEIL, ces deux principes d'émission sont utilisés sur deux lignes de lumière, une ligne de spectro-microscopie dans l'infrarouge moyen, SMIS, et une ligne de spectroscopie classique centrée sur l'infrarouge lointain, AILES. Alors que, sur SMIS, plusieurs interféromètres sont combinés à des objectifs de microscopie afin de réaliser des mesures résolues spatialement, sur AILES, deux instruments, sous vide, de haute et moyenne résolution permettent respectivement les études de composés en phase gazeuse ou celles de liquides et de matériaux condensés.

Au sein de la ligne AILES, où les mesures présentées dans cette thèse ont été effectuées, la combinaison du principe d'interférométrie et de la source synchrotron donne accès à un flux de photons élevé sur une très large gamme spectrale, qui couvre les domaines des proches, moyens et lointains infrarouges, ainsi qu'une partie des térahertz. La haute brillance a ainsi été exploitée pour l'étude de H_3S , un échantillon de quelques dizaines de micromètres, et l'extension au domaine térahertz a été précieuse pour la mesure de couches nanométriques jusqu'à $\sim 10 \text{ nm}$.

Ensembles instrumentaux

Lors d'études spectroscopiques, il est enrichissant de contrôler les paramètres de la mesure afin de déterminer l'influence d'une condition sur la réponse optique d'un matériau. Ces paramètres sont soit optiques, ce qui correspond au conditionnement de la source, soit physiques, incluant les grandeurs intrinsèques du matériaux. Grâce à ce contrôle, les prédictions théoriques et donc les modèles peuvent être vérifiés ou affinés.

Dans le cas des paramètres optiques, il convient par exemple de modifier l'incidence du rayonnement ou bien sa polarisation, et ainsi de changer la nature ou l'orientation des excitations observées. Les paramètres physiques font eux référence aux conditions appliquées à l'échantillon, comme la température, la pression ou le champ magnétique. Leur maîtrise permet d'avoir accès au diagramme de phase des matériaux, ce qui est une voie vers la découverte de nouvelles structures cristallographiques ou magnétiques aux propriétés optimisées.

Sur la ligne AILES, les instruments de mesure peuvent être couplés à des ensembles instrumentaux destinés au contrôle de plusieurs paramètres de mesure. Ces équipements sont aisément interchangeables afin d'être adaptés aux mesures prévues. Pour les paramètres optiques, un dispositif permet par exemple de faire varier l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon. Quant aux paramètres physiques, un cryostat permet de réguler la température et plusieurs cellules à enclumes de diamants sont à disposition pour contrôler la pression appliquée à l'échantillon.

Lorsque ces paramètres sont poussés à des valeurs extrêmes, les conditions expérimentales deviennent généralement contraignantes et l'environnement exclut certaines méthodes spectroscopiques. Par exemple, les petites dimensions de l'échantillon dans une cellule à enclumes de diamant ne sont pas compatibles avec les mesures par diffusion de neutrons ni avec la spectroscopie par photoémission. La caractérisation de ces matériaux par spectroscopie infrarouge reste possible grâce à la brillance et à la large gamme du rayonnement synchrotron. Les besoins de la recherche ont ainsi suscité le développement de nouveaux ensembles instrumentaux sur la ligne AILES.

Supraconductivité conventionnelle

Les mesures spectroscopiques réalisées dans le cadre de ce doctorat sont consacrées à l'étude de la supraconductivité. En physique de la matière condensée, ce phénomène est caractérisé par l'absence de résistance électrique au passage d'un courant et l'exclusion du champ magnétique appliqué dans des matériaux refroidis à basse température. En raison de ces propriétés remarquables, un intérêt particulier est porté à la supraconductivité et les éventuelles applications sont nombreuses, néanmoins, son exploitation est limitée par la température à laquelle cette transition supraconductrice a lieu. En vue de découvrir de nouveaux matériaux supraconducteurs à température ambiante, la compréhension du mécanisme microscopique à l'origine du phénomène s'avère précieuse.

Au fil des années, nombre de théories ont émergé. Une première plus ancienne, dite conventionnelle, décrit la supraconductivité comme le résultat du couplage des électrons de conduction à travers la vibration du réseau, soit les phonons. Plusieurs matériaux, notamment les éléments purs, appartiennent à cette catégorie mais la température de transition supraconductrice restait basse, inférieure à 40 K, et semblait ne pas pouvoir être dépassée. Au contraire, les matériaux dont la supraconductivité est décrite par les autres théories, dites non conventionnelles, possèdent des températures de transition plus élevées, jusqu'à un maximum de 150 K. La nature du mécanisme à l'origine du couplage fait cependant toujours débat.

Ces dernières années, un renouveau d'intérêt est apparu pour les matériaux supraconducteurs dits conventionnels. Il a en effet été découvert que les conditions extrêmes de pression ou de géométrie pouvaient permettre de contrôler la température de la transition, jusqu'à une valeur record de 250 K. Pour sonder ces nouveaux matériaux, la spectroscopie infrarouge est une technique adaptée qui a permis d'observer les signatures directes de la supraconductivité, avec pour but final de valider le mécanisme d'interaction entre paires de charges.

Présentation du travail

Dans ce contexte, cette thèse à caractère expérimental visait à valider le mécanisme à l'origine de la supraconductivité pour différents matériaux placés dans des conditions extrêmes à l'aide de la spectroscopie infrarouge et térahertz. Cet objectif a mené au développement complet d'un ensemble instrumental dédié aux mesures spectroscopiques à des températures sub-Kelvin.

Dans une première partie de ce document, un état de l'art de la spectroscopie infrarouge est proposé, avec une description plus détaillée du rayonnement synchrotron. Les diverses excitations pouvant être étudiées à l'aide de cette technique sont rappelées. Ensuite, les instruments de mesure et les ensembles instrumentaux exploités sont décrits. Dans le cadre de cette thèse, une amélioration de l'ensemble haute pression et basse température a permis l'extension aux mesures de réflectivité.

La deuxième partie présente l'étude spectroscopique réalisée sur le sulfure d'hydrogène à une pression extrême de 150 GPa, qui possède une transition supraconductrice à une température de 200 K. Une étude complémentaire a également été menée sur du chlorure de sodium à haute pression car ce matériau est utilisé comme joint isolant pour les technologies des cellules à enclumes de diamant.

La troisième partie est consacrée à la description du développement et de l'adaptation d'un réfrigérateur à désaimantation adiabatique, de ses performances mécaniques, optiques et cryogéniques. Cet ensemble a permis l'étude de la supraconductivité au sein de films quasi-bidimensionnels à des températures ultra basses.

Publications issues de ce doctorat

1. F. Capitani, **B. Langerome**, J.-B. Brubach, P. Roy, A. Drozdov, M. I. Erements, E. J. Nicol, J. P. Carbotte & T. Timusk, "Spectroscopic evidence of a new energy scale for superconductivity in H_3S ", *Nature Physics* **13**, 859 - 863 (2017). (Annexe A)
2. **B. Langerome**, M. Verseils, F. Capitani, J.-B. Brubach, E. Amzallag, E. Calandrini, J. Creuze & P. Roy, "Probing NaCl at High Pressure through Optical Studies and Ab Initio Calculations", *Journal of Physical Chemistry C* **123**, 25, 15724-15728. (Annexe B)
3. M. Verseils, A. Voute, **B. Langerome**, M. Deutsch, J.-B. Brubach, A. Kalaboukhov, A. Nucara, P. Calvani & P. Roy, "Grazing-angle reflectivity set-up for the low-temperature infrared spectroscopy of two-dimensional systems", submitted to *Journal of Synchrotron Radiation*.

Première partie

État de l'art et instrumentation

Introduction

La première partie de ce mémoire a pour but d'exposer les techniques utilisées lors des études expérimentales. Tous les concepts et les théories mentionnés par la suite ont été essentiels à la compréhension des différents phénomènes physiques et à l'analyse des résultats.

Le premier chapitre présente l'état de l'art de la spectroscopie infrarouge et térahertz, qui est la technique de base pour l'ensemble des études effectuées. Cette description commence par la présentation des sources à disposition, dont le rayonnement synchrotron. Quelques données sont fournies pour permettre la comparaison entre les différents sources optiques. Suite à cela, les interactions entre le rayonnement infrarouge et la matière sont détaillées pour le cas moléculaire afin d'exposer les règles de sélection. Cette théorie est ensuite étendue à l'interaction avec la matière condensée, ce qui permet d'introduire les propriétés optiques des matériaux et les modèles associés.

Dans le deuxième chapitre, divers ensembles instrumentaux exploités pour réaliser les études spectroscopiques sont présentés. Dans un premier temps, le principe de l'interférométrie à transformée de Fourier est détaillé, car cette méthode de mesure constitue la base de l'ensemble des mesures effectuées. Ensuite, divers environnements échantillons sont décrits, en particulier les équipements permettant d'étudier les propriétés optiques de matériaux à très basse température ou dans des conditions extrêmes de pression.

Chapitre 1

Spectroscopie infrarouge

Sommaire

1.1	Sources de rayonnement infrarouge	20
1.1.1	Définition	20
1.1.2	Sources de laboratoires	21
1.1.3	Rayonnement synchrotron	22
1.1.4	Ligne de lumière infrarouge	27
1.1.5	Comparaison des sources	29
1.2	Interaction infrarouge - système moléculaire	30
1.2.1	États vibrationnels	30
1.2.2	Règles de sélections	31
1.2.3	Modes de vibrations	32
1.3	Interaction infrarouge - matière condensée	32
1.3.1	Propriétés optiques	32
1.3.2	Transmission et réflectivité	34
1.3.3	Modèle de Drude	35
1.3.4	Modèle de Drude-Lorentz	37
1.3.5	Modes de phonons	39

1.1 Sources de rayonnement infrarouge

1.1.1 Définition

Le spectre de la lumière comprend en ordre de longueur d'onde croissante les rayons gamma, les rayons X (RX), les ultraviolets (UV), le visible, les infrarouges (IR), le térahertz (THz), les micro-ondes et les ondes radios. Ces domaines spectraux peuvent également être caractérisés en fréquence, en énergie ou en nombres d'ondes.

L'expression eq. (1.1) fait le lien entre la longueur d'onde λ (exprimée communément en μm ou nm) et la fréquence ν (THz), où c est la vitesse de la lumière dans le vide.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1.1)$$

La relation entre l'énergie du photon E (eV ou meV) et λ est montrée dans l'eq. (1.2), avec h la constante de Planck.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.2)$$

Enfin, le nombre d'ondes $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) est lié à λ par l'eq. (1.3).

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (1.3)$$

Dans le cadre d'études optiques, les unités des nombres d'ondes ou des fréquences sont généralement choisies pour caractériser les ondes électromagnétiques, et ces deux grandeurs sont désignées par la variable ω .

- $1 \text{ cm}^{-1} \cong 0,12398 \text{ meV} \longleftrightarrow 1 \text{ meV} \cong 8,06554 \text{ cm}^{-1}$
- $1 \text{ THz} \cong 33,35641 \text{ cm}^{-1} \longleftrightarrow 1 \text{ cm}^{-1} \cong 0,02998 \text{ THz}$
- $1 \text{ meV} \cong 0,24180 \text{ THz} \longleftrightarrow 1 \text{ THz} \cong 4,13567 \text{ meV}$

Le domaine IR étant compris entre le visible et les micro-ondes, ω appartient par conséquent à l'intervalle 5 - 12500 cm^{-1} . Au sein de cette gamme spectrale IR, quatre régions secondaires peuvent être distinguées.

- Proche IR (NIR pour "Near Infrared") : 5000 - 12500 cm^{-1} / 2 - 0,8 μm
- Moyen IR (MIR pour "Mid-Infrared") : 600 - 5000 cm^{-1} / 16 - 2 μm
- Lointain IR (FIR pour "Far-Infrared") : 33 - 600 cm^{-1} / 300 - 16 μm
- THz : 1 - 33 cm^{-1} / 300 - 10000 μm

Cette classification arbitraire est justifiée par les technologies actuelles de détection ainsi que par les différents phénomènes physiques auxquels ces domaines permettent d'accéder [Wolfe and Zissis, 1989]. Par exemple, les énergies correspondant aux transitions électroniques se trouvent dans le domaine NIR, les énergies

des liaisons moléculaires dans la gamme MIR, et les énergies des liaisons physiques, type hydrogène, couvrent les FIR. Enfin, les énergies des excitations magnétiques ou encore les gaps supraconducteurs appartiennent généralement à la gamme THz, à la frontière entre les IR et les micro-ondes.

1.1.2 Sources de laboratoires

Le rayonnement IR est accessible grâce aux sources de laboratoires, dont le choix dépend bien entendu de la gamme spectrale secondaire d'intérêt, tel que résumé ci-après. Cependant, aucune de ces sources ne permet de couvrir efficacement les quatre régions mentionnées précédemment.

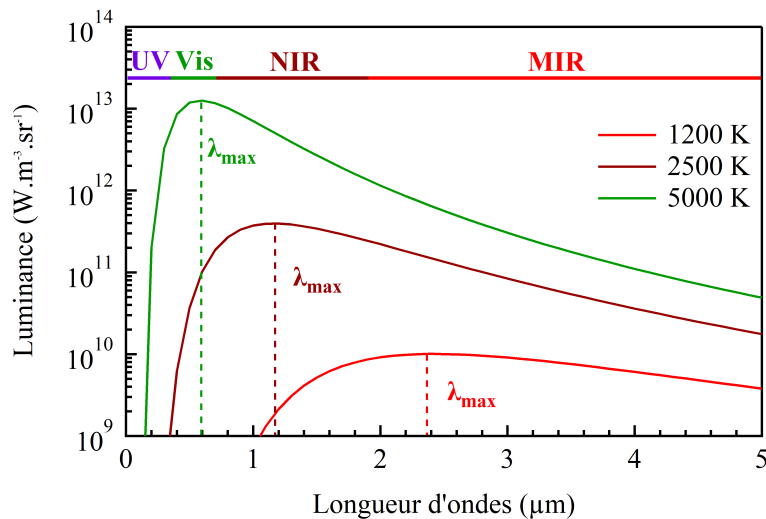


FIGURE 1.1 – Luminance d'un corps noir à 1200 K (rouge), 2500 K (marron), 5000 K (vert). Les lignes pointillées mettent en évidence la longueur d'onde du maximum de l'émission.

- NIR : Lampe à incandescence avec filament de tungstène. Lors du passage d'un courant, la résistance entraîne l'élévation de la température du filament. Lorsqu'il est chauffé à approximativement 2500°C , son émission est centrée à $\lambda = 1,2 \mu\text{m}$ et couvre donc l'ensemble des NIR ainsi qu'une bonne partie du spectre visible, comme illustré dans la fig. 1.1.
- MIR : Tige de carbure de silicium (globalar). L'émission de cette source chauffée à 1200°C est aussi montrée dans la fig. 1.1 avec un spectre centré à $\lambda = 2,4 \mu\text{m}$ dans le MIR.
- FIR : Lampe à décharge de mercure. Cette source est basée sur l'ionisation d'un gaz par un courant. Ainsi, les électrons libres interagissent avec les atomes présents ce qui est à l'origine d'une émission dans le FIR.

- THz : Antenne photoconductrice de GaAs. Lors de l'excitation du cristal par un laser optique pulsé, des paires électrons - trous sont créées. Ces porteurs de charges sont accélérés à l'aide d'un champ électrique statique, et la variation du courant conduit à l'émission d'un pulse THz très court.

Les luminances des sources NIR et MIR sont équivalentes à celles d'un corps noir. Elles peuvent être décrites par la loi de Planck dans l'eq. (1.4), où T et k_B sont respectivement la température et la constante de Boltzmann.

$$L(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1} \quad (1.4)$$

À l'opposé, les domaines FIR et THz sont beaucoup moins accessibles car l'émission du corps noir n'est plus aussi efficace et les alternatives sont plus complexes à mettre en oeuvre. Le manque de solution pour cette région spectrale est à l'origine du terme "gap THz", qui représente la démarcation entre les sources optiques (pour les IR) et les sources électroniques (pour les micro-ondes)

1.1.3 Rayonnement synchrotron

Une alternative aux sources de laboratoires est le rayonnement synchrotron (RS), qui s'étend des RX jusqu'au THz. Le principe de cette source repose sur les lois de l'électrodynamique décrivant l'émission de photons par une particule chargée dont la trajectoire est déviée [Baruchel et al., 1993]. Dans un accélérateur produisant du RS, tel que SOLEIL, les particules utilisées pour produire le RS sont des électrons accélérés à des vitesses relativistes à l'aide de trois accélérateurs successifs : le linac, le booster et l'anneau de stockage, tels que représentés dans la fig. 1.2.

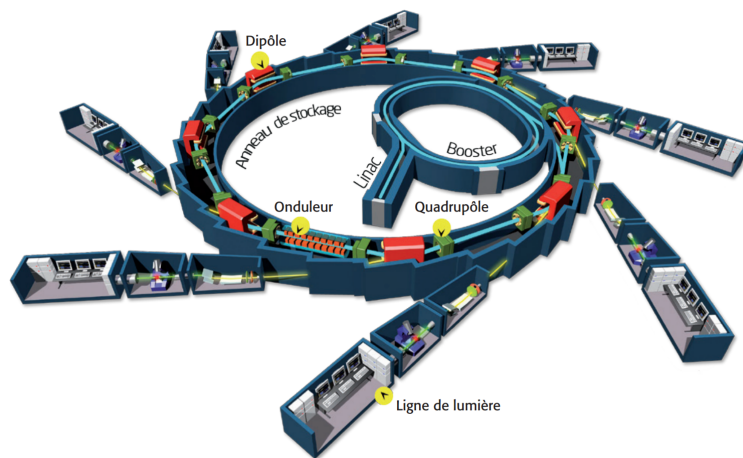


FIGURE 1.2 – Représentation schématique d'un synchrotron. Les trois accélérateurs successifs et certains éléments magnétiques sont identifiés.

Dans le premier accélérateur linéaire, le linac, les électrons sont extraits d'un filament de tungstène cathodique auquel est appliqué une tension de -90 kV, c'est l'effet thermoélectronique. Ces particules sont regroupées par parquets via un champ électrique, pour ensuite traverser des cavités accélératrices dans lesquelles un champ électromagnétique augmente leur énergie cinétique. Pour le synchrotron SOLEIL, l'énergie en sortie de linac atteint 110 MeV.

Une ligne de transfert permet le passage du faisceau d'électrons dans le booster, le deuxième accélérateur, qui est un polygone composé une succession d'éléments magnétiques et de sections droites. À cet endroit, les particules effectuent 300 000 tours en 160 ms et grâce à une cavité radiofréquence, leur énergie cinétique passe de 110 MeV à 2,75 GeV, soit l'énergie nominale des électrons produisant le RS au synchrotron SOLEIL. Le faisceau peut ensuite être injecté dans le dernier accélérateur, l'anneau de stockage.

Dans cet anneau, d'une circonférence de 354 m, les particules circulent à une vitesse relativiste pendant plusieurs heures à une énergie de 2,75 GeV. Le long de cet anneau, de nombreux éléments magnétiques sont présents et permettent pour certains de contrôler la trajectoire du faisceau d'électrons et pour d'autres de produire le rayonnement synchrotron en déviant leur trajectoire. Les quadrupôles et sextupôles ont respectivement pour objectif de contrôler la trajectoire et de corriger les aberrations spatiales. Quant au passage dans les éléments magnétiques dipolaires et multipolaires, il est à l'origine de l'émission synchrotron. Il existe trois types d'insertions : les aimants de courbure (dipôles), les onduleurs et les wigglers (multipôles).

À chacune de ces insertions, le champ magnétique entraîne la déviation du faisceau d'électrons, ce qui cause une perte de vitesse et donc d'énergie, telle que prédite par les lois de l'électrodynamique relativiste. Pour les aimants de courbure, les électrons sont déviés par un champ magnétique constant et cette déviation est alors continue tout au long de leur passage dans la chambre dipolaire. Alors que pour les onduleurs et les wigglers, une série d'aimants alternés fait osciller la trajectoire des électrons. Dans ces cas, les émissions en phase dans ces déflexions se combinent constructivement et le nombre de photons en conditions d'interférences constructives est proportionnel au carré du nombre de périodes d'oscillation. En modifiant les caractéristiques de la chambre dipolaire ou multipolaire, c'est-à-dire sa longueur, sa période ou l'intensité de son champ magnétique, il est possible de contrôler les propriétés du RS, telles que la gamme spectrale couverte, sa divergence, c'est-à-dire l'angle solide de l'émission, ou la brillance. Cette dernière grandeur représente l'intensité lumineuse par unité de surface de la section du faisceau mais aussi par unité d'angle solide d'émission.

Ce rayonnement électromagnétique émis par les électrons au niveau de l'une ou l'autre des insertions magnétiques est extrait de l'anneau de stockage pour être dirigé vers les lignes de lumière. Ces lignes sont au nombre de 29 pour SOLEIL et l'émission synchrotron y est exploitée pour caractériser la matière ou les molécules isolées. Les diverses expériences menées à bien sur ces lignes couvrent de nombreux domaines scientifiques allant de la biologie à la cosmologie en passant par la chimie, la physique, etc.

Dans le but de caractériser quelques propriétés de la radiation émise, il convient d'introduire le facteur de lorentz γ avec l'eq. (1.5), qui dépend directement de l'énergie nominale du faisceau d'électrons et de la vitesse v des particules chargée, avec c la vitesse de la lumière.

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - (\frac{v}{c})^2}} \quad (1.5)$$

Pour des charges ponctuelles en mouvement relativiste circulaire, accélérées de façon transverse, les lois de l'électrodynamique décrivent l'émission d'ondes électromagnétiques pouvant être caractérisées à l'aide des potentiels de Liénard-Wiechert, soit un potentiel scalaire Φ et un potentiel vecteur $\vec{A}$ [Jackson, 1999]. Ces ondes électromagnétiques doivent satisfaire les postulats de base de la physique, décrits par les équations de Maxwell (eq. (1.6)).

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad (1.6)$$

De cette manière, les composantes électrique $\vec{E}$ et magnétique $\vec{B}$ de la radiation émise peuvent être quantifiées. Leur expression est montrée via l'eq. (1.7), où $\vec{n}$ est le vecteur de propagation de l'onde et ε_0 la permittivité du vide.

$$\vec{E} = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0} (\vec{E}_{cou} + \vec{E}_{acc}) \quad \vec{B} = \frac{1}{c} (\vec{n} \times \vec{E}) \quad (1.7)$$

Pour le champ électrique, deux termes peuvent être isolés. Le premier caractérise le champ coulombien $\vec{E}_{cou}$ de la particule chargée. Dans le cas des synchrotrons, il est négligeable et il faut donc s'intéresser à la deuxième partie de l'expression, qui représente le champ dû à l'accélération transverse $\vec{E}_{acc}$. À partir des champs électrique et magnétique, plusieurs propriétés du RS peuvent être déterminées.

Par exemple, la puissance émise P par un aimant de courbure est exprimée dans l'eq. (1.8), en fonction du courant J du faisceau d'électrons, du rayon de leur trajectoire R et de la longueur magnétique L .

$$P = \frac{1}{6\pi\epsilon_0} \frac{e\gamma^4}{R^2} LJ \quad (1.8)$$

La gamme spectrale du RS couvre un très large domaine du rayonnement électromagnétique. Elle est caractérisée par une constante ω_c , la fréquence critique, qui divise le spectre en deux parties contenant chacune 50 % de la puissance émise. Son expression est montrée dans l'eq. (1.9).

$$\omega_c = \frac{3}{4\pi} \frac{c\gamma^3}{R} \quad (1.9)$$

Il convient également de quantifier la divergence du rayonnement pour ainsi évaluer la brillance, qui est la figure de mérite des sources de RS. Le caractère relativiste des électrons implique que l'émission synchrotron n'est pas isotrope dans l'espace mais tangente à la trajectoire. Il en résulte que les photons sont contenus dans un cône dont l'ouverture maximale θ est définie par l'eq. (1.10) pour les fréquences $\omega \gg \omega_c$.

$$\theta < 1/\gamma \quad (1.10)$$

La brillance d'une source permet de qualifier le flux de photons disponible sur l'échantillon, mais aussi la possibilité de la focaliser et de l'exploiter à de très hautes résolutions spatiale et spectrale. Sa valeur est obtenue en divisant le flux de photons par la divergence de l'émission et par la section de la source, rapportée par intervalle spectral relatif de 0,1 %. Ses unités sont généralement Phot/s/0.1%bw/mm²/mr². Comme la puissance du RS est importante et sa divergence est faible, la brillance obtenue à l'aide des synchrotrons est très élevée.

Quelques unes de ces caractéristiques sont données à titre d'exemple pour le synchrotron SOLEIL, où l'énergie nominale est de 2,75 GeV, et donc le facteur de Lorentz $\gamma = 5400$. Les dipôles de l'anneau de stockage ont un rayon $R = 5,36$ m et une longueur magnétique $L = 1,05$ m. Dans le mode de fonctionnement classique de SOLEIL, les paquets d'électrons sont injectés afin d'atteindre un courant $J = 500$ mA. Cela signifie que le rayonnement est émis avec une puissance $P \sim 15$ kW et cette émission pour les courtes longueurs d'onde ($\omega \ll \omega_c$) est contenue dans un cône d'angle $\theta = 0,2$ mrad à une fréquence critique $\omega_c = 2,1 \times 10^{18}$ Hz = 0,14 nm = 8,5 keV, qui se trouve à la limite des rayons X mous et des rayons X durs. La gamme spectrale associée est représentée dans la fig. 1.3 pour le synchrotron SOLEIL et s'étend effectivement jusqu'à la gamme THz [Baudelet et al., 2005].

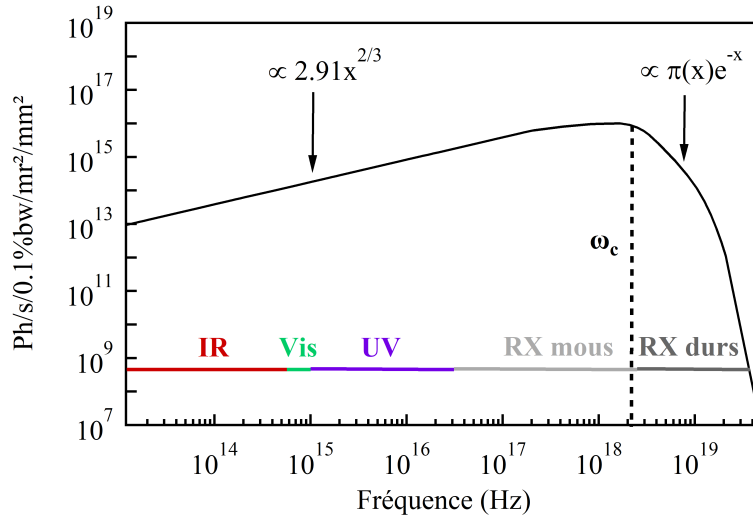


FIGURE 1.3 – Gamme spectrale couverte par l'émission d'un aimant de courbure du synchrotron SOLEIL. La fréquence critique de l'émission est représentée par une ligne pointillée.

Il est à noter que les électrons circulant dans l'anneau à vitesse relativiste sont injectés par paquets de quelques cm, la durée du passage d'un paquet étant de quelques ns. Certaines expériences consistent à étudier des phénomènes dépendant du temps, comme des excitations électroniques. Pour réaliser ces études, différents modes d'injection comportant un plus petit nombre de paquets sont disponibles, tels que résumés dans la 1.1 pour le synchrotron SOLEIL [Nadji et al., 2010].

Mode	Courant (mA)	Nb de paquets	Durée du paquet	Nb sem/an
Multi-paquets	500	416	2,3 ns	35
Hybride	450	313	2,3 ns	35
Huit paquets	100	8	2,3 ns	2
Un paquet	15	1	2,3 ns	2
CSR	16	209	7 ps	2

TABLE 1.1 – Caractéristiques des différents modes de fonctionnement du synchrotron SOLEIL.

Le mode cohérent du synchrotron (CSR) permet de réduire la longueur des paquets et donc la durée de passage à quelques ps, afin d'améliorer la résolution temporelle des mesures [Tordeux et al., 2012]. Une autre conséquence de cette diminution de la taille du paquet est l'émission cohérente pour les photons dont la longueur d'onde est de l'ordre de grandeur de cette taille. Ainsi, pour des paquets de quelques ps, l'émission cohérente a lieu pour des photons dans le domaine THz. Le mode de fonctionnement CSR sera à plusieurs reprises mentionné par la suite car il est particulièrement intéressant pour la spectroscopie THz [Barros et al., 2015].

1.1.4 Ligne de lumière infrarouge

Les synchrotrons sont principalement exploités pour les propriétés du faisceau dans le domaine des RX, mais plusieurs lignes de lumière ont été développées pour la gamme spectrale IR [Roy et al., 2001]. La ligne de lumière AILES (Advanced Infrared Line Exploited for Spectroscopy) opère à la plus basse énergie du synchrotron SOLEIL avec une gamme spectrale allant de 5 cm^{-1} à 12500 cm^{-1} [Roy et al., 2006]. L'origine de la composante IR du RS est la déviation des électrons par un aimant de courbure, comme illustré dans la fig. 1.4 [Roy et al., 1993].

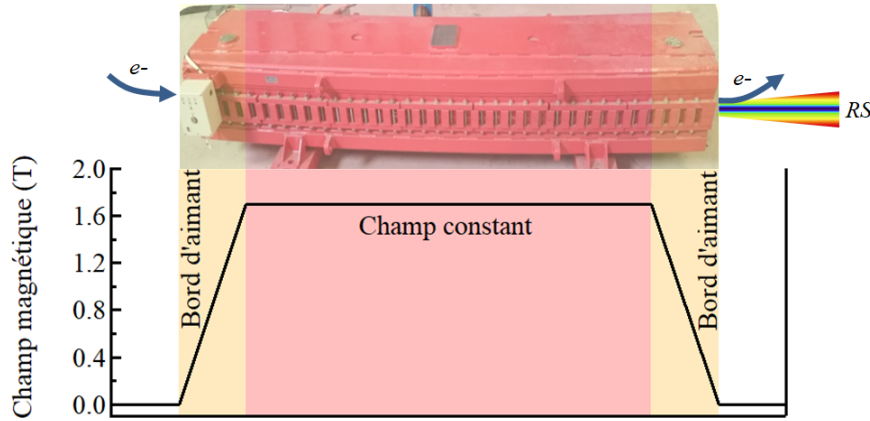


FIGURE 1.4 – Champ magnétique appliqué aux électrons en fonction de la position dans l'aimant de courbure. Les extrémités sont à l'origine de l'émission par bord d'aimant, alors que la partie centrale correspond à l'émission par champ constant.

Le RS présente une distribution spatiale spécifique de l'intensité I pour chacune des fréquences ω , comme démontré dans la eq. (1.11) [Roy et al., 2000]. Ainsi, l'angle solide Ω du cône d'émission est d'autant plus grand que les fréquences sont peu élevées. Pour la ligne AILES, le rayonnement IR est extrait dans un grand angle solide, $20 \times 80 \text{ mrad}^2$, compatibles avec la station spectroscopique.

$$\frac{d^2 I}{d\omega d\Omega} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{4\pi^2 c} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} E e^{i\omega t} dt \right|^2 \quad (1.11)$$

Les photons de fréquence plus faible, soit la partie RX, se trouvent sur l'axe central de l'émission, tel que décrit dans la section précédente. Pour éviter que ces photons très énergétiques ne chauffent la surface du miroir d'extraction, une ouverture optique percée dans le miroir en sortie de l'aimant de courbure permet de laisser passer les RX. Pour la gamme IR, la distribution spatiale du RS au niveau du miroir d'extraction est représentée fig. 1.5 et les cônes naturels de l'ouverture angulaire de la source sont listés dans la table 1.2 [Barros, 2012].

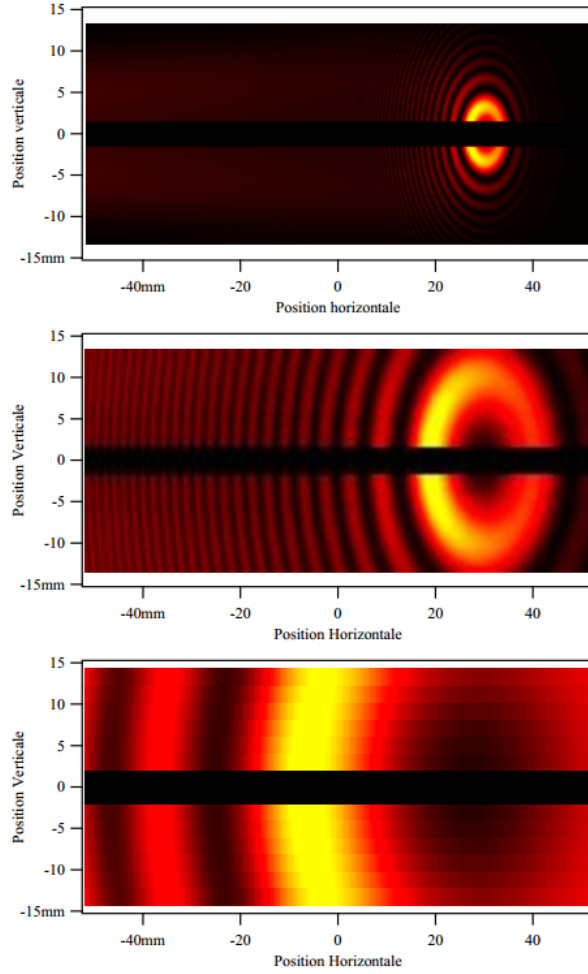


FIGURE 1.5 – Distribution spatiale du rayonnement IR pour trois fréquences : 1000 cm^{-1} en haut (MIR), 100 cm^{-1} au centre (FIR) et 30 cm^{-1} en bas (THz). La fente permettant de laisser passer la composante RX est représentée par la bande noire.

$\omega\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\omega_c\text{ (RX)}$	1000 (MIR)	100 (FIR)	30 (THz)
$\theta\text{ (mrad)}$	0,2	12	28	45

TABLE 1.2 – Valeurs de l’angle du cône d’émission du RS pour quatre fréquences.

Le flux de photons par unité d’angle solide dans le domaine IR chute significativement pour $\omega \ll \omega_c$ lorsqu’il est représenté par intervalle fixe de fréquences relatives (soit $\Delta\omega/\omega$ constant). Cependant, si ces valeurs sont rapportées par intervalle de fréquence absolue, le flux de photons est approximativement constant dans la gamme IR. Cette représentation est idéale car elle est similaire aux échelles des mesures spectroscopiques où la résolution spectrale est absolue. La source synchrotron est donc intéressante car elle permet de balayer la totalité des infrarouges (NIR, MIR, FIR, et même la zone des THz) tout en apportant un flux de photons élevé, grâce au large angle solide extrait, et relativement constant.

Le flux dans la gamme FIR et THz provient principalement d'un phénomène connu sous le nom d'émission par bords d'aimant [Mathis et al., 1998]. Pour un aimant de courbure, le rayonnement synchrotron est normalement obtenu à l'endroit où le champ magnétique est constant, c'est-à-dire tout le long de l'élément d'insertion. Mais à chaque extrémité, quand le champ magnétique augmente ou diminue, la vitesse locale des électrons est modifiée. En effet, à proximité de l'aimant de courbure, la vitesse des charges acquiert une composante transverse. Cela se traduit par une décélération de la composante longitudinale, ce qui est à l'origine de l'émission par bords d'aimant et les propriétés du RS se trouvent fortement impactées. Premièrement, le flux de photons lié à ce processus est supérieur à l'émission par champ constant d'un facteur 10 et 5, respectivement pour les gammes THz et FIR. Pour les MIR et NIR, l'émission due aux bords d'aimant est moins intense et celle du champ constant est prédominante. Deuxièmement, cette émission est polarisée. Le taux de polarisation est de 100 % dans la gamme THz, d'environ 80 % dans les FIR et chute aux alentours de 20 % dans les MIR.

1.1.5 Comparaison des sources

Dans le domaine de l'infrarouge, le rayonnement synchrotron possède de nombreux avantages par rapport aux sources de laboratoire disponibles, l'un d'eux étant qu'il couvre une région spectrale s'étendant du visible au THz, l'autre étant sa brillance élevée. Concernant le flux de photons, la comparaison dépend du domaine considéré. Pour les régions NIR et MIR, le flux du RS est comparable à celui des sources optiques basées sur l'émission du corps noir. Cependant, la brillance du RS est supérieure de 2 ordres de grandeur dans toute la gamme IR. Ainsi, dans les cas où la mesure nécessite l'utilisation d'une faible ouverture optique, par exemple quand l'échantillon étudié est de très faible dimension, le RS est justifié. Enfin, pour les domaines FIR et THz, où les sources internes sont moins efficaces, l'utilisation du synchrotron est bénéfique et permet de combler le gap THz. Des valeurs de flux pour le RS et pour un corps noir sont données dans la table 1.3 [Brubach et al., 2010].

ω (cm ⁻¹)	Flux corp noir (Ph/s)	Flux RS (Ph/s)	Rapport
1000 (MIR)	$4,1 \cdot 10^{13}$	$9,0 \cdot 10^{13}$	2,5
100 (FIR)	$7,3 \cdot 10^{11}$	$3,0 \cdot 10^{13}$	41
30 (THz)	$1,1 \cdot 10^{11}$	$5,2 \cdot 10^{12}$	46

TABLE 1.3 – Flux de photons du synchrotron SOLEIL et d'un corps noir pour trois fréquences.

En résumé, pour les échantillons de petite taille, le RS permet d'améliorer le rapport bruit-sur-signal (N/S) des mesures sur toute la gamme IR. Ceci est illustré à l'aide de la fig. 1.6, où les rapports N/S obtenus avec une source interne et avec le synchrotron sont évalués pour un même échantillon de l'ordre de 100 μm . La forte brillance du rayonnement synchrotron et sa stabilité permettent de réaliser des études d'une grande sensibilité sur une très large gamme spectrale s'étendant du THz au NIR.

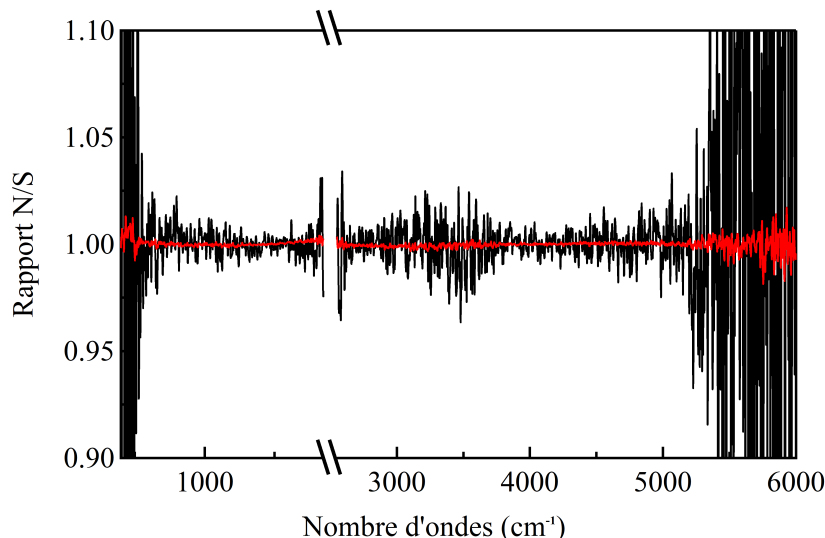


FIGURE 1.6 – Rapport bruit-sur-signal mesuré pour le rayonnement synchrotron (rouge) et pour une source interne global (noir) dans des conditions expérimentales identiques.

1.2 Interaction infrarouge - système moléculaire

1.2.1 États vibrationnels

La spectroscopie infrarouge repose sur l'absorption de photons induisant une transition entre états quantifiés. Pour qu'une transition ait lieu, l'énergie des photons incidents doit être égale à la différence d'énergie entre les deux états. Dans un système moléculaire, seules les collisions élastiques sont permises impliquant qu'uniquement les transitions vibrationnelles ou rovibrationnelles peuvent être sondées par spectroscopie dans le MIR [Poilblanc, 2006].

À titre d'exemple, une molécule diatomique isolée décrite par un oscillateur harmonique unidimensionnel possède un mode de vibration caractérisé par une fréquence ω et un allongement q [Ogilvie, 1998]. L'opérateur Hamiltonien associé à ce système est présenté dans l'eq. (1.12).

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{4\pi} \frac{\partial^2 \psi}{\partial q^2} + \frac{1}{2} \omega^2 q^2 \psi \quad (1.12)$$

Il est possible de résoudre l'équation de Schrödinger pour cet exemple. Les solutions trouvées, et donc les valeurs propres de l'énergie ϵ du système, sont quantifiées pour chaque état vibrationnel représenté par le nombre quantique v selon l'eq. (1.13).

$$\epsilon(v) = (v + \frac{1}{2}) \hbar \omega \quad (1.13)$$

Lorsque l'onde électromagnétique incidente a une énergie égale à la différence d'énergie entre deux états, sa composante champ électrique interagit avec les dipôles formés par les charges et donc avec le moment dipolaire $\hat{\mu}$ de la molécule. Dans ce cas, les photons sont absorbés, et la transition entre deux états vibrationnels a lieu.

1.2.2 Règles de sélections

Toutes les transitions vibrationnelles ne sont cependant pas permises et diverses règles de sélection régissent les processus d'absorption. Pour déterminer si une transition est permise, le moment dipolaire de transition μ_{ij} est évalué. Son expression est décrite dans l'eq. (1.14). Lorsque cette grandeur prend une valeur nulle, la transition associée est considérée comme interdite.

$$\mu_{ij} = \langle \psi_j | \hat{\mu} | \psi_i \rangle \quad (1.14)$$

Dans un cas général, le moment dipolaire de la molécule diatomique varie de façon non-linéaire en fonction de son allongement, et l'opérateur moment dipolaire μ est donc exprimé via l'eq. (1.15).

$$\mu = \mu_0 + \sum_n \frac{1}{n!} \left(\frac{d^n \mu}{dq^n} \right)_{q=0} q^n \quad (1.15)$$

Le moment dipolaire de transition peut alors s'écrire selon l'eq. (1.16).

$$\mu_{ij} = \mu_0 \langle \psi_j | \psi_i \rangle + \sum_n \frac{1}{n!} \left(\frac{d^n \mu}{dq^n} \right)_{q=0} \langle \psi_j | q^n | \psi_i \rangle \quad (1.16)$$

Pour un oscillateur harmonique, l'ensemble des fonctions d'onde ψ_j^* et ψ_i sont orthogonales entre elles et donc le terme $\mu_0 \langle \psi_j | \psi_i \rangle$ est nul. En conséquence, pour que la transition soit permise, le second terme doit être non nul.

Deux règles découlent de cette condition :

- la transition entre les deux niveaux considérés doit entraîner une variation du moment dipolaire de la molécule, soit $d\mu/dq \neq 0$.
- les transitions sont permises si $\Delta v = \pm 1$, dans le cas de l'oscillateur harmonique pour les plus bas niveaux d'énergie. La transition vibrationnelle $v = 0 \rightarrow v = 1$ est dite fondamentale.

Même si elles sont en accord avec les règles de sélection, toutes les transitions n'ont pas lieu car elles dépendent de la population de l'état initial. Dans les conditions de température ambiante ou à des températures plus basses, le niveau fondamental est généralement le seul état peuplé de façon non négligeable car l'agitation thermique ne fournit pas assez d'énergie pour exciter les niveaux supérieurs. L'interaction est donc en général limitée à la transition fondamentale.

1.2.3 Modes de vibrations

Ce développement peut être étendu à l'ensemble des modes vibrationnels d'une molécule plus complexe. Dans ce cas, la vibration du système peut être décomposée en plusieurs composantes simples, appelés les modes normaux. Toute molécule de N atomes possède $3N$ modes normaux en référence aux 3 directions de l'espace : 3 (2) modes de rotation, 3 modes de translation et donc $3N-6$ ($3N-5$) modes de vibration pour une molécule non-linéaire (molécule linéaire). À chacun de ces modes est associée une série de niveaux énergétiques et de transitions vibrationnelles autorisées. La vibration réelle de la molécule est dominée par les transitions fondamentales des modes normaux.

1.3 Interaction infrarouge - matière condensée

1.3.1 Propriétés optiques

Pour décrire l'interaction des ondes électromagnétiques avec les solides, il convient de distinguer deux cas, les isolants dont les charges sont liées et les conducteurs dont les charges sont libres [Kuzmany, 2009].

Le premier cas est communément défini par un champ de déplacement électrique $D(\omega)$, qui représente le mouvement des charges liées engendré par un champ électrique. Celui-ci est déduit des équations de Maxwell. Dans un milieu diélectrique linéaire, cette grandeur est caractérisée par l'eq. (1.17).

$$D(\omega) = \varepsilon(\omega)E(\omega) \quad (1.17)$$

Pour un diélectrique, où les électrons sont localisés, la réponse du matériau au champ électrique de l'onde incidente est la création de dipôles. La fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ permet de décrire l'intensité de cette réponse.

Par contre, dans un milieu qui possèdent des charges libres, par exemple les électrons de conduction d'un métal, il convient de définir un courant de déplacement $J(\omega)$ exprimé via l'eq. (1.18), qui découle également des équations de Maxwell.

$$J(\omega) = \sigma(\omega)E(\omega) \quad (1.18)$$

Dans ce second cas, la conductivité complexe $\sigma(\omega) = \sigma_1 + i\sigma_2$ permet de déterminer la quantité de charges libres et donc de quantifier le déplacement électronique du milieu étudié.

Ces deux grandeurs intensives $\varepsilon(\omega)$ et $\sigma(\omega)$ (c'est-à-dire ne dépendant pas de la taille du matériau) caractérisent donc le comportement de l'ensemble des charges lors de l'interaction avec un champ électromagnétique. Elles sont utilisées pour calculer de nombreuses autres grandeurs optiques et sont reliées par l'eq. (1.19).

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i}{\omega}\sigma(\omega) \quad (1.19)$$

Par exemple, $\varepsilon(\omega)$ permet de déterminer l'indice de réfraction complexe $N(\omega) = N_1 + iN_2$, qui est donné par l'eq. (1.20).

$$N(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} \quad (1.20)$$

De la même manière, le coefficient d'absorption complexe $\alpha(\omega) = \alpha_1 + i\alpha_2$ suit l'eq. (1.21).

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega\varepsilon_2(\omega)}{cN_1(\omega)} \quad (1.21)$$

Toutes ces fonctions sont appelées les grandeurs optiques et permettent de décrire la réponse optique d'un matériau lors de l'interaction avec un rayonnement électromagnétique. Cependant, ces grandeurs ne sont pas accessibles directement lors d'une mesure spectroscopique.

1.3.2 Transmission et réflectivité

Lorsqu'un champ électromagnétique IR interagit avec un matériau, trois principaux phénomènes peuvent avoir lieu : la réflexion des ondes, leur transmission à travers la totalité de l'épaisseur ou leur absorption par des excitations intrinsèques. En lien avec ces phénomènes, trois grandeurs associées sont définies, la réflectivité $R(\omega)$, la transmission $T(\omega)$ et l'absorbance $A(\omega)$. Ces grandeurs sont extensives, c'est-à-dire qu'elles dépendent de la taille de l'échantillon, et sont complémentaires de sorte que $A(\omega) + R(\omega) + T(\omega) = 1$. À partir de la mesure expérimentale de ces trois grandeurs, les différentes propriétés optiques du matériau peuvent être déterminées mais certaines approximations sont généralement nécessaires.

Ainsi, dans le cas d'une faible réflexion des ondes à l'interface du matériau $R(\omega) \ll T(\omega)$, il convient de mesurer la transmission. La relation entre $T(\omega)$ et $\alpha(\omega)$ est définie par l'eq. (1.22), qui correspond à la loi de Beer-Lambert, avec x l'épaisseur du matériau.

$$T(\omega) \cong e^{-\alpha(\omega)x} \quad (1.22)$$

Dans le cas d'une forte réflexion des ondes à l'interface d'un matériau semi-infini $R(\omega) \gg T(\omega)$, la mesure de réflectivité est généralement adaptée. La relation entre $R(\omega)$ et $N(\omega)$ est alors donnée par l'eq. (1.23) pour une incidence normale.

$$R(\omega) \cong \left| \frac{N_1(\omega) - N_2(\omega)}{N_1(\omega) + N_2(\omega)} \right|^2 \quad (1.23)$$

Cette formule fait intervenir les deux milieux à l'interface de la réflexion des ondes. Ainsi, lorsque la mesure de réflectivité est réalisée sous vide, N_1 est l'indice de réfraction du vide et donc $N_1(\omega) = 1$. N_2 correspond à l'indice du matériau étudié, et peut être exprimé en fonction de $\varepsilon(\omega)$. L'expression devient l'eq. (1.24).

$$R(\omega) \cong \left| \frac{1 - \sqrt{\varepsilon(\omega)}}{1 + \sqrt{\varepsilon(\omega)}} \right|^2 \quad (1.24)$$

Un autre exemple abordé dans le cadre de ce travail est l'étude de composés sous pression dans une cellule à enclumes de diamant. Dans ce cas, N_1 devient l'indice du diamant ($N_1(\omega) = 2,4$), qui permet de tenir compte des effets de la réfraction du faisceau incident causés par les enclumes.

En spectroscopie IR, la réflectivité et la transmission sont les grandeurs directement accessibles par la mesure. C'est à partir de leur détermination expérimentale que peuvent être calculées les diverses fonctions complexes $\varepsilon(\omega)$, $\sigma(\omega)$ et $N(\omega)$, qui fournissent ensuite les nombreuses informations sur les propriétés optiques et électroniques du matériau.

1.3.3 Modèle de Drude

La réponse optique d'un matériau, en réflectivité ou en transmission, dépend de nombreux facteurs, comme la nature des atomes, de sa structure cristallographique ou de sa structure magnétique. Mais la forme générale de sa réponse est surtout influencée par sa nature électronique [Kittel et al., 1996, Ashcroft and Mermin, 1976]. Dans les métaux, il existe un recouvrement entre des bandes électroniques qui donne lieu à un nuage d'électrons libres en mouvement. Cet ensemble électronique peut être assimilé à un plasma et sa constante diélectrique est décrite dans le modèle de Drude par l'eq. (1.25).

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma} \quad (1.25)$$

ε_∞ est la fonction diélectrique à haute fréquence du matériau métallique et Γ l'amortissement, dont l'expression est donnée dans l'eq. (1.26).

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} \quad (1.26)$$

Cette grandeur, également appelée taux de relaxation, est l'inverse du temps de collision τ et permet de quantifier les processus de diffusion subis par les charges libres, soit les interactions avec les phonons, les impuretés ou d'autres électrons. Ces processus sont quasi-élastiques pour de faibles énergies et Γ est alors approximé à une constante, avec $1/\tau$ appelé la constante de diffusion.

La fréquence ω_p correspond à la fréquence d'oscillation propre du plasma électronique, calculée via l'eq. (1.27), où n , e , m sont respectivement la densité, la charge élémentaire, la masse des électrons et ε_0 est la constante diélectrique dans le vide.

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\varepsilon_0}} \quad (1.27)$$

En-dessous de la fréquence plasma ω_p , la réflectivité des métaux est très proche de l'unité, mais décroît fortement par la suite. Comme la fréquence plasma est en général de l'ordre de plusieurs eV, les métaux sont de très bons réflecteurs dans le domaine IR et visible.

Un exemple est présenté dans fig. 1.7 où $\omega_p = 8,5$ eV. $R(\omega) = 1$ pour $\omega < \omega_p$. Dans cette gamme spectrale, $\varepsilon_2(\omega)$ est nul, $\varepsilon_1(\omega)$ est négatif et par conséquent $N(\omega)$ est imaginaire. Cela se traduit de façon macroscopique par la réflexion totale des ondes électromagnétiques sur le matériau. Cet exemple est un cas idéal où l'interaction noyaux - électrons est négligeable, soit $\Gamma \ll \omega_p$.

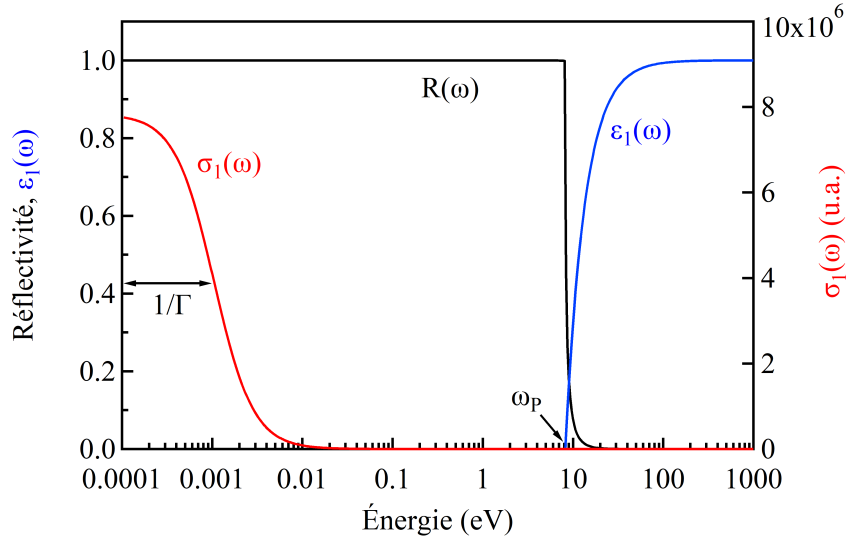


FIGURE 1.7 – Propriétés optiques d'un métal avec la réflectivité (noir), la partie réelle de la fonction diélectrique (bleu), qui est négative pour $\omega < \omega_p$, et la partie réelle de la conductivité (rouge). Ces courbes sont simulées à partir des paramètres suivants : $\varepsilon_\infty = 1$, $\omega_p = 8,5$ eV et $\Gamma = 10$ cm⁻¹.

Lors d'une mesure de réflectivité, il convient de déterminer $\varepsilon(\omega)$ et $\sigma(\omega)$. Les parties réelles et imaginaires de chaque fonction complexe sont extraites à l'aide des relations de Kramers-Kronig. Un exemple de leur expression est montré dans l'eq. (1.28) avec la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ [Kuzmenko, 2005]. P représente la valeur principale de l'intégrale.

$$\varepsilon_1(\omega_0) = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega \varepsilon_2(\omega) d\omega}{\omega^2 - \omega_0^2} \quad (1.28)$$

Cette détermination nécessite le calcul de l'intégrale sur toute la gamme de fréquence, soit $\Delta\omega = 0 - \infty$. Cependant, les mesures sont généralement réalisées dans une région spectrale restreinte et les données sont ensuite extrapolées à plus haute fréquence. Une fois que les parties réelles et imaginaires sont isolées, différents paramètres peuvent être déterminés. La fréquence plasma ω_p est obtenue lorsque $\varepsilon_1(\omega) = 0$ et la densité de charges libres dans le matériau est quantifiée à l'aide de la bande centrée à $\omega = 0$ eV dans $\sigma_1(\omega)$. Cette signature est appelée le pic de Drude.

1.3.4 Modèle de Drude-Lorentz

Pour décrire les isolants, le modèle de Drude n'est pas adapté. En effet, ces matériaux sont caractérisés par un gap électronique entre les bandes de conduction et de valence et donc par l'absence d'électrons libres à l'équilibre. La forme générale de la réponse optique est fortement liée à l'énergie de ce gap.

Le rayonnement électromagnétique d'énergie inférieure au gap n'interagit pas avec les électrons du système isolant et est donc transmis, le matériau est alors dit transparent. Au contraire, les photons d'énergie supérieure sont fortement voire totalement absorbés par les électrons qui transitent de la bande de valence à la bande de conduction, et pour ces énergies le matériau est donc opaque. Dans les isolants, le gap électronique est souvent au-delà de 5 eV, dans la région UV, et ils sont donc transparents aux IR. Par contre, le gap de certains semi-conducteurs est de l'ordre de 2 eV, le domaine du visible, et parfois même inférieur à 1 eV, qui se trouve dans la gamme NIR.

La fig. 1.8 met en évidence un exemple de la transmission d'un semi-conducteur ayant un gap aux alentours de 1,1 eV. En-dessous de cette valeur, les photons ne sont pas absorbés et la transmission est totale. Au contraire, dès que les énergies sont supérieures à celle du gap, l'absorption du matériau augmente, comme illustré avec $\alpha_1(\omega)$. La chute de la transmission est d'autant plus rapide que l'épaisseur de l'échantillon est élevée.

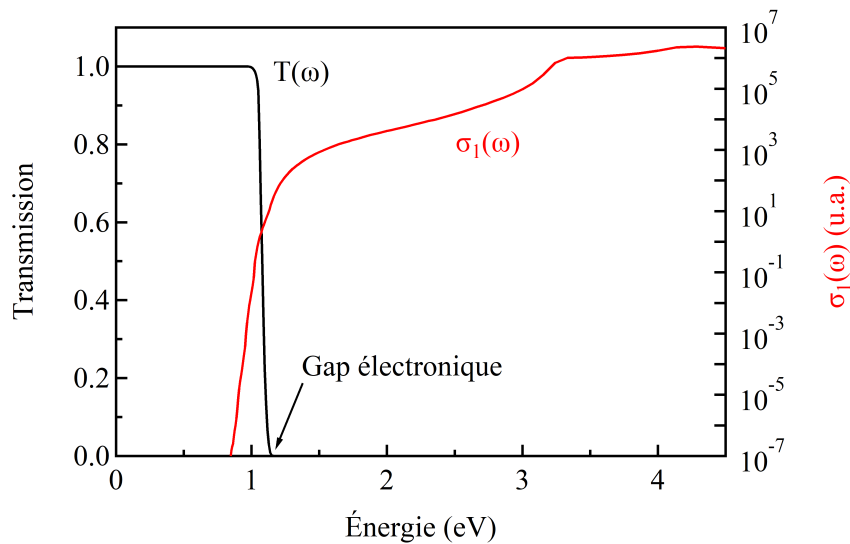


FIGURE 1.8 – Propriétés optiques d'un semi-conducteur avec la transmission (noir) et la partie réelle du coefficient d'absorption (rouge). Ces courbes correspondent au cas du Si [Green and Keevers, 1995].

Dans la gamme spectrale où ces matériaux sont quasi-transparents, des phénomènes d'absorption sont cependant possibles via les transitions entre les niveaux d'énergie de vibration des charges liées. Ces absorptions dominent la réponse optique à basse énergie. Ces charges sont assimilées à un ensemble d'oscillateurs harmoniques amortis, décrit par l'éq. (1.29) du modèle de Drude-Lorentz, où ω_{0i} , ω_{pi} et Γ_i sont respectivement la fréquence propre, la fréquence plasma, et l'amortissement du $i^{\text{ième}}$ oscillateur.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_i \frac{\omega_{pi}^2}{\omega_{0i}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_i} \quad (1.29)$$

D'un point de vue macroscopique, ces niveaux d'énergie de vibration causent une variation ponctuelle de la réponse optique à la fréquence propre de l'oscillateur. La fig. 1.9 est un exemple de réflectivité d'un isolant caractérisé par un unique oscillateur de Lorentz, en considérant l'amortissement négligeable, soit $\Gamma \ll \omega_p$. Dans ce cas, la réflectivité atteint l'unité à partir de la fréquence $\omega_0 = 400 \text{ cm}^{-1}$ et la largeur de la bande est donnée par $\omega_p = 100 \text{ cm}^{-1}$.

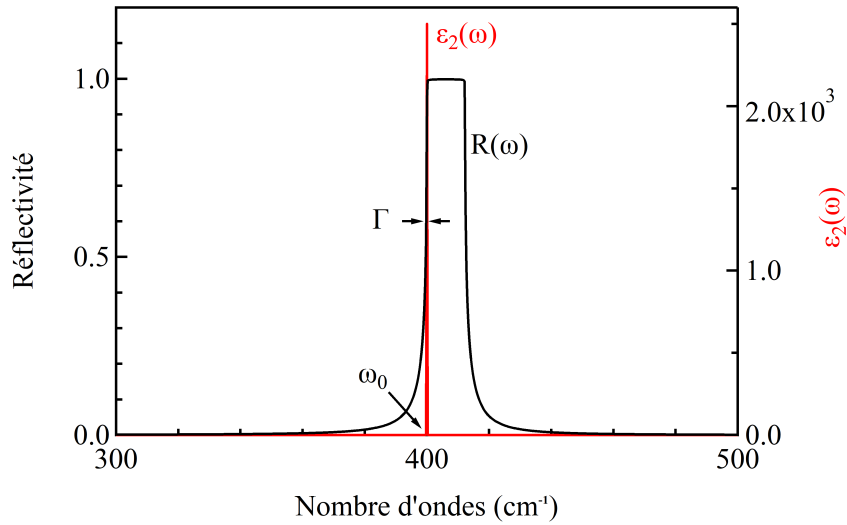


FIGURE 1.9 – Propriétés optiques d'un isolant caractérisé avec la réflectivité (noir) et la partie imaginaire de la fonction diélectrique (rouge). Ces courbes sont simulées à partir des paramètres suivants : $\varepsilon_\infty = 1$, $\omega_0 = 400 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_p = 100 \text{ cm}^{-1}$ et $\Gamma = 0,01 \text{ cm}^{-1}$.

En réalité, les interactions noyaux - charges ne peuvent pas être négligées. Pour le comportement optique des matériaux, cela implique que la réflectivité induite par le plasma ou par les oscillateurs dévie de l'unité.

La procédure d'extraction des propriétés optiques est ensuite similaire au cas présenté pour le modèle de Drude. Les parties réelles et imaginaires de $\varepsilon(\omega)$ et $\sigma(\omega)$ sont isolées à partir de la réflectivité mesurée, à l'aide des relations de Kramers-Kronig. Les paramètres du modèle peuvent être déduits pour chaque oscillateur, notamment leur fréquence propre ω_0 représentée par un pic dans $\varepsilon_2(\omega)$.

En résumé, le modèle de Drude-Lorentz permet de prendre en compte à la fois le cas des charges liées en les assimilant à des oscillateurs harmoniques de fréquence propre non nulle, mais aussi le cas du plasma de charges libres en introduisant un oscillateur à fréquence nulle (pic de Drude). Grâce à ce modèle, les réponses optiques d'un isolant, d'un semi-conducteur et d'un conducteur peuvent être modélisées.

1.3.5 Modes de phonons

Le plasma a comme origine les électrons de conduction en mouvement, par contre, la présence d'oscillateurs ponctuels créés par les charges liées peut être due à plusieurs phénomènes. En effet, au sein d'un cristal, de nombreuses excitations collectives coexistent dont le comportement peut être décrit par ces oscillateurs harmoniques. L'exemple le plus souvent observé est la vibration collective des ions constituant le matériau, avec des électrons localisés autour du noyau. Cette excitation est appelée phonon, et peut être représentée par une onde de fréquence définie se propageant dans le cristal. Pour une maille élémentaire d'un cristal constituée de N atomes, il existe $3N$ modes de phonon : 3 acoustique et $3N-3$ optiques.

Pour décrire ce type d'excitation, il faut diviser la propagation de l'onde selon deux modes : transverse dont le déplacement atomique se fait perpendiculairement à la liaison (TO) et longitudinal pour lequel la vibration est parallèle à la liaison (LO). En comparaison avec les paramètres de l'oscillateur harmonique, la fréquence propre ω_0 correspond à la fréquence ω_{TO} . La fréquence ω_{LO} est directement liée à ω_p par la relation de Lyddane-Sachs-Teller (eq. (1.30)) [Lyddane et al., 1941].

$$\omega_{LO}^2 = \omega_{TO}^2 + \omega_p^2/\varepsilon_\infty \quad (1.30)$$

Lors de l'interaction entre le rayonnement électromagnétique et le matériau, les phonons peuvent être excités dès lors que leur fréquence est identique à celle des photons incidents. Cette situation est similaire aux modes de vibration des systèmes moléculaires, excepté que les règles de sélection sont étendues à un réseau infini tridimensionnel. Si ces règles sont respectées, alors l'excitation est dite active. La théorie des groupes permet de déterminer le nombre et la symétrie des modes actifs en IR.

Le comportement optique d'un phonon actif en IR est alors décrit par le modèle de Drude-Lorentz, et un exemple est montré dans la fig. 1.10.

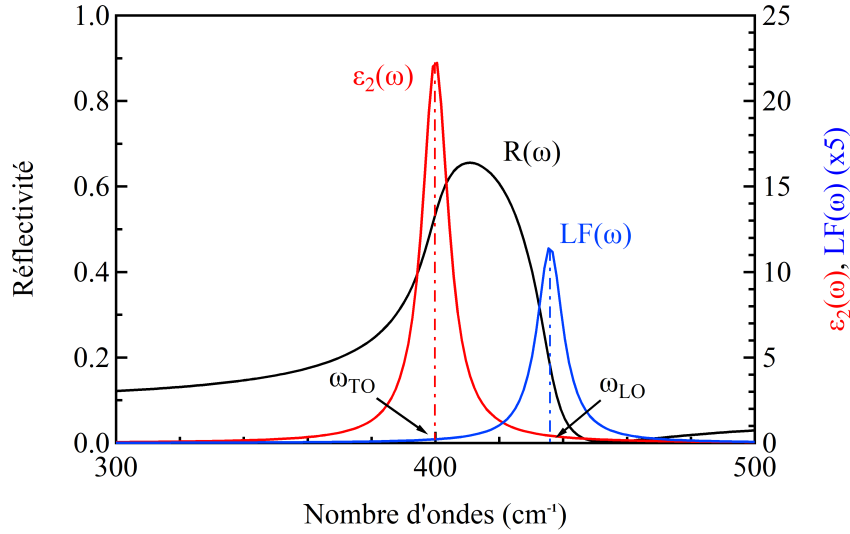


FIGURE 1.10 – Propriétés optiques d'un phonon dans un isolant avec la réflectivité (noir), la partie imaginaire de la fonction diélectrique (rouge) et la fonction de perte (bleu). Ces courbes sont simulées à partir des paramètres suivants : $\epsilon_\infty = 3$, $\omega_0 = 400 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_p = 300 \text{ cm}^{-1}$ et $\Gamma = 10 \text{ cm}^{-1}$.

Les fréquences ω_{TO} et ω_{LO} sont respectivement mises en évidence à l'aide des maxima de la fonction diélectrique imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ et de la fonction de perte $LF(\omega)$, qui est calculée par l'eq. (1.31).

$$LF(\omega) = \text{Im} \left\{ -\frac{1}{\epsilon(\omega)} \right\} \quad (1.31)$$

Il apparaît que la réflectivité augmente à la fréquence $\omega_0 = \omega_{TO} = 400 \text{ cm}^{-1}$, mais n'atteint pas l'unité car $\Gamma = 10 \text{ cm}^{-1}$. À plus haute fréquence, la réflectivité chute à $\omega_{LO} = 435 \text{ cm}^{-1}$. Dans cet exemple, la largeur spectrale de la bande est définie par $\epsilon_\infty = 3$ et $\omega_p = 300 \text{ cm}^{-1}$, qui sont liées à l'écart de fréquence entre les modes TO et LO.

Lors du traitement des données expérimentales, un oscillateur est ajouté pour chaque mode de phonon actif. Plus le nombre d'atomes est élevé, plus les paramètres d'entrée du modèle de Drude-Lorentz sont nombreux. À noter que des oscillateurs ayant des fréquences propres rapprochées peuvent se recouvrir sur les spectres. Dans tous les cas, l'analyse finale permet d'obtenir des informations sur la structure, la symétrie, les propriétés thermiques du matériau ou de mettre en évidence une transition de phase.

Chapitre 2

Dispositifs expérimentaux

Sommaire

2.1	La ligne AILES	42
2.2	Interférométrie par transformée de Fourier	43
2.2.1	Principe de l'interférométrie	43
2.2.2	Caractéristiques de l'interféromètre	46
2.2.3	Paramètres de mesures	47
2.3	Environnements échantillon	48
2.3.1	Cryostat à tube pulsé	48
2.3.2	Cellule à enclumes de diamant	52
2.3.3	Détermination de la pression	55
2.3.4	Setup haute pression et basse température	57

2.1 La ligne AILES

Au synchrotron SOLEIL, AILES est la ligne de lumière de plus basse énergie s'étendant de 5 cm^{-1} dans le domaine THz jusqu'au visible. La ligne est divisée en deux branches, et toutes les expériences visent à l'étude de la matière par spectroscopie exploitant l'interférométrie par transformée de Fourier (TF). L'organisation des deux stations expérimentales est présentée dans la fig. 2.1.

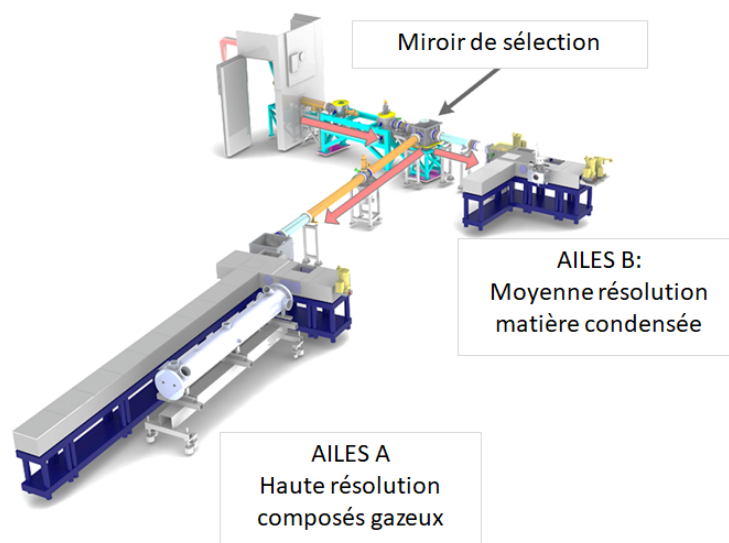


FIGURE 2.1 – Stations expérimentales de la ligne AILES. Un miroir escamotable permet de diriger le rayonnement synchrotron vers une seule branche.

À l'aide d'un miroir de sélection motorisé, la composante IR du RS peut être envoyée sur une des deux branches de la ligne. La station AILES A est principalement dédiée à l'étude de composés en phase gazeuse et les mesures permettent de sonder les modes vibrationnels et rotationnels de molécules ou de radicaux isolés [Martin, 2012]. Sur la deuxième branche AILES B, les études sont centrées sur la matière condensée, qui regroupe à la fois la matière molle comme les liquides, mais aussi la matière dure telle que les métaux, les céramiques ou autres isolants [Dalla Bernardina, 2015].

Les stations expérimentales sont deux interféromètres de Michelson, un par branche, qui sont couplés au RS, mais qui peuvent également exploiter les sources internes : une global pour la gamme MIR et une lampe à tungstène pour le visible. Ces instruments sont tous deux évacués sous un vide secondaire pour éliminer les absorptions parasites de l'atmosphère. Il est impossible de travailler avec le RS sur les deux branches simultanément, d'où l'intérêt de disposer de sources internes.

2.2 Interférométrie par transformée de Fourier

2.2.1 Principe de l'interférométrie

Jusqu'à la fin des années 70, les mesures spectroscopiques IR étaient réalisées à l'aide de spectromètres dispersifs à réseau. Cependant, après que l'interférométrie de Michelson ait été mise au point, elle est devenue la technique de référence pour les études IR, car elle présente de nombreux avantages [Michelson and Morley, 1887]. Le principe d'un interféromètre est exposé via la fig. 2.2 [Chamberlain, 1979].

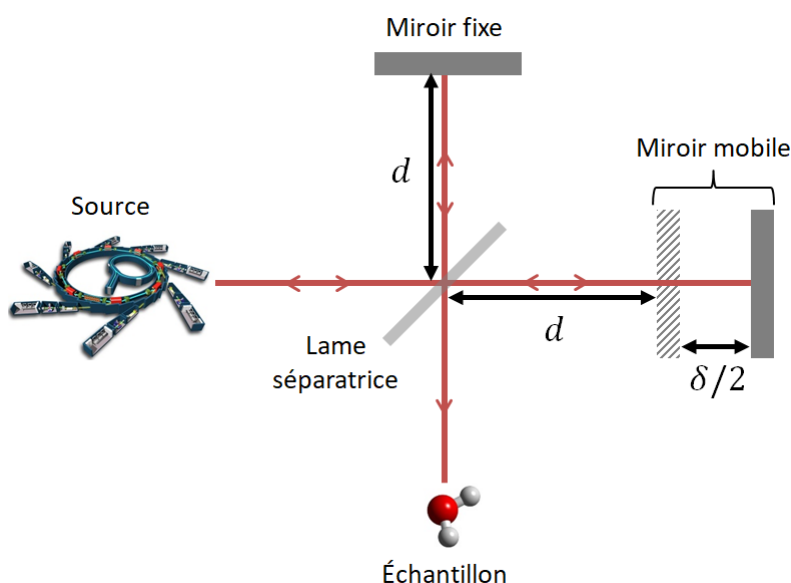


FIGURE 2.2 – Principe de l'interférométrie de Michelson. Le faisceau est modulé à l'aide des miroirs, dont un mobile, et de la lame séparatrice. La différence de marche est donnée par le double du déplacement du miroir mobile δ .

La méthode se base sur le principe d'interférence, c'est-à-dire sur l'exploitation d'interactions constructives et destructives d'ondes électromagnétiques cohérentes. Pour cela, un faisceau provenant d'une source est incident sur une lame séparatrice, choisie en fonction de la gamme spectrale, pour permettre la séparation des photons en deux parties cohérentes et environ équivalentes en intensité. Une première partie est envoyée sur un miroir fixe, éloigné d'une distance d de la lame séparatrice, tandis que la deuxième est dirigée vers un miroir mobile permettant un déplacement périodique. De cette manière, les deux composantes du faisceau présentent des trajets identiques, composés d'une réflexion et d'une transmission à travers la lame séparatrice, ainsi qu'une réflexion sur un miroir (fixe ou mobile). La seule différence entre ces deux composantes est que l'un des trajets est modulé par le déplacement du miroir mobile.

La mesure se fait en fonction du miroir mobile. Lorsque les deux parties du faisceau incident se recombinent au niveau de la lame séparatrice, un phénomène d'interférence a lieu dont les résultats dépendent du déplacement du miroir mobile ou plus précisément de la différence de marche δ . Ainsi, si la distance entre le miroir mobile et la lame séparatrice est égale à d , la différence de marche est nulle et les deux composantes sont en phase. L'interférence est alors totalement constructive. Si le miroir mobile s'éloigne, la différence de marche change ce qui entraîne un déphasage entre les deux composantes du faisceau. L'interférence devient de moins en moins constructive, jusqu'à devenir destructive lorsque les ondes sont en opposition de phase. Par exemple, pour une longueur d'onde λ , l'interférence est constructive pour $\delta = n\lambda$ mais destructive pour $\delta = n\lambda/2$. Le signal mesuré du faisceau reconstruit est dans ce cas sinusoïdal.

L'avantage considérable de l'interférométrie est la possibilité d'utiliser un faisceau polychromatique. En effet, lorsque $\delta = 0$, l'interférence est constructive pour toutes les longueurs d'ondes dans la gamme de la lame séparatrice, mais dès lors qu'une différence de marche est créée, le déphasage induit dépend de la longueur d'onde. Le signal en fonction de δ est une somme de sinusoïdales. La somme des intensités mesurées en fonction du déplacement du miroir mobile constitue l'interférogramme, avec un exemple montré dans la fig. 2.3. Le maximum est observé quand toutes les interférences sont constructives, c'est-à-dire pour une différence de marche nulle.

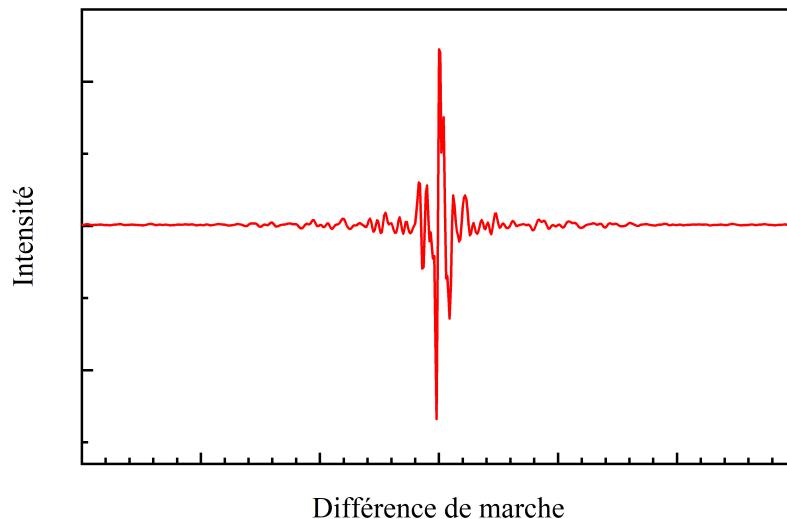


FIGURE 2.3 – Interférogramme représentant la modulation de l'intensité en fonction de la différence de marche induite par le déplacement du miroir mobile. Le pic central correspond à la partie constructive de l'interférence.

La TF de l'interférogramme permet de déterminer le poids spectral $I(\nu)$ de chaque fréquence ω , comme démontré via l'eq. (2.1) [Forman, 1966].

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) e^{-j2\pi\delta\omega} d\delta \quad (2.1)$$

Cette intégrale devrait théoriquement être calculée pour $\delta \in]-\infty, +\infty[$. Cependant, il est possible de réduire cet intervalle à une différence de marche limitée, limitant ainsi la résolution spectrale de la mesure. En effet, la résolution d'un spectre est définie par $\Delta\omega = 1/\delta$. Ainsi, pour $\delta = \lambda$, les longueurs d'ondes de différence $\Delta\lambda$ pourront être dissociées l'une de l'autre, car le déplacement du miroir mobile permet un battement entier entre λ et $\lambda + \Delta\lambda$. La TF numérique de l'interférogramme précédent réalisée à 4 cm^{-1} de résolution fournit le spectre montré dans la fig. 2.4.

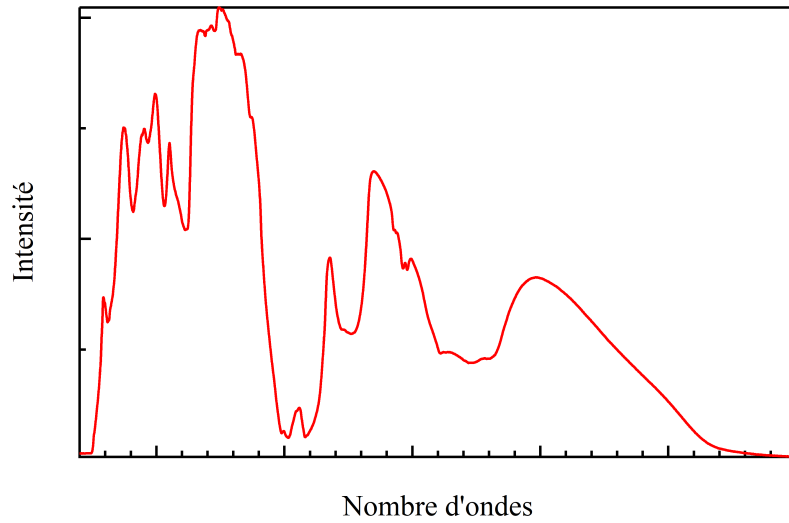


FIGURE 2.4 – Spectre brut obtenu par la transformée de Fourier numérique de l'interférogramme précédent avec une résolution de 4 cm^{-1} .

Pour résumer, il existe de nombreux avantages de l'interférométrie de Michelson par rapport à la spectrométrie dispersive. Notamment concernant la durée de la mesure, l'utilisation d'un faisceau polychromatique permet un gain considérable [Fellgett, 1949]. De plus, les photons dus à l'émission parasite des éléments optiques à température ambiante ne sont pas modulés par la lame séparatrice et leur signal engendre donc uniquement un changement de la ligne de base au niveau de l'interférogramme, qui peut être éliminé grâce à un filtrage numérique. Un autre avantage est apporté par la possibilité d'utiliser une source présentant un angle solide largement supérieur à celui qu'impose la spectroscopie dispersive, entraînant ainsi une amélioration du rapport bruit-sur-signal de plusieurs ordres de grandeur [Jacquinot, 1954]. Un dernier avantage est lié à la mesure en simultané des franges d'un laser He-Ne stabilisé, ce qui permet une détermination précise des fréquences des structures spectroscopiques observées.

2.2.2 Caractéristiques de l'interféromètre

L'équipement utilisé sur la ligne AILES est un interféromètre de Michelson de la marque Bruker IFS125HR. Cet instrument peut être divisé en quatre éléments principaux, comme illustré sur la fig. 2.5.

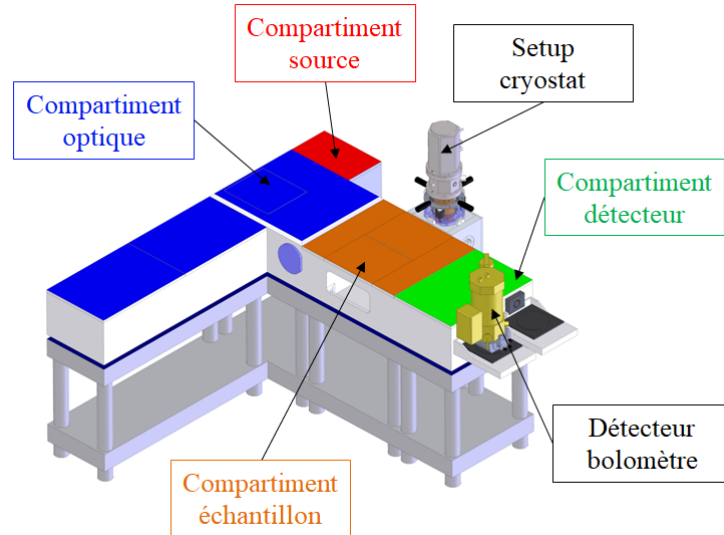


FIGURE 2.5 – Interféromètre IFS125MR utilisé sur la ligne AILES avec un environnement échantillon et un détecteur. Les quatre compartiments sont identifiés.

— Compartiment sources :

Celui-ci contient les différentes sources internes disponibles, une lampe à incandescence de tungstène et une globar. Un miroir escamotable permet de sélectionner soit l'une de ces sources soit le RS, le choix dépendant de la gamme spectrale de la mesure. À noter que la source est limitée par un iris qui définit sa taille au niveau des points de focalisation.

— Compartiment optique :

Le faisceau blanc de la source est modulé dans ce compartiment à l'aide la lame séparatrice et du déplacement du miroir mobile. La lame séparatrice est choisie de façon à être adaptée à la gamme spectrale. Quant au miroir mobile, son déplacement maximal est de 1 m, soit une résolution spectrale donnée par l'inverse du déplacement de $\Delta\omega = 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$.

— Compartiment échantillon :

Une fois ses deux composantes recombinaées, le faisceau modulé est dirigé vers le compartiment où a lieu l'interaction avec l'échantillon. Pour une mesure de transmission en conditions ambiantes de températures et pression, le matériau étudié est positionné dans l'interféromètre. Par contre, pour les me-

sures où des conditions expérimentales doivent être modifiées, des ensembles instrumentaux peuvent être insérés à la suite du compartiment échantillon. Par exemple, certains équipements permettent de faire varier la température de l'échantillon ou bien sa pression. D'autres modifient des paramètres optiques, tels que l'incidence du faisceau, la polarisation. Les équipements, dont certains développés dans le cadre de cette thèse, sont présentés par la suite.

— Compartiment détecteur :

Après l'interaction avec l'échantillon, le faisceau modulé est transporté jusqu'au détecteur, adapté lui aussi à la gamme spectrale de l'étude.

2.2.3 Paramètres de mesures

Comme décrit précédemment, le choix des paramètres de mesures, c'est-à-dire la source, la lame séparatrice et le détecteur, est fait en fonction de la gamme spectrale souhaitée. Le plus souvent, les conditions expérimentales suivantes sont retenues pour réaliser les mesures spectroscopiques sur la ligne AILES.

Pour la gamme NIR ($5000 - 12500 \text{ cm}^{-1}$) :

- Source : lampe à incandescence de tungstène.
- Iris : 1 mm
- Lame séparatrice : Quartz ($4000 - 25000 \text{ cm}^{-1}$).
- Détecteur : photodétecteur InSb refroidi à l'azote 77 K ($1800 - 10000 \text{ cm}^{-1}$).
L'InSb est un semi-conducteur, par conséquent, l'absorption des photons d'énergie supérieure à son gap électronique induit un courant électrique. Le gap électronique est de $\sim 0,23 \text{ eV}$ à 77 K.
- Résolution : 4 cm^{-1} .

Pour la gamme MIR ($600 - 5000 \text{ cm}^{-1}$) :

- Source : Synchrotron ou globalar. Dans ce domaine, leur intensité totale est comparable mais la brillance du RS du faisceau est bien supérieure à celle de la globalar.
- Iris : 1,5 mm
- Lame séparatrice : KBr ($350 - 8000 \text{ cm}^{-1}$).
- Détecteur : photodétecteur HgCdTe ou "MCT" refroidi à l'azote 77 K ($500 - 12000 \text{ cm}^{-1}$). Il s'agit d'un semi-conducteur dont le gap électronique est de $\sim 0,087 \text{ eV}$ à 77 K. Un second MCT customisé, pouvant être refroidi à l'hélium 4 K, est également disponible et permet un gain de sensibilité dans la gamme spectrale $500 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ [Faye et al., 2016].
- Résolution : 4 cm^{-1} .

Pour la gamme FIR ($33 - 600 \text{ cm}^{-1}$) :

- Source : Synchrotron.
- Iris : 2,5 mm
- Lame séparatrice : Mylar de $6 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur recouvert d'un revêtement de Ge ($30 - 700 \text{ cm}^{-1}$).
- Détecteur : thermodétecteur Si type bolomètre refroidi à 4,2 K avec de l'hélium liquide ($10 - 700 \text{ cm}^{-1}$). L'absorption des photons par un absorbeur entraîne l'échauffement du Si et une variation de sa résistance électrique, qui est détectée par une différence de voltage via une source stabilisée.
- Résolution : 2 cm^{-1} .

Pour la gamme THz ($1 - 33 \text{ cm}^{-1}$) :

- Source : Synchrotron (mode classique ou mode CSR)
- Iris : 3 mm
- Lame séparatrice : Mylar de $50 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur ($15 - 55 \text{ cm}^{-1}$) ou Mylar de $125 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur ($5 - 40 \text{ cm}^{-1}$).
- Détecteur : thermodétecteur Si type bolomètre refroidi à 1,6 K grâce à un bain d'hélium liquide pompé ($5 - 70 \text{ cm}^{-1}$).
- Résolution : $0,5 \text{ cm}^{-1}$.

2.3 Environnements échantillon

2.3.1 Cryostat à tube pulsé

Le contrôle des conditions physiques expérimentales est d'un grand intérêt pour vérifier les prédictions des modèles théoriques afin de développer de nouveaux matériaux ou de nouvelles applications. En général, ce contrôle est rendu possible grâce à divers environnements échantillons adaptés aux différentes études spectroscopiques. Une des grandeurs physiques les plus intéressantes à modifier, pour progresser dans la compréhension de phénomènes, tels que des transitions de phases, structurales ou magnétiques, est la température [Brubach et al., 2005]. Les dispositifs couramment employés sont les cryostats à circuit fermé d'hélium, qui permettent d'atteindre des températures en deçà de 10 K [Radebaugh, 2009]. Ces technologies requièrent une faible quantité de fluide frigorigène et leur utilisation est simple.

Leur fonctionnement se base sur le cycle de Stirling, qui est caractérisé par des processus thermodynamiques appliqués à un fluide frigorigène comme l'hélium. Le principe est illustré avec la fig. 2.6 et les quatre étapes successives du cycle sont décrites ci-après.

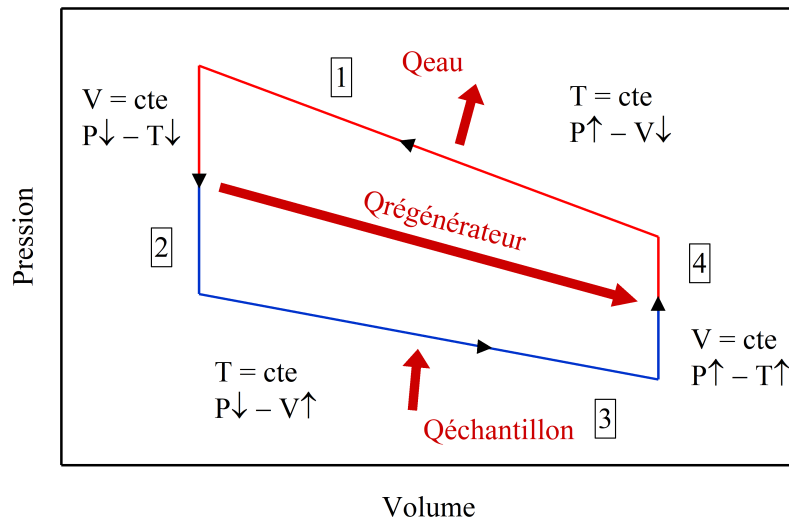


FIGURE 2.6 – Diagramme de Clapeyron P-V du cycle de Stirling illustrant le principe des cryostats. La température du fluide est représentée par la couleur des lignes et les transferts thermiques par des flèches rouges.

- [1] Compression isotherme :
Cette étape correspond à l'entrée de l'hélium dans un compresseur, dans lequel un piston permet de diminuer le volume occupé et donc augmenter la pression. Lors de cette compression, l'énergie interne du fluide augmente, mais cette chaleur est dissipée (Q_{eau}) à l'aide d'un circuit de refroidissement. La température est considérée comme constante, d'où le caractère isotherme.
- [2] Refroidissement isochore :
Le fluide circule ensuite à travers un matériau, appelé régénérateur, au sein duquel de l'énergie est cédée, ce qui cause la chute de sa température et de sa pression. L'énergie perdue est stockée par le régénérateur. Il n'y a aucune variation de volume durant cette étape, et celle-ci est donc isochore.
- [3] Détente isotherme :
L'hélium atteint une chambre d'expansion composée d'un second piston mécanique. Lorsque celui-ci se retire, le volume disponible augmente fortement, et le gaz subit alors une détente soudaine ce qui cause la diminution de son énergie interne. Afin de compenser cette perte, le gaz absorbe l'énergie disponible qui provient de l'échantillon ($Q_{\text{échantillon}}$). Le processus est donc bien isotherme et le matériau étudié est refroidi.
- [4] Échauffement isochore :
À nouveau, le fluide circule dans le régénérateur et récupère la chaleur préalablement cédée, permettant l'augmentation de sa température et de sa pression. L'hélium réchauffé est envoyé dans le compresseur.

Pour les cryostats classiques de Stirling, la compression et la détente sont réalisées par deux pistons mécaniques, un dans le compresseur et un autre dans la chambre d'expansion. Le mouvement simultané de ces deux éléments permet d'effectuer les quatre processus. Cependant, la présence d'un piston dans la chambre d'expansion entraîne des problèmes de friction et de vibration du système, ce qui peut détériorer la qualité des mesures spectroscopiques.

Pour contrer ce problème, il existe les cryostats à tube pulsé, tel que représenté dans la fig. 2.7 [Radebaugh, 2000]. Cette technologie utilise un piston mécanique pour la compression, mais celui de la chambre d'expansion est remplacé par un réservoir. Le déplacement du seul piston restant entraîne la création d'un gradient de pression au sein du tube pulsé, qui est thermiquement isolé. Comme un lien direct existe entre la pression du fluide et son énergie interne, un gradient de température est également créé dans le tube pulsé. Du côté réservoir se trouve le gaz à plus haute pression, et par conséquent à plus haute température. Alors qu'en sortie du régénérateur et à l'entrée du tube pulsé, la pression et la température sont au plus bas. C'est à cet endroit, où la température du fluide est minimale, que l'échange thermique avec l'échantillon a lieu à travers l'étage en cuivre. Les cycles de compression et détente permettent de maintenir ces gradients de pression et température afin d'entretenir ces échanges thermiques.

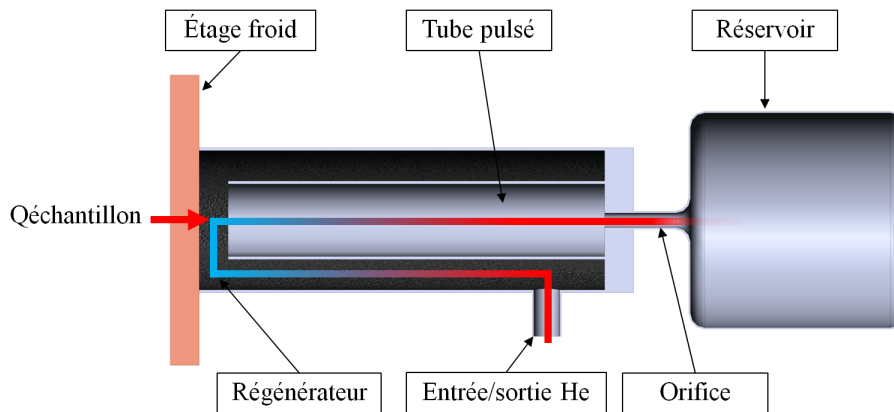


FIGURE 2.7 – Illustration d'un tube pulsé. La température du fluide est représentée par la couleur des lignes et les échanges thermiques par des flèches rouges.

Dans certains cas, le passage entre le tube pulsé et le réservoir se fait à travers un orifice de faible diamètre [David et al., 1993]. Cette petite ouverture est une cause de résistance à la circulation du fluide, ce qui permet de réguler le flux. Ainsi, le gradient au sein du tube pulsé est accentué et le refroidissement devient plus efficace.

Au final, pour les cryostats à tube pulsé, la température minimale au niveau de l'étage est comprise entre 10 K et 40 K [Qiu et al., 2005]. Dans le but de refroidir les échantillons à des températures inférieures à 10 K, il est préférable d'utiliser des cryostats à tube pulsé double étages. Leur principe est similaire, excepté que le refroidissement est effectué sur deux étages successifs. Au niveau du premier étage, une enceinte est connectée afin d'écranter et d'éliminer les radiations atteignant le second étage. La température du premier étage est alors relativement élevée (entre 40 K et 60 K), mais celle du second étage peut atteindre de basses températures jusqu'à 2,5 K [Shafi et al., 2010].

Sur la ligne de lumière AILES, un cryostat double étages est disponible. Une photo de cet instrument est montrée dans la fig. 2.8. Le porte échantillon est relié thermiquement au second étage par des tresses en cuivre. Ce contact souple permet ainsi de limiter les déplacements de l'échantillon liés à la contraction thermique lors de la descente en température. Dans cette configuration, l'échantillon peut être refroidi à 4,8 K. L'utilisation du cryostat est totalement automatisée à l'aide d'un programme LabView pour effectuer les cycles en température et les mesures spectroscopiques [Johnson, 1997].



FIGURE 2.8 – Photo du cryostat à tube pulsé, disponible sur la ligne AILES, connecté à l'interféromètre de Michelson.

2.3.2 Cellule à enclumes de diamant

Pour modifier la pression d'un système, la technologie des cellules à enclumes de diamant (DAC) s'est répandue grâce aux pressions extrêmes qu'elle permet d'atteindre tout en étant compacte [Jayaraman, 1983]. Avec ce dispositif, il devient possible d'étudier des matériaux dans une large gamme de pression, qui s'étend de quelques kbar à actuellement plusieurs centaines de GPa (100 GPa étant équivalent à 1 million de fois la pression atmosphérique) [Dubrovinsky et al., 2012, Dewaele et al., 2018]. Ces cellules sont utiles pour de multiples applications, comme la reproduction des conditions géologiques [McWilliams et al., 2012] ou la détermination des équations d'état de matériaux [Sakai et al., 2011]. Le principe de ce dispositif est illustré dans la fig. 2.9.

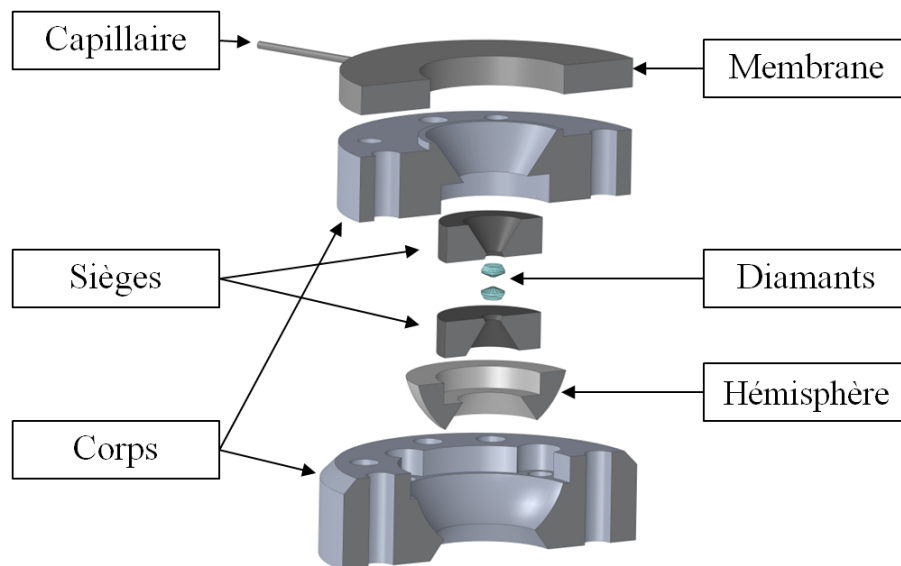


FIGURE 2.9 – Représentation de la technologie des cellules à enclumes de diamant. La vue est éclatée pour permettre l'identification des différents composants.

Une DAC est composée de deux parties presque symétriques. Chaque côte contient une enclume de diamant en forme de cône tronqué, où la petite surface est appelée culasse. La grande surface de l'enclume est collée à un siège, lui-même fixé à une mâchoire. Pour l'une des deux parties, une hémisphère est intercalée entre le siège et la mâchoire. L'ensemble peut être fermé grâce à des tiges de guidage situées au niveau des mâchoires. Les enclumes doivent alors être alignées pour être concentriques et parallèles afin de minimiser au maximum les risques de rupture du système. Cet alignement est réalisé respectivement à l'aide de la position des sièges et du maintien de l'hémisphère.

Pour une DAC, les matériaux sont sélectionnés de sorte à former un gradient de résistance mécanique. Les diamants se trouvent au centre, car c'est le matériau incompressible qui possède la plus haute dureté. Ensuite les sièges sont le plus souvent en carbure de tungstène pour supporter la pression causée par les enclumes. L'hémisphère peut être en titane ou inconel. Enfin, les deux mâchoires de la cellule sont généralement en acier.

Quand la DAC est fermée, l'ensemble est inséré dans un capot avec une membrane métallique [Letoullec et al., 1988]. Pour appliquer la pression entre les deux diamants en contact, un gaz inerte est injecté dans la membrane et sa pression P_m peut augmenter jusqu'à un maximum de 100 bar. Lorsqu'elle gonfle, la membrane entre en contact avec la surface S_m d'une des mâchoires de la cellule et cette force se transmet jusqu'aux diamants. Dans un cas idéal où la force est parfaitement transmise, la pression P_d entre les diamants dépend alors uniquement de la surface S_d et donc du diamètre Φ des culasses. Cette relation est exprimée dans l'eq. (2.2). Comme $S_d \ll S_m$, alors $P_d \gg P_m$.

$$P_m S_m = P_d S_d \quad (2.2)$$

Cette pression est d'autant plus élevée que la culasse des diamants est faible. En réduisant la taille des culasses, il est possible d'atteindre de très hautes pressions en appliquant une pression relativement accessible au niveau de la membrane. Pour donner quelques ordres de grandeur, avec $P_m \sim 100$ bar dans la membrane, $P_d \sim 20$ GPa entre des diamants pour lesquels $\Phi = 600 \mu\text{m}$, et $P_d \sim 100$ GPa pour $\Phi = 100 \mu\text{m}$.

Un échantillon peut être placé entre ces deux enclumes de diamant permettant ainsi d'étudier son comportement en fonction de la pression. Cependant, un contact direct entre les deux culasses peut causer la rupture du système et il est donc nécessaire d'insérer un joint métallique "tampon" entre les deux enclumes. En général, ce joint est en cuivre (0 - 5 GPa) pour les basses pressions, en acier inoxydable pour les pressions moyennes (0 - 30 GPa), et idéalement en rhénium pour les pressions supérieures (> 30 GPa).

Avant tout cycle en pression, ce joint métallique est indenté et percé à $\sim 1/3$ de Φ . L'échantillon est chargé dans le trou avec un milieu transmetteur, comme illustré dans la fig. 2.10, ce qui permet de répartir la pression initialement uniaxiale de manière hydrostatique. Ce milieu est différent selon la gamme spectrale de la mesure spectroscopique car il doit être transparent pour le passage du faisceau. Par exemple, dans le régime des basses pressions, du polyéthylène est généralement utilisé lors de mesures dans la gamme FIR et du KBr pour les MIR [Zhao and Ross,

2015]. À plus haute pression, le milieu transmetteur est plutôt un gaz noble, qui permet réellement de répartir la pression de façon hydrostatique [Klotz et al., 2009]. Le chargement de l'échantillon et du milieu transmetteur est réalisé en ajoutant une perle de rubis, qui sert de calibrant pour la détermination de la pression, tel que décrit dans la section suivante.

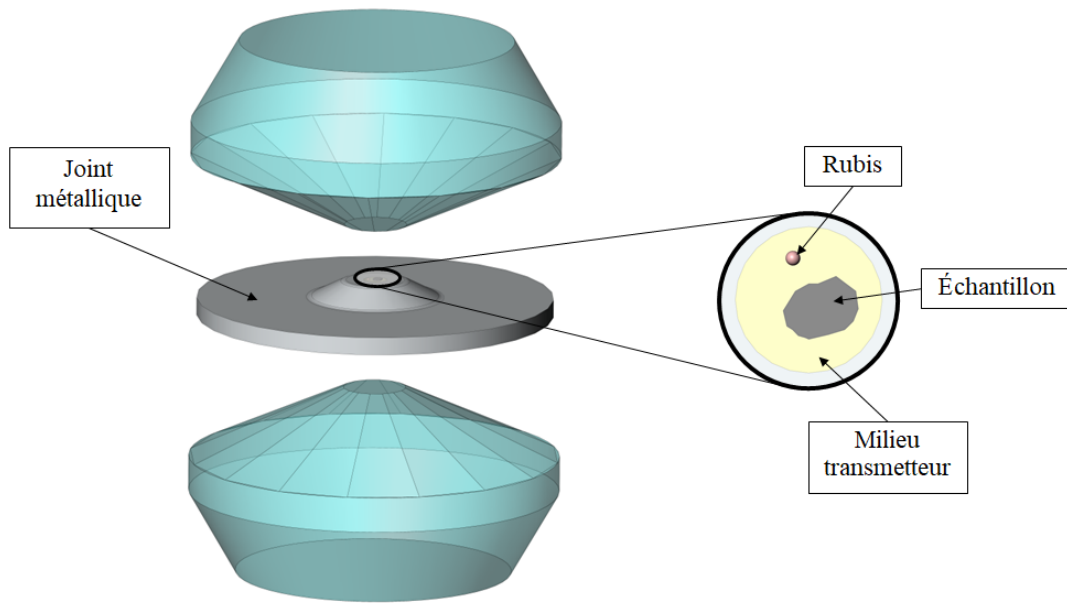


FIGURE 2.10 – Représentation des enclumes de diamant avec un joint métallique. Un zoom est présenté au niveau du trou où sont chargés l'échantillon, le milieu transmetteur et une perle de rubis.

Toutes les pièces de la cellule permettent le passage du faisceau de photons IR grâce à une ouverture optique adaptée. Les diamants doivent également être compatibles avec la gamme spectrale de la mesure. Dans le cadre de la spectroscopie IR, des diamants IIa transparents dans une très grande partie de la gamme des IR et du visible sont choisis [Walker, 1979].

Même si l'alignement des deux enclumes est précautionneusement réalisé, et le joint ainsi que le milieu transmetteur sont adaptés à la gamme de pression, il existe tout de même des risques de rupture des diamants. Ce risque est d'autant plus élevé que la pression atteinte est importante. Par exemple, des cellules permettant d'appliquer 20 GPa sont utilisées de nombreuses fois. Par contre, des cellules allant jusqu'à plusieurs centaines de GPa ne permettent généralement que quelques cycles en pression. Sur la ligne AILES, différentes paires d'enclumes de diamants listés ci-après sont disponibles et donnent accès à différentes gammes de pression.

Basses pressions :

- Culasses : 1 mm
- Taille de l'échantillon maximale : 500 μm
- Pression maximale : ~ 5 GPa
- Application : cette cellule est couramment utilisée lorsque l'échantillon possède un lien avec la biologie, par exemple des protéines. Au-delà de 5 GPa, ces types de composés sont souvent détruits et ils perdent leur intérêt.

Hautes pressions :

- Culasses : 500 et 600 μm
- Taille de l'échantillon maximale : 200 et 250 μm
- Pression maximale : ~ 25 ou 20 GPa, respectivement
- Application : cette gamme de pression est généralement étudiée dans le domaine de la matière condensée pour caractériser les propriétés structurales, optiques, magnétiques ou électroniques d'un matériau.

Très hautes pressions :

- Culasses : 100 μm
- Taille de l'échantillon maximale : 50 μm
- Pression maximale : ~ 150 GPa
- Application : les échantillons étudiés ont souvent une importance pour la géologie. Dans ce domaine d'application, les pressions atteignent des valeurs de l'ordre de 100 GPa.

2.3.3 Détermination de la pression

Afin de déterminer précisément la pression appliquée sur l'échantillon, deux techniques sont exploitées, le choix de la méthode dépendant de la gamme de pression. Lorsque $P < 50$ GPa, la mesure de la fluorescence d'un rubis est la technique privilégiée [Mao et al., 1986]. Pour cela, une petite perle de rubis d'un diamètre de ~ 15 μm , est chargée à proximité de l'échantillon dans le milieu transmetteur. Pendant l'expérience, le rubis est excité dans un niveau électronique supérieur grâce à un laser, généralement vert ou bleu. Au cours de la désexcitation sous forme de fluorescence, des photons dans le visible sont émis. Le spectre associé contient deux bandes R1 et R2, respectivement à 694,3 nm et 692,7 nm aux conditions ambiantes de température et de pression. Lorsque la pression appliquée sur le rubis augmente, ces deux bandes se décalent vers les hautes énergies. La position de R1, à elle seule, permet de calculer la pression.

Deux exemples sont montrés dans la fig. 2.11 avec des pressions au sein de la DAC de 0,4 GPa et 8,7 GPa. L'évolution de la fluorescence du rubis est calibrée jusqu'à des pressions supérieures à 100 GPa [Dewaele et al., 2008] et pour une large gamme de températures [Rekhi et al., 1999, Datchi et al., 2007]. D'un point de vue expérimental, cette méthode de détermination n'est pas idéale au-dessus de 50 GPa si la pression n'est pas répartie de manière hydrostatique. En effet, à très haute pression, les bandes R1 et R2 de fluorescence s'élargissent et leur intensité diminue du fait de la déformation du rubis.

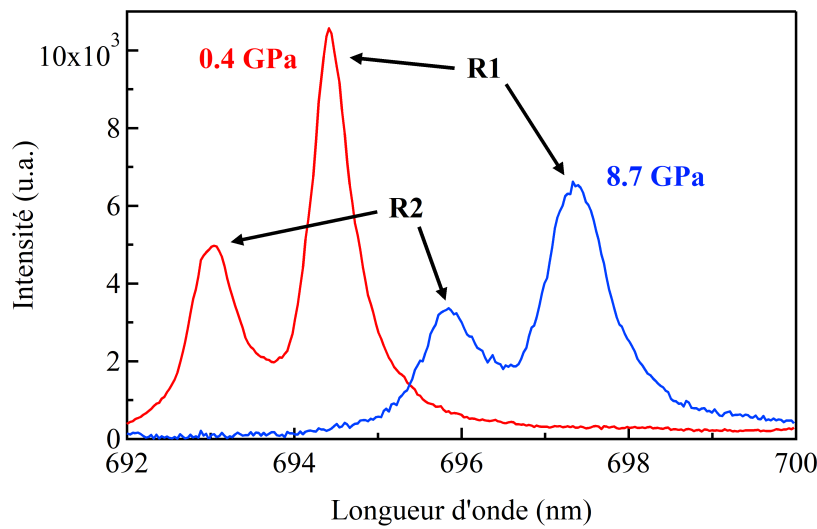


FIGURE 2.11 – Spectre de fluorescence du rubis pour deux valeurs de pression : 0,4 GPa (rouge) et 8,7 GPa (bleu). Les deux bandes R1 et R2 sont identifiées.

Au-delà de 50 GPa, il convient donc de passer à la deuxième méthode de détermination, qui est la mesure du spectre Raman de la face interne de l'enclume [Hanfland and Syassen, 1985, Eremets, 2003]. Le diamant possède un phonon actif en diffusion Raman, dont la fréquence dépend de la pression. Elle est centrée à 1333 cm^{-1} aux conditions ambiantes et lorsque la pression augmente, un gradient apparaît dans le diamant et la bande associée s'élargit. Pour calculer la pression au centre de la DAC, il est nécessaire de déterminer le point d'inflexion coté hautes énergies. Cette mesure est calibrée jusqu'à plusieurs centaines de GPa [Akahama and Kawamura, 2006, Dubrovinskaia et al., 2010]. La fig. 2.12 contient les spectres Raman du diamant pour deux pressions éloignées, avec des traits pointillés indiquant la position du point d'inflexion.

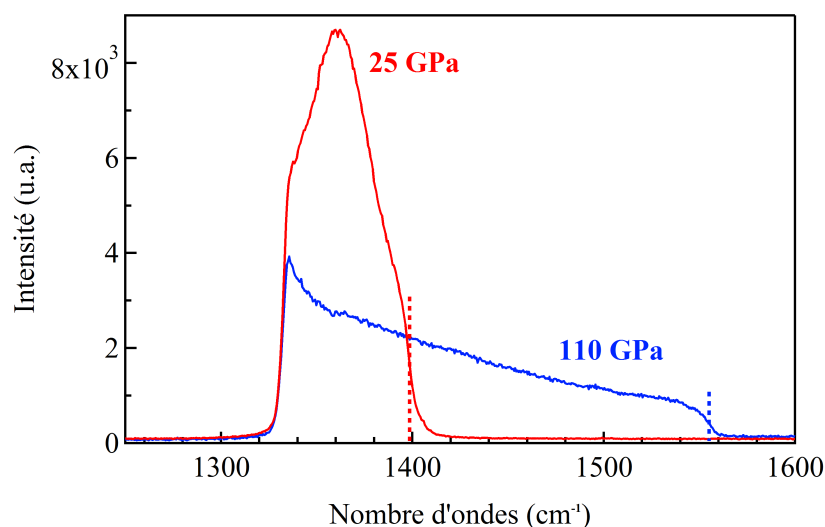


FIGURE 2.12 – Spectre Raman des phonons du diamant pour deux valeurs de pressions : 25 GPa (rouge) et 110 GPa (bleu). Les lignes pointillées mettent en évidence les points d’inflexion de la descente.

2.3.4 Setup haute pression et basse température

Sur la ligne AILES, un ensemble instrumental a été développé pour l’étude de composés sous pression et à basse température [Voute et al., 2016]. Cet équipement est principalement composé d’un support adapté au dispositif des DAC, lui-même connecté à un cryostat. Cette combinaison permet à la fois d’appliquer la haute pression aux échantillons tout en abaissant leur température. Une vue extérieure de cet environnement échantillon connecté à l’interféromètre de Michelson apparaît dans la fig. 2.13.



FIGURE 2.13 – Photo de l’ensemble haute pression et basse température, disponible sur la ligne AILES, directement connecté à l’interféromètre de Michelson.

Le support de la DAC, en cuivre, est relié à la tête froide d'un cryostat à circulation ouverte d'hélium via des lamelles souples en argent pour la conduction du froid et pour assurer découplage mécanique, permettant de limiter les effets de la contraction des éléments lors du refroidissement. Ce développement permet d'atteindre une température minimale de 30 K au niveau de l'échantillon. Comme pour tout système refroidi, il convient de travailler sous un vide secondaire de $\sim 10^{-7}$ mbar afin d'éviter les absorptions atmosphériques et un dépôt trop important de couches de glace sur les parties froides. La pression est appliquée dans la membrane de la DAC via un capillaire équipé d'un passage étanche. La gamme de pression accessible dépend principalement de la taille des enclumes et donc de la DAC utilisée.

Concernant les mesures spectroscopiques, la difficulté majeure provient du fait que plus la gamme de pression est élevée, plus l'échantillon se doit d'être de faibles dimensions. Pour rappel, sa taille est en général de l'ordre de 200 μm pour des pressions de 20 GPa. Il est donc nécessaire de conditionner le faisceau à l'aide de deux optiques fortement focalisantes (x15) de type Cassegrain placées de part et d'autre de la DAC. Ainsi, le point focal est situé au niveau de l'échantillon, entre les deux enclumes de diamant, et son diamètre est défini par l'iris de l'interféromètre. Pour une mesure dans le FIR (iris de 2,5 mm), le point focal est approximativement de 150 μm , compatible avec la taille des échantillons mesurés. La fig. 2.14 présente le trajet du faisceau pour une mesure en transmission.

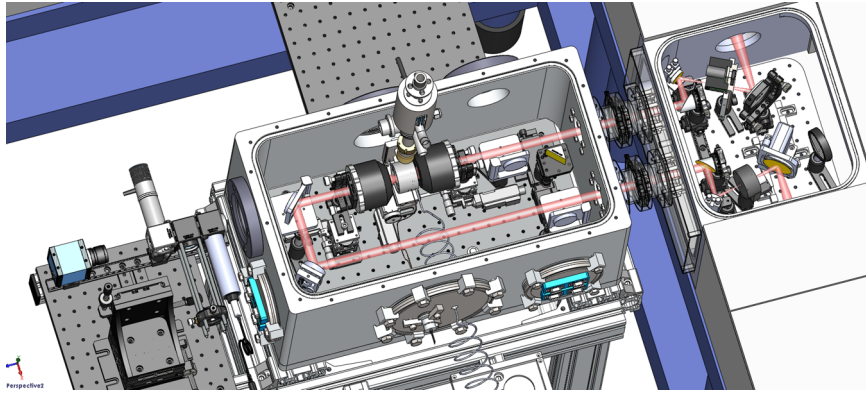


FIGURE 2.14 – Chemin optique pour une mesure en transmission avec l'ensemble haute pression et basse température.

La mesure en transmission est idéale lorsque l'échantillon est majoritairement transparent dans la gamme IR, par exemple pour des isolants ou des semi-conducteurs. Au contraire, lorsque le matériau est métallique, il est nécessaire d'effectuer des mesures en réflectivité. Le changement du trajet est possible grâce à plusieurs miroirs amovibles motorisés, dont un miroir à angle droit placé à l'entrée de la chambre. Le parcours du faisceau pour une mesure en réflectivité est montré dans la fig. 2.15.

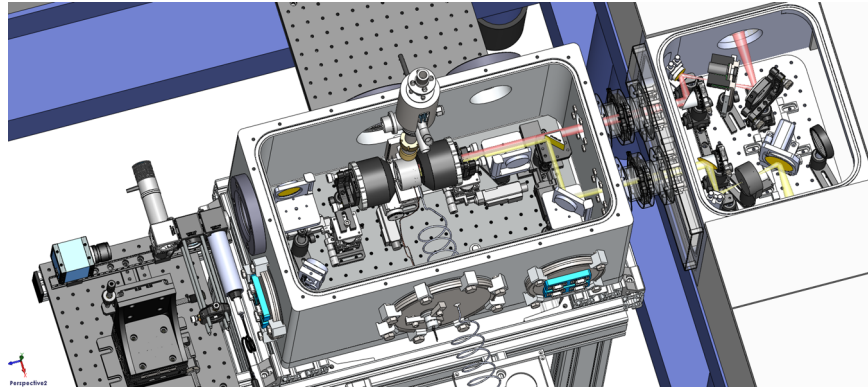


FIGURE 2.15 – Chemin optique pour une mesure en réflectivité avec l’ensemble haute pression et basse température. La partie rouge correspond à l’aller et la partie jaune au retour.

Lorsque possible, la mesure d’un échantillon en transmission est préférée car elle est plus simple à mettre en place. En effet, avec le mode de réflectivité, il est plus difficile de discriminer les photons réfléchis par l’échantillon de ceux réfléchis par le joint métallique ou les diamants. De plus, le flux de photons est diminué par la présence du miroir à angle droit. Toutefois, lorsque la situation le permet, la transmission et la réflectivité fournissent des informations complémentaires.

En plus des modes de mesure, un mode de visualisation du faisceau sur l’échantillon est disponible grâce à deux caméras placées des deux cotés de la DAC. Les images obtenues sont primordiales, tout d’abord pour visualiser l’endroit où le faisceau interagit avec l’échantillon, mais également pour aligner le système. En effet, lors du refroidissement via le cryostat, tous les éléments se contractent et la DAC se désaligne du faisceau. Le réalignement de la cellule est effectué grâce à un moteur trois axes, contrôlable sous vide.

Le dernier mode accessible avec cet environnement échantillon est la détermination de la pression au sein de la DAC. Pour des pressions inférieures à 20 GPa, un rubis chargé avec l’échantillon est sondé à l’aide d’un laser bleu envoyé par l’arrière de la DAC. Un spectromètre Ocean Optics 4000 permet la mesure de la fluorescence du rubis *in-situ*, et la pression est calculée via un programme LabView. Pour des pressions plus élevées, le spectre Raman de la face interne du diamant est exploité *ex-situ* grâce à un laser rouge et un spectromètre visible Bruker iHR320.

Bibliographie

- [Akahama and Kawamura, 2006] Akahama, Y. and Kawamura, H. (2006). Pressure calibration of diamond anvil raman gauge to 310 gpa. *Journal of Applied Physics*, 100(4) :043516.
- [Ashcroft and Mermin, 1976] Ashcroft, N. and Mermin, N. (1976). *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winston.
- [Barros, 2012] Barros, J. (2012). *Optimisation de la source synchrotron cohérente dans le domaine des TéraHertz pour la spectroscopie à haute résolution de molécules d'intérêt astrophysique*. PhD thesis, Paris 11.
- [Barros et al., 2015] Barros, J., Evain, C., Roussel, E., Manceron, L., Brubach, J.-B., Tordeux, M.-A., Couprie, M.-E., Bielawski, S., Szwaj, C., Labat, M., et al. (2015). Characteristics and development of the coherent synchrotron radiation sources for thz spectroscopy. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 315 :3–9.
- [Baruchel et al., 1993] Baruchel, J., Hodeau, J.-L., Lehmann, M. S., Regnard, J.-R., and Schlenker, C. (1993). *Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies*. Springer.
- [Baudeflet et al., 2005] Baudeflet, F., Belkhou, R., Briois, V., Coati, A., and Dumas, P. (2005). Soleil a new powerful tool for materials science. *Oil & Gas Science and Technology*, 60(5) :849–874.
- [Brubach et al., 2010] Brubach, J.-B., Manceron, L., Rouzies, M., Pirali, O., Balcon, D., Tchana, F. K., Boudon, V., Tudorie, M., Huet, T., Cuisset, A., and Roy, P. (2010). Performance of the ailes thz-infrared beamline at soleil for high resolution spectroscopy. In *AIP Conference Proceedings*, pages 81–84. AIP.
- [Brubach et al., 2005] Brubach, J.-B., Mermet, A., Filabozzi, A., Gerschel, A., and Roy, P. (2005). Signatures of the hydrogen bonding in the infrared bands of water. *The Journal of chemical physics*, 122(18) :184509.
- [Chamberlain, 1979] Chamberlain, J. (1979). The principles of interferometric spectroscopy. *A Wiley-Interscience Publication, Chichester : Wiley, 1979*.

- [Dalla Bernardina, 2015] Dalla Bernardina, S. (2015). *Structure and connectivity of water molecules at the interfaces of nanoconfined systems*. PhD thesis, Université Paris-Saclay.
- [Datchi et al., 2007] Datchi, F., Dewaele, A., Loubeyre, P., Letoullec, R., Le Godec, Y., and Canny, B. (2007). Optical pressure sensors for high-pressure-high-temperature studies in a diamond anvil cell. *High Pressure Research*, 27(4) :447–463.
- [David et al., 1993] David, M., Maréchal, J.-C., Simon, Y., and Guilpin, C. (1993). Theory of ideal orifice pulse tube refrigerator. *Cryogenics*, 33(2) :154–161.
- [Dewaele et al., 2018] Dewaele, A., Loubeyre, P., Occelli, F., Marie, O., and Mezouar, M. (2018). Toroidal diamond anvil cell for detailed measurements under extreme static pressures. *Nature communications*, 9.
- [Dewaele et al., 2008] Dewaele, A., Torrent, M., Loubeyre, P., and Mezouar, M. (2008). Compression curves of transition metals in the mbar range : Experiments and projector augmented-wave calculations. *Physical Review B*, 78(10) :104102.
- [Dubrovinskaia et al., 2010] Dubrovinskaia, N., Dubrovinsky, L., Caracas, R., and Hanfland, M. (2010). Diamond as a high pressure gauge up to 2.7 mbar. *Applied Physics Letters*, 97(25) :251903.
- [Dubrovinsky et al., 2012] Dubrovinsky, L., Dubrovinskaia, N., Prakapenka, V. B., and Abakumov, A. M. (2012). Implementation of micro-ball nanodiamond anvils for high-pressure studies above 6 mbar. *Nature communications*, 3 :1163.
- [Eremets, 2003] Eremets, M. (2003). Megabar high-pressure cells for raman measurements. *Journal of Raman Spectroscopy*, 34(7-8) :515–518.
- [Faye et al., 2016] Faye, M., Bordessoule, M., Kanouté, B., Brubach, J.-B., Roy, P., and Manceron, L. (2016). Improved mid infrared detector for high spectral or spatial resolution and synchrotron radiation use. *Review of Scientific Instruments*, 87(6).
- [Fellgett, 1949] Fellgett, P. (1949). On the ultimate sensitivity and practical performance of radiation detectors. *JOSA*, 39(11) :970–976.
- [Forman, 1966] Forman, M. L. (1966). Fast fourier-transform technique and its application to fourier spectroscopy. *JOSA*, 56(7) :978–979.
- [Green and Keevers, 1995] Green, M. A. and Keevers, M. J. (1995). Optical properties of intrinsic silicon at 300 k. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 3(3) :189–192.
- [Hanfland and Syassen, 1985] Hanfland, M. and Syassen, K. (1985). A raman study of diamond anvils under stress. *Journal of applied physics*, 57(8) :2752–2756.

- [Jackson, 1999] Jackson, J. D. (1999). *Classical electrodynamics*. AAPT.
- [Jacquinot, 1954] Jacquinot, P. (1954). The luminosity of spectrometers with prisms, gratings, or fabry-perot etalons. *JOSA*, 44(10) :761–765.
- [Jayaraman, 1983] Jayaraman, A. (1983). Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations. *Reviews of Modern Physics*, 55(1) :65.
- [Johnson, 1997] Johnson, G. W. (1997). *LabVIEW graphical programming*. Tata McGraw-Hill Education.
- [Kittel et al., 1996] Kittel, C., McEuen, P., and McEuen, P. (1996). *Introduction to solid state physics*, volume 8. Wiley New York.
- [Klotz et al., 2009] Klotz, S., Chervin, J., Munsch, P., and Le Marchand, G. (2009). Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42(7) :075413.
- [Kuzmany, 2009] Kuzmany, H. (2009). *Solid-state spectroscopy : an introduction*. Springer Science & Business Media.
- [Kuzmenko, 2005] Kuzmenko, A. (2005). Kramers–kronig constrained variational analysis of optical spectra. *Review of scientific instruments*, 76(8) :083108.
- [Letoullec et al., 1988] Letoullec, R., Pinceaux, J., and Loubeyre, P. (1988). The membrane diamond anvil cell : a new device for generating continuous pressure and temperature variations. *International Journal of High Pressure Research*, 1(1) :77–90.
- [Lyddane et al., 1941] Lyddane, R. H., Sachs, R. G., and Teller, E. (1941). On the polar vibrations of alkali halides. *Phys. Rev.*, 59 :673–676.
- [Mao et al., 1986] Mao, H., Xu, J.-A., and Bell, P. (1986). Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 91(B5) :4673–4676.
- [Martin, 2012] Martin, M.-A. (2012). *Spectroscopie dans l’infrarouge lointain de molécules d’intérêt astrophysique*. PhD thesis, Université Paris-Sud.
- [Mathis et al., 1998] Mathis, Y.-L., Roy, P., Tremblay, B., Nucara, A., Lupi, S., Calvani, P., and Gerschel, A. (1998). Magnetic field discontinuity as a new brighter source of infrared synchrotron radiation. *Physical review letters*, 80(6) :1220.
- [McWilliams et al., 2012] McWilliams, R. S., Spaulding, D. K., Eggert, J. H., Celliers, P. M., Hicks, D. G., Smith, R. F., Collins, G. W., and Jeanloz, R. (2012). Phase transformations and metallization of magnesium oxide at high pressure and temperature. *Science*, 338(6112) :1330–1333.

- [Michelson and Morley, 1887] Michelson, A. A. and Morley, E. W. (1887). On the relative motion of the earth and of the luminiferous ether. *Sidereal Messenger*, vol. 6, pp. 306-310, 6 :306–310.
- [Nadji et al., 2010] Nadji, A., Brunelle, P., Couprie, M., Denard, J., Filhol, J., Lamarre, J., Lebasque, P., Loulergue, A., Marchand, P., Nagaoka, R., et al. (2010). Operation and performance upgrade of the soleil storage ring. In *Proceedings of IPAC2011*.
- [Ogilvie, 1998] Ogilvie, J. F. (1998). *The vibrational and rotational spectrometry of diatomic molecules*. Academic Press.
- [Poilblanc, 2006] Poilblanc, R. (2006). *Spectroscopies infrarouge et Raman*. EDP Sciences.
- [Qiu et al., 2005] Qiu, L., He, Y., Gan, Z., and Chen, G. (2005). A single-stage pulse tube cooler reached 12.6 k. *Cryogenics*, 45(9) :641–643.
- [Radebaugh, 2000] Radebaugh, R. (2000). Development of the pulse tube refrigerator as an efficient and reliable cryocooler. In *Proceedings of Institute of Refrigeration*, volume 96, pages 1999–2000.
- [Radebaugh, 2009] Radebaugh, R. (2009). Cryocoolers : the state of the art and recent developments. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(16) :164219.
- [Rekhi et al., 1999] Rekhi, S., Dubrovinsky, L. S., and Saxena, S. K. (1999). Temperature-induced ruby fluorescence shifts up to a pressure of 15 gpa in an externally heated diamond anvil cell. *High Temperatures-High Pressures*, 31(3) :299–305.
- [Roy et al., 2001] Roy, P., Brubach, J.-B., Calvani, P., DeMarzi, G., Filabozzi, A., Gerschel, A., Giura, P., Lupi, S., Marcouillé, O., Mermet, A., et al. (2001). Infrared synchrotron radiation : from the production to the spectroscopic and microscopic applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 467 :426–436.
- [Roy et al., 2000] Roy, P., Cestelli, M. G., Nucara, A., Marcouille, O., Calvani, P., Giura, P., Paolone, A., Mathis, Y.-L., and Gerschel, A. (2000). Spectral distribution of infrared synchrotron radiation by an insertion device and its edges : a comparison between experimental and simulated spectra. *Physical review letters*, 84(3) :483.
- [Roy et al., 1993] Roy, P., Mathis, Y.-L., Gerschel, A., Marx, J.-P., Michaut, J., Lagarde, B., and Calvani, P. (1993). Infrared synchrotron radiation from an undulator. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A :*

- Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 325(3) :568–573.
- [Roy et al., 2006] Roy, P., Rouzières, M., Qi, Z., and Chubar, O. (2006). The ailes infrared beamline on the third generation synchrotron radiation facility soleil. *Infrared Physics & Technology*, 49(1–2) :139 – 146.
- [Sakai et al., 2011] Sakai, T., Ohtani, E., Hirao, N., and Ohishi, Y. (2011). Equation of state of the nacl-b2 phase up to 304 gpa. *Journal of Applied physics*, 109(8) :084912.
- [Shafi et al., 2010] Shafi, K., Mohammed Sajid, N., Kasthuriengan, S., and Upen-dra, B. (2010). Investigations of a two-stage pulse tube cryocooler operating down to 2.5 k. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C : Journal of Mechanical Engineering Science*, 224(6) :1255–1260.
- [Tordeux et al., 2012] Tordeux, M.-A., Barros, J., Bence, A., Brunelle, P., Hubert, N., Labat, M., Nadji, A., Nadolski, L., Lebasque, P., Pollina, J.-P., and Evain, C. (2012). Low-alpha operation for the soleil storage ring. In *Proceedings of IPAC2012*.
- [Voute et al., 2016] Voute, A., Deutsch, M., Kalinko, A., Alabarse, F., Brubach, J.-B., Capitani, F., Chapuis, M., Phuoc, V. T., Sopracase, R., and Roy, P. (2016). New high-pressure/low-temperature set-up available at the ailes beamline. *Vibrational Spectroscopy*, 86 :17 – 23.
- [Walker, 1979] Walker, J. (1979). Optical absorption and luminescence in diamond. *Reports on progress in physics*, 42(10) :1605.
- [Wolfe and Zissis, 1989] Wolfe, W. L. and Zissis, G. J. (1989). *The Infrared Hand-book ; revised edition*. Office of Naval Research.
- [Zhao and Ross, 2015] Zhao, J. and Ross, N. L. (2015). Non-hydrostatic behavior of kbr as a pressure medium in diamond anvil cells up to 5.63 gpa. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 27(18) :185402.

Deuxième partie

Spectroscopie infrarouge de nouveaux supraconducteurs

Introduction

La deuxième partie de ce mémoire est consacrée à la présentation d'une étude réalisée sur H_3S , composé formé à une pression de 150 GPa. Sa découverte en 2015 constituait une avancée importante car jusqu'en 2018, sa température de transition supraconductrice de 200 K était un record. Pour ce matériau, il a été suggéré que le mécanisme à l'origine de la supraconductivité soit de nature conventionnelle. Les mesures optiques ont pour objectif de confirmer cette hypothèse.

Dans le premier chapitre, des notions élémentaires sur la supraconductivité sont rappelées, en particulier concernant le mécanisme conventionnel, dont l'origine est l'interaction électron - phonon. Les théories BCS et d'Eliashberg sont donc introduites puisque ces concepts sont utilisés pour prédire le comportement d'un supraconducteur dit conventionnel. Les propriétés optiques de ces matériaux sont par la suite détaillées. Enfin, la supraconductivité à plus haute température est mentionnée, notamment pour les composés à base d'hydrogène sous très haute pression.

Le deuxième chapitre est consacré à H_3S , en commençant par décrire sa synthèse et la caractérisation de ses propriétés supraconductrices. Ces travaux ont été réalisés par des collaborateurs de l'institut Max-Planck (Mainz, Allemagne), qui sont à l'origine de la découverte de ce composé. L'étude spectroscopique de H_3S est ensuite présentée sur la base d'une comparaison entre des mesures expérimentales réalisées sur la ligne AILES et des calculs effectués par des collaborateurs de l'université McMaster (Hamilton, Canada). L'interprétation des résultats permet de conclure quant à la nature du mécanisme de supraconductivité au sein de ce composé.

Finalement, le troisième chapitre présente une étude spectroscopique inspirée par les conditions expérimentales de la mesure de H_3S . En effet, ce matériau était entouré par un milieu transmetteur de pression qui servait de joint isolant, en l'occurrence du NaCl, dont la signature du phonon se superpose avec le signal spécifique du gap de H_3S . L'évolution de ce phonon a donc été étudiée spécifiquement en fonction de la pression jusqu'à 100 GPa. Des calculs ab-initio réalisés par des collaborateurs de l'université Paris-Sud (Orsay, France) ont permis d'extrapoler ces résultats pour des pressions aussi élevées que 200 GPa.

Chapitre 1

Notions de supraconductivité

Sommaire

1.1	Aperçu de la théorie conventionnelle	72
1.1.1	Définition macroscopique	72
1.1.2	Théorie BCS	73
1.1.3	Théorie d'Eliashberg	75
1.2	Étude optique d'un supraconducteur	76
1.2.1	Propriétés optiques	76
1.2.2	Gap supraconducteur	77
1.2.3	Processus de Holstein	78
1.2.4	Limite de pureté	79
1.3	Supraconductivité à plus haute température	80
1.3.1	Contexte	80
1.3.2	Composés à base d'hydrogène	81

1.1 Aperçu de la théorie conventionnelle

1.1.1 Définition macroscopique

La supraconductivité est une propriété de certains matériaux qui se caractérise d'un point de vue macroscopique par deux effets remarquables apparaissant en-dessous d'une température critique T_C [De Gennes, 2018]. Le premier effet est l'absence de résistance électrique. En effet, aux alentours de T_C , la résistivité de ces matériaux chute de façon abrupte jusqu'à s'annuler, comme présenté dans la fig. 1.1, et la conduction électrique est alors idéale car effectuée sans perte.

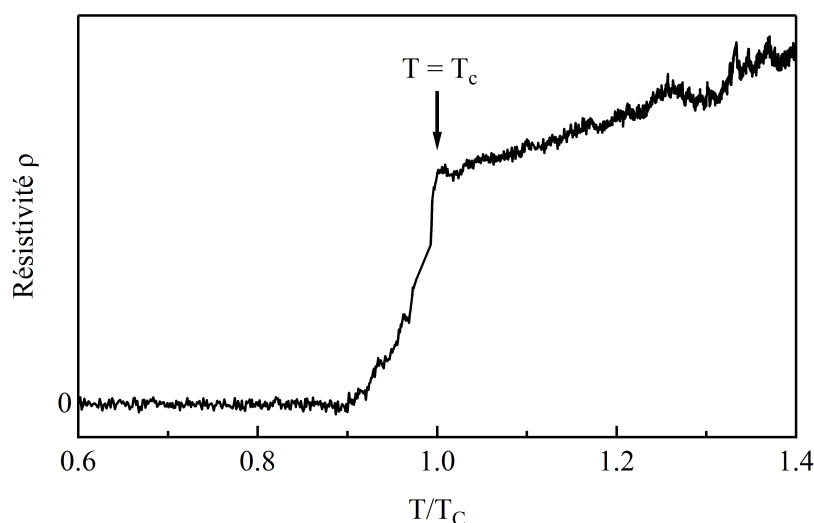


FIGURE 1.1 – Résistivité d'un matériau supraconducteur (cas de H_3S). La température critique est déterminée par le début de la chute.

Le deuxième effet, appelé effet Meissner, désigne l'expulsion totale d'un champ magnétique extérieur appliqué sur le matériau lors de sa transition supraconductrice. Cette éjection des lignes de champ est causée par des courants de surface. Un matériau est dit supraconducteur lorsqu'il présente les deux propriétés macroscopiques mentionnées en-dessous de T_C .

Depuis sa découverte en 1911 dans Hg [Onnes, 1991], la supraconductivité a suscité un grand intérêt car les applications potentielles sont nombreuses. L'absence de résistance permet d'éliminer toute perte par effet Joule lors du transport électrique et l'effet Meissner permet d'exploiter le phénomène de lévitation. Les transitions supraconductrices ont été observées pour divers types de matériaux, tels que des métaux purs, des céramiques ou d'autres alliages [Eisenstein, 1954]. Cependant, leur température critique est souvent en deçà de 100 K, et l'apparition des deux effets requiert donc l'utilisation de fluide cryogénique, limitant les applications.

Par conséquent, l'un des objectifs de la recherche de nouveaux supraconducteurs est de trouver des matériaux pour lesquels les transitions supraconductrices ont lieu à des températures critiques plus élevées. Dans le but de découvrir de tels supraconducteurs, il est nécessaire de comprendre le mécanisme à l'origine de la supraconductivité. Ainsi, plusieurs théories ont été développées pour décrire l'interaction microscopique. Il convient de distinguer deux modèles, dits "conventionnel" et "non conventionnel", développés pour décrire le mécanisme à l'origine de la supraconductivité. Dans le cadre de ce doctorat, les matériaux étudiés semblent présenter un mécanisme conventionnel et seul celui-ci sera donc traité par la suite.

1.1.2 Théorie BCS

Indépendamment de la théorie choisie, l'origine de la supraconductivité est due à l'interaction attractive entre deux électrons qui engendre la formation de paires électron - électron, appelées paires de Cooper, dans la phase supraconductrice du matériau. Afin de compenser les forces coulombiennes répulsives, les électrons s'apparient à travers une particule tierce, dont la nature dicte le choix de la théorie. Dans le cadre de la théorie conventionnelle de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) [Bardeen et al., 1957], le couplage est rendu possible par le mode de vibration du réseau cristallin formé d'ions positifs, autrement dit l'interaction électron - phonon. Pour la théorie dite non conventionnelle, la particule tierce n'est pas un phonon et sa nature reste controversée [Norman, 2011].

Lorsqu'une énergie suffisante est apportée pour scinder les paires de Cooper, le phénomène de supraconductivité disparaît. Cette valeur d'énergie est définie comme le gap supraconducteur Δ [Biondi et al., 1958]. À des températures $T > T_C$, l'agitation thermique permet à elle seule de briser cet appariement et donc le matériau ne peut pas être supraconducteur, il est alors dit dans son état normal. Par contre, pour des températures suffisamment basses telles que $T < T_C$, l'énergie d'agitation thermique est inférieure à celle du gap et le matériau est donc dans son état supraconducteur. Les électrons liés acquièrent alors la capacité remarquable de se déplacer dans le matériau sans interagir avec le réseau d'ions, ce qui explique l'absence de résistance électrique.

La théorie BCS permet de prédire les valeurs de Δ et T_C [Hainzl and Seiringer, 2008], dans les cas où le couplage électron - phonon est relativement faible. L'intensité de cette interaction est modélisée par la constante de couplage électron - phonon λ , et est considérée comme faible ou négligeable lorsque $\lambda < 0,8$ [Zheng and Walmsley, 2008]. L'expression de T_C est exprimée dans l'eq. (1.1), où ω_D est la fréquence de Debye qui correspond à la fréquence maximale des phonons.

$$T_C = 1.13\omega_D \exp\left(-\frac{1}{\lambda}\right) \quad (1.1)$$

Le gap d'énergie maximale $2\Delta_0$ est calculé à l'aide de l'eq. (1.2), qui inclut un préfacteur dont la valeur prédite par la théorie conventionnelle BCS est de 3,53 [Bardeen et al., 1957].

$$2\Delta_0 = 3.53k_B T_C \quad (1.2)$$

Le calcul de l'énergie du gap supraconducteur via cette équation est valable pour $T = 0$ K. Plus la température augmente et se rapproche de T_C , plus la valeur de l'énergie $2\Delta(T)$ décroît [Douglass Jr and Meservey, 1964]. Cette dépendance en température est également prédite par la théorie BCS, et possède une forme caractéristique illustrée dans la fig. 1.2. Au-dessus de T_C , le matériau est dans son état normal et plus aucun gap supraconducteur ne peut être observé.

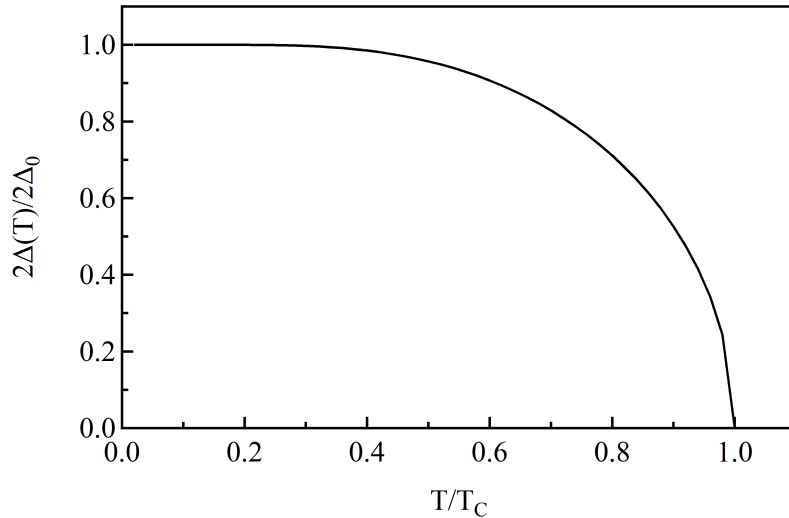


FIGURE 1.2 – Dépendance théorique de l'énergie du gap supraconducteur en fonction de la température dans le cadre de la théorie BCS.

Cette théorie permet de décrire de façon précise la supraconductivité dans certains métaux simples. Un exemple est le Sn, qui possède une T_C de 3,72 K et un gap $2\Delta_0$ de $9,2 \text{ cm}^{-1}$ [Townsend and Sutton, 1962]. Le préfacteur du ratio $2\Delta_0/(k_B T_C)$ est alors égal à 3,6, très proche de la valeur théorique 3,53. L'évolution de l'énergie du gap $2\Delta(T)$ en fonction de la température est en accord avec la théorie BCS.

1.1.3 Théorie d'Eliashberg

Pour la plupart des supraconducteurs, cependant, ce facteur présent dans l'équation du gap dévie plus ou moins de la valeur théorique de 3,53 [Mitrović et al., 1984]. Cet écart est observé lorsque $\lambda > 0,8$, signifiant que le couplage électron - phonon est fort, et la théorie BCS ne permet plus de décrire de façon suffisante la supraconductivité [Marsiglio et al., 1988]. Une extension de la théorie BCS a alors été établie à l'aide la théorie d'Eliashberg [Ummarino, 2013].

Cette théorie se base sur deux grandeurs : le pseudopotential μ^* lié au potentiel de Coulomb, qui décrit l'interaction électron - électron, et la deuxième grandeur est la fonction spectrale $\alpha^2F(\Omega)$, corrélée à la constante de couplage électron - phonon λ à travers l'eq. (1.3) [Carbotte, 1990]. $F(\Omega)$ est la densité d'états des phonons et α décrit la force de l'interaction électron - électron activée par les phonons.

$$\lambda = 2 \int \frac{\alpha^2 F(\Omega)}{\Omega} d\Omega \quad (1.3)$$

La fig. 1.3 est un exemple d'une fonction spectrale avec la constante de couplage associée [Errea et al., 2015]. Dans cette figure, une augmentation est observée pour la valeur de λ à chaque maximum dans $\alpha^2F(\Omega)$. Cette remarque est notamment illustrée avec le saut important de λ aux alentours de 1500 cm^{-1} , où le pic principal de $\alpha^2F(\Omega)$ est présent. De cette manière, il est possible d'extraire les énergies pour lesquelles il existe une forte contribution à l'interaction électron - phonon.

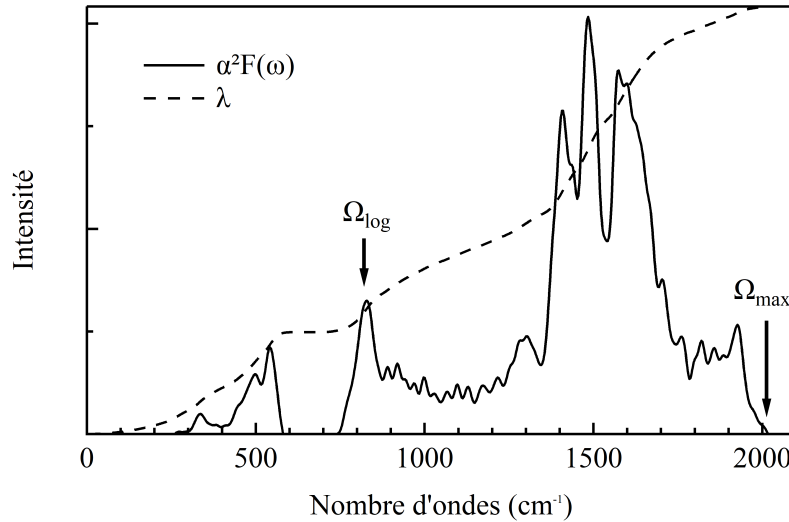


FIGURE 1.3 – Fonction spectrale (noir) avec la constante de couplage électron - phonon (pointillés) associée (cas de H_3S) [Errea et al., 2015]. Les flèches indiquent l'énergie moyenne et maximale des phonons participant au couplage.

À partir de $\alpha^2 F(\Omega)$, il convient alors de définir la fréquence maximale $\Omega_{\max}$ des phonons contribuant à l'appariement électronique ainsi que leur fréquence moyenne logarithmique $\Omega_{\log}$ [Allen and Dynes, 1975]. Son expression est donnée dans l'eq. (1.4).

$$\Omega_{\log} = \exp \left(\frac{2}{\lambda} \int_0^{\Omega_{\max}} \log(\Omega) \frac{\alpha^2 F(\Omega)}{\Omega} d\Omega \right) \quad (1.4)$$

Pour accéder aux valeurs de T_C et Δ , la méthode de calcul consiste à inclure les paramètres μ^* , $\alpha^2 F(\Omega)$ et $\Omega_{\log}$ dans les équations de Migdal - Eliashberg et de déterminer les solutions par itération lors d'une analyse numérique [Migdal, 1958, Eliashberg, 1960]. Ces équations ne seront pas détaillées ici. L'expression obtenue à l'issue de la procédure pour T_C est donnée dans l'eq. (1.5).

$$T_C = \frac{\hbar \Omega_{\log}}{1.2 k_B} \exp \left(- \frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)} \right) \quad (1.5)$$

Ce qui permet par la suite de calculer Δ_0 à l'aide de l'eq. (1.6).

$$2\Delta_0 = 3.53 k_B T_C \left(1 + 12.5 \left(\frac{T_C}{\Omega_{\log}} \right)^2 \ln \left(\frac{\Omega_{\log}}{2T_C} \right) \right) \quad (1.6)$$

1.2 Étude optique d'un supraconducteur

1.2.1 Propriétés optiques

Les propriétés optiques sont également utilisées pour décrire la réponse attendue d'un supraconducteur à un rayonnement électromagnétique de faible énergie comme les IR [Zimmermann et al., 1991]. Par convention, les calculs se basent sur une fonction appelée le taux de diffusion optique $1/\tau_{op}(\omega)$ qui est reliée à conductivité $\sigma(\omega)$ par l'eq. (1.7) [Marsiglio et al., 2001].

$$\frac{1}{\tau_{op}(\omega)} = \left(\frac{\omega_p^2}{4\pi} \right) \Re \left(\frac{1}{\sigma(\omega)} \right) \quad (1.7)$$

Dans le modèle de Drude, la constante $1/\tau$ quantifie les processus de diffusion quasi-élastiques dus aux phonons, impuretés ou autre. Cependant, à plus haute énergie, des processus inélastiques doivent être pris en compte et $1/\tau$ acquiert une dépendance en fréquence pour devenir le taux de diffusion optique $1/\tau_{op}(\omega)$ [Timusk and Tanner, 1989]. Dans le cadre de la théorie d'Eliashberg, cette fonction est généralement déterminée à partir de la fonction spectrale $\alpha^2 F(\Omega)$ [Allen, 1971]. La relation est présentée dans l'eq. (1.8).

$$\frac{1}{\tau_{op}(\omega)} = \frac{2\pi}{\omega} \int_0^\omega (\omega - \Omega) \alpha^2 F(\Omega) d\Omega \quad (1.8)$$

Le calcul de $1/\tau_{op}(\omega)$ pour différentes températures est effectué afin de prédire la réponse optique lors de la transition de l'état normal à l'état supraconducteur. La fig. 1.4 présente le taux de diffusion optique $1/\tau_{op}(\omega)$ obtenu à partir de la fonction spectrale $\alpha^2 F(\Omega)$ précédente pour quatre températures incluant les deux états, métallique pour $T/T_C = 1$ et supraconducteur pour $T/T_C < 1$.

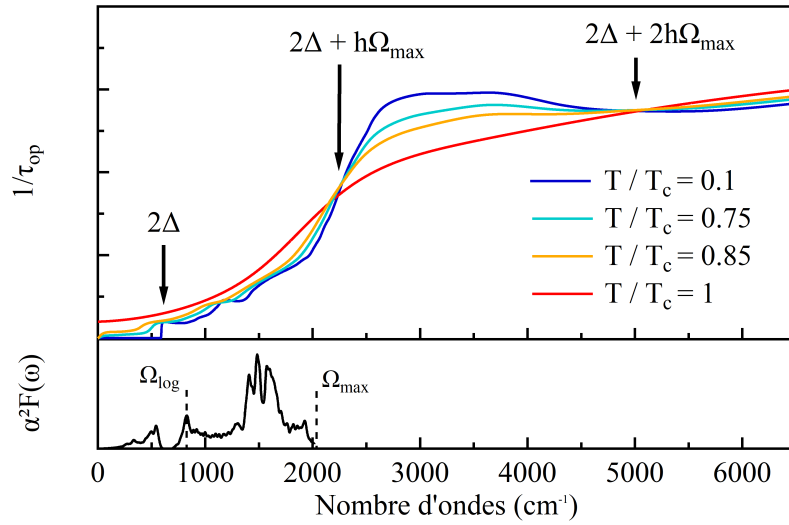


FIGURE 1.4 – (Haut) Taux de diffusion optique pour trois températures dans l'état supraconducteur et une dans l'état métallique et (Bas) la fonction spectrale associée (cas de H₃S) [Errea et al., 2015]. Les flèches mettent en évidence des régions où des différences majeures sont présentes et les traits pointillés permettent d'identifier les fréquences caractéristiques du couplage électron - phonon.

L'observation principale est que $1/\tau_{op}(\omega)$ présente une forte dépendance à la température. En particulier, des différences majeures apparaissent dans deux régions spécifiques. Ces variations caractéristiques constituent les signatures de la transition supraconductrice. Ces deux structures sont décrites par la suite.

1.2.2 Gap supraconducteur

La première signature spectroscopique de la transition supraconductrice est liée à l'énergie du gap et est donc observée à 2Δ , tel qu'illustré dans la fig. 1.5. Lorsque le matériau est dans l'état supraconducteur à une température inférieure à T_C et proche de 0 K, soit $T/T_C \rightarrow 0$, les photons incidents dont l'énergie $\hbar\omega < 2\Delta$ ne sont pas suffisants pour briser les paires de Cooper et par conséquent n'interagissent pas avec le système. Le taux de diffusion optique est alors nul. Au contraire, les photons

d'énergie $\hbar\omega > 2\Delta$ sont suffisants pour passer la barrière du gap et peuvent exciter les électrons de conduction qui subissent divers processus de diffusion. Cela se traduit par une augmentation soudaine de $1/\tau_{op}(\omega)$ sous forme de marche apparaissant à une énergie 2Δ . Cette discontinuité est caractéristique de la transition supraconductrice.

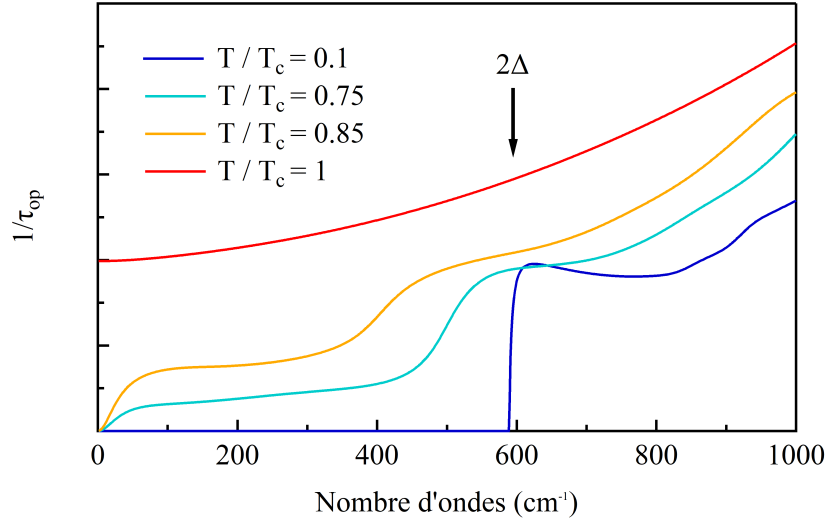


FIGURE 1.5 – Taux de diffusion optique centré sur la région du gap pour trois températures dans l'état supraconducteur et une dans l'état métallique (cas de H_3S). La flèche met en évidence l'énergie du gap.

Cette structure en forme de marche est visible pour les plus basses températures $T \ll T_C$. Cependant, plus la température se rapproche de T_C , soit $T/T_C \rightarrow 1$, plus la structure s'atténue et se décale vers les basses énergies indiquant que le gap se referme. Enfin, lorsque le matériau passe dans l'état normal, le taux de diffusion optique est celui d'un métal, et aucune structure n'est observée.

1.2.3 Processus de Holstein

La deuxième signature, illustrée dans la fig. 1.6, est induite par un processus simultané d'émission d'un phonon $\hbar\Omega$ et de diffusion d'un électron de conduction lors de l'absorption d'un photon $\hbar\omega$ [Brändli, 1972]. Ce phénomène, appelé le processus de Holstein, est présent pour l'état normal ou pour l'état supraconducteur. Cependant, dans ce dernier cas, son intensité est accentuée par la densité électronique du supraconducteur [Sharapov and Carbotte, 2005], et le taux de diffusion optique est alors plus élevé [Lee et al., 1989]. Dans cette région spectrale, l'état supraconducteur est donc plus absorbant que l'état métallique, ce qui est une signature d'une forte interaction électron - phonon. En augmentant la température, cet effet diminue et le comportement optique se rapproche de celui du métal.

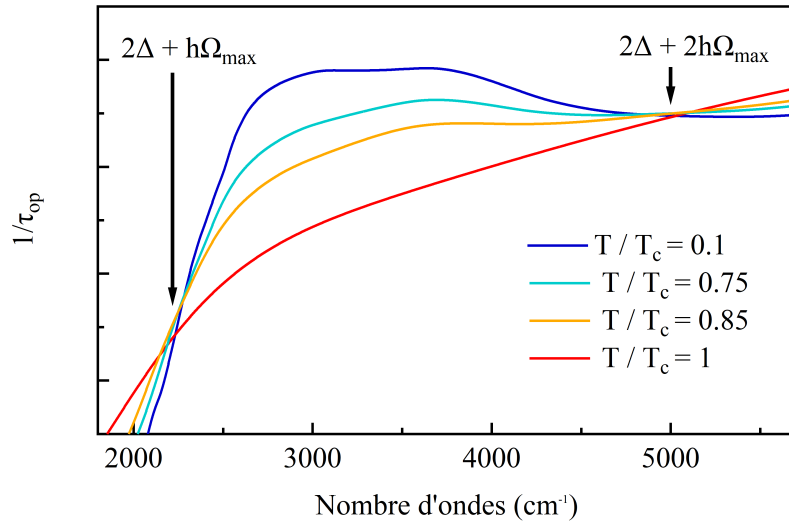


FIGURE 1.6 – Taux de diffusion optique centré sur la région du processus de Holstein pour trois températures dans l'état supraconducteur et une dans l'état métallique (cas de H_3S). Les flèches mettent en évidence les bornes de cette région.

Le domaine d'énergie de la signature du processus de Holstein est large [Carbotte et al., 2011]. En effet, cette signature commence à $2\Delta + \hbar\Omega_{\log}$, soit l'énergie moyenne des phonons $\hbar\Omega_{\log}$ à laquelle est ajoutée la valeur du gap 2Δ , nécessaire pour former les électrons de conduction dans l'état supraconducteur. Lorsque le couplage électron - phonon du matériau est élevé, $2\Delta + \hbar\Omega_{\log}$ tend vers $2\Delta + \hbar\Omega_{\max}$. Ensuite, cette signature spectroscopique s'étend jusqu'à une limite aux alentours de $2\Delta + 2\hbar\Omega_{\max}$. Au-delà de cette énergie, le matériau retrouve le taux de diffusion optique de l'état métallique.

1.2.4 Limite de pureté

Les intensités relatives de ces deux structures sont théoriquement de $\sim 5\%$, cependant, pour la signature du gap supraconducteur, cette valeur est fortement affectée par la pureté du matériau [Mattis and Bardeen, 1958]. Pour un métal dit parfait, aucun processus de diffusion n'est possible ce qui implique que le taux de diffusion optique est à la fois nul pour l'état supraconducteur et l'état métallique. La structure spectroscopique du gap ne peut alors pas être étudiée optiquement. Au contraire, pour un système réel, il existe des diffusions intrinsèques causées par les impuretés ou le désordre et $1/\tau_{op}(\omega)$ est non nul, sauf pour $\omega \ll 2\Delta$ dans le cas du supraconducteur. Dans ces conditions, la structure en forme de marche peut être mise en évidence. Plus les diffusions sont prononcées, plus la démarcation est claire.

Une limite de pureté est introduite en se basant sur la constante de diffusion $1/\tau$ [Timusk and Tanner, 1989].

- $1/\tau \gg 2\Delta$: le matériau est dans un état dit sale et les phénomènes de diffusion sont suffisants pour permettre d’observer distinctement la signature du gap supraconducteur.
- $1/\tau \ll 2\Delta$: le matériau est dans un état dit pur, et donc les variations de la réponse optique ne sont pas visibles par manque de diffusion.

Pour résumer, lors d’une étude spectroscopique d’un matériau supraconducteur, les propriétés optiques comme le taux de diffusion optique sont obtenues à partir d’une procédure de calculs. Cette grandeur est directement reliée à la réflectivité macroscopique, de sorte que plus $1/\tau_{op}(\omega)$ est élevé, plus la $R(\omega)$ s’éloigne de l’unité [Basov and Timusk, 2005]. La comparaison de cette réflectivité théorique avec la mesure expérimentale devient possible à condition que le matériau soit dans une limite sale et que les signatures associées à la transitions supraconductrice puissent être observées [Carbotte and Schachinger, 2006]. L’étude du gap supraconducteur met en évidence l’échelle d’énergie impliquée dans la supraconductivité et celle du processus de Holstein fournit des informations précieuses sur la nature du mécanisme d’interaction à l’origine du phénomène.

1.3 Supraconductivité à plus haute température

1.3.1 Contexte

Le mécanisme conventionnel basé sur l’interaction électron - phonon est à l’origine du phénomène de supraconductivité pour un grand nombre de matériaux, tels que les éléments chimiques purs, des composés inorganiques ou autres alliages simples [Webb et al., 2015]. Pour ces supraconducteurs dits conventionnels, la température critique record observée était d’environ 39 K avec le composé MgB_2 jusqu’à ces dernières années, limitant grandement d’éventuelles applications à grande échelle [Nagamatsu et al., 2001].

En ce qui concerne les supraconducteurs régis par les mécanismes non conventionnels, la transition supraconductrice est souvent observée à des températures très supérieures. Le meilleur exemple est la famille des cuprates, pour laquelle la température critique maximale est de 150 K pour $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ sous pression [Chu et al., 1993]. Pour ces matériaux, la température de l’azote liquide est suffisante pour atteindre la phase supraconductrice et les applications industrielles deviennent envisageables. Pendant les dernières décennies, un effort de recherche a donc été consacré à ces supraconducteurs.

1.3.2 Composés à base d'hydrogène

Pour certains composés métalliques à base d'hydrogène, différents modèles théoriques ont prédit une transition supraconductrice à haute température [Ashcroft, 1968], comme avec la phase métallique de l'hydrogène [Wigner and Huntington, 1935, Loubeyre et al., 2019], pour laquelle la transition est attendue à température ambiante. Cependant, l'hydrogène métallique et d'autres hydrures ne sont pas accessibles à pression ambiante, mais plutôt à des pressions très élevées supérieures à 100 GPa [Flores-Livas et al., 2019].

La supraconductivité à plus haute température au sein de ces composés est liée à différentes propriétés. Au premier ordre, le mécanisme d'interaction serait de type conventionnel, et comme ces matériaux possèdent un élément léger (hydrogène), la fréquence des phonons permettant le processus d'appariement est élevée [Bernstein et al., 2015]. Ensuite, la pression appliquée a pour effet de rapprocher les atomes du réseau, ce qui implique que les liaisons acquièrent une nature fortement covalente [Heil and Boeri, 2015] et le couplage électron - phonon devient important. La supraconductivité induite par des charges fortement liées via des phonons à hautes fréquences est susceptible de résister à l'agitation thermique dans une gamme de température beaucoup plus grande, et toute l'échelle d'énergie du phénomène est décalée par rapport aux autres supraconducteurs [Borinaga et al., 2018]. Pour ces raisons, une forte attention est portée aux composés hydrogénés à haute pression.

Ces prédictions ont été vérifiées pour la première fois en 2015, avec la découverte expérimentale d'une phase supraconductrice à une nouvelle température critique record de 200 K pour du H_3S soumis à une pression de 150 GPa [Drozdov et al., 2015]. Pour ce matériau, les valeurs élevées de la fréquence des phonons impliqués dans l'appariement, illustrée par $\Omega_{\log} = 900 \text{ cm}^{-1}$, suggèrent que le mécanisme à l'origine de cette transition est bien un couplage électron - phonon. La force de ce couplage est également suggérée par la valeur calculée de $\lambda = 1,84$. La théorie d'Eliashberg, qui est l'extension de la théorie BCS, prédit ainsi une T_C à 190 K, proche de la température déterminée expérimentalement, et $2\Delta_0 = 590 \text{ cm}^{-1}$ [Errea et al., 2015]. Une vérification de la valeur du gap supraconducteur par spectroscopie restait nécessaire pour confirmer ces prédictions.

Chapitre 2

Spectroscopie infrarouge de H_3S

Sommaire

2.1	Sulfure d'hydrogène H_3S	84
2.1.1	Synthèse	84
2.1.2	Structure	85
2.1.3	Confirmation du mécanisme par spectroscopie	86
2.2	Méthodes	87
2.2.1	Base des calculs	87
2.2.2	Conditions de mesure	89
2.3	Étude spectroscopique	92
2.3.1	Réflexivité relative de H_3S	92
2.3.2	Gap supraconducteur	94
2.3.3	Processus de Holstein	96
2.3.4	Réflexivité quasi-absolue de H_3S	97
2.3.5	Phonons amplifiés	98
2.4	Discussion	99

2.1 Sulfure d'hydrogène H_3S

2.1.1 Synthèse

Pour réaliser la synthèse de cette phase supraconductrice H_3S , la procédure suivante a été mise au point. Du H_2S sous forme gazeuse est chargé dans une DAC préalablement refroidie à 200 K afin que le gaz se liquéfie. À cette température, la pression est appliquée jusqu'à atteindre des valeurs proches de 150 GPa. Durant la compression, l'échantillon passe par un état semi-conducteur aux alentours de 50 GPa puis à un état métallique au-delà de 90 GPa. Une fois à la pression de 150 GPa, un recuit relativement lent de l'échantillon est effectué jusqu'à température ambiante pour maximiser la valeur de T_C . Cette étape permet d'obtenir une transition supraconductrice proche de 200 K. Le comportement supraconducteur est clairement établi grâce aux mesures complémentaires de transport électrique et de susceptibilité magnétique.

Une photo de l'échantillon sous pression est présentée dans la fig. 2.1. Dans ce cas, l'échantillon est placé au centre d'un trou indenté dans un joint métallique de rhénium. Un diamètre de la culasse de 100 μm permet d'atteindre des pressions de l'ordre de 150 GPa, et la taille de l'échantillon est estimée à environ 70 μm . Quatre électrodes de platine connectées sont utilisées pour réaliser les mesures de résistivité. Pour cette mesure de transport, l'échantillon est électriquement isolé au moyen d'un matériau isolant, soit du NaCl , soit du CaSO_4 .

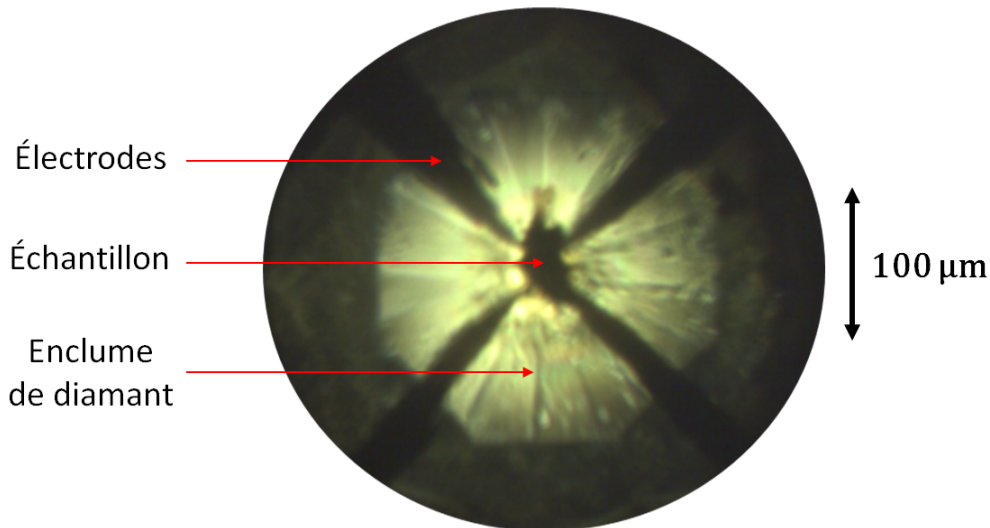


FIGURE 2.1 – Photo obtenue par caméra de H_3S dans une DAC. L'échantillon d'environ 70 μm , au centre, est connecté à quatre électrodes. Une source externe éclaire la cellule par l'arrière, mettant en évidence les électrodes et l'échantillon.

Durant cette procédure, le composé initial subit une transformation et la phase supraconductrice est un hydrure différent de H₂S [Duan et al., 2015]. Des études par diffraction de rayons X ont montré que H₂S se décompose sous pression selon l'eq. (2.1) [Einaga et al., 2016].



2.1.2 Structure

Cette phase stoechiométrique H₃S est responsable de la supraconductivité à haute température, avec une transition qui peut être aussi élevée que 200 K. Sa structure dépend de la pression appliquée [Li et al., 2014]. Les calculs théoriques statiques ont permis de déterminer que, dans la gamme de pression 110 - 200 GPa, deux structures sont énergétiquement favorables pour ce composé : la structure rhomboédrique $R\bar{3}m$ (groupe d'espace N°160) et la structure cubique $Im\bar{3}m$ (groupe d'espace N°229) [Duan et al., 2014]. La transition structurale $R\bar{3}m \rightarrow Im\bar{3}m$ est attendue vers 175 GPa. Ces deux structures sont représentées dans la fig. 2.2.

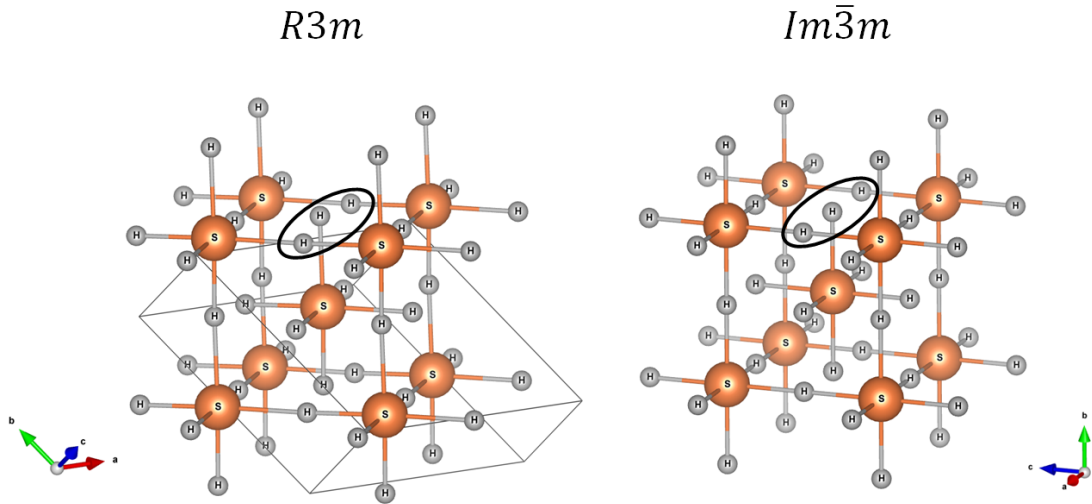


FIGURE 2.2 – Représentation des structures favorables à haute pression pour la phase H₃S. Les orientations sont choisies afin de simplifier la comparaison entre les deux structures $R\bar{3}m$ et $Im\bar{3}m$.

Dans les deux structures, les atomes S sont à des positions identiques. En revanche, les atomes H ne sont pas parfaitement alignés selon l'axe dans la structure $R\bar{3}m$ [Errea et al., 2016]. Ce décalage implique que les liaisons S-H les plus courtes adoptent un caractère covalent alors que les autres sont des liaisons hydrogène. La coordinence du sulfure est donc de 3, et les motifs H₃S sont identifiables. Au contraire, pour la structure symétrique $Im\bar{3}m$, les liaisons S-H sont uniquement covalentes, et

la coordinnence des atomes de sulfure est de 6. Cette différence a son importance car le phénomène de supraconductivité dépend de la nature des liaisons.

À partir de ces deux structures, la théorie d'Eliashberg permet d'estimer la température critique de la transition supraconductrice. Pour $R\bar{3}m$, les calculs fournissent une température T_C de l'ordre de 160 K, alors que la valeur est proche de 200 K pour $Im\bar{3}m$. Les mesures par diffraction confirment l'existence de ces deux structures lors de la compression et la transition structurale est observée aux alentours de 150 GPa, ce qui est légèrement éloigné de la valeur théorique de 175 GPa. Pour l'échantillon comprimé à 150 GPa, qui possède une température critique de 200 K, la phase cubique $Im\bar{3}m$ est alors prédominante.

2.1.3 Confirmation du mécanisme par spectroscopie

Les conditions nécessaires à la transition supraconductrice à haute température, soit la nature fortement covalente des liaisons et la présence d'éléments légers impliquant des phonons à hautes fréquences, sont vérifiées pour H_3S . Cela semble indiquer que le mécanisme d'appariement est de type conventionnel. Les calculs effectués dans le cadre de la théorie d'Eliashberg sont également en très bon accord avec les mesures de la T_C . Cependant, il restait à confirmer de façon expérimentale cette origine conventionnelle de la supraconductivité.

Pour étudier le rôle des phonons, une première vérification consiste à remplacer les atomes d'hydrogène par du deutérium afin d'obtenir la phase D_3S et de déterminer la température critique [Durajski et al., 2016]. Les mesures de résistivité et de susceptibilité magnétique ont été réalisées et la T_C pour D_3S à 150 GPa est de l'ordre de 150 K, au lieu de 200 K pour H_3S à 150 GPa. Cet écart s'explique par la masse du deutérium qui est plus élevée que celle de l'hydrogène, donnant lieu à des fréquences plus faibles des phonons impliqués dans l'appariement. Cet impact prédictible du remplacement isotopique $\text{H} \rightarrow \text{D}$ sur la température critique témoigne en faveur d'un mécanisme conventionnel et la supraconductivité dans ce composé semble donc être régie par l'interaction électron - phonon.

Afin d'affiner la nature du mécanisme, un accord doit être trouvé pour le gap d'énergie 2Δ ainsi que pour le processus de Holstein qui lui est associé [Nicol and Carbotte, 2015]. Pour cela, des mesures spectroscopiques permettant de mettre en évidence ces deux structures sont requises. Plusieurs méthodes spectroscopiques ont été exploitées par le passé sur des composés supraconducteurs, notamment la photoémission, la diffusion inélastique de neutrons et la spectroscopie optique. Dans le cas de H_3S , les conditions expérimentales contraignantes interdisent la plupart des techniques. Ainsi, la spectroscopie inélastique de neutrons n'est pas possible à

cause de la trop faible quantité d'échantillon disponible. De même, la photoémission est exclue par l'environnement en enclumes de diamant. Au contraire, les mesures optiques telles que la spectroscopie IR sont envisageables, même pour une petite quantité d'échantillon placé dans une DAC, et le choix de cette technique est donc adapté à l'étude de la supraconductivité dans H_3S [Carbotte et al., 2018].

2.2 Méthodes

2.2.1 Base des calculs

L'étude spectroscopique d'un supraconducteur tel que H_3S requiert le calcul des propriétés optiques à travers la théorie d'Eliashberg, notamment le taux de diffusion optique $1/\tau_{op}(\omega)$. Ce travail a été réalisé en collaboration avec des théoriciens de l'université McMaster (Hamilton, Canada). La comparaison entre les calculs et l'expérience a cependant été effectuée sur la réflectivité $R(\omega)$, qui est estimée à partir de $1/\tau_{op}(\omega)$ à l'aide des relations de Kramers-Kronig. Cette grandeur est intéressante, car elle peut être extraite des mesures optiques. La fig. 2.3 présente les réflectivités absolues calculées pour H_3S à deux températures : à $T = T_C = 200$ K dans l'état normal, et à $T = 50$ K $\ll T_C$ dans l'état supraconducteur.

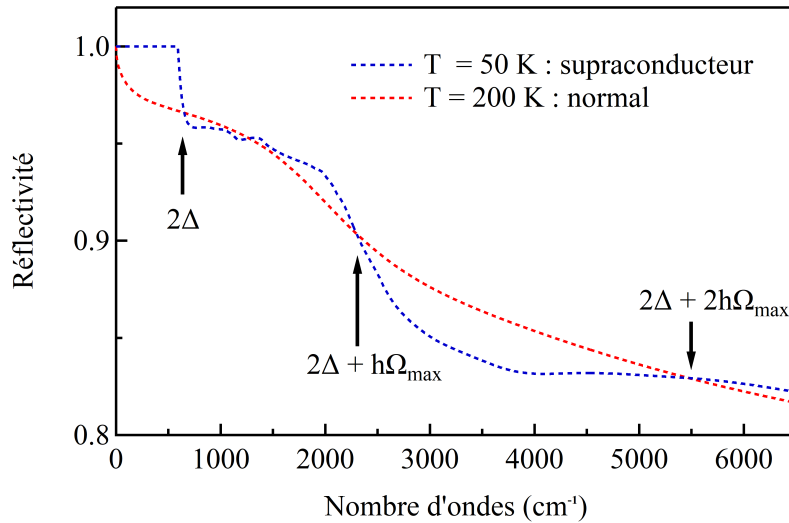


FIGURE 2.3 – Réflectivité absolue de H_3S pour l'état normal (rouge) et l'état supraconducteur (bleu). Les flèches mettent en évidence le gap supraconducteur et les bornes du processus de Holstein.

La description de l'évolution du taux de diffusion $1/\tau_{op}(\omega)$ présentée précédemment est transposable pour $R(\omega)$, en inversant les échelles d'intensité. Plus $1/\tau_{op}(\omega)$ est faible, plus $R(\omega)$ est élevée. Ainsi, le gap supraconducteur apparaît dans la réflectivité comme une marche à une fréquence 2Δ . $R(\omega)$ égale l'unité pour des photons dont l'énergie $\hbar\omega < 2\Delta$ et chute abruptement pour des fréquences plus élevées. De même, la région associée à la signature du processus de Holstein est bornée par $2\Delta + \hbar\Omega_{max}$ et $2\Delta + 2\hbar\Omega_{max}$, où $R(\omega)$ est plus faible pour l'état supraconducteur que pour l'état métallique. Dans la figure, ces domaines sont à nouveau mis en évidence à l'aide des flèches.

Pour H_3S , la signature du gap est attendue à 590 cm^{-1} pour $T \ll T_C$. Selon la loi BCS décrivant la dépendance de l'énergie en fonction de la température, le gap reste proche de cette valeur jusqu'à $T/T_C = 0,4$, soit T approximativement 80 K. Pour des températures supérieures, l'énergie du gap chute fortement. L'intensité de la structure spectroscopique est théoriquement de l'ordre de 4 à 5 % de la valeur totale. Quant au processus de Holstein, la région spectrale est prédite entre 2500 cm^{-1} et 5000 cm^{-1} , et la chute de l'intensité $R(\omega)$ est d'environ 3 % dans l'état supraconducteur par rapport à ce qui est attendu à plus haute température dans l'état métallique.

Il serait bien entendu idéal pour effectuer une comparaison avec la théorie de mesurer la réflectivité absolue à des températures situées au-dessus et en-dessous de la transitions supraconductrice. Cependant, au vu des conditions expérimentales difficiles, i.e. la faible taille de l'échantillon et l'environnement entre deux diamants nécessaires pour appliquer la pression, il semble difficile de mesurer une référence absolue. Afin de contourner cette difficulté, il est courant de réaliser des mesures de réflectivité relative en température, pour déterminer non pas $R(\omega)$ mais un ratio $R_S(\omega)/R_N(\omega)$, où $R_S(\omega)$ est le signal de l'échantillon dans l'état supraconducteur, alors que $R_N(\omega)$ correspond à l'état normal.

Dans la fig. 2.4, deux ratios sont présentés pour des températures $T_S = 50 \text{ K}$ et 150 K , avec une référence de $T_N = 200 \text{ K}$. Comme pour les courbes de $R(\omega)$, ces réflectivités relatives font apparaître les structures caractéristiques de la transition supraconductrice dans H_3S . Par exemple, le gap d'énergie possède toujours une forme de marche avec une limite à $2\Delta_0$. À plus haute température, l'intensité de la structure s'atténue et la fréquence de la marche diminue vers les basses énergies. Pour les énergies plus élevées, le processus de Holstein cause l'apparition d'un creux dans le ratio de réflectivités entre $2\Delta + \hbar\Omega_{max}$ et $2\Delta + 2\hbar\Omega_{max}$, qui s'atténue également lorsque la température s'approche de la transition supraconductrice.

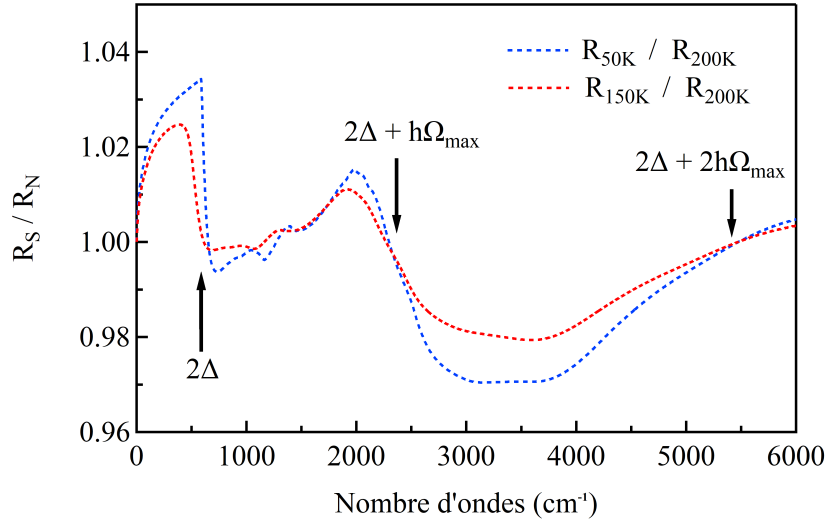


FIGURE 2.4 – Ratios de réflectivités de H_3S pour deux températures de la phase supraconductrice : 50 K (bleu) et 150 K (rouge). La référence est la réflectivité dans l'état métallique à 200 K. Les flèches mettent en évidence le gap supraconducteur et les bornes du processus de Holstein.

2.2.2 Conditions de mesure

Les signatures spectroscopiques d'intérêt étant attendues dans le domaine MIR, les paramètres de mesure sont choisis en conséquence. Les mesures ont été effectuées avec une lame séparatrice de KBr, un détecteur MCT, une résolution de 4 cm^{-1} . Pour la source, le rayonnement synchrotron est nécessaire pour étudier le gap supraconducteur à 590 cm^{-1} , car la brillance est plus importante dans cette région spectrale. Pour le processus de Holstein entre 2500 cm^{-1} et 5000 cm^{-1} , la source interne est suffisante.

Les échantillons ont été chargés en DAC à 150 GPa par les chercheurs de l'institut Max-Planck (Mainz, Allemagne), qui sont à l'origine de la découverte de la supraconductivité au sein de H_3S . L'étude spectroscopique n'étant envisageable que pour des échantillons dans la limite sale, il est nécessaire d'évaluer le taux d'impuretés. Pour ce faire, la courbe de résistivité a été utilisée pour estimer le taux de diffusion $1/\tau$. Sa valeur est obtenue en prolongeant la partie résistive de la courbe à haute température jusqu'à $T = 0 \text{ K}$, tel que représenté dans la fig. 2.5. En effet, à température nulle, plus aucune excitation du réseau n'est présente et seule les impuretés contribuent à la diffusion des électrons. Sur cette extrapolation, la courbe du modèle est calculée avec $1/\tau = 1100 \text{ cm}^{-1} \gg 2\Delta = 590 \text{ cm}^{-1}$. Cet échantillon de H_3S est donc dans une limite sale et la détection des signatures spectroscopiques est envisageable.

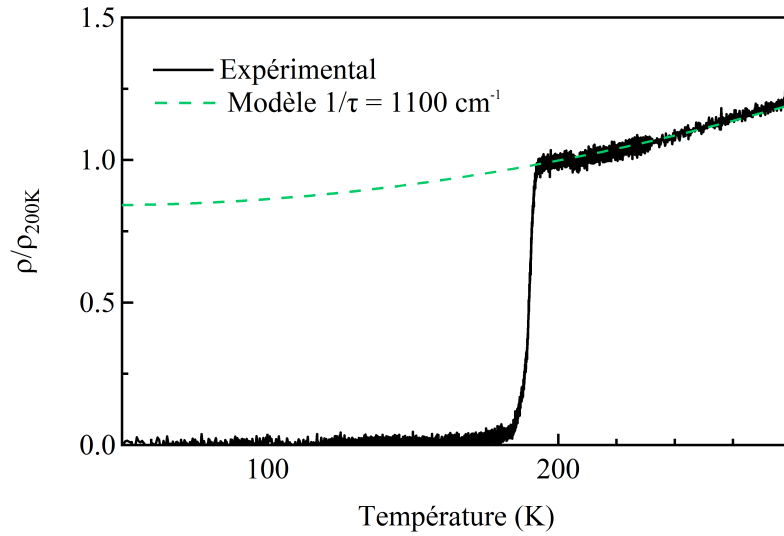


FIGURE 2.5 – Résistivité de H_3S (noir). Le modèle (vert) permet d’extrapoler la partie haute température résistive jusqu’à $T = 0 \text{ K}$.

Pour cette étude, le dispositif expérimental doit permettre à la fois de mesurer des échantillons au sein d’une DAC à une pression de 150 GPa et de contrôler sa température afin d’atteindre l’état supraconducteur. L’environnement haute pression - basse température décrit précédemment a donc été utilisé dans l’intervalle de températures 50 - 200 K. Pour H_3S , qui possède une transition supraconductrice aux alentours de $T_C = 200 \text{ K}$, les mesures ont été étendues jusqu’à une température proche de $T_C/4$, permettant l’observation de l’évolution des signatures spectroscopiques avec la température.

Lors d’une série de mesures, la première étape est le refroidissement de l’échantillon jusqu’à la température minimale de 50 K. Cependant, la contraction des éléments causée par le froid provoque un désalignement de la DAC. La deuxième étape a alors pour but de compenser ce mouvement à l’aide des caméras placées de part et d’autre de la DAC. Un exemple de ce contrôle par caméra est présenté dans la fig. 2.6, où il est possible de constater que le spot du faisceau est centré sur l’échantillon et donc que l’alignement est satisfaisant pour la réalisation de la première mesure. Ensuite, la rampe en température débute : avant chaque mesure, la température est stabilisée, la DAC est réalignée et l’échantillon est mesuré. Cette procédure est répétée pour plusieurs températures T_S , jusqu’à la mesure finale à $T = 200 \text{ K}$, qui sert de référence T_N pour le calcul du ratio de réflectivités R_S/R_N .

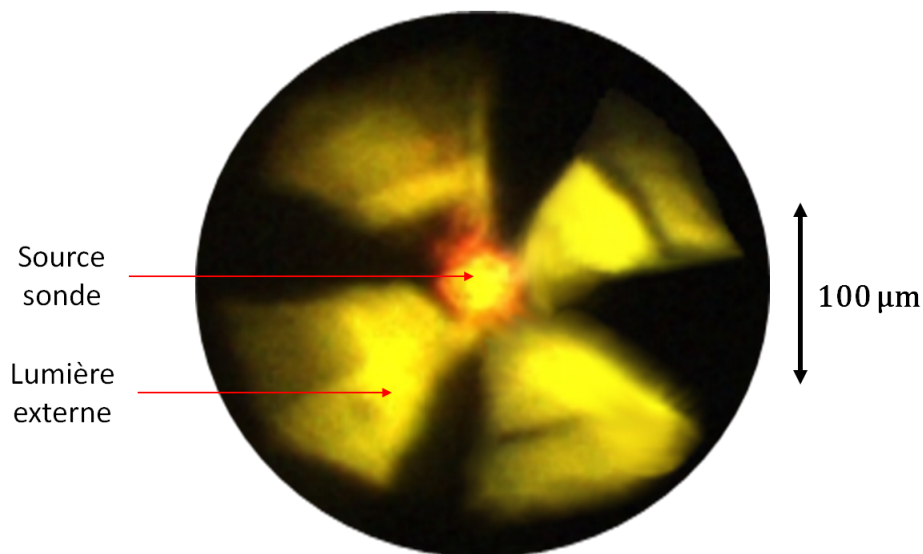


FIGURE 2.6 – Photo obtenue à l’aide d’une caméra de l’échantillon de H_3S placé dans une DAC. Le spot du faisceau synchrotron d’environ $60\ \mu\text{m}$, au centre (rouge), est réfléchi sur l’échantillon. Une source externe (jaune) éclaire la cellule par l’arrière, mais est masquée au niveau des électrodes.

La gamme de température requise pour étudier la transition supraconductrice dans H_3S est aisément accessible en utilisant l’ensemble haute pression - basse température disponible sur la ligne AILES. La difficulté de cette étude est avant tout liée à la taille de l’échantillon et à la dimension du faisceau incident, toutes deux comprises entre $50\ \mu\text{m}$ et $70\ \mu\text{m}$. Un léger désalignement de la DAC engendre en effet un changement important au niveau du spectre, car le faisceau peut alors déborder sur le joint isolant de NaCl ou sur les électrodes. Comme les signatures attendues sont de faible intensité, l’alignement doit absolument être maintenu aussi précisément que possible durant toutes les mesures d’une rampe en température.

Cette expérience a été réalisée à de nombreuses reprises et avec plusieurs échantillons afin de vérifier les observations et d’améliorer la statistique des résultats. Au total, environ trente séries de mesures ont été effectuées sur cinq cellules différentes. Certaines données se sont avérées inexploitable du fait d’un désalignement mal compensé, qui causait un changement trop important de la ligne de base, ou de la formation de glace lors du cycle en température. Les résultats présentés par la suite sont une moyenne des séries réussies.

2.3 Étude spectroscopique

2.3.1 Réflectivité relative de H_3S

La fig. 2.7 présente le signal brut de réflectivité d'un échantillon de H_3S chargé dans une DAC et mesuré à température ambiante. Les conditions expérimentales permettent de couvrir une large gamme spectrale s'étendant de 500 cm^{-1} à 5000 cm^{-1} . Le rapport bruit-sur-signal de ces mesures a été déterminé afin de s'assurer que la stabilité du signal est suffisante pour permettre l'observation de structures spectroscopiques ayant des intensités de quelques pourcents. Ce ratio N/S est calculé pour deux spectres pris consécutivement à 300 K.

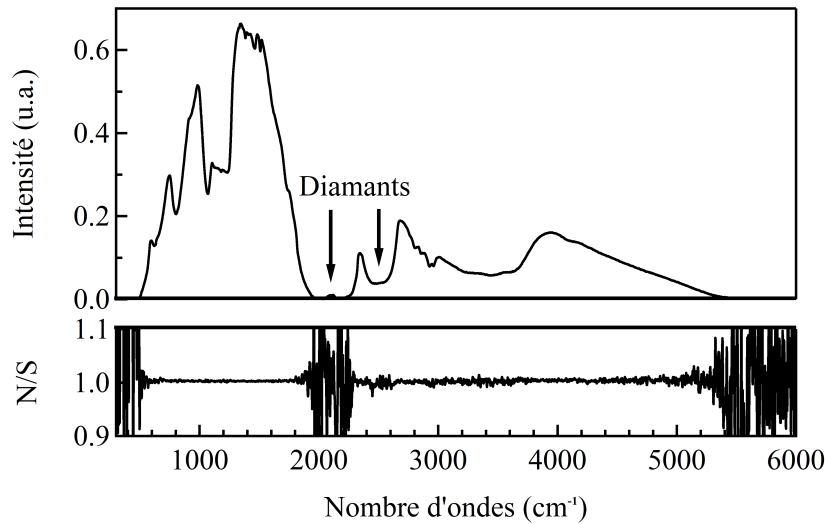


FIGURE 2.7 – (Haut) Spectre brut résultant de la réflectivité de H_3S à 300 K et (Bas) rapport N/S de la mesure. Les absorptions dues aux enclumes de diamant sont mises en évidence par les flèches.

Dans la région du gap, entre 500 cm^{-1} et 1800 cm^{-1} , le signal est très intense et permet d'obtenir un rapport N/S de l'ordre de 0,5 %. Pour la région spectrale s'étendant de 1800 cm^{-1} à 2600 cm^{-1} , les phonons IR actifs des diamants absorbent la quasi totalité des photons, et le bruit-sur-signal se trouve fortement dégradé. Ces absorptions sont visibles sur le spectre brut sous forme de deux creux. Enfin, pour la gamme 2600 cm^{-1} à 5000 cm^{-1} , l'intensité du signal permet un rapport N/S d'environ 1 %.

Lors d'une série de mesures, le signal de réflectivité de H_3S est évalué pour plusieurs températures. La fig. 2.8 (Haut) présente les spectres bruts à 100 K, 150 K et 200 K pour un même cycle en température.

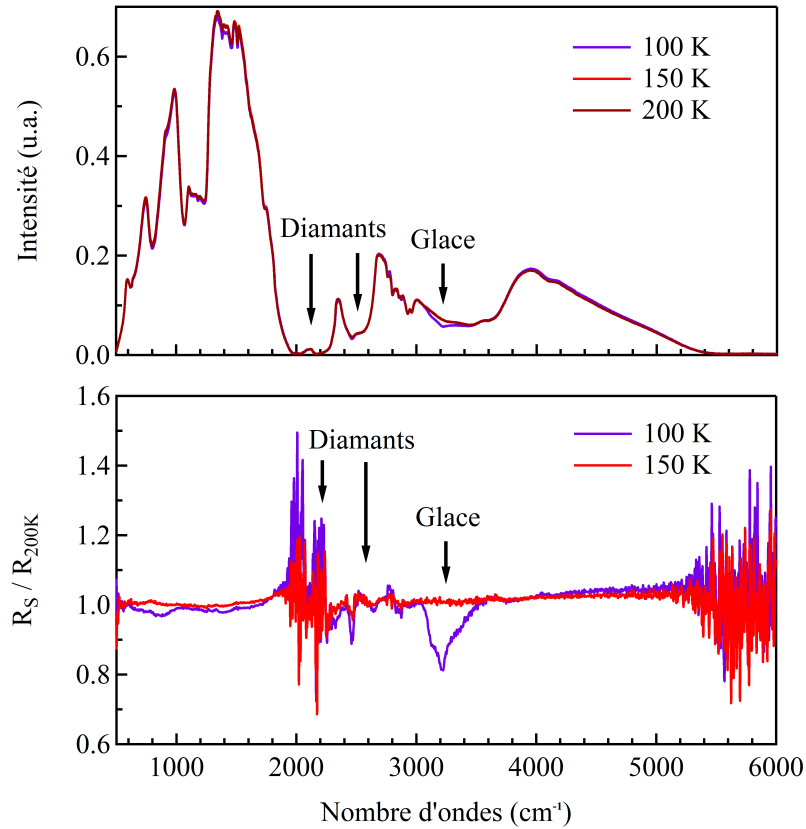


FIGURE 2.8 – (Haut) Spectres bruts de H_3S pour 100 K (violet), 150 K (rouge), 200 K (marron). L'absorption des couches de glace et les phonons des diamants sont mis en évidence par les flèches. (Bas) Ratio de réflectivités de H_3S pour 100 K (violet) et 150 K (rouge). La référence est le signal de réflectivité à 200 K.

La forme et l'intensité des spectres sont similaires pour une grande partie de la gamme spectrale. Aucune évolution majeure n'est observée, excepté aux alentours de 3150 cm^{-1} , où un pic est présent pour les basses températures. La fréquence et la forme de cette absorption sont caractéristiques des elongations des liaisons O - H de l'eau. En effet, en-dessous de 150 K, des couches de glace se déposent sur la face externe du diamant même si le vide est de l'ordre de 10^{-7} mbar et cette faible quantité d'eau est à l'origine de cette absorption visible sur le signal. Ce phénomène est cinétique, c'est-à-dire que plus le temps à basse température est long, plus ce dépôt est important, et donc le pic de l'absorption augmente.

Une fois que la mesure des spectres bruts est réalisée pour différentes températures, il est possible de déterminer le ratio de réflectivités R_S/R_N , tel que décrit précédemment. R_S correspond à une mesure dans l'état supraconducteur et R_N dans l'état métallique, soit $T_N = 200 \text{ K}$ pour H_3S . Les ratios R_S/R_{200K} calculés à partir des spectres bruts précédents sont montrés dans la fig. 2.8 (Bas), pour deux températures T_S de la phase supraconductrice : 100 K et 150 K.

En fonction de la température, de légères différences sont observées pour les deux régions spectrales 500 cm^{-1} - 1800 cm^{-1} , où se trouve la structure du gap supraconducteur, et 3500 cm^{-1} - 5000 cm^{-1} , où est attendue la signature du processus de Holstein. La gamme spectrale s'étendant de 1800 cm^{-1} à 3500 cm^{-1} est inexploitable à cause des absorptions des phonons des diamants et de la glace. Dans les deux ratios R_{100K}/R_{200K} ou R_{150K}/R_{200K} , la valeur est très proche de l'unité, ce qui signifie que les variations induites par la transition supraconductrice sont très faibles en intensité. Cette observation est en accord avec la théorie, qui prédit des structures spectroscopiques dont l'intensité est estimée à 3 % ou moins de la réflectivité totale.

Pour améliorer le rapport N/S des ratios de réflectivités, et confirmer ces variations en fonction de la température, plusieurs séries de mesures ont été répétées sur différentes cellules fournies par les collaborateurs de l'institut Max-Planck. La reproductibilité des résultats a permis de conclure quant à la présence des structures spectroscopiques du gap et du processus de Holstein liées à la supraconductivité. L'analyse de ces deux signatures est détaillée par la suite.

2.3.2 Gap supraconducteur

La première signature de la transition supraconductrice dans H_3S est le gap, attendu à $2\Delta = 590\text{ cm}^{-1}$. La fig. 2.9 montre les résultats théoriques et expérimentaux des ratios R_S/R_{200K} centrés sur la zone spectrale d'intérêt.

Concernant les courbes expérimentales, une structure est clairement distinguée pour les trois températures. À 50 K, son maximum est centré à 610 cm^{-1} avec une intensité de 4.5 %. Lorsque la température augmente, cette structure se décale vers les basses énergies pour être à 600 cm^{-1} à 100 K et 590 cm^{-1} à 150 K, avec des intensités respectives de 3 % et 1 %. Cette évolution en température est cohérente par rapport aux prédictions, c'est-à-dire que le gap se referme en approchant T_C , ce qui explique la diminution en énergie et intensité. La comparaison avec les courbes théoriques à 50 K et 150 K permet de mettre en évidence le bon accord et semble indiquer que cette structure peut être associée à la signature du gap.

Une différence majeure est cependant constatée pour les plus basses énergies, où le ratio de réflectivité chute au lieu d'être approximativement constant. Ainsi, au lieu de la forme en marche, le gap est représenté ici par un pic. L'alignement général du système peut potentiellement expliquer cette variation de réflectivité. En effet, si le faisceau déborde légèrement de l'échantillon, le joint de NaCl est également sondé lors de la mesure, et les sels alcalins causent une diminution du signal de réflectivité dans le domaine des FIR.

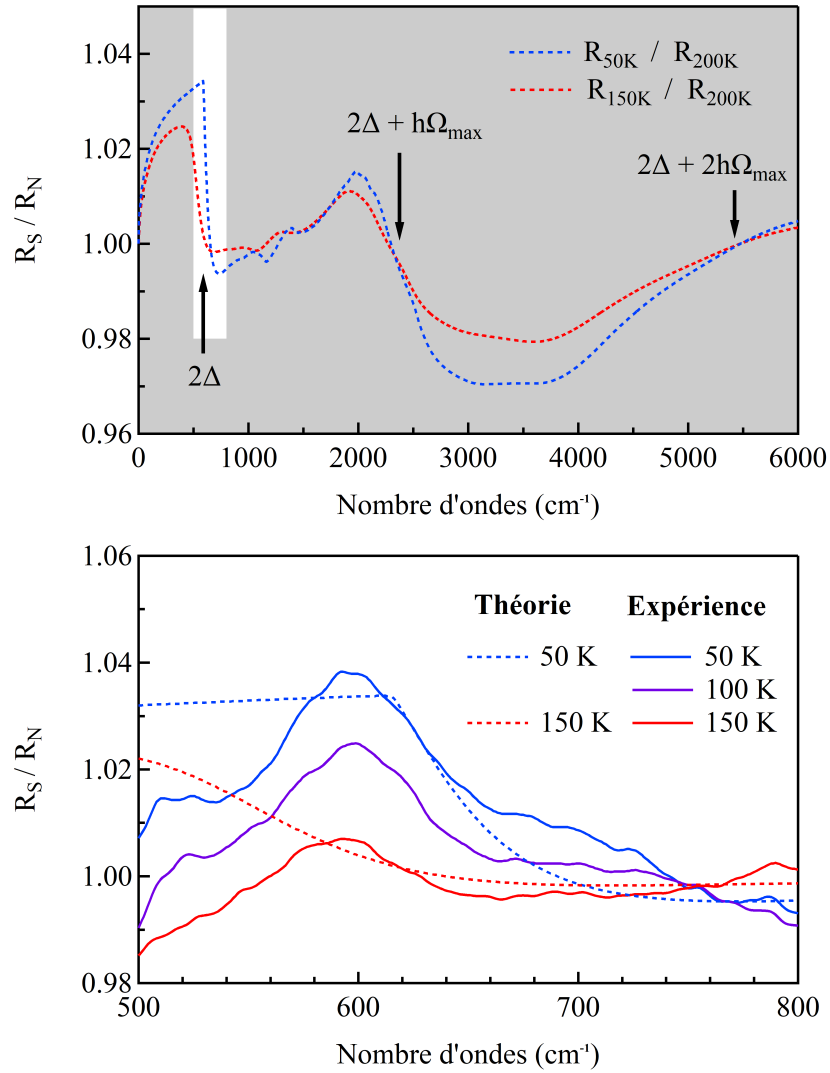


FIGURE 2.9 – (Haut) Ratios de réflectivités théoriques de H₃S. La zone blanche correspond au domaine du gap supraconducteur. (Bas) Comparaison entre les données théoriques et expérimentales sur ce même intervalle.

Ainsi, avec la pression appliquée, il est envisageable que la bande associée au phonon de NaCl soit déplacée vers les hautes énergies, et minimise alors le signal en-dessous du gap supraconducteur de H₃S. Cette explication reste une hypothèse qui se doit d'être vérifiée.

Malgré cette différence, il y a peu de doute que la signature du gap supraconducteur soit mise en évidence ici. Son évolution en fonction de la température est en bon accord avec les calculs réalisés dans le cadre de la théorie d'Eliashberg. Ces conclusions fournissent donc une indication quant au mécanisme à l'origine de la supraconductivité au sein de H₃S.

2.3.3 Processus de Holstein

La deuxième signature attendue est due au processus de Holstein et est normalement représenté par une chute suivi d'une remontée du ratio de réflectivité entre $2\Delta + \hbar\Omega_{max} = 2500 \text{ cm}^{-1}$ et $2\Delta + 2\hbar\Omega_{max} = 5000 \text{ cm}^{-1}$. Cependant, comme la mesure est effectuée dans une DAC, il existe une forte absorption des diamants entre 1900 et 2700 cm^{-1} , et par conséquent, la diminution de la réflectivité se trouve complètement masquée. À la place, il faut donc s'attarder uniquement sur l'augmentation comprise entre 3500 et 5000 cm^{-1} . La fig. 2.10 présente les données théoriques et expérimentales R_S/R_N dans cette région spécifique, avec $T_N = 200 \text{ K}$.

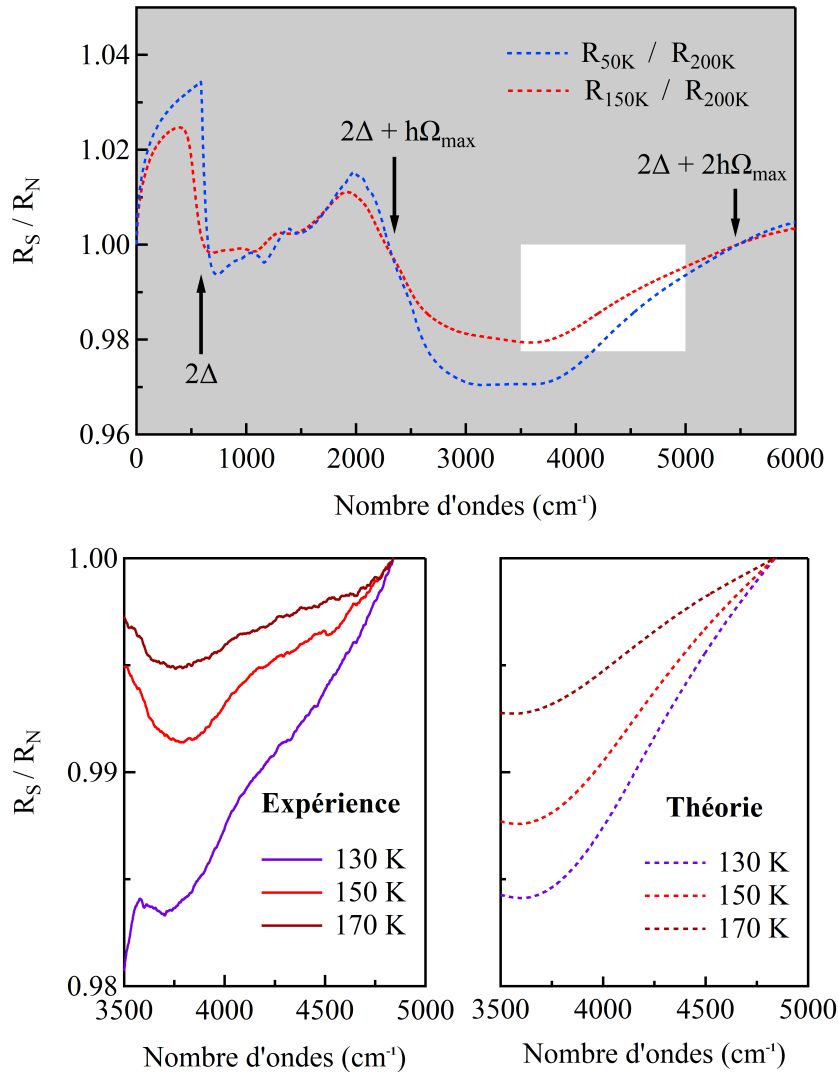


FIGURE 2.10 – (Haut) Ratios de réflectivités théoriques de H_3S . La zone blanche correspond au domaine du processus de Holstein. (Bas) Comparaison entre les données théoriques et expérimentales sur ce même intervalle.

Dans la gamme 3500 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} , il est possible de constater que le comportement semble à nouveau cohérent, c'est-à-dire que la réflectivité augmente avec la température, tel qu'attendu pour un supraconducteur mais contraire à l'évolution en température d'un métal normal. Entre 130 K et 170 K, l'écart de réflectivité est de l'ordre de 1.5 % à 3500 cm^{-1} et cette différence diminue à plus haute énergie.

Ces observations sont assez similaires aux prédictions théoriques, pour lesquelles la réflectivité augmente avec la température. Ces dernières impliquent un écart de 1 % à 3500 cm^{-1} qui se réduit à plus haute énergie. Pour comparer les données théoriques et expérimentales, la pente des courbes est étudiée. Ainsi, à 130 K et 170 K, ces valeurs de pentes sont proches, bien qu'elles dévient légèrement pour la mesure à 150 K.

Cette seconde signature spectroscopique est identifiée dans la région spectrale attendue, et son comportement est en bon accord avec la théorie, bien qu'une partie de la réflectivité soit masquée l'absorption du diamant. Malgré cette limitation, la comparaison de ces données expérimentales et théoriques confirment clairement l'observation du processus de Holstein. L'hypothèse du mécanisme conventionnel pour la supraconductivité au sein de H_3S est de nouveau validée.

2.3.4 Réflectivité quasi-absolue de H_3S

Du fait des conditions expérimentales, l'utilisation d'une référence absolue est exclue comme expliqué précédemment. Cependant, pour évaluer la réflectivité du matériau, il est possible de se servir de la face externe du diamant comme référence partielle lors d'une mesure sous pression dans une DAC. En effet, la valeur de la réflectivité des diamants est approximativement constante dans une large gamme spectrale, sauf à la fréquence d'absorption des phonons. L'avantage de cette méthode est que la réflectivité de l'échantillon et celle de la référence peuvent être mesurés successivement, et donc dans des conditions d'alignement, de température et de pression presque identiques. La réflectivité de l'échantillon $R_{\text{H}_3\text{S}}$ et de la face du diamant R_D à température ambiante sont montrées dans la fig. 2.11 (Haut).

Comme la référence R_D est prise au niveau de la face externe du diamant, l'absorption des phonons n'a pas lieu, ce qui explique la différence d'intensité dans la région spectrale allant de 1800 cm^{-1} à 2600 cm^{-1} . Sur le reste de la gamme, les deux spectres sont presque similaires. La réflectivité de H_3S a alors été évaluée à l'aide du rapport $R_{\text{H}_3\text{S}}/R_D$, comme illustré dans la fig. 2.11 (Bas).

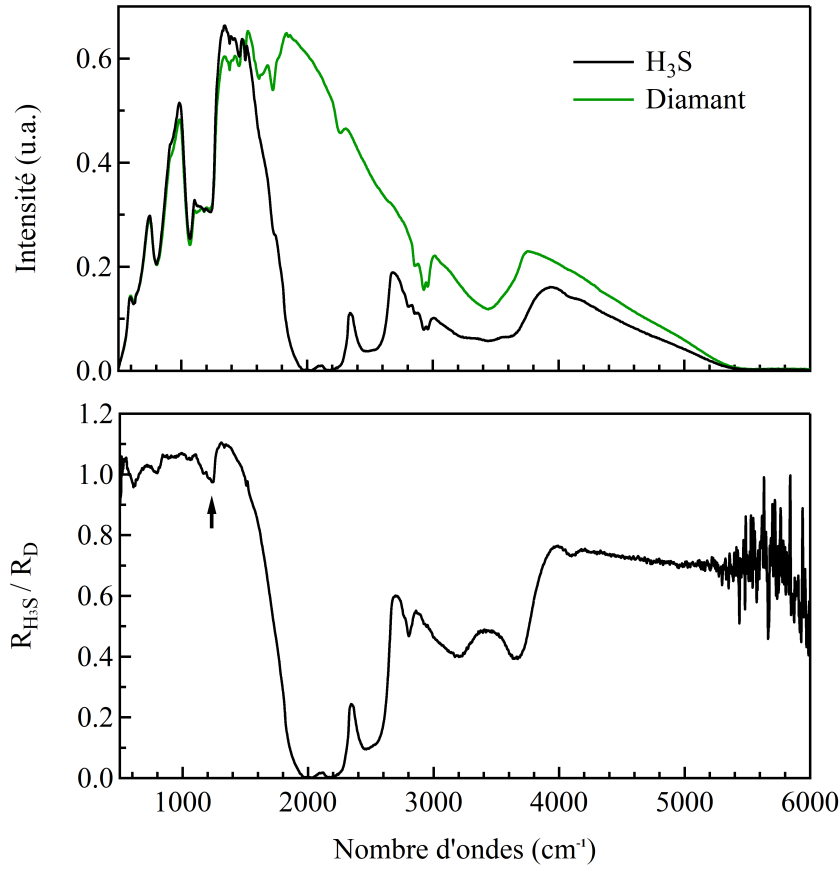


FIGURE 2.11 – (Haut) Spectres bruts de H₃S (noir) et de la face externe de l’enclume de diamant (vert) à 300 K. (Bas) Réflectivité de H₃S avec le diamant utilisé comme référence quasi-absolue. La structure associée aux phonons est indiquée par une flèche.

Au cours de plusieurs séries de mesures, une structure aux alentours de 1200 cm^{-1} est systématiquement mise en évidence dans le rapport R_{H_3S}/R_D , et ce pour tous les échantillons étudiés à toutes les températures. Cette structure spectroscopique est assimilée à un groupe de phonons actifs en IR au sein de H₃S tel qu’attendu dans cette région. Ces phonons sont associés à la déformation des liaisons H-S [Errea et al., 2016].

2.3.5 Phonons amplifiés

La fig. 2.12 contient le rapport $R_{H_3S}/R_{diamant}$ centré sur une gamme spectrale réduite autour de la fréquence de la structure des phonons. Les fréquences théoriques sont représentées par des flèches. Pour prédire ce type de structure associée à une vibration de réseau, un oscillateur harmonique a été utilisé dans le cadre du modèle de Drude-Lorentz.

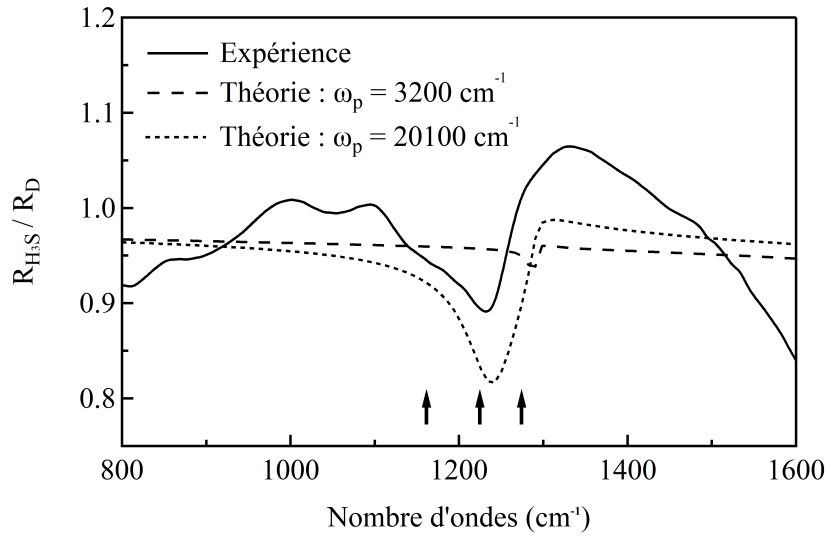


FIGURE 2.12 – Réflectivité quasi-absolue de H_3S centrée sur la région des phonons (ligne), avec la représentation de deux oscillateurs harmoniques pour une fréquence plasma de 3200 cm^{-1} (tirets) et de 20100 cm^{-1} (pointillés). Les fréquences prédites des phonons sont indiquées par les flèches.

Les calculs préalables de ces phonons prédisent une fréquence propre ω_0 de l'ordre de 1200 cm^{-1} et une fréquence plasma $\omega_p = 3200 \text{ cm}^{-1}$. Pour ces paramètres, un mauvais accord est observé entre la courbe calculée et la courbe expérimentale. Pour bien reproduire le pic associé à l'oscillateur, une fréquence plasma ω_p de 20100 cm^{-1} doit être retenue. Cette valeur élevée de ω_p entraîne une amplification de l'intensité du pic, ce qui suggère que les phonons acquièrent des degrés de liberté électroniques [Rice and Choi, 1992, Kim et al., 1992]. Cette signature spectroscopique témoigne des fortes interactions électrons - phonons présentes dans H_3S .

2.4 Discussion

Pour résumer, cette étude a permis d'observer trois types d'excitation, fournissant de nombreuses informations sur le phénomène de supraconductivité ainsi que sur les interactions électrons - phonons. Le gap supraconducteur et le processus de Holstein présentent des signatures spectroscopiques spécifiques, qui ont été identifiées lors de ces mesures. Leur énergie, leur intensité ainsi que leur comportement en fonction de la température sont en bon accord avec les calculs effectués dans le cadre de la théorie d'Eliashberg. Ces résultats spectroscopiques soutiennent l'hypothèse du mécanisme conventionnel et de l'interaction électron - phonon comme origine de la supraconductivité dans H_3S .

Comme perspectives de ce projet, une étude similaire peut être menée sur LaH_{10} , un supraconducteur découvert en 2018 dont la température de transition de 205 K constitue un nouveau record [Drozdov et al., 2019]. Pour ce système, la pression appliquée est d'environ 170 GPa, légèrement supérieure au cas de H_3S , ce qui implique que les dimensions de l'échantillon dans la DAC sont de l'ordre de 20 μm . De telles contraintes expérimentales peuvent nécessiter l'amélioration de l'ensemble haute pression et basse température, notamment au niveau des optiques focalisantes.

Cette étude a donné lieu à une publication intitulée "Spectroscopic evidence of a new scale for superconductivity in H_3S " dans "*Nature Physics*" [Capitani et al., 2017] (Annexe A).

Chapitre 3

Spectroscopie infrarouge de NaCl

Sommaire

3.1	Réfectivité de NaCl	102
3.1.1	Contexte	102
3.1.2	Structures et transition	102
3.1.3	Réfectivité à conditions ambiantes	103
3.1.4	Composantes transverse et longitudinale	104
3.1.5	Interface de la réfectivité	105
3.1.6	Anharmonicité	105
3.2	Étude spectroscopique	106
3.2.1	Conditions de mesure	106
3.2.2	Incidence variable	107
3.2.3	Basses pressions 0 - 17,5 GPa	108
3.2.4	Hautes pressions 0 - 100 GPa	109
3.2.5	Extraction des paramètres	112
3.3	Discussion	115

3.1 Réflectivité de NaCl

3.1.1 Contexte

Pour mesurer la réflectivité de matériaux à haute pression tels que H_3S , le milieu transmetteur qui entoure l'échantillon participe probablement à la réflectivité globale obtenue et est susceptible de modifier certaines régions du spectre. La contribution de ce joint isolant à la mesure, ici du NaCl, doit être quantifiée pour de hautes pressions afin d'être éventuellement soustraite aux mesures précédentes. Cette motivation a conduit à l'étude spectroscopique du NaCl, sous des pressions équivalentes à celles appliquées à H_3S . De telles études optiques sont disponibles dans la littérature mais elles sont limitées aux mesures de transmission et la gamme de pression s'étend seulement jusqu'à 40 GPa [Hofmeister, 1997]. L'objectif est donc d'étendre ces données expérimentales à des pressions supérieures à 100 GPa, en mesurant à la fois la transmission et la réflectivité de NaCl.

Au-delà de leur exploitation pour l'interprétation des mesures de matériaux comme H_3S , ces données peuvent avoir un intérêt pour de nombreuses applications chimiques, biologiques ou optiques, car NaCl est un matériau fréquemment utilisé [Steinhauser, 2008, Miles, 1976]. D'un point de vue fondamental, NaCl sous pression est également intéressant pour divers domaines, tels que la géologie, pour laquelle les échantillons peuvent présenter des structures dites de type NaCl et où les pressions sont de l'ordre de 100 GPa [McWilliams et al., 2012, Ozawa et al., 2011].

3.1.2 Structures et transition

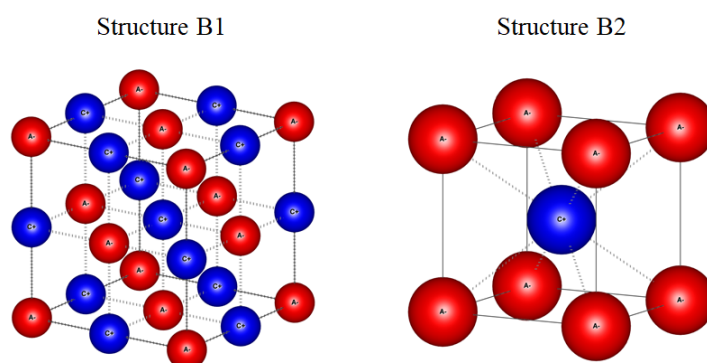


FIGURE 3.1 – Structures cristallines B1 type NaCl et B2 type CsCl.

Les composés définis comme sels alcalins, par exemple NaCl, KBr, KCl, adoptent communément une structure B1 type NaCl à conditions ambiantes. Cette structure est décrite par deux systèmes cubiques à faces centrées décalés de $a/2$, l'un pour

les cations et l'autre pour les anions, comme illustré dans la fig. 3.1. Pour certains de ces matériaux, une transition structurale vers la structure B2 type CsCl est observée lorsque la pression est augmentée. Cette nouvelle structure correspond à deux systèmes cubiques simples décalés de $a/2 + b/2 + c/2$, le premier pour les cations et le second pour les anions. Dans le cas du composé NaCl, cette transition B1 $\rightarrow$ B2 a lieu aux alentours de 30 GPa [Bassett et al., 1968].

Pour une étude spectroscopie, il est nécessaire de déterminer le nombre de phonons actifs des matériaux à partir de leur structure via la théorie des groupes. Ainsi, pour B1, le groupe d'espace est $Fm\bar{3}m$ et les positions de Wyckoff des atomes sont 4a et 4b. Pour B2, le groupe d'espace est $Pm\bar{3}m$ et les positions de Wyckoff sont 1a et 1b. Dans les deux cas, les résultats indiquent qu'un seul mode optique (T1u) est actif en IR, alors qu'aucun mode n'est actif en Raman.

3.1.3 Réflectivité à conditions ambiantes

Les phonons des sels alcalins sont souvent caractérisés en spectroscopie IR à l'aide de mesures de réflectivité, donnant accès à une bande très intense dans la gamme FIR, appelée la bande reststrahlen [Mitsuishi et al., 1962, Johnson and Bell, 1969, Fertel and Perry, 1969]. En effet, la réflectivité atteint une valeur proche de l'unité sur une large région spectrale. Pour NaCl à conditions ambiantes, cette bande se trouve aux alentours de 200 cm^{-1} [Mitsuishi et al., 1959]. Une simulation est présentée dans la fig. 3.2 pour une mesure à incidence normale à l'interface entre l'air et NaCl.

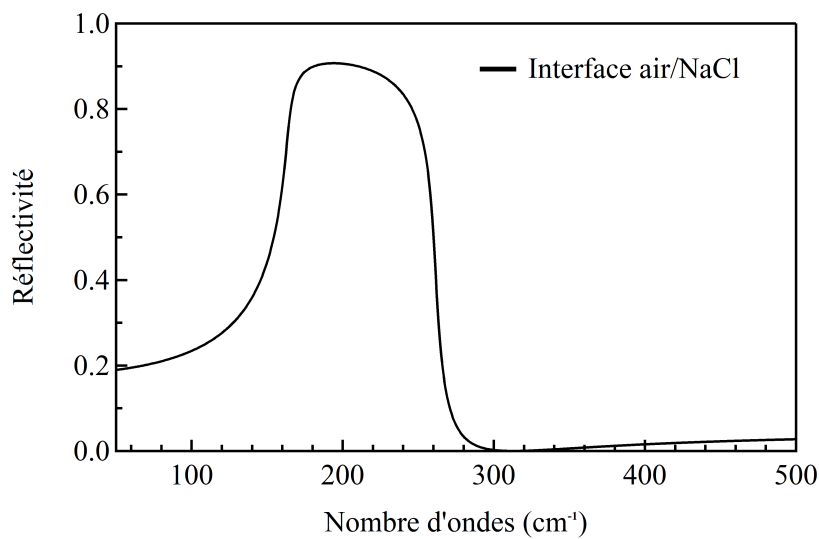


FIGURE 3.2 – Réflectivité simulée de NaCl à partir de la fonction diélectrique à conditions ambiantes et en incidence normale [Li, 1976].

Pour reproduire la réponse optique du phonon IR actif de NaCl dans le cadre du modèle de Drude-Lorentz, un oscillateur harmonique ayant les paramètres suivants est utilisé dans la fonction diélectrique : la fréquence propre $\omega_0 = 164 \text{ cm}^{-1}$, la fréquence plasma $\omega_p = 315 \text{ cm}^{-1}$, l'amortissement $\Gamma = 6 \text{ cm}^{-1}$ avec $\epsilon_\infty = 2.4$ [Li, 1976]. L'intensité de la bande est alors proche de 0.9 entre 180 cm^{-1} et 250 cm^{-1} .

3.1.4 Composantes transverse et longitudinale

Lorsqu'un phonon est associé à la vibration d'une liaison covalente, la composante longitudinale (LO) et la composante transverse (TO) du mode possèdent des fréquences ω_{TO} et ω_{LO} proches. Au contraire, lorsque la liaison présente un caractère fortement ionique, il existe une forte séparation des fréquences ω_{TO} et ω_{LO} . Le cas du composé NaCl, qui possède une ionicité $\chi_{Na} - \chi_{Cl}$ de 2,1, est illustré dans fig. 3.3.

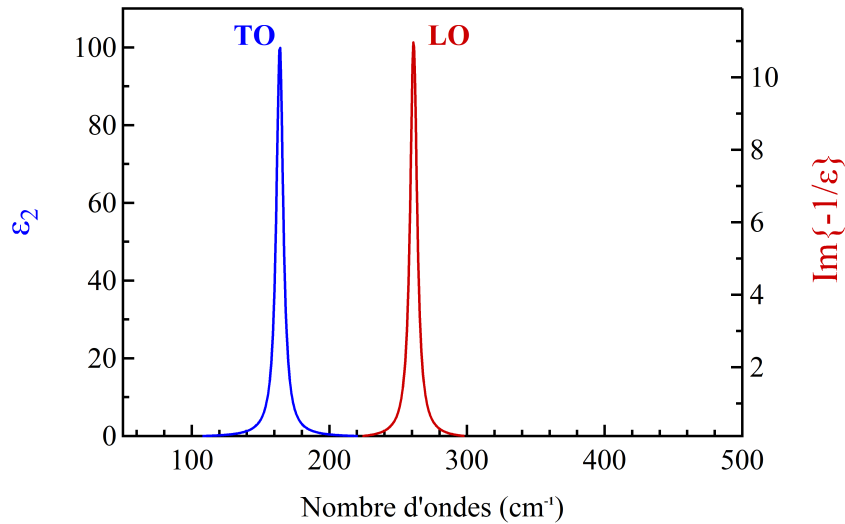


FIGURE 3.3 – Partie imaginaire de la fonction diélectrique (bleu) de NaCl à conditions ambiantes et la fonction de perte associée (rouge). Ces fonctions mettent en évidence les fréquences transverses et longitudinales du mode actif

Dans le cas du phonon de NaCl, $\omega_{TO} = \omega_0 = 164 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega_{LO} = 260 \text{ cm}^{-1}$. Comme $\omega_p \gg \Gamma$, le ratio ω_p/ϵ_∞ est à l'origine de cette grande différence et donc définit la largeur de la bande en réflectivité. Ainsi, la bande débute à la fréquence ω_{TO} et chute à la fréquence ω_{LO} .

3.1.5 Interface de la réflectivité

Pour des mesures à température et pression ambiantes, la réflectivité peut être évaluée à l'interface entre l'air et l'échantillon. Cependant, lorsque le premier milieu est différent du vide, la forme de la bande reststrahlen est modifiée par l'indice de réfraction de ce nouveau milieu. Pour les mesures sous pression, le matériau étudié est placé entre deux enclumes de diamants et l'interface n'est donc plus air/échantillon mais diamant/échantillon. La fig. 3.4 permet de comparer la réflectivité simulée de NaCl pour ces deux interfaces. Pour le calcul, $N_{air}(\omega)$ égal à 1 et $N_{diamant}(\omega)$ est approximé à 2,4 dans la gamme FIR.

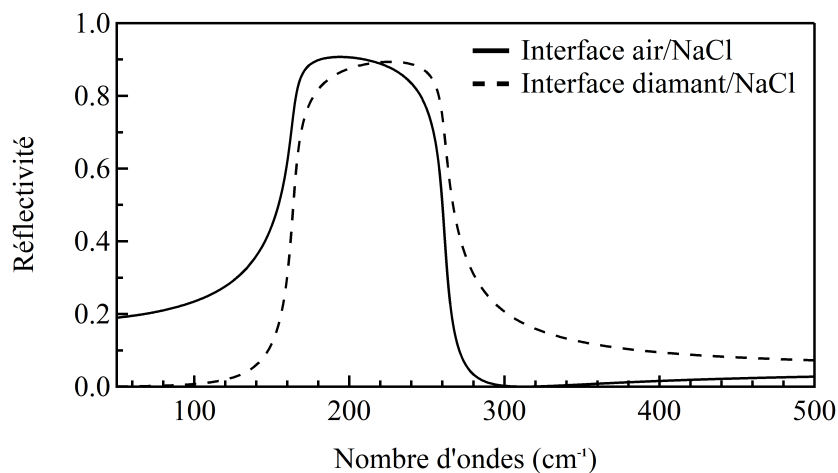


FIGURE 3.4 – Comparaison des réflectivités simulées de NaCl en incidence normale dans le cas d'interfaces avec l'air (ligne) et avec du diamant (tirets)

Ainsi, la réfraction induite par le diamant modifie fortement la ligne de base de la réflectivité, notamment en-dessous et au-dessus de la bande reststrahlen. Des différences sont également observées sur la forme de la bande. La nature de l'interface doit donc être prise en compte lors de l'analyse des données.

3.1.6 Anharmonicité

Pour certains sels dont NaCl, des bandes secondaires sont présentes sur les bords de la bande reststrahlen [Hass, 1960, Eldridge and Staal, 1977]. La fig. 3.5 met en évidence de telles sous-structures qui sont dues à des absorptions causées par des processus d'interaction multi-phonons. Le potentiel utilisé pour décrire ces bandes supplémentaires est complexe car il nécessite d'être développé à des ordres supérieurs [Stolen and Dransfeld, 1965, Bruce and Cowley, 1973, Cowley, 1976]. L'approximation harmonique ne permet pas de prédire ces transitions impliquant plusieurs phonons et les sous-structures sont donc la conséquence d'effets anharmoniques.

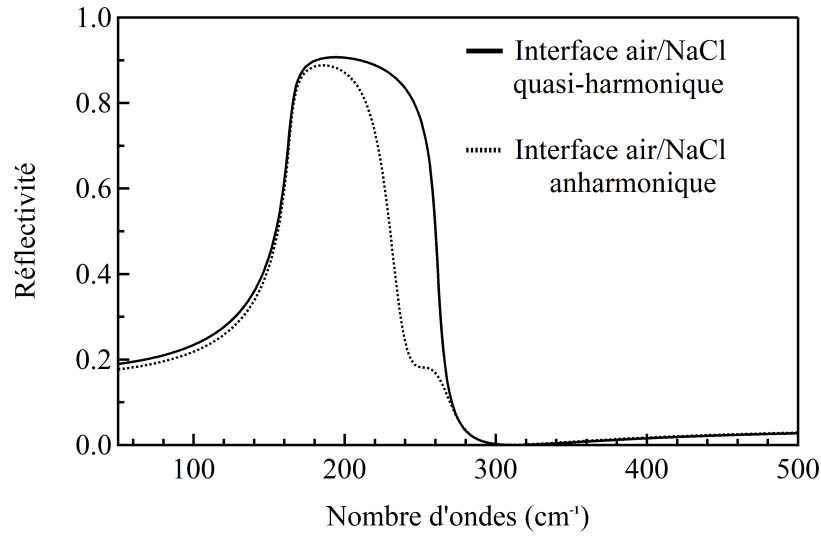


FIGURE 3.5 – Comparaison des réflectivités simulées de NaCl dans le cas de modèles quasi-harmonique (ligne) et anharmonique (pointillés)

Dans le cas du NaCl, une bande supplémentaire se trouve aux alentours de 250 cm^{-1} et cause une forte déplétion de la bande reststrahlen. Ce phénomène n'a pas été étudié plus en détails et l'analyse des résultats a été limitée à l'extraction des fréquences TO et LO dans le cadre du modèle harmonique.

3.2 Étude spectroscopique

3.2.1 Conditions de mesure

La bande de réflectivité de NaCl est observée dans le domaine FIR et en conséquence les paramètres de mesures sont adaptés à cette gamme spectrale. La lame séparatrice est $6\text{ }\mu\text{m}$ Mylar, le détecteur est un bolomètre à $4,2\text{ K}$ et la résolution sélectionnée est de 2 cm^{-1} . Les mesures ont été réalisées avec la source synchrotron.

Trois séries de mesures ont été effectuées sous différentes conditions de pression. La première série visait à vérifier l'accord entre la réflectivité de NaCl mesurée et les simulations à conditions ambiantes ainsi que de déterminer l'influence de l'angle d'incidence de la mesure sur la bande reststrahlen. Pour ce faire, du NaCl en poudre comprimé sous forme de pastille ayant une épaisseur de 1 mm et un diamètre de 6 mm a été mesuré en faisant varier l'incidence du faisceau IR. Des mesures aux mêmes angles effectuées sur un miroir d'or ont été utilisées comme référence pour déterminer la réflectivité.

Deux autres séries de mesures ont été réalisées sous pression dans des DAC. Pour la série dite des basses pressions (0 - 17,5 GPa), le diamètre de la culasse des diamants était de 600 μm , le joint était en acier et le trou percé à l'électro-érosion était de 250 μm de large avec une épaisseur de 50 μm . Pour la série dite des hautes pressions (0 - 100 GPa), la culasse présentait une dimension de 100 μm , le joint choisi était en rhénium et le trou avait été percé au laser de façon à être homogène. Son diamètre était ainsi de 50 μm et son épaisseur de 40 μm . Dans les deux cas, l'échantillon a été chargé sous forme de poudre de NaCl, qui devient transparente au visible lorsque la DAC est fermée. Pour ces deux séries de mesures, l'environnement haute pression et basse température a été utilisé. La pression a été déterminée à l'aide de la fluorescence d'un rubis pour la série des basses pressions et en exploitant le spectre Raman des phonons du diamant pour les plus hautes pressions. La référence dans les deux cas était un morceau d'or mesuré dans les mêmes conditions expérimentales, c'est-à-dire qu'il a été placé entre les mêmes diamants des DAC.

3.2.2 Incidence variable

Une première mesure des réflectivités de NaCl et d'une référence à conditions ambiantes a été réalisée pour une incidence du faisceau de 13° . Les spectres bruts sont présentés dans la fig. 3.6.

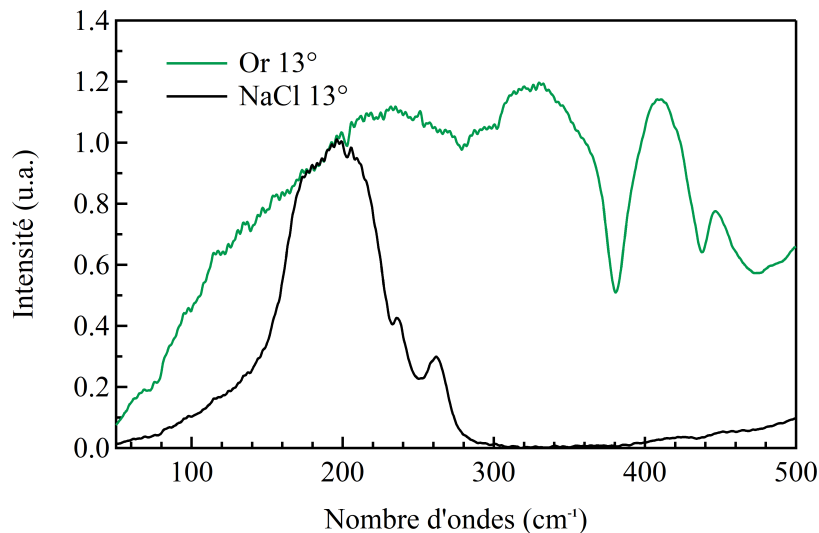


FIGURE 3.6 – Spectres bruts de NaCl et d'une référence d'or normalisés au niveau de la bande reststrahlen.

La bande reststrahlen est directement visible dans le spectre brut car la réflectivité de NaCl est faible sur la majeure partie de la gamme spectrale, sauf à la fréquence du phonon IR actif où elle devient très élevée.

L'influence de l'angle d'incidence sur ce signal de réflectivité a également été étudié grâce à l'ensemble optique "incidence variable". La mesure à l'angle minimal de 13° peut être considéré comme une mesure à incidence normale, et l'angle maximal de 70° correspond au cas de l'incidence rasante. Les résultats des réflectivités R_{NaCl}/R_{Or} sont rapportés dans la fig. 3.7.

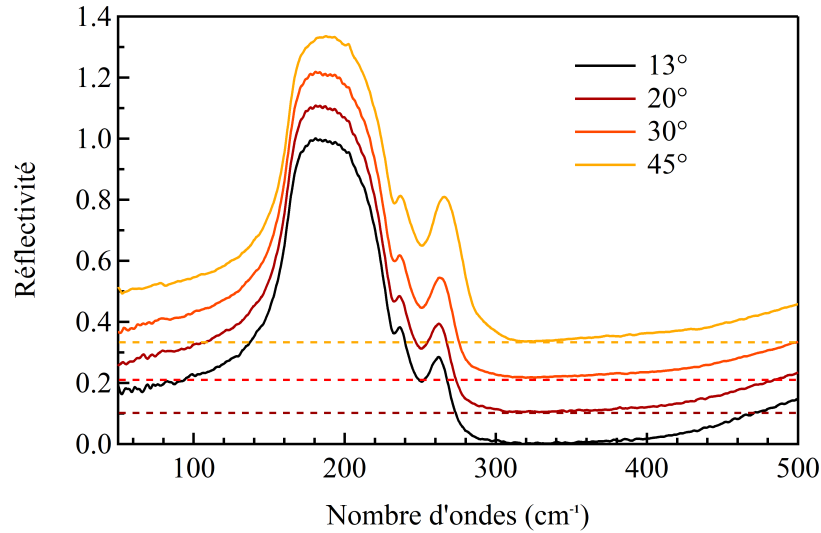


FIGURE 3.7 – Réflectivités normalisées de NaCl en fonction de l'angle d'incidence du faisceau. Les spectres sont décalés pour simplifier la visualisation. Les lignes pointillées représentent l'abscisse à l'origine des différentes mesures.

Le spectre de réflectivité obtenu à 13° est en très bon accord avec les simulations à l'interface air/NaCl avec une bande centrée à 190 cm^{-1} et des bandes secondaires dues aux effets anharmoniques sont visibles à 230 cm^{-1} et 250 cm^{-1} . Sans tenir compte de ces sous-structures, la largeur globale de la bande reststrahlen s'étend de 160 cm^{-1} à 280 cm^{-1} , en excellent accord avec les simulations. En fonction de l'angle d'incidence, la forme de la bande reststrahlen ne varie que très peu, et seules de légères différences sont constatées au niveau des sous-structures. Cette faible dépendance angulaire de la réflectivité de NaCl autorise à approximer les mesures en DAC au cas de l'incidence normale. En effet, les optiques focalisantes de l'environnement échantillon utilisé impliquent une distribution angulaire de $\sim 30^\circ$.

3.2.3 Basses pressions 0 - 17,5 GPa

Une seconde série de mesure dite des basses pressions vise à déterminer la réflectivité du NaCl entre 2,5 GPa et 17,5 GPa, ce qui correspond à une partie de la gamme de pression de la structure B1. La fig. 3.8 présente l'évolution de la bande reststrahlen en fonction de la pression.

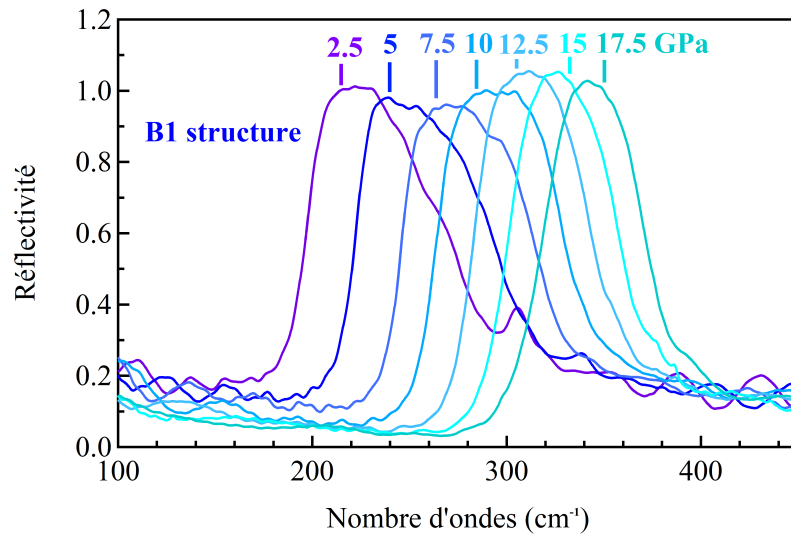


FIGURE 3.8 – Réflectivités de NaCl dans sa structure B1 en fonction de la pression jusqu'à 17,5 GPa.

Ces mesures mettent clairement en évidence un fort déplacement de la bande vers les hautes fréquences lorsque la pression augmente. Pour $P = 2,5$ GPa, le maximum de la structure se trouve à 230 cm^{-1} , à comparer à 190 cm^{-1} pour la pression ambiante. Ce maximum se décale de façon continue jusqu'à 340 cm^{-1} à $P = 17,5$ GPa. Lorsque la pression augmente, une diminution de la largeur spectrale est également observée, ce qui suggère que la liaison Na - Cl développe une nature plus covalente. De plus, les sous-structures ne sont plus présentes pour $P > 7,5$ GPa impliquant que les effets anharmoniques disparaissent avec la pression. Pour cette série de mesure, à part l'affinement de la structure, la forme de la reststrahlen n'est pas modifiée en fonction de la pression et toutes les réflectivités présentent un bon accord avec la simulation à l'interface diamant/NaCl montrée précédemment.

3.2.4 Hautes pressions 0 - 100 GPa

L'objectif de la présente série dite des hautes pressions est d'étendre les mesures au-delà de 100 GPa afin de sonder la totalité de la structure B1 puis une partie de la structure B2 de NaCl. Les réflectivités obtenues lors de cette série dans la gamme 0 - 30 GPa, soit la structure B1 de NaCl, sont montrées dans la fig. 3.9.

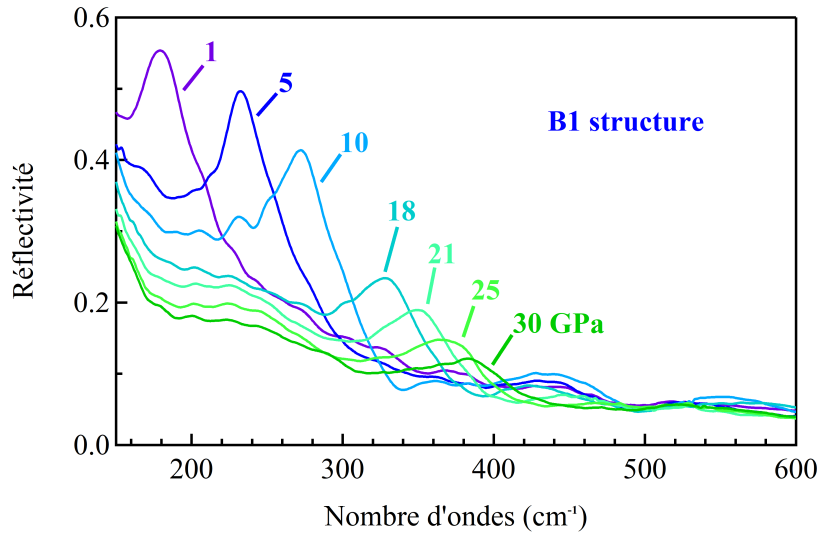


FIGURE 3.9 – Réflectivités de NaCl dans sa structure B1 en fonction de la pression jusqu'à 30 GPa.

L'évolution de la bande mise en évidence par ces mesures se caractérise à nouveau par un décalage vers les hautes fréquences. Ainsi, le maximum est centré à 180 cm^{-1} pour $P = 1 \text{ GPa}$, puis se trouve à 240 cm^{-1} pour $P = 5 \text{ GPa}$ et à environ 390 cm^{-1} pour $P = 30 \text{ GPa}$. Ces valeurs sont en bon accord avec les mesures précédentes. Par exemple, à 10 GPa , la bande est observée à 270 cm^{-1} dans la série dite des hautes pressions et à 280 cm^{-1} dans celle dite des basses pressions. Cette structure est clairement la bande reststrahlen de NaCl, cependant, la forme du signal de réflectivité ne présente pas un accord parfait avec l'autre série de mesures dite à basse pression, même pour des valeurs de pressions équivalentes. La forme typique de la bande reststrahlen n'est pas retrouvée et l'intensité en est sous estimée. De plus, une forte ligne de base atteint presque 40 % du signal total. L'hypothèse principale pour expliquer ces différences est liée à la diffraction. En effet, pour cette série, le trou du joint à travers lequel l'échantillon est sondé et les longueurs d'onde de cette gamme sont du même ordre de grandeur, soit de l'ordre de $50 \text{ }\mu\text{m}$ ($200 \text{ cm}^{-1} = 50 \text{ }\mu\text{m}$).

Les pressions les plus élevées jusqu'à 100 GPa pour cette série de mesures donnent lieu aux spectres montrés dans la fig. 3.10. La pression n'a pas pu être augmentée davantage à cause de l'apparition de fissures sur la face interne des enclumes de diamants lors de l'expérience.

Par rapport à la mesure à 30 GPa , la bande à 32 GPa présente un retour vers les basses énergies à 280 cm^{-1} . Ce déplacement témoigne clairement de la transition structurale $B1 \rightarrow B2$. Il est à noter qu'aucune signature résiduelle de la structure B1 n'est visible démontrant l'homogénéité régnant dans la cellule à ces pressions. Entre

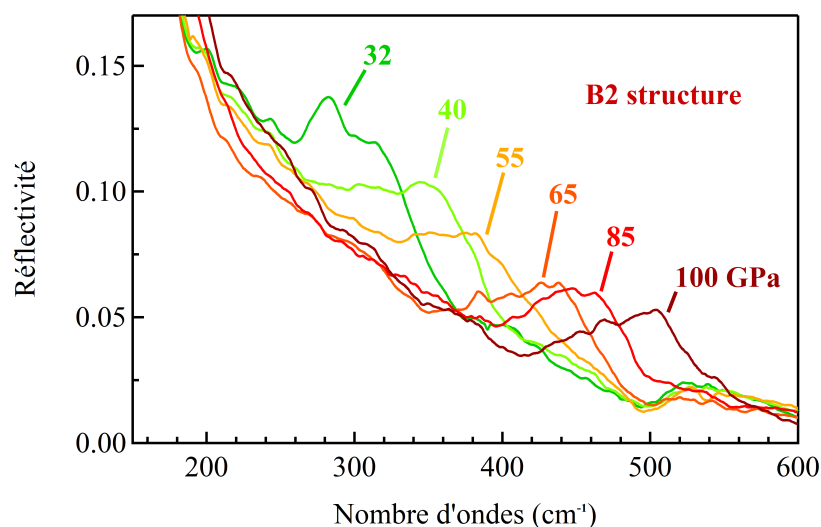


FIGURE 3.10 – Réflectivités de NaCl dans sa structure B2 en fonction de la pression jusqu'à 100 GPa

32 et 100 GPa, plus la pression augmente, plus la fréquence de la bande se décale vers les hautes énergies, jusqu'à atteindre 500 cm^{-1} pour $P = 100\text{ GPa}$. En ce qui concerne la forme et l'intensité de la réflectivité, les mêmes observations peuvent être faites et sont à nouveau liées au phénomène de diffraction. Afin de confirmer que la structure observée est bien associée au phonon de NaCl, les spectres de transmission ont également été mesurés dans cette même cellule. Les résultats sont présentés dans la fig. 3.11.

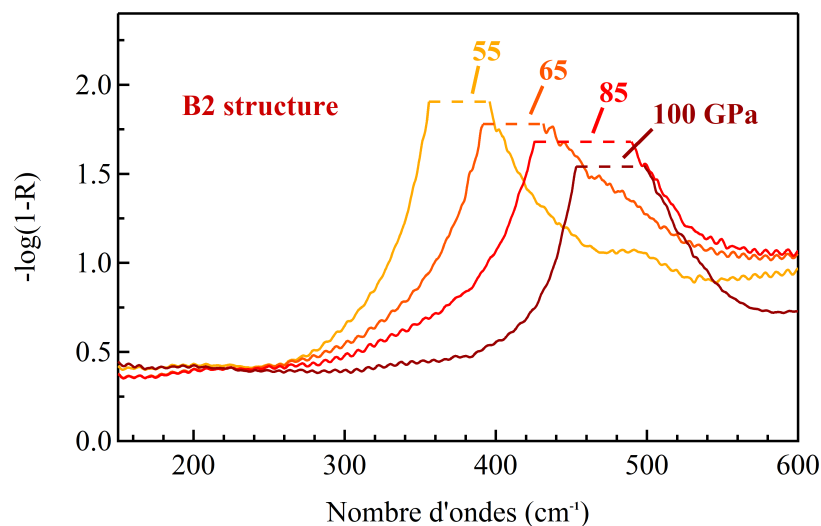


FIGURE 3.11 – Équivalents d'absorbance de NaCl dans sa structure B2 en fonction de la pression jusqu'à 100 GPa. Les tirets indiquent les régions où le signal est trop élevé pour être mesuré ($A > 2$) car la transmission est nulle.

Au sein de NaCl, la réflectivité est élevée dans la gamme de la bande reststrahlen, comme démontré auparavant, et l'absorption y est négligeable. Ainsi, la transmission est décrite simplement par $T = 1 - R$. Pour ces spectres, une évolution similaire à celle de la réflectivité vers les hautes fréquences est à nouveau observée en fonction de la pression bien que les spectres soient en partie saturés. Cette structure présente à la fois dans la réflectivité et dans la transmission est donc bien liée à la bande reststrahlen de NaCl.

3.2.5 Extraction des paramètres

Pour l'étude spectroscopique d'un phonon, il convient d'extraire les propriétés optiques du matériau, notamment $\varepsilon(\omega)$, et les paramètres du mode, comme ω_{TO} et ω_{LO} . Pour la série de mesures dite des basses pressions, la forme typique de la bande reststrahlen permet d'effectuer un fit des données de réflectivité avec un oscillateur harmonique dans le cadre du modèle de Drude-Lorentz. Cette analyse de données est effectuée à l'aide du logiciel RefFit [Kuzmenko, 2004], qui se base sur un calcul de Kramers-Kronig, afin d'obtenir au final ω_{TO} et ω_{LO} pour toute la gamme de pression 0 - 17,5 GPa. Les résultats sont présentés dans la table 3.1.

Pression (GPa)	0	2,5	5	7,5	10	12,5	15	17,5
ω_{TO} (cm ⁻¹)	164	195	224	247	264	283	300	315
ω_{LO} (cm ⁻¹)	262	289	320	330	344	359	370	380

TABLE 3.1 – Valeurs des fréquences TO et LO pour la série des basses pressions dans la phase B1 de NaCl.

L'extraction de ces paramètres pour la série de mesures dite hautes pression est plus délicate à cause de la forme de la bande reststrahlen. En effet, l'utilisation d'un oscillateur harmonique ne permet pas de reproduire les données. D'autres méthodes ont donc été employées, mais la barre d'erreur des valeurs obtenues est plus importante. Le maximum de la bande est identifié à la valeur de ω_{TO} et la fréquence ω_{LO} est déterminée en faisant un fit de l'absorbance avec le modèle d'une bande reststrahlen. Les valeurs sont répertoriées dans la table 3.2.

Pression (GPa)	32	40	55	65	85	100
ω_{TO} (cm ⁻¹)	282	345	380	438	447	503
ω_{LO} (cm ⁻¹)	/	/	425	485	510	525

TABLE 3.2 – Valeurs des fréquences TO et LO pour la série des hautes pressions dans la phase B2 de NaCl.

Toutes les valeurs de ces paramètres extraits par un fit des mesures ont été comparées à des calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité, réalisés par des collaborateurs de l'université Paris-Sud (Gif-sur-Yvette, France). Cette détermination théorique de ω_{TO} et ω_{LO} , basée sur la méthode de combinaison linéaire des orbitales atomiques, a été effectuée à l'aide du programme CRYSTAL [Dovesi et al., 2018]. Pour les calculs, les équations d'états de NaCl sont utilisées afin d'appliquer une contrainte de pression au système, car elles permettent de relier la pression au volume, et donc aux paramètres de maille [Dorogokupets and Dewaele, 2007, Ono, 2010, Sakai et al., 2011]. Les fréquences ω_{TO} et ω_{LO} ont été calculées pour cinq fonctionnelles (PBE, SOGGA, PBE0, B3LYP et PW1PW) pour lesquelles les valeurs obtenues de fréquences sont proches. Pour des pressions inférieures à 30 GPa, l'écart maximal est de 15 cm^{-1} , alors qu'il est de 35 cm^{-1} pour les pressions plus élevées.

La fig. 3.12 permet de comparer les résultats théoriques et expérimentaux concernant la détermination de ω_{TO} et ω_{LO} . Les calculs sont présentés pour deux fonctionnelles (PBE et SOGGA) et pour les deux séries de mesures.

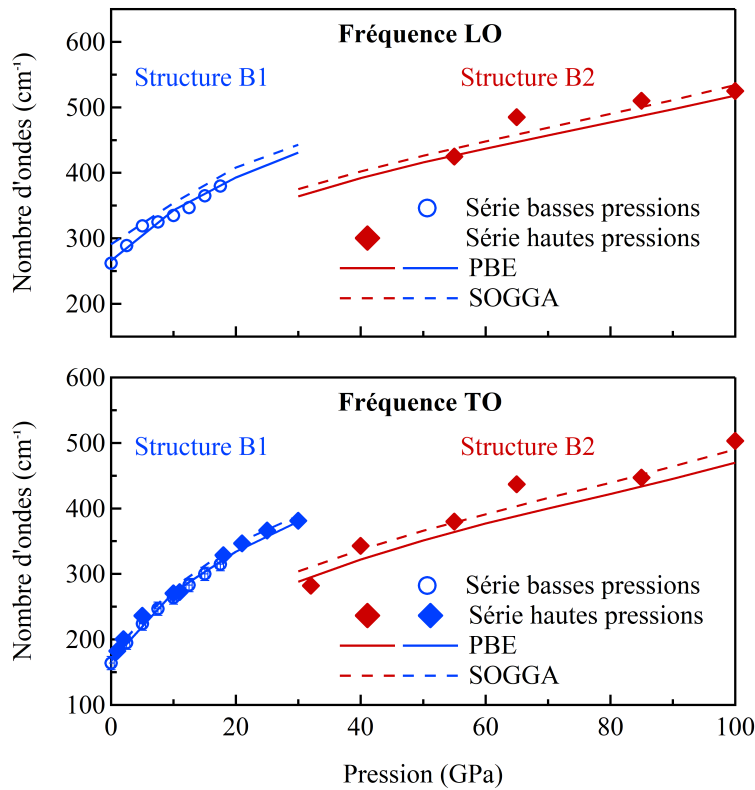


FIGURE 3.12 – Dépendance (Haut) des fréquences TO et (Bas) fréquences LO sur la gamme de pression 0 - 100 GPa, pour les structures B1 (bleu) et B2 (rouge). Les résultats expérimentaux sont montrés pour les séries des basses pressions (ronds) et des hautes pressions (losanges). Les calculs sont obtenus pour les fonctionnelles PBE (ligne) et SOGGA (pointillés).

Pour la structure B1 (0 - 30 GPa), les valeurs de ω_{TO} et ω_{LO} présentent un excellent accord quant à l'évolution en fonction de la pression, notamment avec la fonctionnelle PBE. L'écart entre la théorie et l'expérience diverge légèrement plus pour la structure B2, où les pressions deviennent plus importantes (30 - 100 GPa), ce qui peut être expliqué par la méthode d'extraction des paramètres. L'accord reste cependant excellent, en particulier avec la fonctionnelle SOGGA.

Cette comparaison entre la théorie et les fréquences déterminées expérimentalement, que ce soit pour ω_{TO} ou ω_{LO} , permet de valider la méthode de calcul, notamment pour la fonctionnelle PBE dans la structure B1 et pour la fonctionnelle SOGGA dans la structure B2. Il est alors possible d'étendre ces calculs à des valeurs de pressions plus élevées, où l'expérience n'a pas pu être effectuée, ce qui permet d'obtenir des données de référence notamment pour le domaine de la géologie, dans lequel des composés binaires possèdent les mêmes structures que NaCl. La fig. 3.13 montre les résultats extrapolés en utilisant la fonctionnelle SOGGA dans une gamme de pression étendue à 200 GPa.

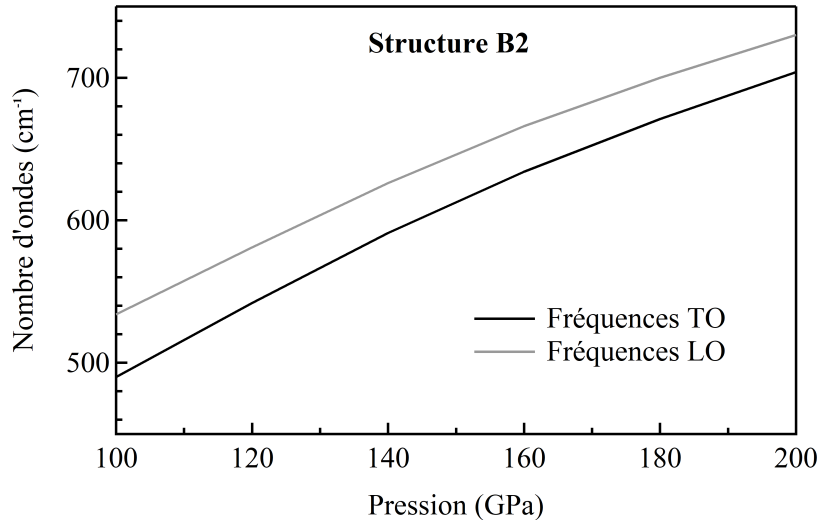


FIGURE 3.13 – Dépendance des fréquences TO (noir) et LO (gris) sur la gamme de pression 100 - 200 GPa. Les calculs sont présentés pour la fonctionnelle SOGGA.

Dans la gamme de pression s'étendant jusqu'à 200 GPa, les fréquences ω_{TO} ou ω_{LO} , qui décrivent le comportement des modes du phonon IR actif, montrent une dépendance quasi-linéaire en fonction de la pression. Ainsi, pour la pression maximale de 200 GPa, $\omega_{TO} = 704 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega_{LO} = 730 \text{ cm}^{-1}$.

3.3 Discussion

Au cours de l'étude de H_3S sous pression, les observations ont suggéré que la reststrahlen de NaCl, à des pressions proches de 150 GPa, interfère avec la signature du gap supraconducteur à 560 cm^{-1} . L'extrapolation des calculs à 200 GPa confirme que l'énergie du phonon de NaCl se trouve effectivement dans la gamme d'énergie 500 cm^{-1} - 600 cm^{-1} . Pour déterminer l'incidence de la bande sur la mesure de H_3S de façon quantitative, il serait nécessaire non seulement d'effectuer des mesures sous pressions mais aussi pour de basses températures. Ce type de manipulation était initialement prévu, malheureusement elle a été rendue impossible par la rupture des diamants à 100 GPa.

Au-delà de l'étude de H_3S , les résultats obtenus comprennent des calculs *ab initio* validés par des mesures réalisées sur une grande gamme de pression et peuvent servir de référence pour la réponse optique des sels alcalins sous pression. Une perspective entrevue est l'extension de ce type d'étude à des échelles de pressions équivalentes sur d'autres composés, tels que KBr ou CsI pour lesquels la bande reststrahlen se trouve également dans le domaine FIR à conditions ambiantes.

Cette étude a donné lieu à une publication intitulée "Probing NaCl at High Pressure through Optical Studies and Ab Initio Calculations" dans "*Journal of Physical Chemistry C*" [Langerome et al., 2019] (Annexe B).

Bibliographie

- [Allen, 1971] Allen, P. (1971). Electron-phonon effects in the infrared properties of metals. *Physical Review B*, 3(2) :305.
- [Allen and Dynes, 1975] Allen, P. B. and Dynes, R. (1975). Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed. *Physical Review B*, 12(3) :905.
- [Ashcroft, 1968] Ashcroft, N. W. (1968). Metallic hydrogen : A high-temperature superconductor ? *Physical Review Letters*, 21(26) :1748.
- [Bardeen et al., 1957] Bardeen, J., Cooper, L. N., and Schrieffer, J. R. (1957). Theory of superconductivity. *Physical review*, 108(5) :1175.
- [Basov and Timusk, 2005] Basov, D. and Timusk, T. (2005). Electrodynamics of high- T_c superconductors. *Reviews of modern physics*, 77(2) :721.
- [Bassett et al., 1968] Bassett, W. A., Takahashi, T., Mao, H.-K., and Weaver, J. S. (1968). Pressure-induced phase transformation in NaCl. *Journal of Applied Physics*, 39(1) :319–325.
- [Bernstein et al., 2015] Bernstein, N., Hellberg, C. S., Johannes, M., Mazin, I., and Mehl, M. (2015). What superconducts in sulfur hydrides under pressure and why. *Physical Review B*, 91(6) :060511.
- [Biondi et al., 1958] Biondi, M., Forrester, A., Garfunkel, M., and Satterthwaite, C. (1958). Experimental evidence for an energy gap in superconductors. *Reviews of Modern Physics*, 30(4) :1109.
- [Borinaga et al., 2018] Borinaga, M., Ibañez-Azpiroz, J., Bergara, A., and Errea, I. (2018). Strong electron-phonon and band structure effects in the optical properties of high pressure metallic hydrogen. *Physical review letters*, 120(5) :057402.
- [Brändli, 1972] Brändli, G. (1972). Holstein process in superconductors : a new sum rule. *Physical Review Letters*, 28(3) :159.
- [Bruce and Cowley, 1973] Bruce, A. and Cowley, R. (1973). Lattice dynamics of strontium titanate : anharmonic interactions and structural phase transitions. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 6(15) :2422.

- [Capitani et al., 2017] Capitani, F., Langerome, B., Brubach, J.-B., Roy, P., Drozdov, A., Eremets, M. I., Nicol, E. J., Carbotte, J. P., and Timusk, T. (2017). Spectroscopic evidence of a new energy scale for superconductivity in h3s. *Nature Physics*, 13 :859 – 863.
- [Carbotte, 1990] Carbotte, J. (1990). Properties of boson-exchange superconductors. *Reviews of Modern Physics*, 62(4) :1027.
- [Carbotte et al., 2018] Carbotte, J., Nicol, E., and Timusk, T. (2018). Detecting superconductivity in the high pressure hydrides and metallic hydrogen from optical properties. *Physical review letters*, 121(4) :047002.
- [Carbotte and Schachinger, 2006] Carbotte, J. P. and Schachinger, E. (2006). Optical conductivity to probe boson structure. *Annalen der Physik*, 15(7-8) :585–595.
- [Carbotte et al., 2011] Carbotte, J. P., Timusk, T., and Hwang, J. (2011). Bosons in high-temperature superconductors : an experimental survey. *Reports on Progress in Physics*, 74(6) :066501.
- [Chu et al., 1993] Chu, C., Gao, L., Chen, F., Huang, Z., Meng, R., and Xue, Y. (1993). Superconductivity above 150 k in hgba2ca2cu3o8+ δ at high pressures. *Nature*, 365(6444) :323.
- [Cowley, 1976] Cowley, R. (1976). Acoustic phonon instabilities and structural phase transitions. *Physical Review B*, 13(11) :4877.
- [De Gennes, 2018] De Gennes, P.-G. (2018). *Superconductivity of metals and alloys*. CRC Press.
- [Dorogokupets and Dewaele, 2007] Dorogokupets, P. and Dewaele, A. (2007). Equations of state of mgo, au, pt, nacl-b1, and nacl-b2 : Internally consistent high-temperature pressure scales. *High Pressure Research*, 27(4) :431–446.
- [Douglass Jr and Meservey, 1964] Douglass Jr, D. and Meservey, R. (1964). Energy gap measurements by tunneling between superconducting films. i. temperature dependence. *Physical Review*, 135(1A) :A19.
- [Dovesi et al., 2018] Dovesi, R., Erba, A., Orlando, R., Zicovich-Wilson, C. M., Civalieri, B., Maschio, L., Rérat, M., Casassa, S., Baima, J., Salustro, S., et al. (2018). Quantum-mechanical condensed matter simulations with crystal. *Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science*, 8(4) :e1360.
- [Drozdov et al., 2015] Drozdov, A., Eremets, M., Troyan, I., Ksenofontov, V., and Shylin, S. (2015). Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system. *Nature*, 525(7567) :73.
- [Drozdov et al., 2019] Drozdov, A., Kong, P., Minkov, V., Besedin, S., Kuzovnikov, M., Mozaffari, S., Balicas, L., Balakirev, F., Graf, D., Prakapenka, V., et al.

- (2019). Superconductivity at 250 k in lanthanum hydride under high pressures. *Nature*, 569(7757) :528.
- [Duan et al., 2015] Duan, D., Huang, X., Tian, F., Li, D., Yu, H., Liu, Y., Ma, Y., Liu, B., and Cui, T. (2015). Pressure-induced decomposition of solid hydrogen sulfide. *Physical Review B*, 91(18) :180502.
- [Duan et al., 2014] Duan, D., Liu, Y., Tian, F., Li, D., Huang, X., Zhao, Z., Yu, H., Liu, B., Tian, W., and Cui, T. (2014). Pressure-induced metallization of dense (h 2 s) 2 h 2 with high-t c superconductivity. *Scientific reports*, 4 :6968.
- [Durajski et al., 2016] Durajski, A., Szcześniak, R., and Pietronero, L. (2016). High-temperature study of superconducting hydrogen and deuterium sulfide. *Annalen der Physik*, 528(5) :358–364.
- [Einaga et al., 2016] Einaga, M., Sakata, M., Ishikawa, T., Shimizu, K., Erements, M. I., Drozdov, A. P., Troyan, I. A., Hirao, N., and Ohishi, Y. (2016). Crystal structure of the superconducting phase of sulfur hydride. *Nature physics*, 12(9) :835.
- [Eisenstein, 1954] Eisenstein, J. (1954). Superconducting elements. *Reviews of Modern Physics*, 26(3) :277.
- [Eldridge and Staal, 1977] Eldridge, J. and Staal, P. (1977). Far-infrared dispersive-reflection measurements on nacl, compared with calculations based on cubic and quartic anharmonicity. i. room temperature. *Physical Review B*, 16(10) :4608.
- [Eliashberg, 1960] Eliashberg, G. (1960). Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor. *Sov. Phys. JETP*, 11(3) :696–702.
- [Errea et al., 2015] Errea, I., Calandra, M., Pickard, C. J., Nelson, J., Needs, R. J., Li, Y., Liu, H., Zhang, Y., Ma, Y., and Mauri, F. (2015). High-pressure hydrogen sulfide from first principles : A strongly anharmonic phonon-mediated superconductor. *Physical review letters*, 114(15) :157004.
- [Errea et al., 2016] Errea, I., Calandra, M., Pickard, C. J., Nelson, J. R., Needs, R. J., Li, Y., Liu, H., Zhang, Y., Ma, Y., and Mauri, F. (2016). Quantum hydrogen-bond symmetrization in the superconducting hydrogen sulfide system. *Nature*, 532(7597) :81.
- [Fertel and Perry, 1969] Fertel, J. and Perry, C. (1969). Optical phonons in kcl1-xbrx and k1-xrbxi mixed crystals. *Physical Review*, 184(3) :874.
- [Flores-Livas et al., 2019] Flores-Livas, J. A., Boeri, L., Sanna, A., Profeta, G., Arita, R., and Erements, M. (2019). A perspective on conventional high-temperature superconductors at high pressure : Methods and materials. *arXiv preprint arXiv :1905.06693*.

- [Hainzl and Seiringer, 2008] Hainzl, C. and Seiringer, R. (2008). Critical temperature and energy gap for the bcs equation. *Physical Review B*, 77(18) :184517.
- [Hass, 1960] Hass, M. (1960). Temperature dependence of the infrared reflection spectrum of sodium chloride. *Physical Review*, 117(6) :1497.
- [Heil and Boeri, 2015] Heil, C. and Boeri, L. (2015). Influence of bonding on superconductivity in high-pressure hydrides. *Physical Review B*, 92(6) :060508.
- [Hofmeister, 1997] Hofmeister, A. M. (1997). Ir spectroscopy of alkali halides at very high pressures : Calculation of equations of state and of the response of bulk moduli to the $b1 - b2$ phase transition. *Physical Review B*, 56 :5835–5855.
- [Johnson and Bell, 1969] Johnson, K. W. and Bell, E. E. (1969). Far-infrared optical properties of kcl and kbr. *Physical Review*, 187 :1044–1052.
- [Kim et al., 1992] Kim, Y., Li, F., and Diederich, F. (1992). Charge-induced asymmetric phonon broadening in c 60. *Physical Review B*, 45(17) :10169.
- [Kuzmenko, 2004] Kuzmenko, A. (2004). Guide to reffit : software to fit optical spectra.
- [Langerome et al., 2019] Langerome, B., Verseils, M., Capitani, F., Brubach, J.-B., Amzallag, E., Calandrini, E., Creuze, J., and Roy, P. (2019). Probing nacl at high pressure through optical studies and ab initio calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*.
- [Lee et al., 1989] Lee, W., Rainer, D., and Zimmermann, W. (1989). Holstein effect in the far-infrared conductivity of high tc superconductors. *Physica C : Superconductivity*, 159(5) :535–544.
- [Li, 1976] Li, H. (1976). Refractive index of alkali halides and its wavelength and temperature derivatives. *Journal of physical and chemical reference data*, 5(2) :329–528.
- [Li et al., 2014] Li, Y., Hao, J., Liu, H., Li, Y., and Ma, Y. (2014). The metallization and superconductivity of dense hydrogen sulfide. *The Journal of chemical physics*, 140(17) :174712.
- [Loubeyre et al., 2019] Loubeyre, P., Occelli, F., and Dumas, P. (2019). Observation of a first order phase transition to metal hydrogen near 425 gpa. *arXiv preprint arXiv :1906.05634*.
- [Marsiglio et al., 1988] Marsiglio, F., Akis, R., and Carbotte, J. (1988). Eliashberg theory in the very strong coupling regime. *Physica C : Superconductivity*, 153 :223–224.

- [Marsiglio et al., 2001] Marsiglio, F., Carbotte, J., and Schachinger, E. (2001). Sum rule for optical scattering rates. *Physical Review B*, 65(1) :014515.
- [Mattis and Bardeen, 1958] Mattis, D. and Bardeen, J. (1958). Theory of the anomalous skin effect in normal and superconducting metals. *Physical Review*, 111(2) :412.
- [McWilliams et al., 2012] McWilliams, R. S., Spaulding, D. K., Eggert, J. H., Celliers, P. M., Hicks, D. G., Smith, R. F., Collins, G. W., and Jeanloz, R. (2012). Phase transformations and metallization of magnesium oxide at high pressure and temperature. *Science*, 338(6112) :1330–1333.
- [Migdal, 1958] Migdal, A. (1958). Interaction between electrons and lattice vibrations in a normal metal. *Sov. Phys. JETP*, 7(6) :996–1001.
- [Miles, 1976] Miles, P. (1976). High transparency infrared materials. *Optical Engineering*, 15(5) :155451.
- [Mitrović et al., 1984] Mitrović, B., Zarate, H., and Carbotte, J. (1984). The ratio $2\delta_0/k_B T_c$ within eliashberg theory. *Physical Review B*, 29(1) :184.
- [Mitsuishi et al., 1962] Mitsuishi, A., Yamada, Y., and Yoshinaga, H. (1962). Reflection measurements on reststrahlen crystals in the far-infrared region. *Journal of the Optical Society of America*, 52(1) :14–16.
- [Mitsuishi et al., 1959] Mitsuishi, A., Yoshinaga, H., and Fujita, S. (1959). The far infrared reflectivity of nacl, kcl and kbr crystals. *Journal of the Physical Society of Japan*, 14(1) :110–110.
- [Nagamatsu et al., 2001] Nagamatsu, J., Nakagawa, N., Muranaka, T., Zenitani, Y., and Akimitsu, J. (2001). Superconductivity at 39 k in magnesium diboride. *nature*, 410(6824) :63.
- [Nicol and Carbotte, 2015] Nicol, E. and Carbotte, J. (2015). Comparison of pressurized sulfur hydride with conventional superconductors. *Physical Review B*, 91(22) :220507.
- [Norman, 2011] Norman, M. R. (2011). The challenge of unconventional superconductivity. *Science*, 332(6026) :196–200.
- [Onnes, 1991] Onnes, H. K. (1991). Further experiments with liquid helium. g. on the electrical resistance of pure metals, etc. vi. on the sudden change in the rate at which the resistance of mercury disappears. In *Through Measurement to Knowledge*, pages 267–272. Springer.
- [Ono, 2010] Ono, S. (2010). The equation of state of b2-type nacl. *Journal of Physics : Conference Series*, 215(1) :012196.

-
- [Ozawa et al., 2011] Ozawa, H., Takahashi, F., Hirose, K., Ohishi, Y., and Hirao, N. (2011). Phase transition of feo and stratification in earth’s outer core. *Science*, 334(6057) :792–794.
- [Rice and Choi, 1992] Rice, M. and Choi, H.-Y. (1992). Charged-phonon absorption in doped c 60. *Physical Review B*, 45(17) :10173.
- [Sakai et al., 2011] Sakai, T., Ohtani, E., Hirao, N., and Ohishi, Y. (2011). Equation of state of the nacl-b2 phase up to 304 gpa. *Journal of Applied physics*, 109(8) :084912.
- [Sharapov and Carbotte, 2005] Sharapov, S. and Carbotte, J. (2005). Effects of energy dependence in the quasiparticle density of states on far-infrared absorption in the pseudogap state. *Physical Review B*, 72(13) :134506.
- [Steinhauser, 2008] Steinhauser, G. (2008). Cleaner production in the solvay process : general strategies and recent developments. *Journal of Cleaner Production*, 16(7) :833–841.
- [Stolen and Dransfeld, 1965] Stolen, R. and Dransfeld, K. (1965). Far-infrared lattice absorption in alkali halide crystals. *Physical Review*, 139(4A) :A1295.
- [Timusk and Tanner, 1989] Timusk, T. and Tanner, D. B. (1989). Infrared properties of high T_c superconductors. In *Physical Properties of High Temperature Superconductors I*, pages 339–407. World Scientific.
- [Townsend and Sutton, 1962] Townsend, P. and Sutton, J. (1962). Investigation by electron tunneling of the superconducting energy gaps in nb, ta, sn, and pb. *Physical Review*, 128(2) :591.
- [Ummarino, 2013] Ummarino, G. A. (2013). 13 eliashberg theory. *Emergent Phenomena in Correlated Matter*.
- [Webb et al., 2015] Webb, G., Marsiglio, F., and Hirsch, J. (2015). Superconductivity in the elements, alloys and simple compounds. *Physica C : Superconductivity and its applications*, 514 :17–27.
- [Wigner and Huntington, 1935] Wigner, E. and Huntington, H. á. (1935). On the possibility of a metallic modification of hydrogen. *The Journal of Chemical Physics*, 3(12) :764–770.
- [Zheng and Walmsley, 2008] Zheng, X. and Walmsley, D. (2008). Temperature-dependent gap edge in strong-coupling superconductors determined using the eliashberg-nambu formalism. *Physical Review B*, 77(10) :104510.
- [Zimmermann et al., 1991] Zimmermann, W., Brandt, E., Bauer, M., Seider, E., and Genzel, L. (1991). Optical conductivity of bcs superconductors with arbitrary purity. *Physica C : Superconductivity*, 183(1-3) :99–104.

Troisième partie

Développement d'un ensemble spectroscopique sub-Kelvin

Introduction

La troisième partie de ce mémoire est consacrée à la description d'un développement instrumental, qui visait à caractériser la réponse optique de matériaux par spectroscopie infrarouge/téraherz à des températures sub-Kelvin. Cet environnement échantillon doit permettre l'observation de phénomènes physiques ayant lieu à très basses énergies, et est par exemple adapté à l'étude de supraconducteurs conventionnels, dont les transitions ont lieu à très basses températures.

Dans le premier chapitre, le principe d'un réfrigérateur à désaimantation adiabatique est décrit, avec les principaux éléments présents, les étapes de refroidissement et les performances initiales du système avant modification. Ensuite, le développement instrumental complet est présenté et trois catégories sont distinguées : mécanique pour toutes les enceintes, optique pour le transport du faisceau et cryogénique pour la conduction du froid jusqu'à l'échantillon. Toutes les modifications et extensions apportées doivent respecter de nombreuses contraintes, qui sont également énoncées.

Dans le deuxième chapitre, un résumé est fait quant aux nouvelles performances de ce nouvel environnement échantillon. Pour les performances cryogéniques, la température minimale accessible dépend des conditions expérimentales, telles que la gamme spectrale du faisceau exploité pour les mesures ou les ouvertures optiques, et plusieurs cas sont exposés. Les performances optiques sont également mentionnées, avec des rapports bruit-sur-signal pour les différents modes de mesure.

Le troisième chapitre présente une étude spectroscopique exploitant ce réfrigérateur à désaimantation adiabatique pour la mesure de couches minces supraconductrices de Nb fournies par des collaborateurs de l'institut Néel (Grenoble, France). Après quelques rappels sur la supraconductivité dans ce matériau, les résultats des expériences effectuées sur la ligne AILES sont interprétés à l'aide de calculs réalisés en collaboration avec des théoriciens de l'université McMaster (Hamilton, Canada). En particulier, la signature du gap supraconducteur est étudiée en fonction de l'épaisseur et permet de valider le mécanisme conventionnel dans des films quasi-bidimensionnels.

Chapitre 1

Développement instrumental

Sommaire

1.1	Températures sub-Kelvin	128
1.1.1	Contexte	128
1.1.2	Cycle de désaimantation adiabatique	128
1.1.3	Cryostat pulsé à double étages	132
1.2	Description des éléments	133
1.2.1	Ensemble ADR	133
1.2.2	Enceintes et écrans thermiques	134
1.3	Contraintes techniques	135
1.3.1	Contexte	135
1.3.2	Mécaniques	136
1.3.3	Optiques	136
1.3.4	Cryogéniques	137
1.4	Développements techniques	138
1.4.1	Mécaniques	138
1.4.2	Optiques	140
1.4.3	Cryogéniques	145

1.1 Températures sub-Kelvin

1.1.1 Contexte

Pour atteindre des températures sub-Kelvin, la technologie de la dilution est généralement employée. Ces cryostats se basent sur un mélange des deux isotopes ^3He et ^4He , et la dilution des atomes de ^3He dans la phase ^4He est à l'origine de l'absorption d'énergie. Ce système est actuellement l'option privilégiée pour le refroidissement de matériaux à de très basses températures. Cependant, ces cryostats sont coûteux et encombrants [Hall et al., 1966].

Lorsque le refroidissement requis est temporaire, comme pour une mesure spectroscopique ou de transport électrique, un intérêt particulier est porté depuis les années 1990 aux réfrigérateurs à désaimantation adiabatique (ADR). Avec ces équipements, la température minimale accessible est de l'ordre de 50 mK. De plus, cette technologie est moins onéreuse et son utilisation est relativement simple. Enfin, la consommation d'hélium est fortement réduite [Timbie et al., 1990].

1.1.2 Cycle de désaimantation adiabatique

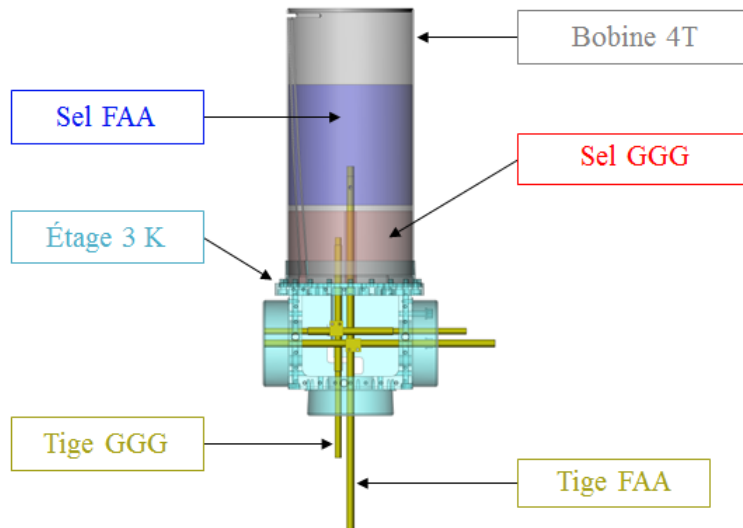


FIGURE 1.1 – Sels paramagnétiques FAA et GGG superposés dans la bobine supraconductrice. Des tiges cryogéniques indépendantes y sont reliées.

Les cryostats ADR utilisent le principe de l'effet magnétocalorique, soit la désaimantation de sels paramagnétiques rendue possible grâce à une bobine supraconductrice [Pecharsky and Gschneidner Jr, 1999]. Le système ADR choisi pour ce développement, représenté dans la fig. 1.1, est le modèle Rainier 103 de la marque HPD Inc.,

qui exploite deux sels sous forme de disques superposés : du sulfate d'ammonium ferrique (FAA pour "ferric ammonium alum") et du grenat de gadolinium-gallium (GGG pour "Gadolinium gallium garnet"). Ces deux sels sont thermiquement isolés l'un de l'autre et sont indépendamment reliés à une tige cryogénique en cuivre recouverte d'or. Un support échantillon peut être mis en contact thermique avec l'une de ces tiges.

Comme ces sels sont paramagnétiques, leurs atomes sont assimilés à des dipôles magnétiques désordonnés et leur orientation peut donc être contrôlée par un champ magnétique. Pour abaisser la température de l'échantillon à 50 mK, il est nécessaire de déclencher un cycle automatique de désaimantation adiabatique, après le refroidissement préalable des sels à 3 K. Ce cycle magnétique comporte lui-même trois étapes successives, représentées dans la fig. 1.2 et détaillées par la suite.

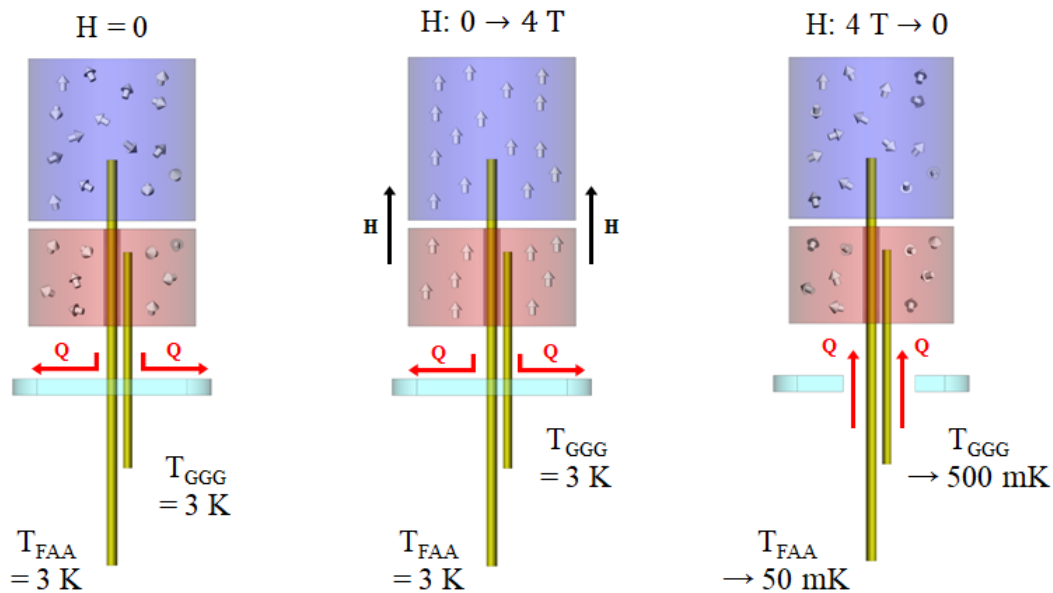


FIGURE 1.2 – Représentation des étapes d'un cycle de désaimantation adiabatique. (Gauche) État initial. (Milieu) Application et saturation du champ magnétique. (Droite) Isolation du système et refroidissement. Les flèches noires représentent l'orientation du champ magnétique et les flèches rouges correspondent aux transferts thermiques.

- État initial : les sels paramagnétiques et les tiges cryogéniques sont refroidis à une température de 3 K. Les dipôles magnétiques de FAA et GGG n'ont aucune orientation préférentielle et l'entropie du système est alors maximale.
- Étape 1 (durée 45 minutes) - augmentation du champ magnétique : un courant est envoyé dans la bobine supraconductrice entourant les sels, ce qui a pour effet d'induire un champ magnétique. Ce courant est augmenté progressivement jusqu'à atteindre la valeur maximale du champ magnétique, environ

4 T. Pendant cette augmentation, les dipôles magnétiques s'alignent selon l'orientation du champ magnétique et l'entropie diminue. Ainsi, l'énergie interne du système augmente mais la température est maintenue à 3 K grâce à un contact avec l'environnement extérieur. Cette étape permet la magnétisation à basse température constante.

- Étape 2 (durée 2 heures) - saturation du champ magnétique : la valeur maximale du champ magnétique est maintenue de façon à s'assurer de l'alignement de la totalité des dipôles.
- Étape 3 (durée 45 minutes) - diminution du champ magnétique : les sels sont isolés thermiquement de l'environnement extérieur et le courant est progressivement diminué jusqu'à devenir nul. Le champ magnétique ne fixe alors plus l'orientation, et les dipôles cherchent à absorber de l'énergie pour se désaligner afin de maximiser l'entropie du système. Comme les sels sont isolés, les seules sources d'énergie disponibles sont les tiges cryogéniques, qui deviennent les points froids du cryostat auxquels sont connectés les portes échantillons. Cette étape constitue la désaimantation adiabatique, car aucun transfert thermique n'existe avec l'extérieur.

Le temps total d'un cycle de désaimantation adiabatique est de 4 h, ce qui est à prendre en compte dans l'évaluation de la durée d'une mesure spectroscopique. L'évolution de la température en fonction de l'étape du cycle magnétique est montrée dans la fig. 1.3.

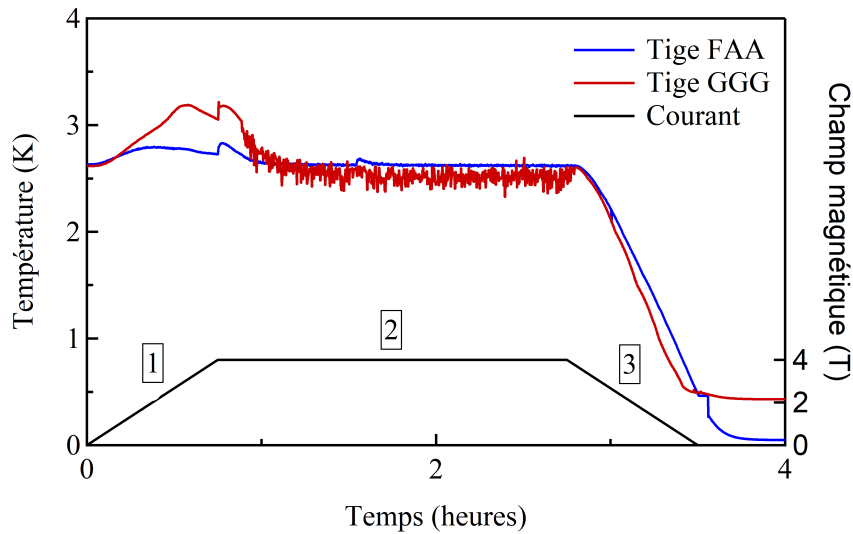


FIGURE 1.3 – Temps de refroidissement des tiges cryogéniques FAA (bleu) et GGG (rouge). Les étapes du cycle de désaimantation adiabatique sont identifiées : 1 - Magnétisation, 2 - Saturation, 3 - Désaimantation.

Ainsi, pour les deux premières étapes du cycle, soit l'augmentation du champ magnétique (étape 1) et la saturation (étape 2), la température des tiges reste stable aux alentours de 3 K, car les sels sont en contact avec l'extérieur. Quelques fluctuations apparaissent lorsque le champ magnétique atteint sa valeur maximale pendant l'étape 2. En début d'étape 3, les sels sont isolés de l'environnement extérieur et la température chute rapidement quand le champ magnétique diminue. Les tiges atteignent des températures inférieures à 1 K juste après la fin du cycle magnétique, et la température minimale accessible dépend de la nature des sels. Ce système permet d'atteindre 47 mK pour la tige reliée au FAA et 430 mK pour celle reliée au GGG. Un porte échantillon est généralement connecté au point le plus froid, c'est-à-dire à la tige du FAA. La tige GGG peut être exploitée pour refroidir d'autres éléments, tel que décrit par la suite. La fig. 1.4 montre la stabilisation à ces températures.

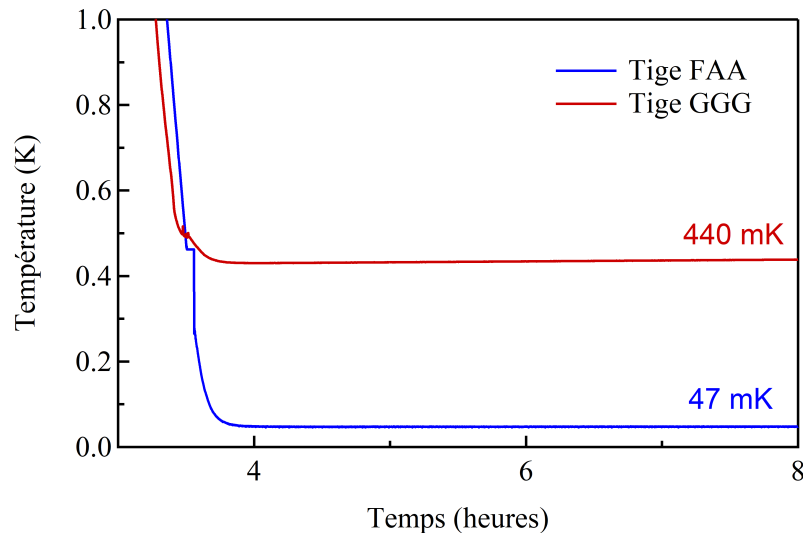


FIGURE 1.4 – Temps de refroidissement des tiges cryogéniques FAA (bleu) et GGG (rouge) centré sur la zone des températures sub-Kelvin.

Les températures minimales du FAA et GGG peuvent être maintenues pendant plusieurs heures. Cette durée est suffisamment longue pour réaliser des mesures par spectroscopie IR à basse résolution. Les performances cryogéniques pour FAA et GGG sont détaillées ci-dessous.

FAA :

- 15 heures à $T < 50$ mK
- 80 heures à $T < 70$ mK
- 145 heures à $T < 100$ mK

GGG :

- 10 heures à $T < 450$ mK
- 35 heures à $T < 500$ mK
- 95 heures à $T < 600$ mK

Ces durées sont valables pour le système avant modification, c'est-à-dire avant son adaptation pour la réalisation des mesures spectroscopiques.

1.1.3 Cryostat pulsé à double étages

Un cryostat à tube pulsé double étages est utilisé pour effectuer le refroidissement préalable de 300 K à 3 K, la température nécessaire pour déclencher le cycle de désaimantation adiabatique. Pour ce cryostat à tube pulsé double étage, la température d'équilibre est de 60 K au niveau du premier étage ("étage 60 K") et de 3 K pour le second étage ("étage 3 K"). Les sels cryogéniques sont en contact avec le second étage. La fig. 1.5 montre cet ensemble.

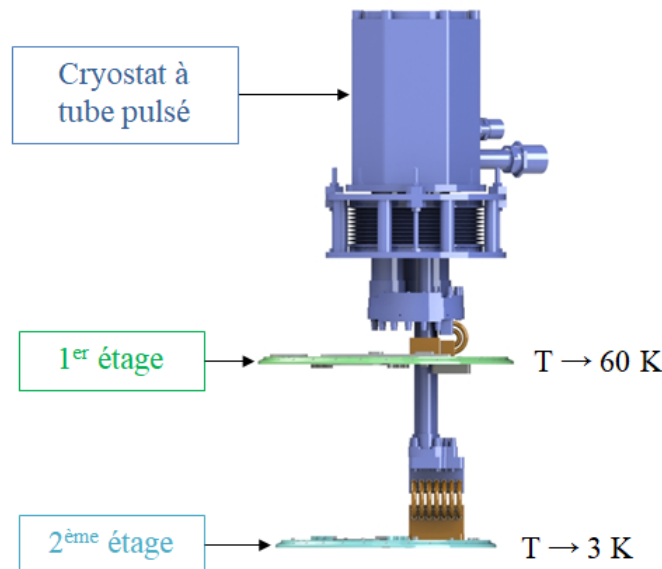


FIGURE 1.5 – Cryostat à tube pulsé avec les deux étages refroidis à 60 K et 3 K.

Lors de ce refroidissement préalable, le premier étage atteint son équilibre de 60 K en approximativement 10 heures. Le second étage est quant à lui refroidi à 3 K au bout de 18 heures. L'évolution de la température des deux étages en fonction de la température est présentée dans la fig. 1.6. La durée importante de ce refroidissement est liée à la quantité élevée de matériaux au sein de l'ADR.

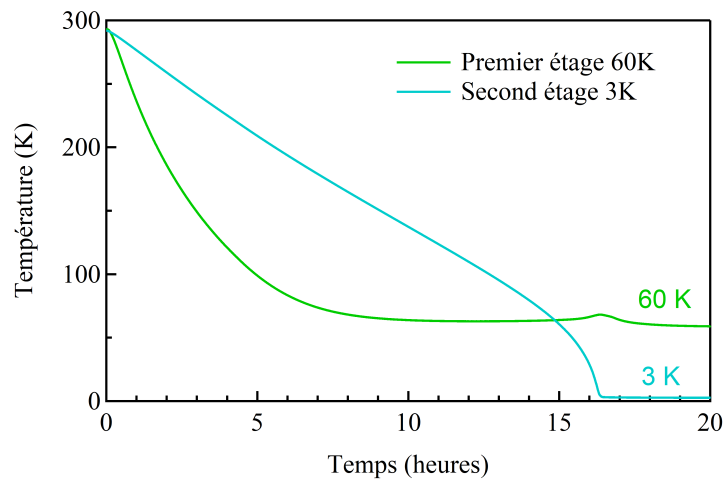


FIGURE 1.6 – Temps de refroidissement des étages 60 K (vert) et 3 K (bleu) de la température ambiante à leur température d'équilibre.

Pour résumer, lorsque l'ensemble est à température ambiante, il est d'abord nécessaire de refroidir le système pendant 18 heures, afin que le second étage, les sels FAA et GGG atteignent une température d'équilibre de 3 K. Ensuite, le cycle de désaimantation adiabatique peut être déclenché et les trois étapes s'effectuent en 4 heures. La température du porte échantillon diminue jusqu'à 47 mK à la fin du cycle magnétique pour rester à cette température pendant pour plusieurs heures.

1.2 Description des éléments

1.2.1 Ensemble ADR

Le cryostat à tube pulsé, les sels et les tiges présentés précédemment constituent les composants principaux de l'ensemble ADR. Tous ces éléments sont fixés mécaniquement à un plateau support à l'aide de plots réalisés en matériaux isolants thermiques. Le froid amené par le cryostat est transféré aux étages 60 K et 3 K via des éléments en cuivre. Les sels et la bobine supraconductrice sont placés dans un bouclier magnétique pour éviter que le champ n'atteigne le porte échantillon. La fig. 1.7 montre les principaux éléments de l'ensemble ADR.

Au niveau de l'étage 3 K, les réservoirs de sels peuvent être découplés thermiquement de l'étage 3 K et de l'environnement extérieur grâce à une motorisation de précision. Ce mécanisme ne peut être décrit précisément car il fait l'objet d'un brevet industriel. Sur cet étage se trouvent également de nombreuses connectiques pour la lecture des capteurs de températures, de courant et de tension.

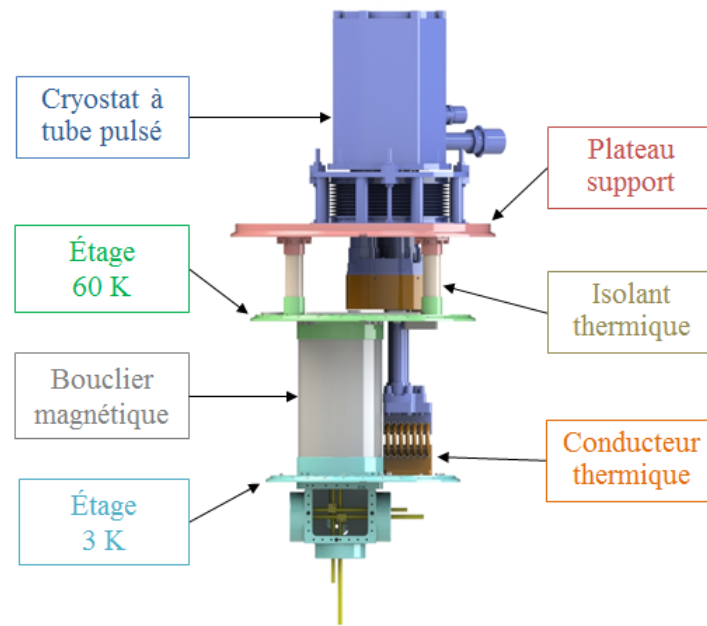


FIGURE 1.7 – Principaux composants d'un système ADR.

1.2.2 Enceintes et écrans thermiques

Comme tous types de cryostat, l'ADR est refroidi sous un vide secondaire pour éviter la condensation de l'eau. Tous les éléments placés en dessous du plateau support sont donc insérés dans une enceinte à vide en aluminium. Cet ensemble peut atteindre un vide secondaire, soit $P < 10^{-5}$ mbar. L'enceinte à vide, ou extérieure, étant à température ambiante, l'émission 300 K doit être écrantée pour atteindre la température de 50 mK sur l'échantillon. En effet, le rayonnement parasite a pour conséquence de dégrader drastiquement les performances cryogéniques, en augmentant la température minimale et en réduisant le temps pendant lequel cette température est maintenue. Il est donc nécessaire de placer deux écrans thermiques concentriques en aluminium respectivement reliés aux étages 60 K et 3 K. Sans ces écrans thermiques, les deux étages n'atteindraient pas leur valeur d'équilibre de 60 K et 3 K, et le cycle magnétique ne peut pas être démarré. Toutes ces enceintes sont représentées dans la fig. 1.8.

L'ensemble ADR est généralement dédié à des mesures de transport électrique, qui nécessitent seulement des passages électriques. Dans la version avant modification, l'enceinte extérieure et les écrans thermiques ne possèdent donc aucun d'ouverture optique. Ces écrans ne sont clairement pas adaptés à la spectroscopie IR et un développement instrumental important est donc requis.

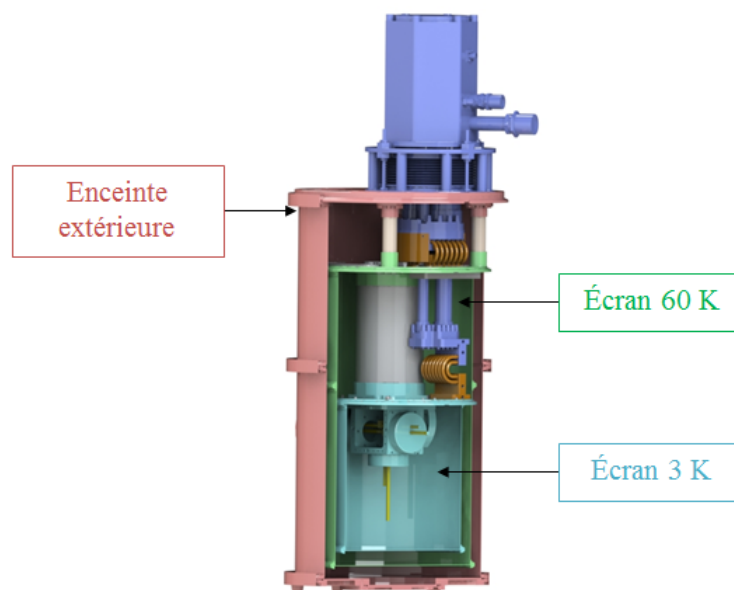


FIGURE 1.8 – Principaux composants d'un système ADR avec l'enceinte extérieure et les écrans thermiques.

1.3 Contraintes techniques

1.3.1 Contexte

Le système permet d'atteindre une température de 47 mK au point le plus froid pendant plusieurs heures. L'objectif est d'adapter cet équipement afin de le rendre compatible avec les mesures optiques et en particulier de développer un ensemble permettant le transport du faisceau jusqu'à l'échantillon refroidi. Toutes les modifications réalisées ont pour but de maximiser les performances optiques en maintenant autant que possible les performances cryogéniques, ce qui implique des développements suivant trois domaines techniques exposés ci-dessous.

- mécanique : le développement doit respecter l'encombrement dû à la pièce et à l'espace disponible, il doit permettre le déplacement du système, et certaines ouvertures doivent être prévues.
- optique : les miroirs et autres éléments doivent assurer le transport du faisceau pour les différents modes de mesures, en respectant les distances de travail.
- cryogénique : les modifications doivent tenir compte de la température minimale de l'échantillon, de la conduction du froid, et de l'isolation thermique.

Les contraintes liées à ces différents domaines sont bien entendu interdépendantes. Cependant, afin de simplifier cette présentation, les modifications mécaniques sont discutées en premier lieu, puis le choix de l'optique est détaillé, et pour finir, le système cryogénique est décrit.

1.3.2 Mécaniques

Les contraintes mécaniques principales consistent à adapter la chambre à vide de manière à la rendre compatible avec la mesure optique et le passage d'un faisceau de photons. Pour cela, des ouvertures optiques doivent être apportées aux différentes enceintes. Le chargement de l'échantillon est également un défi technique, car une ouverture suffisamment large doit permettre l'accès à travers la chambre à vide et les écrans thermiques.

Les contraintes mécaniques sont les suivantes :

- Une connexion aisée de l'ADR à la station spectroscopique :
Les environnements échantillon sont régulièrement interchangeables et il doit être possible de pouvoir coupler ou découpler tout l'ensemble à l'interféromètre.
- Un accès simple aux éléments présents dans l'ADR :
Il est nécessaire de pouvoir changer l'échantillon et/ou les conditions expérimentales facilement entre plusieurs séries de mesures.
- Un système de pompage permettant d'atteindre un vide secondaire :
La chambre à vide et le pompage doivent être compatibles avec un vide de 10^{-5} mbar (ou mieux) afin de limiter les absorptions atmosphériques et la condensation de glace.

1.3.3 Optiques

Le cryostat ADR doit permettre des mesures jusqu'au THz, ce qui implique de nombreuses contraintes optiques. En effet, la source synchrotron dans ce domaine possède une étendue plus élevée que celle des autres gammes spectrales. De ce fait, des optiques de grandes dimensions sont requises. De plus, le système optique doit aussi bien permettre les mesures de réflectivité et de transmission. Il est également important de disposer de caméras afin de pouvoir optimiser la position du faisceau sur l'échantillon.

Les contraintes optiques sont les suivantes :

- Un point focal au niveau du porte échantillon de 1 mm (ou moins) :
La tâche de focalisation doit être plus petite que l'échantillon.
- La combinaison de mesures en transmission ou en réflectivité :
Selon la nature des échantillons étudiés, les mesures en réflectivité (principalement pour les métaux) ou en transmission (mieux adaptées pour les isolants) doivent être possibles.

- La visualisation de l'échantillon permettant l'alignement optique *in-situ* :
À cause de la contraction thermique liée au refroidissement, un alignement *in-situ* est requis, ce qui doit être possible à l'aide d'une caméra visible.
- La motorisation *in-situ* d'éléments optiques spécifiques :
Certains miroirs motorisés doivent permettre de compenser le désalignement lié à la contraction thermique ou à la mise sous vide sans avoir à mettre à l'air les différentes enceintes.

1.3.4 Cryogéniques

La température minimale du système avant modification est de 47 mK. Cependant, ce seuil est plus élevé lorsque des ouvertures optiques sont présentes pour les mesures spectroscopiques. En effet, le faisceau IR et surtout le rayonnement ambiant des enceintes échauffent le système. De plus, une adaptation doit être faite pour amener le froid jusqu'à l'échantillon. Enfin, les contacts mécaniques doivent être thermiquement isolés car ils sont également susceptibles de dégrader la température minimale.

Les contraintes cryogéniques sont les suivantes :

- La minimisation des ouvertures destinées au passage du faisceau :
Les ouvertures optiques doivent être réduites pour limiter les radiations parasites incidentes sur l'échantillon, tout en restant adaptées au passage du faisceau.
- Le filtrage des ouvertures optiques :
La minimisation du rayonnement ambiant incident sur l'échantillon doit être réalisée au moyen de filtres placés sur les ouvertures de façon à ne laisser passer que la gamme spectrale nécessaire aux mesures spectroscopiques.
- Le contact thermique entre le support échantillon et le point froid :
Le support échantillon doit être lié thermiquement à la tige cryogénique du FAA pour conduire le froid.
- Optiques refroidies avant et après l'échantillon :
Les miroirs qui permettent la focalisation au niveau de l'échantillon doivent être refroidis pour limiter les sources directes d'émission thermique et ainsi minimiser leur impact sur la température minimale atteinte.
- Température inférieure à 200 mK au niveau de l'échantillon :
L'objectif de ce développement est de pouvoir réaliser des mesures spectroscopiques reproductibles avec le faisceau synchrotron jusqu'à des températures de 200 mK, ou moins.

1.4 Développements techniques

1.4.1 Mécaniques

La mécanique initiale du cryostat étant inadaptée à des mesures optiques, il a été nécessaire de développer une nouvelle chambre à vide ainsi que des enceintes qui jouent le rôle d'écrans thermiques. Les modélisations numériques et la mise en plan des pièces ont été réalisées à l'aide du logiciel SolidWorks, avec les conseils d'un atelier mécanique.

La nouvelle enceinte à vide, montrée dans la fig. 1.9, possède une section rectangulaire mais elle présente également un adaptateur cylindrique permettant de la connecter au plateau support de l'ADR. Sur la partie à base rectangulaire, une plaque amovible placée sur la face arrière permet l'accès rapide à l'échantillon. Sur le côté opposé, deux ouvertures circulaires ont été créées pour le passage du faisceau à l'aller et au retour. Sur un troisième côté, une fenêtre est insérée permettant un accès aisé aux filtres spectraux. Enfin, au niveau de la plaque inférieure, une bride permet de connecter directement le système de pompage.

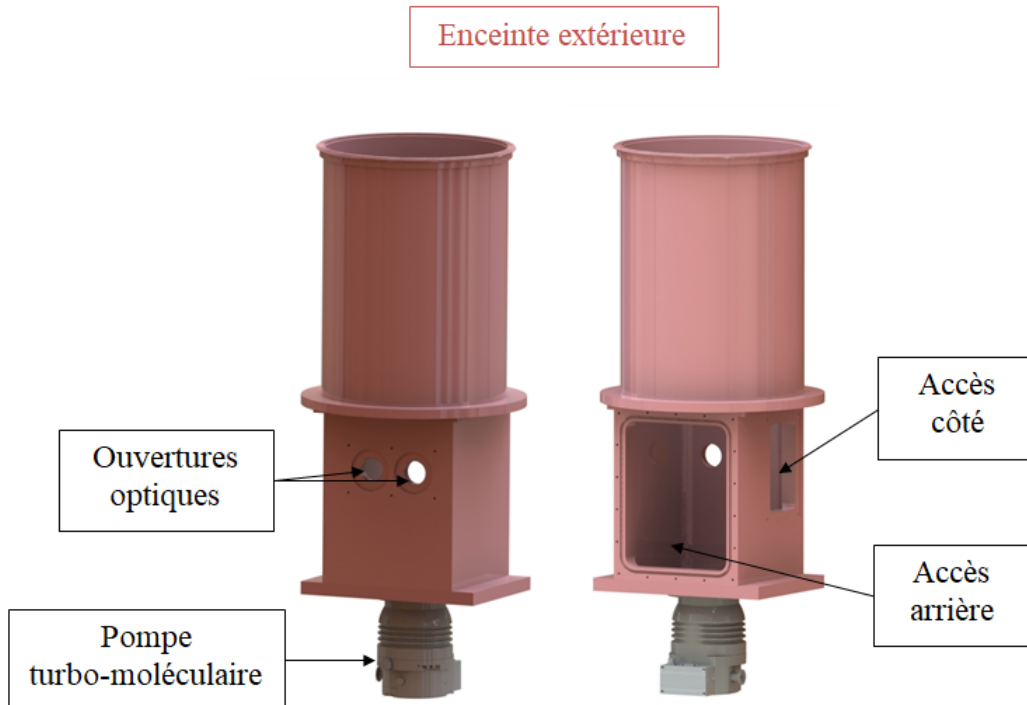


FIGURE 1.9 – Enceinte extérieure adaptée aux mesures spectroscopiques avec des ouvertures optiques, un système de pompage, des accès à l'arrière et sur le côté.

L'adaptateur de la chambre extérieure est en acier permettant les soudures. De par sa forme cylindrique, la pression atmosphérique est répartie de façon uniforme et une épaisseur de 2 mm est ainsi suffisante pour éviter les déformations sous vide. Concernant la chambre à base rectangulaire, la pression n'est pas homogène et une épaisseur de 2.5 cm est nécessaire pour minimiser les déformations lors de la mise sous vide. Le matériau de cette partie basse est de l'aluminium, usiné à partir d'un bloc massif.

Cette géométrie dicte la forme des écrans thermiques 3 K et 60 K, représentés dans la fig. 1.10. Comme la chambre à vide, ils possèdent une partie basse à base rectangulaire et un adaptateur cylindrique se connectant respectivement aux étages 3 K et 60 K. L'ouverture placée à l'arrière permet le changement de l'échantillon et deux ouvertures optiques ont été insérées à l'avant pour le passage du faisceau.

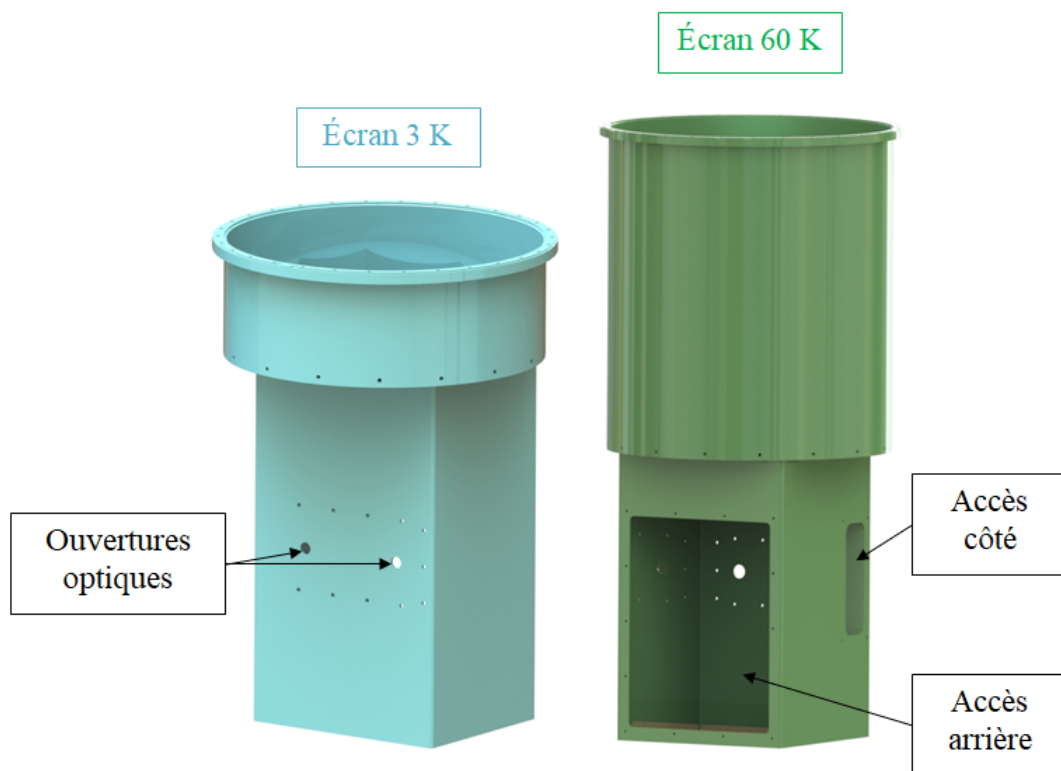


FIGURE 1.10 – Écrans thermiques adaptés aux mesures spectroscopiques avec des ouvertures optiques, des accès à l'arrière et sur le côté.

Afin que ces deux pièces soient efficaces dans leur rôle d'écrans thermiques, le matériau utilisé se doit être un bon conducteur thermique refroidi de façon homogène, c'est pourquoi de l'aluminium a été choisi. De plus, comme les écrans sont dans le vide de l'enceinte, aucune pression ne s'exerce sur leurs parois et des tôles de 2 mm d'épaisseur sont suffisantes.

En résumé, la combinaison de cette enceinte extérieure et des deux écrans thermiques, illustrée dans la fig. 1.11, permet le raccord à l'instrument de mesure grâce à une bride intermédiaire. De plus, un accès par une plaque amovible à l'arrière permet de changer l'échantillon aisément. Le système de pompage et la qualité de l'usinage permettent d'atteindre 10^{-6} mbar, soit un vide secondaire, en moins d'une heure ce qui est suffisant pour démarrer le cycle de refroidissement par le cryostat. Pour finir, des ouvertures circulaires et concentriques ont été percées dans les trois enceintes pour le passage du faisceau IR.

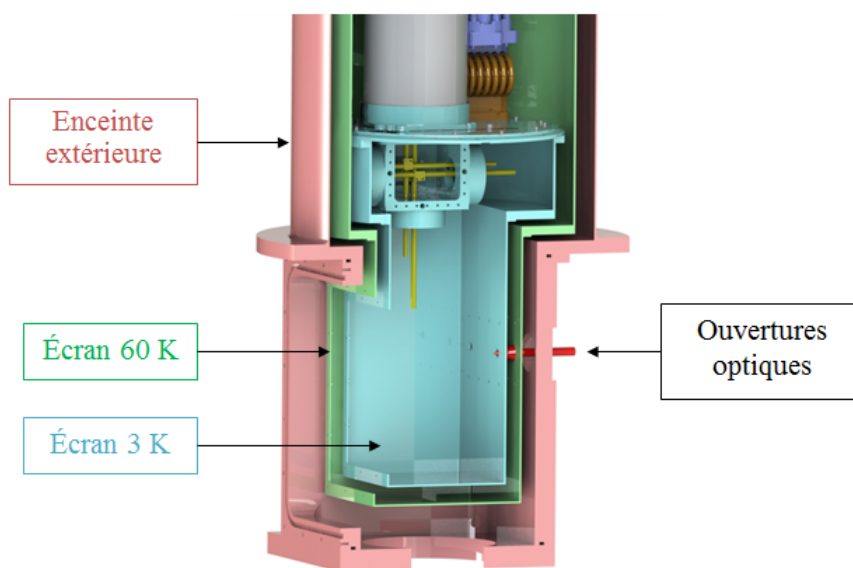


FIGURE 1.11 – Ensemble ADR avec les nouvelles enceintes développées. La flèche rouge simule le faisceau à travers les ouvertures optiques.

1.4.2 Optiques

Le passage du faisceau de l'extérieur à l'intérieur de l'ADR se fait à travers les trois enceintes, comme montré dans la fig. 1.12. Afin de minimiser la taille de leurs ouvertures optiques, et ainsi limiter le rayonnement ambiant atteignant l'échantillon, le faisceau est focalisé au niveau de l'écran 3 K, le point critique. Ce point focal possède un diamètre d'environ 2 mm, ce qui permet de réduire fortement la taille des ouvertures circulaires. Dans l'enceinte de l'ADR, le faisceau est à nouveau focalisé sur l'échantillon grâce à un miroir ellipsoïdal. Ce point focal est de 1 mm. Le transport du faisceau après son passage à travers l'échantillon est équivalent au chemin incident.

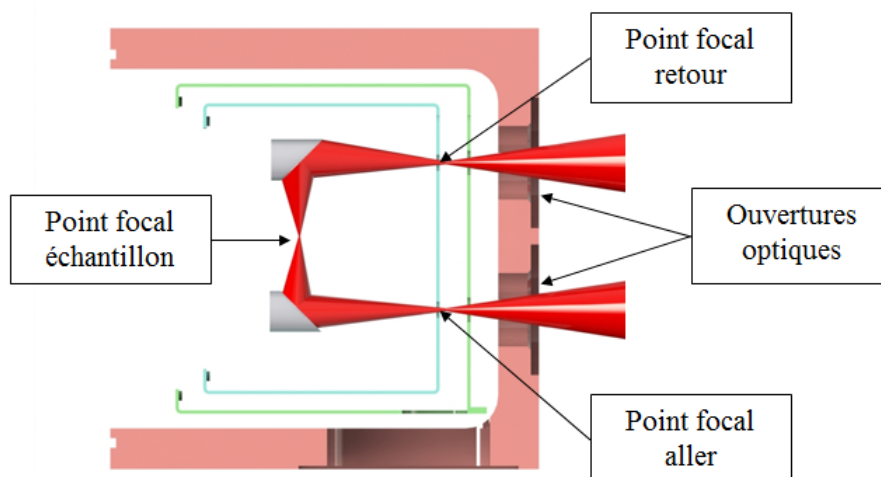


FIGURE 1.12 – Chemin optique du faisceau à travers les nouvelles enceintes. Des points focaux sont placés au niveau de l'écran 3 K et de l'échantillon.

Afin de contrôler la taille des ouvertures et de la gamme spectrale de la mesure, un système à deux glissières a été développé (une pour chaque enceinte thermique), comme montré dans la fig. 1.13.

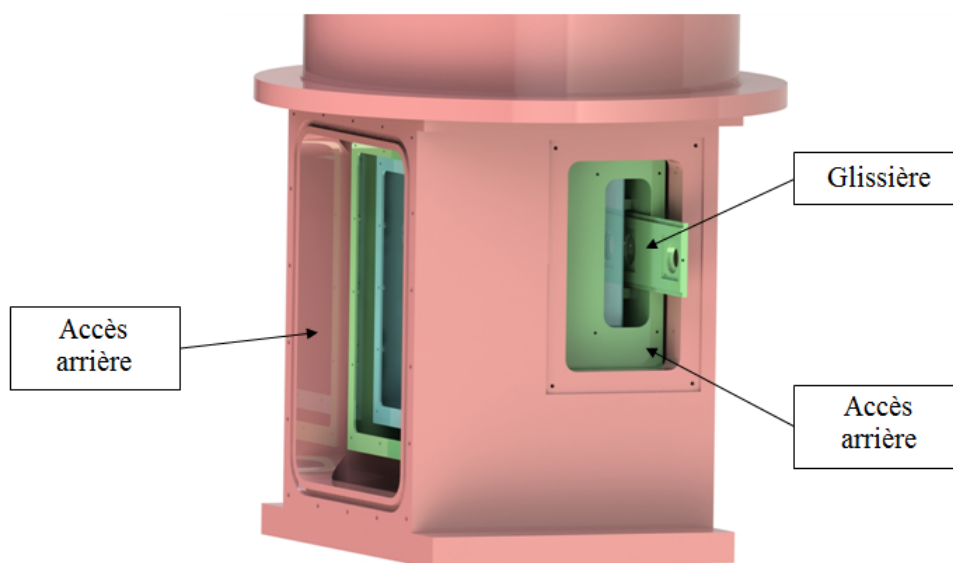


FIGURE 1.13 – Accès par l'arrière pour le changement de l'échantillon et sur le côté pour le changement des filtres et des iris.

Chaque glissière possède deux supports de filtres spectraux, pour l'entrée et pour la sortie du faisceau, avec la possibilité de placer également deux iris indépendants. Lorsque l'ADR est à l'atmosphère, les éléments peuvent être changés à l'aide d'une trappe placée sur le côté. Ce système permet d'adapter les ouvertures optiques et la

gamme spectrale de la mesure spectroscopique, respectivement grâce aux iris et aux filtres. Ainsi, plus l'iris est de petite dimension, plus l'alignement est délicat mais aussi plus la température minimale est abaissée. Au contraire, un iris plus grand présente l'avantage d'un passage du faisceau plus aisé mais entraîne une augmentation de la température ultime à cause des pertes par rayonnement. De même, plus la gamme spectrale est réduite par les filtres, plus les performances en température sont améliorées.

L'ensemble des optiques doit donc permettre de transporter le faisceau provenant de l'interféromètre jusqu'à l'ADR puis de l'amener vers les détecteurs. Ce parcours optique doit être compatible avec les deux modes de mesure (réflectivité et transmission) et permettre la visualisation du faisceau sur l'échantillon à l'aide d'une caméra visible. De plus, comme la gamme spectrale des mesures à très basse température doit s'étendre jusqu'au domaine THz, pour lequel la taille du faisceau synchrotron collimaté est d'environ 50 mm, la dimension des miroirs est importante. Ces contraintes excluent l'utilisation du compartiment échantillon de l'interféromètre pour réaliser le conditionnement du faisceau avant son passage dans l'ADR à cause du manque d'espace disponible. Il a donc été nécessaire de développer un compartiment optique intermédiaire entre l'interféromètre et le cryostat ADR, tel que présenté dans la fig. 1.14.

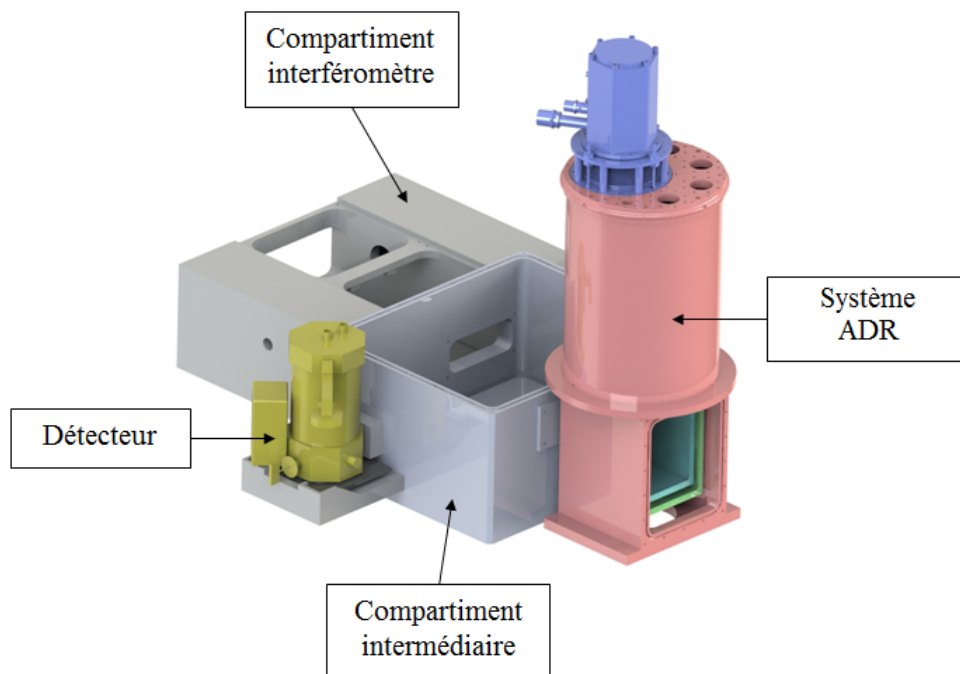


FIGURE 1.14 – Ensemble ADR connecté au compartiment intermédiaire dédié au conditionnement du faisceau.

Cette chambre intermédiaire est plaquée entre le compartiment échantillon de l'interféromètre et l'enceinte extérieure de l'ADR. Elle est cependant isolée du cryostat au moyen de deux fenêtres en diamant, transparentes dans les domaines IR, THz et visible. Ainsi, l'ADR peut être en fonctionnement sous vide pendant que le compartiment intermédiaire est à l'atmosphère, facilitant ainsi les alignements optiques.

Dans cette enceinte, le faisceau est conditionné et dirigé vers l'ADR au moyen de plusieurs éléments optiques. Pour la mesure en transmission, schématisée dans la fig. 1.15 (Haut), le faisceau collimaté est d'abord envoyé sur un périscope basé sur un miroir focalisant à l'entrée de l'ADR. Ce périscope permet un alignement en hauteur de la focalisation sur les ouvertures optiques de l'écran 3 K tout en maintenant son orientation dans le plan. Après l'interaction avec l'échantillon, le faisceau transmis repasse par un second périscope équivalent en direction du détecteur.

Les mesures en réflectivité sont également possibles avec cet ensemble, comme schématisé dans la fig. 1.15 (Milieu). Pour ce mode de mesure, le faisceau collimaté provenant de l'interféromètre est à nouveau envoyé sur le périscope d'entrée, où il suit le même parcours jusqu'à l'échantillon que pour le mode en transmission. Le faisceau réfléchi repasse cette fois par le même côté du périscope (d'entrée) et est intercepté par un miroir à angle droit, avant d'être dirigé vers le détecteur. Pour passer d'un mode de transmission à un mode de réflectivité, il suffit alors d'insérer le miroir à angle droit et deux miroirs plans amovibles. Ces trois éléments optiques sont motorisés afin d'en simplifier l'utilisation.

Un mode de visualisation permet d'imager le point focal du faisceau au niveau de l'échantillon ou de l'écran 3 K permettant ainsi de contrôler l'alignement lors du refroidissement. Le parcours optique est illustré dans la fig. 1.15 (Bas). Dans ce cas, le chemin est similaire à celui du mode de réflectivité, excepté que le faisceau est dirigé vers la caméra visible et non pas vers le détecteur. Une lumière blanche déviée par une lame séparatrice permet d'éclairer les ouvertures optiques des écrans thermiques.

Tous les éléments optiques utilisés dans cet ensemble ont été choisis pour leur compatibilité avec les domaines des THz et IR. Ainsi, les miroirs possèdent un revêtement commercial à base d'or durci et leur substrat est en aluminium. Pour le mode de visualisation, les éléments optiques sont compatibles à la lumière visible. En effet, la lampe est une LED blanche, la lame séparatrice est en verre borosilicate avec revêtement et la caméra est un capteur photosensible au visible.

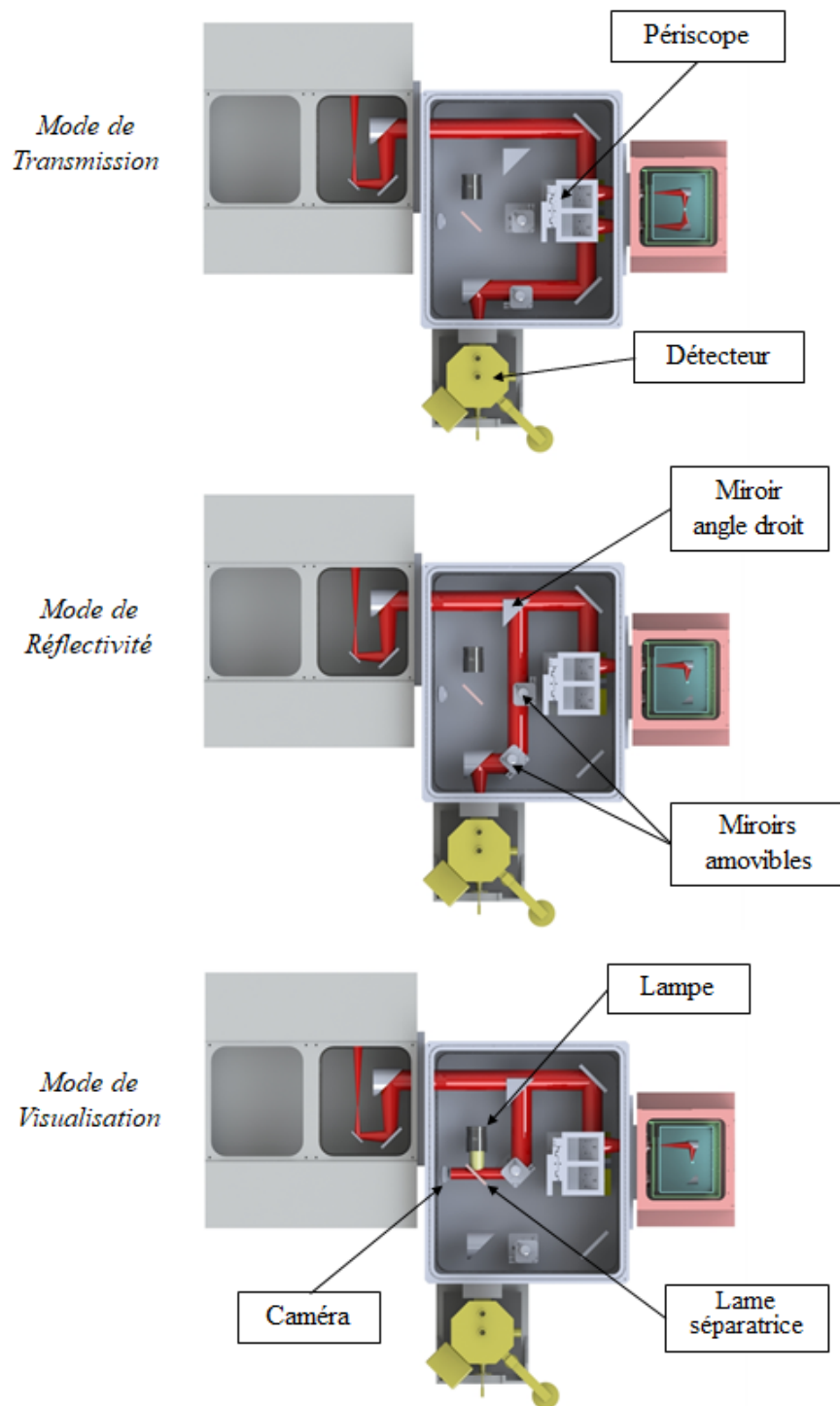


FIGURE 1.15 – Chemin optique pour les modes de (Haut) transmission, (Milieu) réflectivité et (Bas) visualisation. Le miroir à angle droit et les miroirs amovibles permettent le passage d'un mode à l'autre.

1.4.3 Cryogéniques

Le système cryogénique initial de l'ADR est constitué des deux tiges cryogéniques reliées aux FAA et GGG, qui correspondent aux deux points froids du cryostat avec des températures minimales respectives de 47 mK et 440 mK. Le principal objectif de cette partie du développement a été de maximiser l'échange entre l'échantillon et la tige FAA, tout en minimisant les pertes par conduction et rayonnement.

Le système cryogénique développé est représenté dans la fig. 1.16. Pour atteindre une température de 200 mK, le porte échantillon développé est relié thermiquement à la tige FAA avec des lamelles conductrices souples. Ce support échantillon est cependant fixé rigidement à une plaque intermédiaire au moyen de plots développés dans un matériau isolant thermique. Cette plaque est quant à elle reliée thermiquement par des lamelles conductrices souples à la tige GGG et est donc appelée "étage 500 mK". Cet étage est fixé mécaniquement à l'étage 3 K, à l'aide de plots faits d'isolants thermiques. En plus de permettre le maintien du support échantillon, cet étage supporte et refroidit les deux miroirs ellipsoïdaux qui focalisent le faisceau IR dans l'enceinte de l'ADR. Les deux optiques étant refroidies à environ 500 mK, leur émission directe vers le porte échantillon est donc limitée.

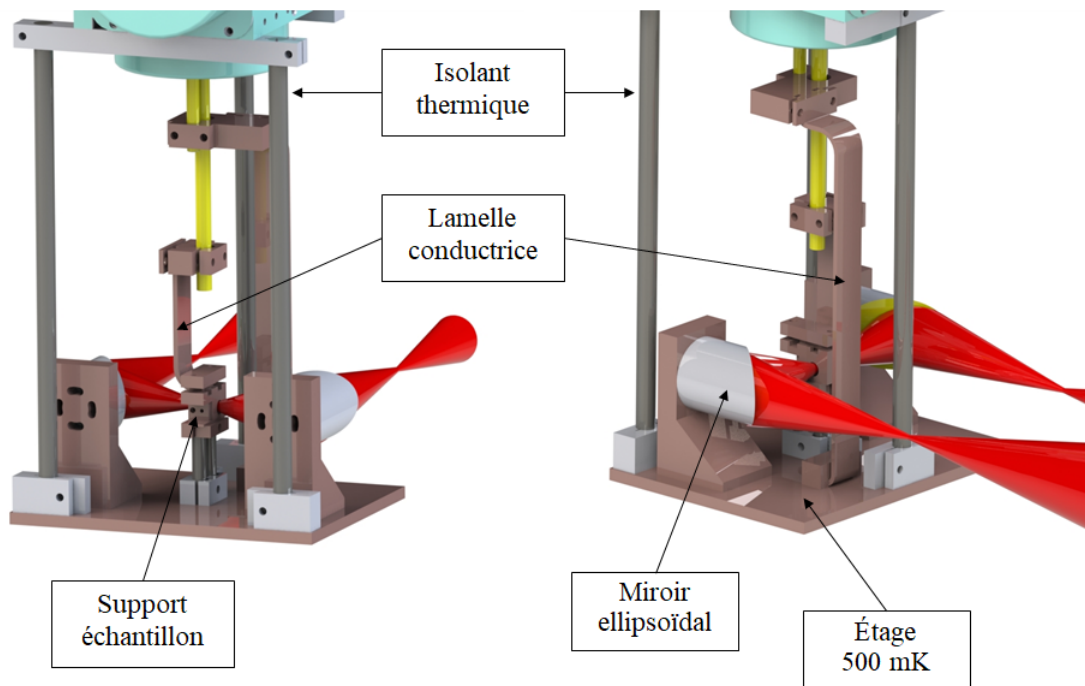


FIGURE 1.16 – Système cryogénique composé d'un étage à 500 mK, où les miroirs sont positionnés, et d'un support échantillon. Des lamelles en cuivre permettent la conduction du froid et des tiges en POCO isolent thermiquement les étages.

Le matériau choisi pour tous les éléments dédiés à la conduction du froid est du cuivre certifiés "OFHC" (oxygen-free high thermal conductivity), pour lesquels la conductivité thermique est améliorée [Woodcraft, 2005]. Différents grades de pureté OFHC existent, et plus la valeur est élevée, plus la conductivité thermique est élevée. Ainsi, le cuivre dit électronique C10100 (avec une conductivité de l'ordre de $10^3 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ à 1 K) a été sélectionné pour le support échantillon, l'étage 500 mK et les lamelles conductrices [Drexler et al., 1992]. Les plots isolants thermiques, qui maintiennent rigidement l'étage 3 K, l'étage 500 mK et le support échantillon entre eux, sont en graphite commercial AXM-5Q POCO de la marque EDM [Woodcraft and Gray, 2009]. La conductivité thermique de ce matériau est très faible lorsque refroidi en-dessous de 10 K (de l'ordre de $10^{-3} \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ à 1 K), ce qui en fait un des meilleurs isolants thermiques dans cette gamme de température.

Ces trois familles de développement (mécanique, optique et cryogénie) décrivent les principaux aspects de l'ensemble ADR, dont un photo est montrée dans la fig. 1.17. En perspective, de nombreuses améliorations peuvent encore être effectuées, et en particulier, il est prévu de :

- Faire le revêtement en or du support échantillon pour augmenter sa réflectivité et donc diminuer les pertes par rayonnement.
- Motoriser les miroirs à l'intérieur de l'ADR pour optimiser l'alignement du faisceau *in-situ* au cours des mesures.



FIGURE 1.17 – Photo du nouvel ensemble ADR développé, disponible sur la ligne AILES, connecté à l'interféromètre de Michelson.

Chapitre 2

Performances de l'ADR

Sommaire

2.1 Performances cryogéniques	148
2.1.1 Système optiquement fermé	148
2.1.2 Influence de la gamme spectrale	150
2.1.3 Influence du mode de mesure	151
2.1.4 Influence des ouvertures optiques	152
2.1.5 Influence de la source	153
2.1.6 Essais complémentaires	153
2.2 Performances optiques	154
2.2.1 Mode de transmission	154
2.2.2 Mode de réflectivité	155

2.1 Performances cryogéniques

2.1.1 Système optiquement fermé

À l'issue du développement décrit précédemment, quelques caractérisations des performances du système ont pu être réalisées. Deux figures de mérite sont distinguées : cryogéniques, qui représentent les températures minimales des éléments, et optiques, qui quantifient l'intensité et la reproductibilité du signal.

Pour les performances cryogéniques, quatre capteurs de température sont présents dans l'ADR : sur l'étage 60 K, sur l'étage 3 K, sur l'étage 500 mK relié au GGG et sur le support échantillon relié au FAA. Les performances ont été déterminées pour différentes conditions expérimentales notamment pour plusieurs ouvertures optiques et en limitant la gamme spectrale incidente. Pour chaque essai, le temps de refroidissement, la température à l'équilibre des éléments ainsi que le temps de maintien à cette température ont été mesurés.

Le premier essai présente le cas extrême où toutes les ouvertures optiques des enceintes sont masquées au moyen de disques de métal. De cette manière, les apports thermiques par rayonnement sont nuls et la température des éléments est limitée par l'efficacité de la conduction et de l'isolation thermique. Cet essai permet la comparaison avec l'ADR avant modification, avant que des ouvertures optiques n'aient été installées. La fig. 2.1 présente l'évolution temporelle de la température pour les étages 3 K et 60 K lors du refroidissement préalable avec le cryostat à tube pulsé.

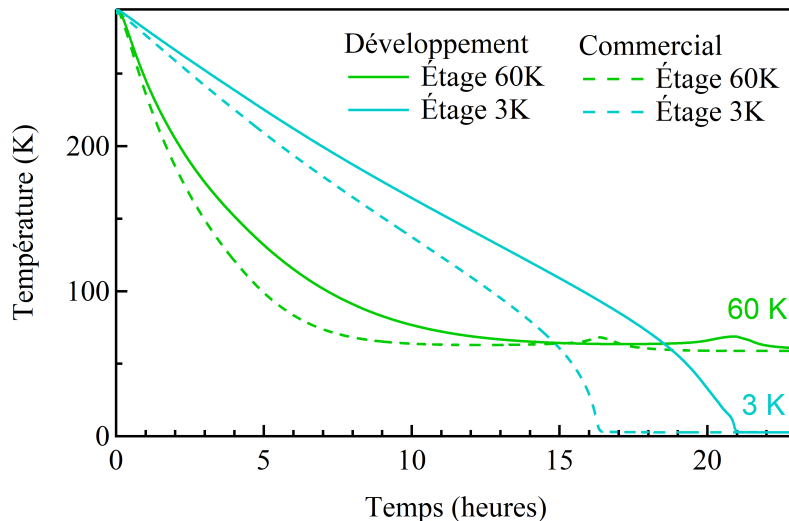


FIGURE 2.1 – Comparaison entre le développement (ligne) et le système commercial (pointillés) du temps de refroidissement et de la température d'équilibre des écrans thermiques 60 K (vert) et 3 K (bleu).

La première observation, valable pour les deux étages, est que le temps de refroidissement a été significativement augmenté par les modifications, en particulier pour l'étage 3 K où il passe à 21 heures au lieu des 16 heures initiales. Cet allongement de la durée de refroidissement est lié à la nouvelle géométrie des écrans, qui est plus complexe que celle des enceintes circulaires initiales, ainsi qu'au plus grand nombre d'éléments à refroidir dans l'enceinte. Au contraire, les températures à l'équilibre ne sont pas impactées par ces modifications et restent de 60 K et 3 K. Ces résultats permettent de valider la partie mécanique du développement, c'est-à-dire les géométries de l'enceinte à vide et des écrans thermiques. Une seconde comparaison est présentée dans la fig. 2.2 avec les températures minimales des tiges FAA et GGG.

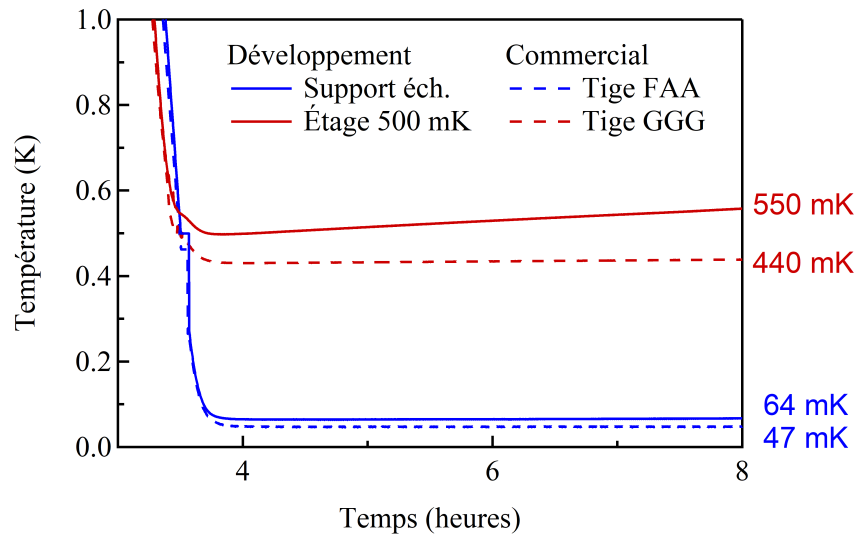


FIGURE 2.2 – Comparaison entre le développement (ligne) et le système commercial (pointillés) du temps de refroidissement et de la température minimale de l'étage 500 mK (rouge) et du support échantillon (bleu).

Concernant l'étage 500 mK, la température minimale est de 500 mK, alors qu'avant modification, la tige GGG atteignait 440 mK. De plus, la température minimale est maintenue moins longtemps (~ 30 minutes) avant d'augmenter de façon continue jusqu'à se stabiliser vers 550 mK. Cette différence de performances au niveau de l'étage relié au GGG est principalement due à la quantité d'éléments installés sur la plaque intermédiaire, et en particulier les deux miroirs ellipsoïdaux et leur support. Cependant, comme cet étage est dédié au refroidissement des optiques focalisantes et au maintien du support échantillon, cette température minimale reste acceptable. Pour la température du support échantillon, sa valeur minimale est de 64 mK au lieu de 47 mK avec les modifications. Ce léger écart est principalement expliqué par le déplacement du capteur qui est plus éloigné du point froid, pour être placé sur le support échantillon. Une fois à cette température, aucun échauf-

fement significatif n'est observé sur une durée de 4 heures. Ces performances, pour l'étage 500 mK et pour le support échantillon, permettent de valider le système cryogénique ainsi que l'utilisation d'éléments de conduction du froid en OFHC et d'isolation thermique en graphite POCO.

2.1.2 Influence de la gamme spectrale

Après validation du système cryogénique, il convient d'évaluer l'adéquation du système pour les mesures optiques. Pour ce faire, il est nécessaire d'utiliser les passages optiques afin de déterminer l'impact du rayonnement ambiant sur les performances cryogéniques. Dans un premier temps, la source synchrotron ou la source interne ne sont pas incidentes sur l'échantillon et seul le réchauffement par rayonnement ambiant est évalué. Afin de le minimiser, trois paramètres peuvent être contrôlés : la gamme spectrale sélectionnée au moyen des filtres, le mode de mesure et la dimension des ouverture contrôlée par la taille des iris. Dans un premier temps, l'influence du filtrage est présentée dans la fig. 2.3, pour le mode de transmission avec deux iris de 4 mm pour l'entrée et la sortie. Les filtres sélectionnés proviennent de la société QMC Instruments Ltd.

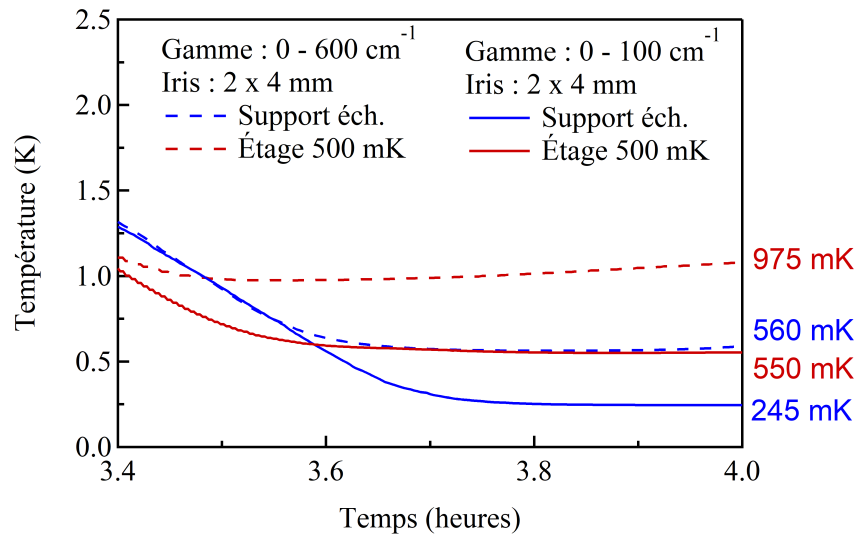


FIGURE 2.3 – Influence du filtrage sur les performances de refroidissement de l'étage 500 mK (rouge) et du support échantillon (bleu).

Cette étude révèle que les températures minimales du support échantillon et de l'étage 500 mK sont fortement affectées par la gamme spectrale incidente. Pour le domaine 0 - 100 cm^{-1} (THz), le support échantillon atteint 245 mK, à comparer à 64 mK quand les pertes par rayonnement sont éliminées. Cette différence augmente davantage lorsque la gamme spectrale est étendue, par exemple avec des filtres

0 - 600 cm^{-1} (FIR), où la température ultime passe à 560 mK. Les mêmes remarques peuvent être faites pour l'étage 500 mK. Avec ce système ADR, pour lequel les températures impliquées sont extrêmement basses, la dégradation des performances cryogéniques par rayonnement est importante. Le temps de maintien à ces températures reste cependant supérieur à 30 minutes, ce qui est suffisant pour la réalisation des mesures spectroscopiques IR par interférométrie.

2.1.3 Influence du mode de mesure

Dans un deuxième temps, des tests ont donc réalisés pour étudier l'influence du mode de mesure. En effet, lorsque le système passe d'un mode de transmission à un mode de réflectivité, le retour du faisceau n'est plus requis et ce côté peut donc être obturé optiquement. Il ne reste donc plus qu'un seul iris. Les résultats sont montrés dans la fig. 2.4 pour une taille d'iris de 4 mm et un gamme spectrale 0 - 100 cm^{-1} .

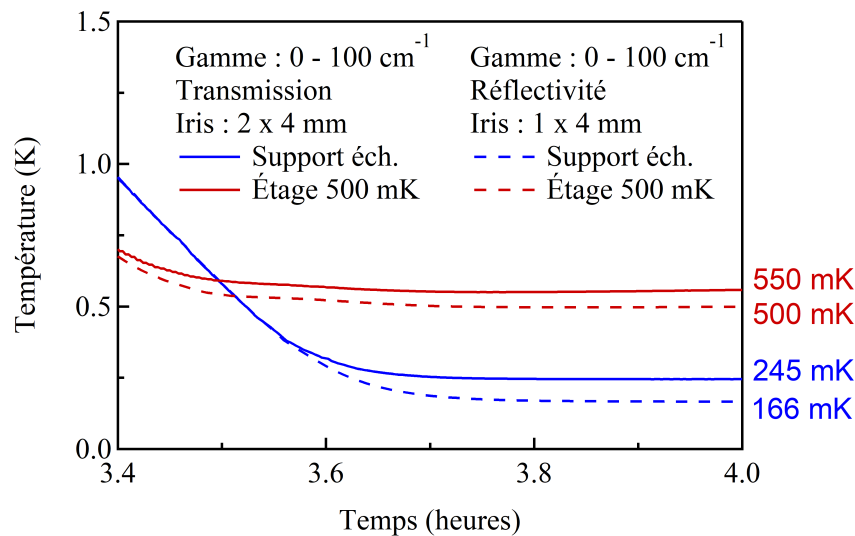


FIGURE 2.4 – Influence du mode de mesure sur les performances de refroidissement de l'étage 500 mK (rouge) et du support échantillon (bleu).

Le passage d'un mode de transmission à un mode de réflectivité permet d'améliorer la température minimale du support échantillon qui passe de 245 mK à 166 mK et pour l'étage intermédiaire, de 550 mK à 500 mK. Les temps de maintien restent aux alentours de 30 minutes. Le mode de réflectivité est donc un avantage pour les performances cryogéniques, mais ce type d'étude n'est pas adapté à tous les échantillons et reste principalement dédié aux études des métaux.

2.1.4 Influence des ouvertures optiques

Dans le but de réduire les ouvertures optiques, une possibilité est bien entendu de diminuer la taille de l'iris. Les températures minimales sont rapportées dans la fig. 2.5 pour différentes dimensions, avec le mode de réflectivité dans la gamme spectrale 0 - 100 cm^{-1} .

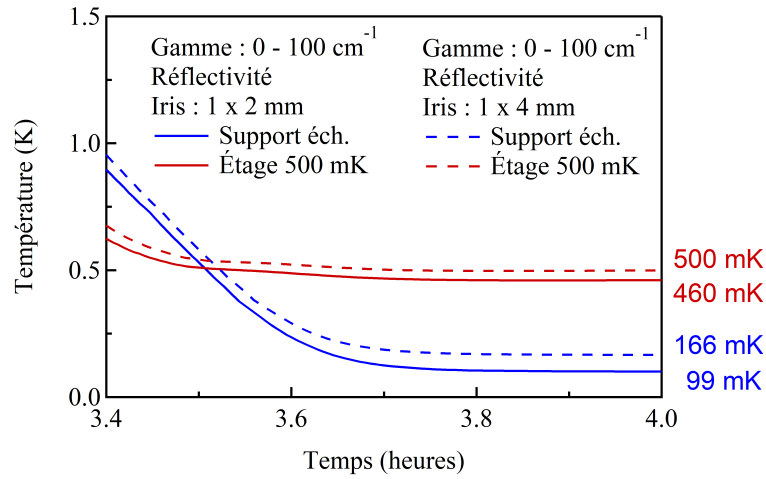


FIGURE 2.5 – Influence de la taille des iris sur les performances de refroidissement de l'étage 500 mK (rouge) et du support échantillon (bleu).

Ainsi, lorsque le diamètre de l'iris est réduit de 4 mm à 2 mm, les températures minimales chutent pour atteindre 99 mK sur le support échantillon et 460 mK sur l'étage intermédiaire. Ce diamètre de 2 mm est tout à fait compatible aux mesures spectroscopiques. Par contre, cette valeur ne peut pas être diminuée davantage, sous risques de trop obturer le faisceau de la source.

En conclusion, l'utilisation de cet ensemble ADR est un compromis entre les performances cryogéniques et les performances optiques. En effet, plus les températures requises sont basses, plus les iris doivent être petits et l'alignement devient alors plus complexe. Au contraire, lorsque les performances en température nécessaires sont moins extrêmes, les iris peuvent être agrandis. Le choix du mode de mesure dépend de la nature de l'échantillon et les filtres spectraux doivent être choisis suivant l'énergie de l'excitation attendue. L'avantage du système développé est que tous ces paramètres peuvent être changés à l'aide du principe des glissières. Ces modifications s'effectuent cependant à température ambiante, ce qui nécessite le réchauffement du système et sa mise à l'air. Il est donc nécessaire de bien planifier les expériences.

2.1.5 Influence de la source

Au cours des mesures spectroscopiques à basse température, un échauffement de l'échantillon est également causé par la source IR. Deux sources ont été évaluées, soit le synchrotron et la globalar. Concernant la deuxième, sa puissance ne semble pas avoir d'impact majeur sur la température minimale de l'échantillon et seule une variation de quelques mK est constatée.

Pour la source synchrotron, sa puissance incidente a un effet non négligeable sur la température de l'échantillon. La quantité d'énergie apportée est fortement liée à la gamme spectrale de la mesure. Lorsque la gamme est réduite à 0 - 100 cm^{-1} , un échauffement de 10 mK est observé. Celui-ci passe à 20 mK pour la gamme 0 - 600 cm^{-1} . Enfin, lorsque la gamme est plus large, telle que 1000 - 8000 cm^{-1} , la température minimale augmente de 50 mK avec la source mais reste de l'ordre de 200 mK.

2.1.6 Essais complémentaires

De nombreux essais complémentaires ont été réalisés pour quantifier les performances du système avec différentes conditions expérimentales. Les résultats, listés dans la table 2.1, confirment les conclusions énoncées précédemment et ne sont donc pas détaillés.

Mode	Iris (mm)	Gamme spectrale (cm^{-1})	T_{FAA} (mK)	T_{GGG} (mK)
Initial	/	/	47	440
Fermé	/	/	64	500
Transmission	4	0 - 600	560	975
Transmission	4	0 - 100	245	550
Réflexivité	4	0 - 100	166	500
Réflexivité	4	0 - 100	99	460
Réflexivité	2	0 - 8000	185	500
Réflexivité	2	1000 - 8000	160	480
Réflexivité	2	800 - 1100	135	465
Réflexivité	3	800 - 1100	190	480
Réflexivité	2	0 - 900	170	470

TABLE 2.1 – Performances cryogéniques pour plusieurs essais effectués dans diverses conditions de gamme spectrale, de taille d'iris et de mode de mesure.

Pour résumer, cette étude de l'influence des différents paramètres optiques sur la température ultime révèle que l'écart le plus important est observé lorsque la gamme spectrale est la plus grande. Ceci s'explique par l'augmentation de la puissance incidente sur l'échantillon. En effet, la gamme 0 - 600 cm^{-1} présente presque deux

ordres de grandeur en puissance supplémentaire par rapport au domaine 0 - 100 cm^{-1} . Pour les mêmes raisons, la mesure en réflectivité, qui implique un apport deux fois inférieur à celui en transmission, permet de diminuer fortement la température. L'apport du faisceau "sonde" ne semble dégrader que très peu la mesure. Cette observation dépend bien entendu de la nature de l'échantillon, et de son absorption dans la gamme IR.

2.2 Performances optiques

2.2.1 Mode de transmission

Pour caractériser les performances optiques, il s'agit principalement de déterminer la reproductibilité des mesures. En effet, pour ces températures, les excitations observées par spectroscopie possèdent des intensités faibles et le rapport N/S des mesures se doit donc d'être faible. La fig. 2.6 montre le spectre brut et le rapport N/S associé pour une mesure en transmission à 245 mK avec le rayonnement synchrotron. Les iris de l'entrée et de la sortie ont des diamètres de 4 mm et sont filtrés pour le domaine THz.

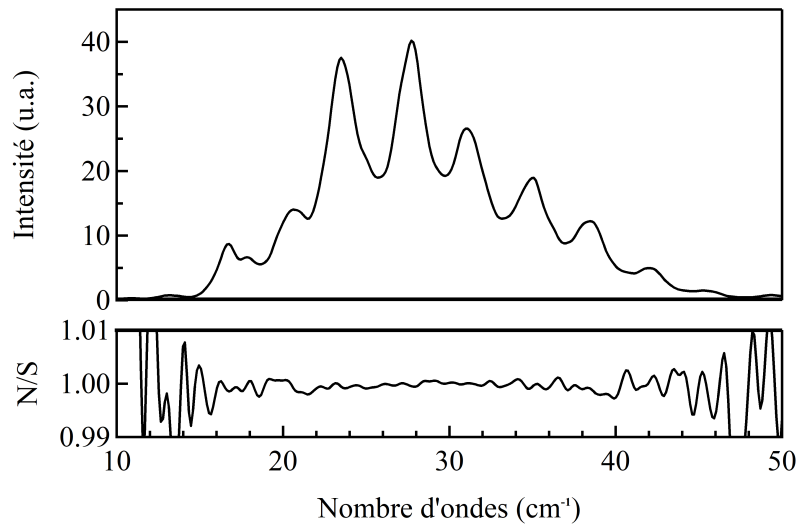


FIGURE 2.6 – (Haut) Spectre brut et (Bas) rapport N/S d'une mesure à 245 mK en transmission dans la gamme spectrale THz avec l'ensemble ADR.

Ainsi, entre 20 et 40 cm^{-1} , le rapport N/S est inférieur à 0,1 %, ce qui est satisfaisant. Dans les régions 10 - 20 cm^{-1} et 40 - 50 cm^{-1} , la valeur augmente mais reste de l'ordre de 1 %, et au-delà, plus aucun photon n'accède au détecteur à cause de la lame séparatrice, de la source et des iris.

2.2.2 Mode de réflectivité

L'étude des performances optiques a également été réalisée pour une mesure en réflectivité dans une gamme spectrale plus large. Les résultats, présentés dans la fig. 2.7, ont été obtenus avec un seul iris de 2 mm, filtré pour la gamme spectrale FIR avec la source synchrotron et à une température de 166 mK.

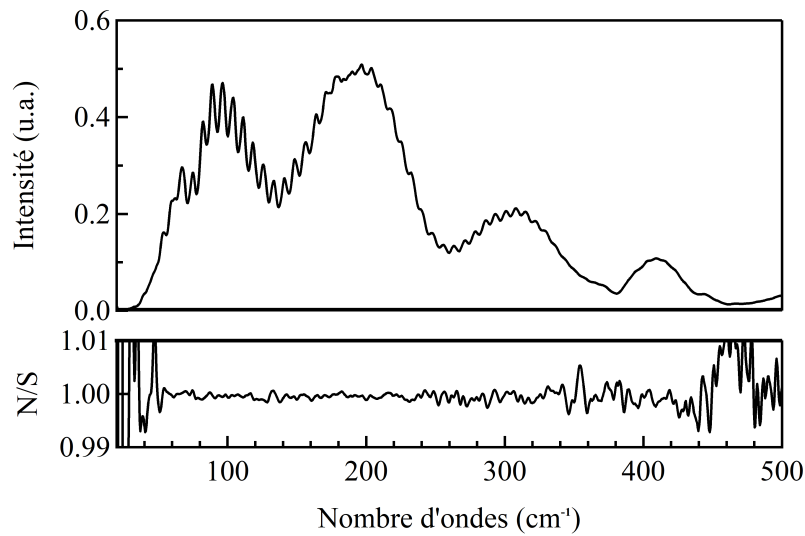


FIGURE 2.7 – (Haut) Spectre brut et (Bas) rapport N/S d'une mesure à 150 mK en réflectivité dans la gamme spectrale FIR avec l'ensemble ADR.

Les conclusions sont similaires au cas de la transmission, avec un rapport N/S inférieur à 0,1 % pour une majeure partie du domaine, entre 50 et 450 cm^{-1} . Aux extrémités, la reproductibilité devient légèrement supérieure à 1 %. Que ce soit dans le cas de la transmission ou de la réflectivité, les performances optiques semblent adaptées à l'étude de phénomènes physiques de faible intensité.

Chapitre 3

Spectroscopie infrarouge de couches minces Nb

Sommaire

3.1	Supraconductivité dans le Nb	158
3.1.1	Contexte	158
3.1.2	Niobium en couches minces	158
3.2	Méthodes	159
3.2.1	Base des calculs	159
3.2.2	Conditions de mesure	163
3.3	Étude spectroscopique	163
3.3.1	Niobium 4,5 nm	163
3.3.2	Niobium 3 nm	168
3.4	Discussion	171

3.1 Supraconductivité dans le Nb

3.1.1 Contexte

Avec le nouveau réfrigérateur à désaimantation adiabatique, l'étude de supraconducteurs conventionnels devient possible car nombre de ces matériaux possèdent des températures critiques très basses, en-dessous de 10 K [Webb et al., 2015]. D'après la théorie BCS, la signature du gap supraconducteur se trouve alors à basse énergie, dans le domaine THz. Cette hypothèse a été confirmée par spectroscopie IR pour de nombreux éléments, notamment les métaux purs [Richards and Tinkham, 1960]. Les performances cryogéniques et optiques de l'ADR permettent de sonder ces matériaux à des températures jusqu'à $T/T_C \ll 0,2$, et ainsi d'accéder à l'énergie maximale $2\Delta_0$.

Au vu de la température de transition et de l'énergie du gap, l'étude de plusieurs échantillons est envisageable, pour des éléments tels que le niobium, l'étain, le vanadium, l'indium ou le titane. Dans un premier temps, le cas du Nb a été choisi. Sous sa forme massive métallique, sa structure est de type cubique centré, avec un paramètre de maille $a = 3,30 \text{ \AA}$. La supraconductivité au sein de cet élément a été observée à une température critique $T_C = 9,2 \text{ K}$ et la signature spectroscopique à $2\Delta_0 = 24 \text{ cm}^{-1}$ [Novotny and Meincke, 1975]. L'évolution de 2Δ en fonction de la température est en accord avec la théorie BCS et le préfacteur du ratio $\frac{2\Delta_0}{k_B.T_C} = 3,8$, témoignant ainsi d'un couplage électron - phonon important [Mitrović et al., 1984]. Il serait intéressant de revisiter l'étude IR du Nb et des autres éléments en étendant les mesures à des températures bien plus basses de l'ordre de 200 mK.

3.1.2 Niobium en couches minces

Pour ces mêmes éléments sous forme de couches minces, il a été démontré que le phénomène de supraconductivité persiste même si la réduction des dimensions modifie la température critique. Dans le cas de Nb, des mesures spectroscopiques réalisées sur un film d'épaisseur $d = 15 \text{ nm}$, déposée sur un substrat de saphir Al_2O_3 par pulvérisation cathodique, ont permis de déterminer que la transition apparaît alors à 8,3 K, au lieu de 9,2 K pour le Nb massif [Pronin et al., 1998]. Pour cet échantillon, la valeur du gap supraconducteur à $2\Delta_0 = 24 \text{ cm}^{-1}$ n'est cependant pas modifiée, et seul le préfacteur de $\frac{2\Delta_0}{k_B.T_C}$ est affecté, passant de 3,8 à 4,2. Au sein de ces couches minces, le couplage électron - phonon est donc plus fort que pour l'échantillon massif.

Des échantillons de Nb ayant une épaisseur encore plus faible, allant de 2 à 8,9 nm, ont été synthétisés par déposition physique en phase vapeur à l'aide d'un faisceau d'électron. Le nombre de monocouches pour ces films est de l'ordre d'une dizaine de mailles cristallines, comme déterminée par réflectivité rasante RX, et leur température critique a été caractérisée par des mesures de résistivité [Delacour et al., 2011]. Le substrat est à nouveau du saphir Al_2O_3 , d'épaisseur ~ 350 μm , et ces films minces sont également protégées de l'oxydation par une couche de Si de 2 nm. Les caractéristiques de ces échantillons sont listés dans la table 3.1.

Épaisseur d (nm)	8,9	8	4,5	3,3	3	2,8	2
Température T_C (K)	7,7	6,5	6,5	5	4,5	/	/
Monocouches	27	24	12	10	9	8	6

TABLE 3.1 – Épaisseur et température critique de différents échantillons de Nb sous forme de couches minces déposées sur du Al_2O_3 .

Pour le film le plus épais, soit $d = 8,9$ nm, les résultats montrent que $T_C = 7,7$ K. Cette température critique est inférieure au cas de la couche mince $d = 15$ nm, pour laquelle $T_C = 8,3$ K. Il semble donc que la température critique diminue avec l'épaisseur. Cela est confirmé avec les autres couches minces, jusqu'à un minimum de $T_C = 4,5$ K pour $d = 3$ nm. Enfin, lorsque d est inférieure à 3 nm, la supraconductivité n'est plus observée.

Pour cette série d'échantillons, aucune étude spectroscopique n'est disponible et la valeur $2\Delta_0$ n'est donc pas connue. Un objectif de cette thèse visait à déterminer la réponse optique de ces couches minces avec le nouvel ensemble ADR, afin d'observer la signature du gap supraconducteur et de déterminer l'influence de l'épaisseur sur l'intensité du couplage électron - phonon.

3.2 Méthodes

3.2.1 Base des calculs

L'étude de ces supraconducteurs se base à nouveau sur une comparaison des mesures avec les prédictions d'un modèle théorique, afin de valider le mécanisme d'interaction et d'accéder à la grandeur d'intérêt, l'énergie du gap supraconducteur. Pour tenir compte du passage à travers plusieurs couches, les simulations sont ici effectuées à l'aide d'un programme MatLab développé par des collaborateurs de l'université McMaster (Hamilton, Canada). Elles permettent d'évaluer la réflectivité $R(\omega)$ d'un film, selon l'eq. (3.1) où Z_0 est l'impédance du vide, d_s et N_s respectivement l'épaisseur et l'indice de réfraction du substrat [Tashiro et al., 2008].

$$R(\omega) = \frac{(Z_0\sigma_1(\omega) + N_s - 1)^2 + (Z_0\sigma_2(\omega)d_s)^2}{(Z_0\sigma_1(\omega) + N_s + 1)^2 + (Z_0\sigma_2(\omega)d_s)^2} \quad (3.1)$$

Lorsque les échantillons sont des couches ultra minces déposées sur un substrat transparent aux IR, le programme peut également prédire la transmission $T(\omega)$, définie selon l'eq. (3.2) [Palmer and Tinkham, 1968, Dunmore et al., 1994].

$$T(\omega) = \frac{4N_s}{(Z_0\sigma_1(\omega) + N_s + 1)^2 + (Z_0\sigma_2(\omega)d_s)^2} \quad (3.2)$$

Pour simuler le cas des films minces de Nb, l'épaisseur d_s a été fixée à 350 μm , et l'indice de réfraction du saphir N_s à $\sim 3,3$ pour la gamme de fréquences THz [Querry, 1985]. Enfin, la conductivité $\sigma(\omega)$ dépend de la température. Pour $T > T_C$, $\sigma(\omega)$ est calculée à partir du modèle de Drude, qui décrit le comportement d'un métal. Par contre, lorsque $T < T_C$, $\sigma(\omega)$ est déterminée par l'expression de la conductivité d'un supraconducteur conventionnel [Zimmermann et al., 1991, Glover III and Tinkham, 1957]. Pour cette étude, les simulations ont été effectuées dans le cadre de la théorie BCS, sans être étendues à la théorie d'Eliashberg. Enfin, ces équations ont été modifiées sous forme de matrice cascades afin de généraliser les coefficients de Fresnel pour l'ensemble des interfaces [Timusk and Richards, 1981]. Cela permet de prendre en compte les réflexions multiples causées par le substrat, ainsi que la couche protectrice de Si déposée en surface.

À nouveau, ce ne sont pas les réflectivités et transmissions absolues qui sont déterminées, mais des ratios relatifs en température, tels que R_S/R_N et I_S/I_N , R_N et I_N étant respectivement les réflectivités et de transmissions dans l'état métallique. Deux échantillons fournis par les collaborateurs de l'Institut Néel (Grenoble, France) ont été mesurés : Nb 4,5 nm ($T_C = 6,5$ K, 12 monocouches) et 3 nm ($T_C = 4,5$ K, 9 monocouches). Les simulations ont donc été réalisées pour ces deux épaisseurs. À noter qu'avec ce programme, d'autres paramètres d'entrée doivent être spécifiés.

- Limite de pureté du film : comme Nb possède un gap à basse énergie, le matériau donne lieu à une signature s'il est dans un état dit sale, soit $1/\tau \gg 2\Delta$, favorable à l'observation de la signature spectroscopique.
- Proportion d'échantillon présentant la transition supraconductrice : un facteur de 50 % a été fixé arbitrairement afin de simuler une inhomogénéité des échantillons. Cette proportion tient compte des éventuelles régions où la couche mince reste dans un état métallique en-dessous de T_C . Cet effet peut être dû à une épaisseur locale inférieure à 3 nm, donc une zone non supraconductrice, ou à l'oxydation partielle du film.

- Épaisseurs et indices de réfraction du film, du substrat et de la couche protectrice : cela permet de calculer les coefficients de Fresnel pour déterminer la réflectivité et la transmission à l'aide des matrices cascades.
- Énergie maximale du gap : cette grandeur sera modifiée afin de reproduire les données expérimentales. Dans un premier temps, la valeur $2\Delta_0$ a donc été choisie de sorte à ce que le ratio $\frac{2\Delta_0}{k_B T_C}$ soit de 4,2, en accord avec la couche mince de $d = 15$ nm. Ainsi, pour Nb 4,5 nm, $2\Delta_0$ a été fixé à 19 cm^{-1} , et à 13 cm^{-1} pour Nb 3 nm.

La fig. 3.1 présente les ratios de réflectivités (Haut) et transmissions (Bas) simulés pour l'échantillon de Nb 4,5 nm.

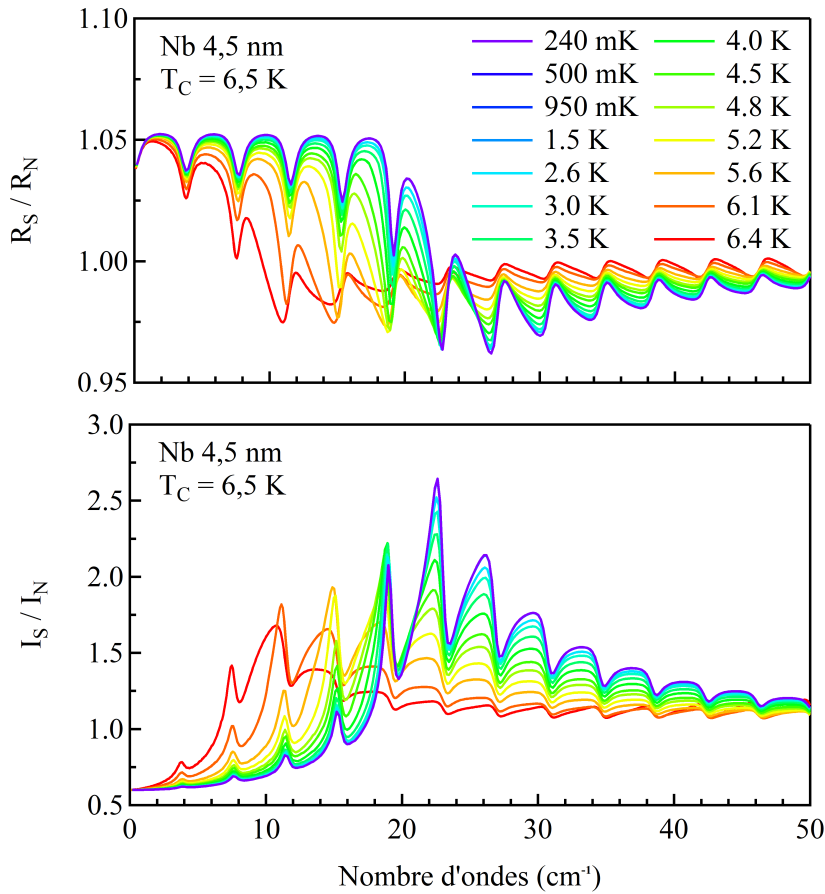


FIGURE 3.1 – Ratios simulés de (Haut) réflectivités et (Bas) transmissions de Nb 4,5 nm. La référence est le signal de l'échantillon dans l'état métallique.

Pour cet échantillon Nb 4,5 nm, la signature du gap supraconducteur en réflectivité est une structure en forme de marche. Pour les plus basses températures, son énergie est maximale avec une limite de marche à $\sim 19 \text{ cm}^{-1}$, comme fixée par le paramètre d'entrée $2\Delta_0$. Lorsque la température augmente, la structure se décale vers les basses énergies et pour $T > T_C$, le ratio de réflectivités est attendu constant

avec une valeur égale à l'unité puisque la réflectivité du métal ne varie que faiblement dans cette gamme de température. Dans le cas de la transmission, la signature du gap est observée comme une bande. Le paramètre $2\Delta_0 = 19 \text{ cm}^{-1}$ est retrouvé par le point d'inflexion de la montée. Lorsque la température augmente, la bande se décale également vers les basses énergies et son intensité chute significativement. De la même manière que pour la réflectivité, une fois que $T > T_C$, le ratio de transmissions est égal à l'unité sur toute la gamme. Les mêmes ratios de réflectivités (Haut) et transmissions (Bas) pour l'échantillon de Nb 3 nm sont montrés dans la fig. 3.2.

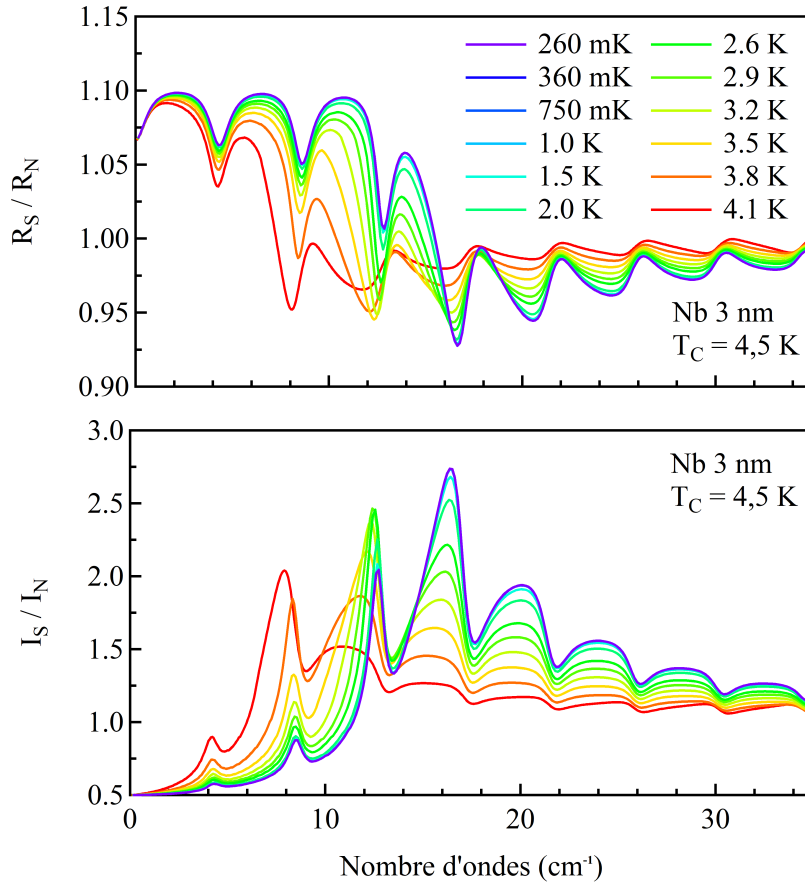


FIGURE 3.2 – Ratios simulés de (Haut) réflectivités et (Bas) transmissions de Nb 3 nm. La référence est le signal de l'échantillon dans l'état métallique.

Les observations sont équivalentes pour Nb 3 nm, excepté que les signatures sont à plus basse énergie, comme définie par le paramètre $2\Delta_0 = 13 \text{ cm}^{-1}$. Il est à noter que pour les deux échantillons, les simulations permettent de prédire l'effet des réflexions multiples sur les ratios. Ainsi, des franges d'interférences provenant du substrat altèrent fortement le signal et peuvent éventuellement compliquer la comparaison des données simulées avec les résultats expérimentaux.

3.2.2 Conditions de mesure

Les conditions de mesure ont été adaptées à la gamme spectrale attendue de la signature. Pour Nb 4,5 nm, le gap étant calculé à plus haute énergie, le rayonnement synchrotron dans son mode de fonctionnement multi-paquets a été utilisé en combinaison avec une lame séparatrice de Mylar 50 μm . Pour Nb 3 nm, le gap étant prédit à plus basse énergie, une lame séparatrice de Mylar 125 μm a été préférée. Le mode CSR du rayonnement synchrotron a été exploité pour la transmission, ce qui permet d'étendre la gamme spectrale à 8 cm^{-1} . Par contre, la réflectivité de cet échantillon a été mesurée avec le mode multi-paquet. Un détecteur bolomètre refroidi à l'hélium pompé a été choisi pour les deux échantillons, avec une résolution de 0,5 cm^{-1} .

La réflectivité et la transmission ont été mesurées pour deux cycles en température différents avec une méthode similaire. Un premier spectre est obtenu à la température minimale de 130 mK (réflectivité) ou 240 mK (transmission). Pour rappel, la réflectivité permet d'améliorer les performances cryogéniques car l'ouverture optique du retour est fermée. Pour les mesures à plus hautes températures, l'échantillon a été réchauffé à l'aide d'une résistance et la température était stabilisée à chaque point de mesure souhaité. Une fois la température critique dépassée, une dernière mesure effectuée à 10 K (l'état métallique) a été utilisée comme référence pour évaluer les ratios de réflectivités ou de transmissions.

3.3 Étude spectroscopique

3.3.1 Niobium 4,5 nm

Pour cette première série de mesure en réflectivité sur Nb 4,5 nm, la température minimale atteinte a été de 135 mK, soit $T/T_C \sim 0.02$. Le spectre brut obtenu à cette température est montré dans la fig. 3.3, avec le rapport bruit-sur-signal de la mesure.

Les conditions de mesure ont permis de couvrir un domaine s'étendant de 15 cm^{-1} à 50 cm^{-1} afin de sonder une partie de la signature du gap supraconducteur attendue, notamment pour les plus basses températures où son énergie est maximale à 19 cm^{-1} . L'évaluation de la reproductibilité montre que le rapport N/S est de l'ordre de 0,4 % sur une grande partie de cette gamme spectrale. Ces performances sont largement suffisantes pour observer une structure dont l'intensité théorique est estimée à 8 %.

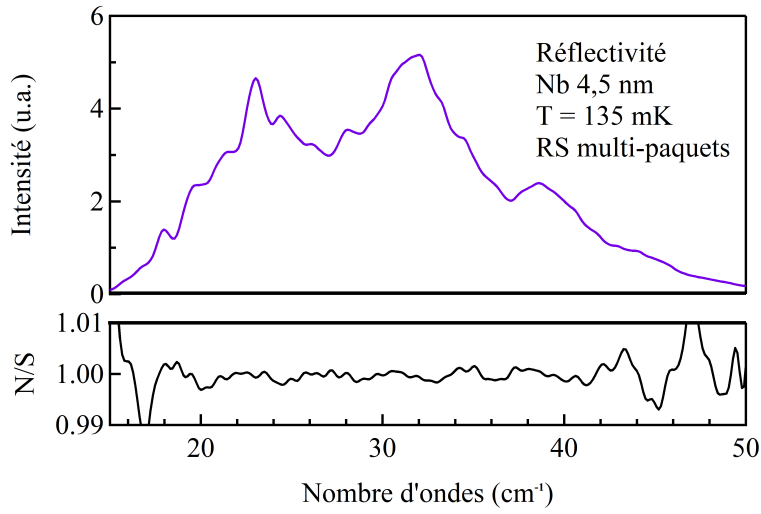


FIGURE 3.3 – (Haut) Spectre brut résultant de la réflectivité d’une couche mince de Nb 4,5 nm et (Bas) rapport N/S de la mesure.

La fig. 3.4 présente une évaluation similaire de la reproductibilité pour la mesure en transmission de Nb 4,5 nm. Les conditions expérimentales ont permis d’atteindre une température minimale de 240 mK, équivalente à $T/T_C \sim 0.04$.

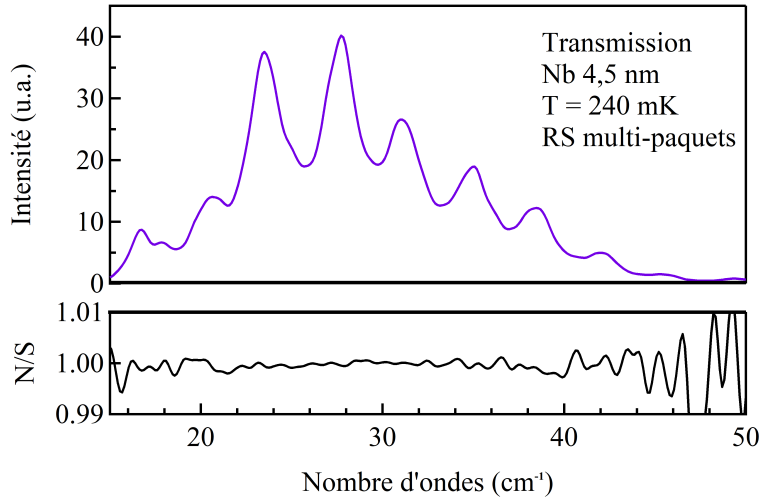


FIGURE 3.4 – (Haut) Spectre brut résultant de la transmission d’une couche mince de Nb 4,5 nm et (Bas) rapport N/S de la mesure.

Pour cette mesure, l’intensité est supérieure à celle de la réflectivité et le rapport N/S est légèrement meilleur sur toute la gamme, de l’ordre de 0,2 %. Ce signal est suffisant car l’intensité prédite de la bande en transmission est importante, environ 100 % d’augmentation du signal dans l’état supraconducteur comparé à la transmission dans l’état métallique. Les ratios relatifs en température R_S/R_N et I_S/I_N sont illustrés dans la fig. 3.5 pour la réflectivité (Haut) et la transmission (Bas).

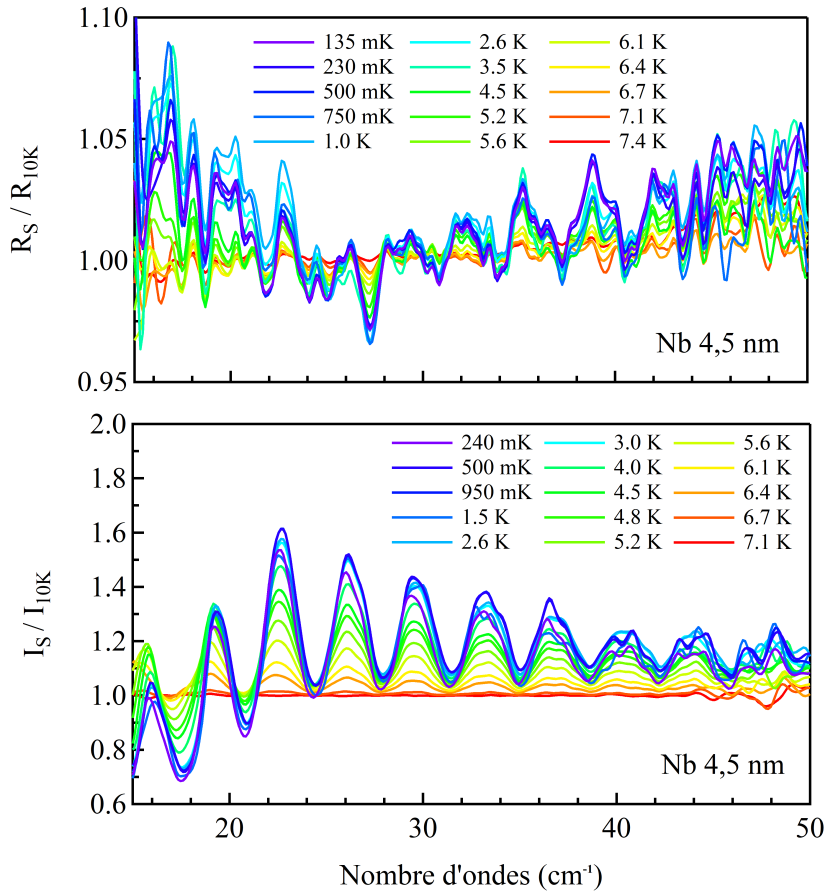


FIGURE 3.5 – Ratios de (Haut) réflectivités et (Bas) transmissions d’une couche mince de Nb 4,5 nm. La référence est le signal de l’échantillon à 10 K.

Pour les deux modes de mesures, la signature est mise en évidence. Son intensité et son énergie sont maximales pour les faibles températures, ce qui est en accord avec la théorie. Ainsi, la structure en forme de marche est retrouvée pour la réflectivité et la bande est observée pour la transmission. L’évolution de ces ratios en fonction de la température est également cohérent, avec une intensité et une énergie qui chutent lorsque la température s’approche de la température critique. Enfin, pour des températures supérieures à T_C , les ratios deviennent constants et proches de l’unité, indiquant que le matériau est dans l’état métallique. Comme prédit avec les spectres simulés, les franges d’interférences dues au substrat sont fortement visibles, notamment sur les spectres en transmission.

À partir de ces mesures spectroscopiques, la température critique peut être déterminée entre 6,4 K et 6,7 K. Pour rappel, les mesures de résistivité ont montré que $T_C = 6,5$ K, en bon accord avec la présente valeur basée sur l’optique. Dans le but d’extraire la valeur $2\Delta_0$ du gap supraconducteur, la mesure effectuée à la plus basse température est exploitée.

La fig. 3.6 permet de comparer les données simulées et expérimentales des ratios de réflectivités (Haut) et transmissions (Bas) pour une température de ~ 250 mK.

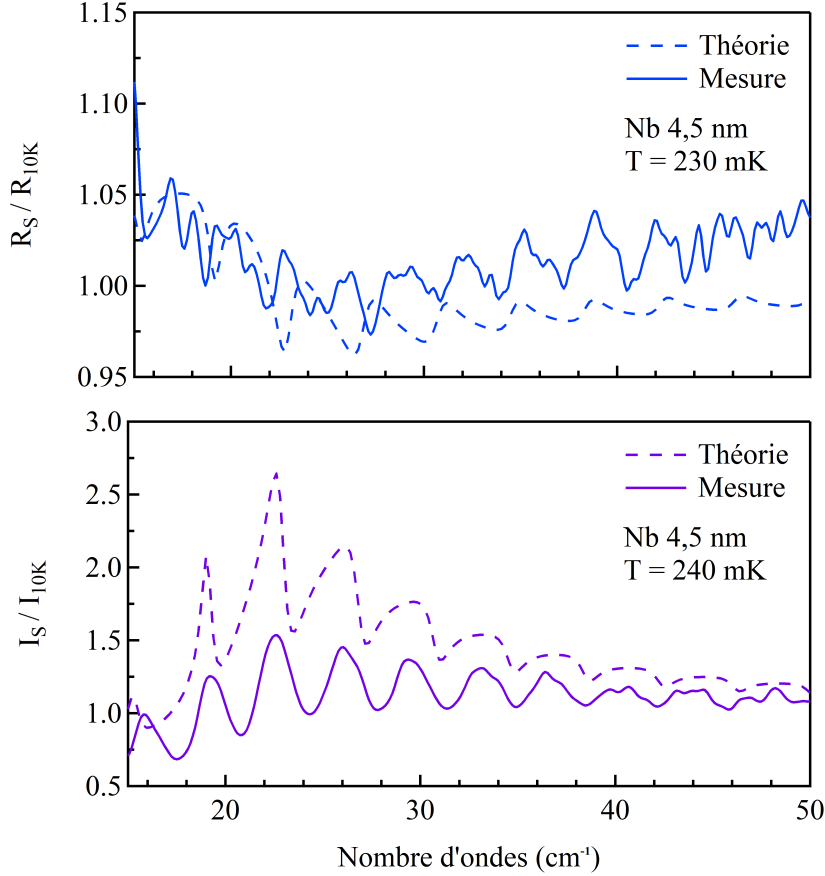


FIGURE 3.6 – Comparaison des ratios de (Haut) réflectivités et (Bas) transmissions simulés (pointillés) et expérimentaux (ligne) pour une couche mince de Nb 4,5 nm à une température proche de 250 mK.

La comparaison montre un bon accord entre les ratios simulés et expérimentaux. La structure apparaît dans la même gamme d'énergie et les franges d'interférences causées par la substrat sont reproduites. La combinaison des mesures en réflectivité et en transmission permet d'avoir une estimation expérimentale de $2\Delta_0$ aux alentours de $19 \text{ cm}^{-1} \pm 1 \text{ cm}^{-1}$. En considérant la température critique déterminée de 6,5 K, le préfacteur du ratio $\frac{2\Delta_0}{k_B \cdot T_C}$ est de 4,2, ce qui est comparable à la valeur obtenue pour une couche mince de 15 nm [Pronin et al., 1998]. Au sein de ce film d'une épaisseur de 4,5 nm, le couplage électron - phonon semble donc amplifié par rapport au Nb massif. Des différences sont observées quant à l'intensité de la signature, principalement pour la transmission mais cet écart est possiblement lié à la présence d'un fond parasite sur le signal détecté qui a pour conséquence de sous-estimer la valeur du ratio.

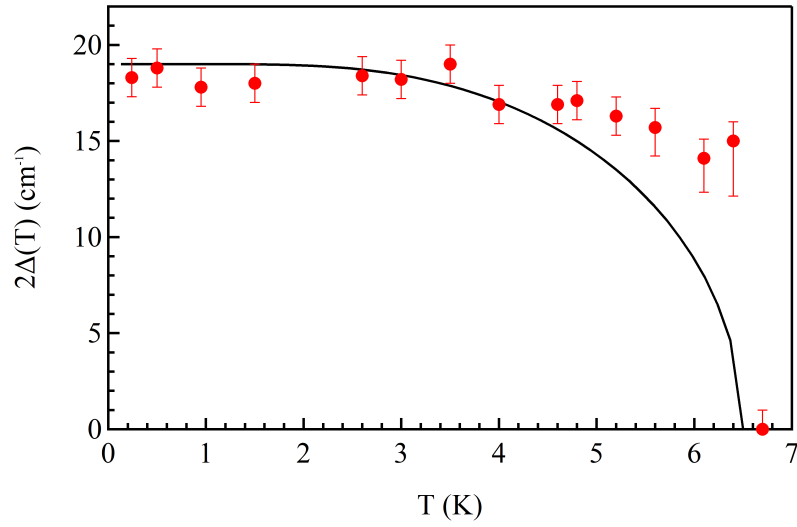


FIGURE 3.7 – Dépendance en température expérimentale (point) et théorique (ligne) de l'énergie du gap supraconducteur pour Nb 4,5 nm.

À partir de ces mesures, l'évolution de l'énergie du gap supraconducteur 2Δ en fonction de la température peut également être déterminée. Les estimations pour tous les points en température sont présentées dans la fig. 3.7. Les résultats expérimentaux montrent un accord qualitatif avec la dépendance théorique basée sur la théorie BCS, mettant en évidence une diminution de la valeur du gap à partir de 4 K. Un écart est observé pour les températures proches de T_C , lorsque l'énergie 2Δ se trouve dans les basses énergies, compliquant ainsi l'analyse des données. Pour ces derniers points, la barre d'erreur est alors plus importante.

3.3.2 Niobium 3 nm

Le spectre brut et le rapport bruit-sur-signal sont montrés dans la fig. 3.8 pour la mesure en réflectivité à la plus basse température de 130 mK, soit $T/T_C \sim 0.03$.

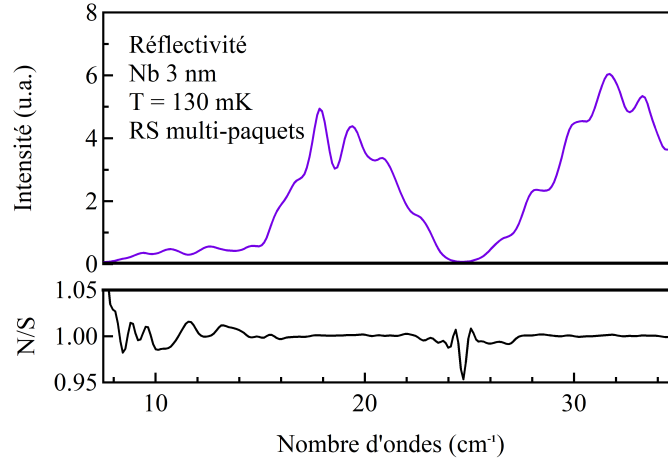


FIGURE 3.8 – (Haut) Spectre brut résultant de la réflectivité d’une couche mince de Nb 3 nm et (Bas) rapport N/S de la mesure.

Il apparaît que ces conditions de mesure permettent d’abaisser l’énergie de la gamme spectrale à 8 cm^{-1} . Une absorption due à la lame séparatrice est cependant observée à 25 cm^{-1} mais elle n’interfère pas avec la signature du gap attendue aux alentours de 13 cm^{-1} . Le rapport N/S, de l’ordre de 1 %, est suffisant pour observer la structure dont l’intensité est d’environ 12 %. Le spectre brut obtenu à une température de 260 mK ($T/T_C \sim 0.06$) avec le mode de transmission est également présenté dans la fig. 3.9.

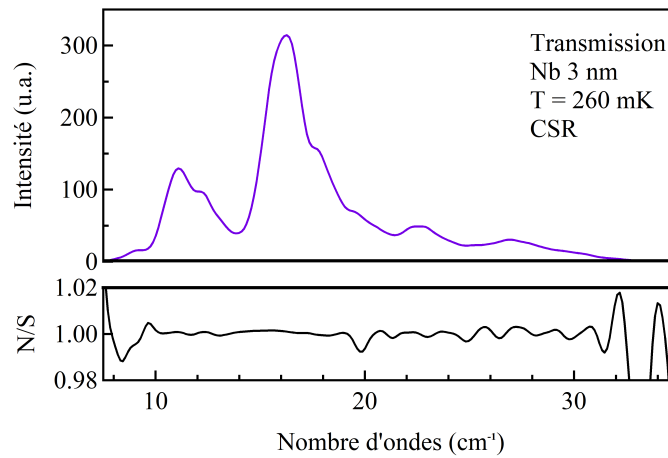


FIGURE 3.9 – (Haut) Spectre brut résultant de la transmission d’une couche mince de Nb 3 nm et (Bas) rapport N/S de la mesure.

Lors de cette mesure, le mode CSR a été utilisé, ce qui explique l'intensité très élevée dans la gamme 10 cm^{-1} - 25 cm^{-1} . Pour cette série, le rapport N/S est d'environ 0,1 % jusqu'à 20 cm^{-1} , mais augmente à 1 % au-delà. Ce mode de fonctionnement du synchrotron est donc adapté à aux études pour lesquelles l'excitation est dans la gamme THz. Les ratios de réflectivités (Haut) et transmissions (Bas) pour Nb 3 nm sont montrés dans la fig. 3.10.

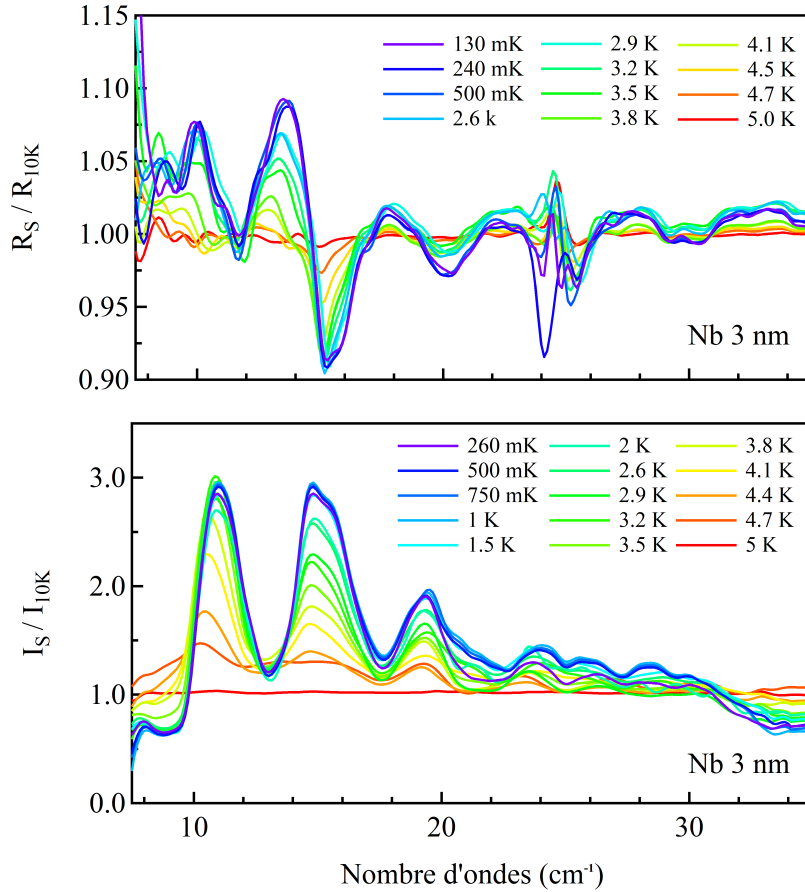


FIGURE 3.10 – Ratios de (Haut) réflectivités et (Bas) transmissions d'une couche mince de Nb 3 nm. La référence est le signal de l'échantillon à 10 K.

À nouveau, la signature du gap supraconducteur est visible pour les mesures en réflectivité et en transmission. Dans les deux cas, l'intensité et l'énergie de la structure associée au gap sont maximales pour les plus basses températures. Lorsque la température augmente, la structure s'atténue et se décale vers les basses énergies. Enfin, au-dessus de T_C , un ratio constant est mesuré. Contrairement au cas de Nb 4,5 nm, la forme de marche n'est pas clairement retrouvée pour la réflectivité et l'évolution de la transmission est également moins pertinente puisque la mesure ne couvre pas complètement la gamme spectrale de la signature.

Ces résultats en transmission et réflectivité permettent néanmoins de déterminer une température critique comprise entre 4,7 K et 5 K, proche de la valeur 4,5 mesurée par résistivité. L'évolution de cet échantillon dans le temps ou les erreurs de mesures peuvent être à l'origine de cet écart. La fig. 3.11 présente une comparaison des données simulées et expérimentales à une température proche de 250 mK visant à extraire la valeur du gap $2\Delta_0$.

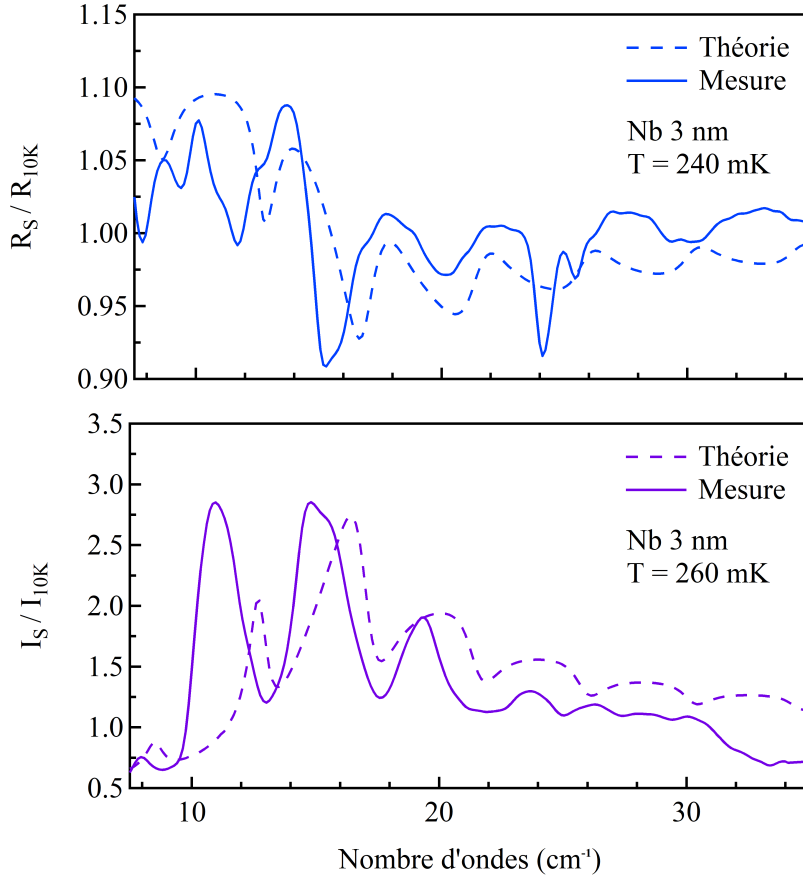


FIGURE 3.11 – Comparaison des ratios de (Haut) réflectivités et (Bas) transmissions simulés (pointillés) et expérimentaux (ligne) pour une couche mince de Nb 3 nm à une température proche de 250 mK.

Pour cet échantillon, l'accord entre la simulation et l'expérience est moindre, notamment à cause des franges d'interférence contenues dans les ratios de réflectivités. Il est probable que la mauvaise qualité de ces oscillations reflète la non-homogénéité du film, suggérant un vieillissement important de cette couche ultra mince. Une estimation du gap peut tout de même être faite, avec une marge d'erreur plus importante. La valeur $2\Delta_0$ de 13 cm^{-1} , utilisée pour cette simulation, est surestimée car la structure sur les ratios expérimentaux se trouve à plus basse énergie que celle de la simulation. Cette remarque est surtout visible au niveau de la montée en

transmission et de la descente en réflectivité. Le gap supraconducteur pour Nb 3 nm semble plutôt se trouver à $11 \text{ cm}^{-1} \pm 1,5 \text{ cm}^{-1}$, impliquant un ratio $\frac{2\Delta_0}{k_B T_C}$ inférieur à 3,8. La comparaison est cependant limitée par la présence de ces franges inhomogènes, et il est difficile de conclure de façon certaine quant à la force du couplage électron - phonon pour ce film quasi-bidimensionnel de 3 nm.

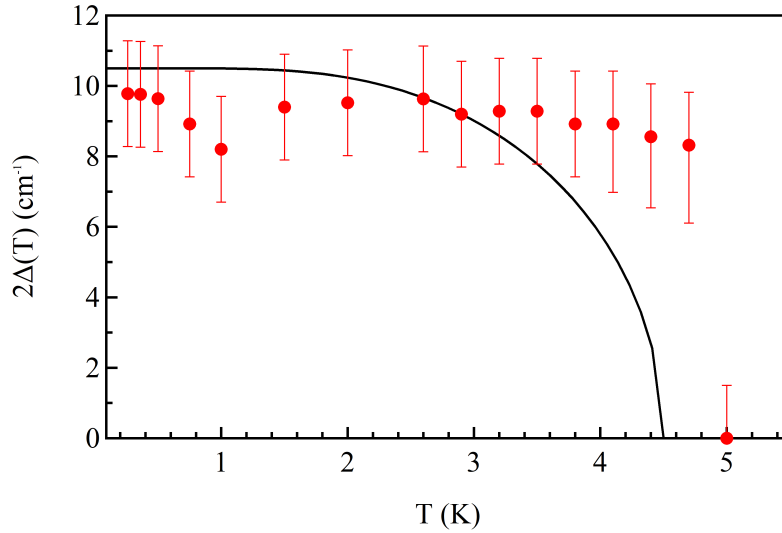


FIGURE 3.12 – Dépendance en température expérimentale (point) et théorique (ligne) de l'énergie du gap supraconducteur pour Nb 3 nm.

À nouveau, l'influence de la température sur l'énergie du gap supraconducteur a été estimée, comme montrée dans la fig. 3.12. Un accord qualitatif avec la théorie BCS est retrouvé, notamment pour la diminution de 2Δ constatée à partir de 3,5 K. Cependant, comparé au film de Nb 4,5 nm, cet accord est moindre probablement en lien avec les barres d'erreur plus importantes. Cela s'explique par les énergies du gap inférieures à 10 cm^{-1} , proche de la limite de détection.

3.4 Discussion

Concernant les résultats spectroscopiques, les ratios de réflectivités et de transmissions mesurés pour ces couches minces de Nb, de 4,5 nm et 3 nm, ont permis de mettre en évidence la présence du gap supraconducteur. L'évolution de ces ratios avec la température est également déterminée, jusqu'à la transition supraconductrice à une température critique respective de 6,5 K et 4,8 K. Les premières estimations semblent confirmer que le mécanisme conventionnel subsiste dans ces films minces. Pour Nb 4,5 nm, les résultats démontrent que le couplage électron - phonon est plus fort que pour le Nb massif. Au contraire, pour Nb 3 nm, l'énergie de la signature du

gap semble indiquer que le couplage s'affaiblit. Cet effet peut éventuellement témoigner d'une épaisseur critique, i.e. 3 nm, en-dessous de laquelle la supraconductivité n'est plus permise à cause d'une trop faible interaction électron - phonon, ce qui expliquerait l'absence du phénomène pour la couche de 2,8 nm [Delacour et al., 2011]. Par la suite, cette étude pourrait donc être étendue à de nouvelles couches d'épaisseurs différentes, inférieures et supérieures à 3 nm, ainsi qu'à d'autres composés supraconducteurs, sous forme massive ou de couches minces.

L'ensemble de ces données constitue les toutes premières mesures réalisées avec le système ADR développé dans le cadre de ce doctorat. Celui-ci a permis de déterminer la réponse optique de matériaux à la fois en réflectivité et en transmission, à des températures inférieures à 200 mK. Cet instrument sub-Kelvin, dont les performances optiques et cryogéniques sont remarquables, est maintenant disponible sur de la ligne AILES. La recherche bibliographique suggère qu'il s'agit de la mesure optique à la plus basse température dans une gamme spectrale aussi large.

Bibliographie

- [Delacour et al., 2011] Delacour, C., Ortega, L., Faucher, M., Crozes, T., Fournier, T., Pannetier, B., and Bouchiat, V. (2011). Persistence of superconductivity in niobium ultrathin films grown on r-plane sapphire. *Physical Review B*, 83(14) :144504.
- [Drexler et al., 1992] Drexler, E., Simon, N., and Reed, R. (1992). Properties of copper and copper alloys at cryogenic temperatures. Technical report, NIST.
- [Dunmore et al., 1994] Dunmore, F., Drew, H., Nicol, E., Hellman, E., and Hartford, E. (1994). Far-infrared transmission of $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ thin films. *Physical Review B*, 50(1) :643.
- [Glover III and Tinkham, 1957] Glover III, R. and Tinkham, M. (1957). Conductivity of superconducting films for photon energies between 0.3 and 4.0 K. *Physical Review*, 108(2) :243.
- [Hall et al., 1966] Hall, H., Ford, P., and Thompson, K. (1966). A helium-3 dilution refrigerator. *Cryogenics*, 6(2) :80–88.
- [Mitrović et al., 1984] Mitrović, B., Zarate, H., and Carbotte, J. (1984). The ratio $2\delta_0/k_B T_c$ within eliasberg theory. *Physical Review B*, 29(1) :184.
- [Novotny and Meincke, 1975] Novotny, V. and Meincke, P. (1975). Single superconducting energy gap in pure niobium. *Journal of Low Temperature Physics*, 18(1-2) :147–157.
- [Palmer and Tinkham, 1968] Palmer, L. H. and Tinkham, M. (1968). Far-infrared absorption in thin superconducting lead films. *Physical Review*, 165(2) :588.
- [Pecharsky and Gschneidner Jr, 1999] Pecharsky, V. K. and Gschneidner Jr, K. A. (1999). Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200(1-3) :44–56.
- [Pronin et al., 1998] Pronin, A. V., Dressel, M., Pimenov, A., Loidl, A., Roshchin, I. V., and Greene, L. (1998). Direct observation of the superconducting energy gap developing in the conductivity spectra of niobium. *Physical Review B*, 57(22) :14416.

- [Querry, 1985] Querry, M. R. (1985). Optical constants. Technical report, MISSOURI UNIV-KANSAS CITY.
- [Richards and Tinkham, 1960] Richards, P. and Tinkham, M. (1960). Far-infrared energy gap measurements in bulk superconducting in, sn, hg, ta, v, pb, and nb. *Physical Review*, 119(2) :575.
- [Tashiro et al., 2008] Tashiro, H., Graybeal, J., Tanner, D., Nicol, E., Carbotte, J., and Carr, G. (2008). Unusual thickness dependence of the superconducting transition of α -moge thin films. *Physical Review B*, 78(1) :014509.
- [Timbie et al., 1990] Timbie, P., Bernstein, G., and Richards, P. (1990). Development of an adiabatic demagnetization refrigerator for sirtf. *Cryogenics*, 30(3) :271–275.
- [Timusk and Richards, 1981] Timusk, T. and Richards, P. (1981). Near millimeter wave bandpass filters. *Applied Optics*, 20(8) :1355–1360.
- [Webb et al., 2015] Webb, G., Marsiglio, F., and Hirsch, J. (2015). Superconductivity in the elements, alloys and simple compounds. *Physica C : Superconductivity and its applications*, 514 :17–27.
- [Woodcraft, 2005] Woodcraft, A. L. (2005). Recommended values for the thermal conductivity of aluminium of different purities in the cryogenic to room temperature range, and a comparison with copper. *Cryogenics*, 45(9) :626–636.
- [Woodcraft and Gray, 2009] Woodcraft, A. L. and Gray, A. (2009). A low temperature thermal conductivity database. In *AIP conference proceedings*, pages 681–684. AIP.
- [Zimmermann et al., 1991] Zimmermann, W., Brandt, E., Bauer, M., Seider, E., and Genzel, L. (1991). Optical conductivity of bcs superconductors with arbitrary purity. *Physica C : Superconductivity*, 183(1-3) :99–104.

Conclusion générale et perspectives

Supraconductivité conventionnelle

Lors de ce travail, des mesures optiques ont été exploitées pour l'étude de composés supraconducteurs. Cette investigation portait sur deux matériaux : la phase supraconductrice H_3S à $T < 150$ K pour des pressions de 150 GPa et du Nb sous forme de couches minces d'épaisseurs nanométriques à $T < 250$ mK. Dans les deux cas, l'interprétation des résultats expérimentaux a été possible grâce à la comparaison avec des prédictions théoriques, obtenues dans le cadre d'une théorie de supraconductivité conventionnelle. Du fait des environnements expérimentaux contraignants, ces deux études ont été basées sur des ratios de réflectivités et/ou de transmissions. Cette méthode d'analyse est couramment retenue pour la caractérisation optique de matériaux supraconducteurs.

Pour l'étude de H_3S , deux signatures spectroscopiques ont été mises en évidence, le gap supraconducteur et le processus de Holstein. Leur énergie, leur intensité et l'évolution de ces excitations en fonction de la température est en bon accord avec les prédictions. Cette concordance des résultats théoriques et expérimentaux a permis de valider la nature conventionnelle du mécanisme à l'origine de la supraconductivité. De plus, la détection de structures phononiques intenses a permis de confirmer l'existence d'un fort couplage électron - phonon au sein de ce matériau (Annexe A). La spectroscopie infrarouge de composés hydrogénés sous très haute pression peut à présent être étendue à d'autres échantillons comme LaH_{10} , qui présente la température critique record. Ce projet a mené à l'étude de NaCl sous pression, car ce matériau a été utilisé comme joint isolant transmetteur de pression, et son signal interfère potentiellement avec le gap de H_3S . Le phonon de NaCl a donc été caractérisé expérimentalement jusqu'à 100 GPa, et des calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité ont permis l'extension des résultats à 200 GPa. Au-delà de leur intérêt pour les études de supraconducteurs, ces données spectroscopiques peuvent servir de référence pour la réponse optique des sels alcalins (Annexe B).

Avec les films minces nanométriques de Nb, le gap supraconducteur a été mis en évidence sur la base de mesures en réflectivité et en transmission. L'évolution de structures liées au gap en fonction de la température est pertinent pour démontrer à nouveau la nature conventionnelle du mécanisme de supraconductivité. Ces résultats témoignent également d'une force de couplage électron - phonon fortement impactée par la réduction de l'épaisseur. De nouvelles mesures sont amenées à être effectuées pour confirmer les observations obtenues, en particulier avec les couches minces de plus faibles épaisseurs. Par la suite, ce type d'étude pourra être étendu à divers éléments purs ou alliages supraconducteurs.

Ensembles instrumentaux

Dans le cadre de ce doctorat, le phénomène de supraconductivité a été observé pour des échantillons auxquels ont été appliquées des conditions expérimentales extrêmes. L'étude de ces matériaux est uniquement possible avec des environnements échantillons adaptés et compatibles aux mesures spectroscopiques. Sur la ligne AILES, ces ensembles instrumentaux ont dus être améliorés voire complètement développés pour la réalisation de ces études.

Pour la caractérisation de matériaux placés dans des cellules à enclumes de diamants, un environnement de haute pression et de basse température est disponible. Celui-ci a été utilisé pour les mesures de H_3S , cependant la pression étant très élevée, diverses modifications ont d'abord dû être apportées pour mener cette étude à bien. En particulier, le mode de réflectivité a été optimisé à l'aide de miroirs adaptés et motorisés, ainsi que d'une visualisation plus fine du faisceau et de l'échantillon. Ces améliorations ont permis l'observation d'excitations de faibles intensités à l'aide de mesures spectroscopiques d'une grande stabilité.

Un nouvel équipement complet, destiné à la spectroscopie infrarouge de matériaux à des températures sub-Kelvin, a également été mis au point. Ce développement instrumental, basé sur un cryostat à désaimantation adiabatique, a nécessité la combinaison de compétences en mécanique, optique et cryogénie. Les performances prometteuses du système ont permis la première mesure spectroscopique de films minces de Nb en réflectivité et en transmission, à des températures extrêmement basses, proches de 200 mK. Certaines améliorations doivent encore être faites, en particulier pour la motorisation des éléments optiques et pour l'alignement du faisceau sur l'échantillon. Dans le futur, cet équipement pourra également être couplé à des sources électroniques pour la spectroscopie térahertz résolue en temps, donnant accès à une gamme spectrale plus large. Une troisième station expérimentale en cours de développement, AILES C, permettra d'installer cet environnement échantillon de façon pérenne.

Spectroscopies infrarouge et térahertz

Au sein de la ligne AILES, l'exploitation du rayonnement synchrotron permet de couvrir une gamme spectrale très large s'étendant du visible aux térahertz. Pour les différentes mesures effectuées lors de ce doctorat, l'utilisation du rayonnement synchrotron a été nécessaire, notamment pour la caractérisation d'échantillons de très petites dimensions ou pour l'extension des mesures à de très basses énergies. En effet, cette source possède un flux important de photons et une faible divergence, impliquant une brillance particulièrement élevée sur toute la gamme infrarouge.

Dans le cas de l'étude de H_3S et de NaCl , le rayonnement synchrotron a permis la mesure en réflectivité dans le domaine des lointains infrarouges, malgré une taille d'échantillon de l'ordre de $70\text{ }\mu\text{m}$. De la même manière, la mesure du signal de transmission et de réflectivité de films minces de Nb refroidis à des températures inférieures à 200 mK dans la gamme térahertz a été possible pour des épaisseurs allant jusqu'à 3 nm , soit quelques monocouches. Le couplage de cette source unique et de l'interférométrie de Michelson donne lieu à des mesures spectroscopiques d'une grande reproductibilité et stabilité. Ainsi, des signatures liées à la supraconductivité ont été étudiées, telles que le gap supraconducteur et le processus de Holstein, ainsi que celle des phonons, fournissant des informations sur la vibration collective du réseau et les propriétés structurales de la matière. La spectroscopie infrarouge et térahertz utilisant le rayonnement synchrotron est donc une technique particulièrement adaptée à l'étude optique de matériaux dans des conditions extrêmes de pression ou de température.

Dans le cadre de "l'upgrade" du synchrotron SOLEIL en source de 4^{ème} génération, qui devrait débuter en 2022 pour être opérationnel en 2025, la gamme disponible sur la ligne AILES est amenée à être étendue vers des énergies encore plus basses avec des gains en intensité dans le térahertz et les lointains infrarouges. Cette extension serait bien entendu bénéfique pour les spectroscopies optiques, notamment pour l'étude de matériaux supraconducteurs.

Spectroscopy of H₃S: evidence of a new energy scale for superconductivity

F. Capitani,¹ B. Langerome,¹ J.-B. Brubach,¹ P. Roy,^{1,*} A. Drozdov,²
M.I. Erements,² E. J. Nicol,³ J. P. Carbotte,^{4,5} and T. Timusk^{4,5,†}

¹*Synchrotron SOLEIL, AILES Beamline, Saint-Aubin, 91190, France*

²*Biogeochemistry Department, Max Planck Institute for Chemistry, PO Box 3060, 55020 Mainz, Germany*

³*Department of Physics, University of Guelph, Guelph, N1G 2W1 ON Canada*

⁴*Department of Physics and Astronomy, McMaster University, Hamilton, ON L8S 4M1, Canada*

⁵*The Canadian Institute for Advanced Research, Toronto, ON M5G 1Z8 Canada*

(Dated: January 2, 2017)

The discovery of a superconducting phase in sulfur hydride under high pressure with a critical temperature above 200 K has provided a new impetus to the search for even higher T_c . Theory predicted and experiment confirmed that the phase involved is H₃S with Im-3m crystal structure. The observation of a sharp drop in resistance to zero at T_c , its downward shift with magnetic field and a Meissner effect confirm superconductivity but the mechanism involved remains to be determined. Here, we provide a first optical spectroscopy study of this new superconductor. Experimental results for the optical reflectivity of H₃S, under high pressure of 150 GPa, for several temperatures and over the range 60 to 600 meV of photon energies, are compared with theoretical calculations based on Eliashberg theory using DFT results for the electron-phonon spectral density $\alpha^2F(\Omega)$. Two significant features stand out: some remarkably strong infrared active phonons at ≈ 160 meV and a band with a depressed reflectance in the superconducting state in the region from 450 meV to 600 meV. In this energy range, as predicted by theory, H₃S is found to become a better reflector with increasing temperature. This temperature evolution is traced to superconductivity originating from the electron-phonon interaction. The shape, magnitude, and energy dependence of this band at 150 K agrees with our calculations. This provides strong evidence of a conventional mechanism. However, the unusually strong optical phonon suggests a contribution of electronic degrees of freedom.

PACS numbers: 74.25.Gz, 74.20.Mn, 74.25.Jb

Keywords: superconductivity, H₃S, optical data, the electron-boson spectral density

Last year, a new superconductor with a transition temperature T_c of 203 K was discovered by Drozdov *et al.*¹. Hydrogen sulfide, confined under the high pressure of 155 GPa in a diamond anvil cell (DAC), becomes superconducting, showing both zero electrical resistivity below T_c and a Meissner effect. Furthermore, the superconducting phase has been found to be H₃S by x-ray diffraction². Calculations based on density functional theory (DFT) suggest that superconductivity in H₃S is caused by the electron-phonon interaction, enhanced by a combination of the light mass of hydrogen and very strong coupling to high energy modes^{3–7}. What is lacking is an experimental verification of this mechanism. A step in that direction would be the identification of the spectrum of bosons that couple to the charge carriers to form the glue that leads to superconducting pairing.

The mechanism whereby conventional metals become superconductors is well established and involves the electron-phonon interaction^{8,9}. The current-voltage characteristics of a tunnelling junction⁸ and optical spectroscopy^{10–13} have yielded detailed information on the electron-phonon spectral density $\alpha^2F(\Omega)$ as a function of phonon energy $\hbar\Omega$. These phonon spectra were further verified by neutron scattering¹⁴.

It is an experimental challenge to extend these methods to the recently discovered hydrogen sulfide under pressure of 150 GPa for several reasons. The sample size ≈ 50 μm clearly excludes neutron studies, while the

DAC environment does not allow photoemission measurements. Optical studies through infrared transmission are difficult as they require thin films of the order of tens of nanometers, or less, which are difficult to make in current state-of-the-art of DACs¹.

Reflectance measurements seem to be the best alternative in such high pressure environment¹⁵. Nevertheless, several problems remain to be resolved, which result from the minute size of the sample, and the presence of diamond in the optical path. To overcome these difficulties, we adopted the method of measuring reflectivity at various temperatures and then evaluated the temperature ratio between the superconducting state to the normal state. These temperature ratios were then compared to theoretical ratios from DFT and Eliashberg theory. Alternatively, for normal reflectance measurements, we used the reflectivity from either surface of the diamond (or the NaCl gasket) as a reference.

Through these methods, we provided the evidence for the superconducting transition in H₃S under pressure of 150 GPa and demonstrated the high energy scale involved.

Fig. 1(a) shows the calculated reflectivity in the normal metallic state R_n of H₃S, as the dashed red curve, and in the superconducting state, R_s as the solid blue curve. The details of these calculations are given in the Supplementary Information (SI). As shown in Fig. 1(a), a superconductor with an isotropic gap is a perfect re-

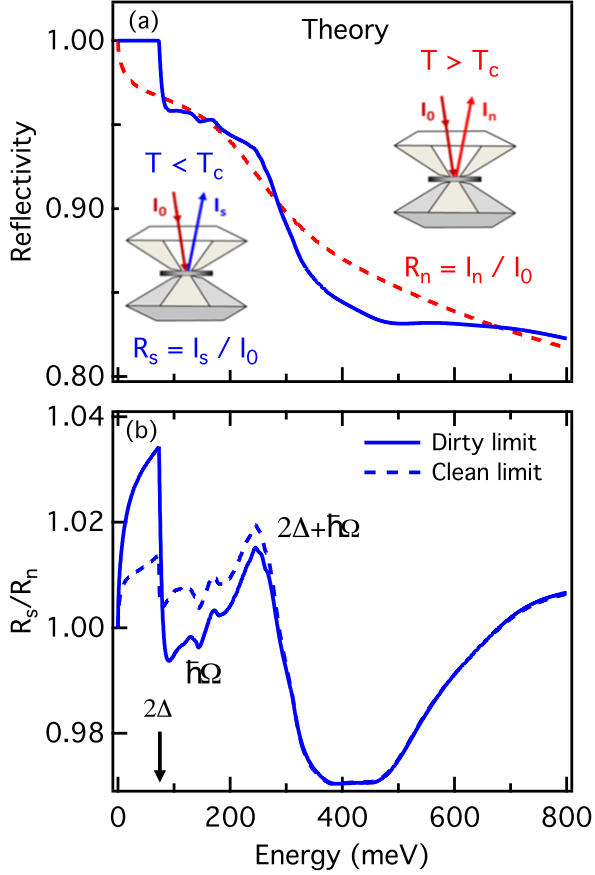


FIG. 1. Theoretical reflectivity of H₃S. (a) Calculated absolute reflectivity in the normal metallic state (dashed red line) and in the superconducting one at $T = 20$ K (solid blue line) of H₃S for $\gamma_r = 135$ meV. (b) Ratio of the reflectivity in the superconducting state divided by the normal state value for a sample in the dirty limit (solid blue line), *i.e.* elastic scattering rate $\gamma_r = 135$ meV, and the same ratio for a sample in the clean limit (dashed blue line), $\gamma_r = 28$ meV. Note the three regions where the reflectivity in the superconducting state differs from the metallic: (i) The superconducting gap is predicted to give rise to a sharp step of 3.6 % at 73 meV in the dirtier sample and a weaker step for the clean sample; (ii) in the 100-200 meV region, direct absorption by phonons can give rise to absorbing features, as indicated by $\hbar\Omega$; (iii) in the 300-500 meV region, a strong depression at energies between $2\Delta + \hbar\Omega$ and $2\Delta + 2\hbar\Omega$ is due to scattering from bosonic excitations, with a recovery at larger energy values.

flector of electromagnetic radiation, *i.e.* $R_s = 1$, up to a photon energy $\hbar\omega = 2\Delta$. Above this energy, the reflectance drops to approximately the normal metallic state value.

Fig. 1(b) shows the calculated reflectance ratio, $R_s(T)/R_n$ for two values of the elastic scattering rate γ_r , one sample is near the clean limit while the other one is closer to the dirty limit (see the following section and

the SI). The gap (Δ) gives rise to a step at $2\Delta = 73$ meV in the calculated reflectivity¹⁶. This drop is larger if the sample is closer to the dirty limit, *i.e.* if the scattering rate is larger than the gap: $\gamma_r \gg 2\Delta$ ¹⁷. Such effect is directly translated into the reflectivity ratio, as illustrated in Fig. 1(b), where a $\sim 3\%$ drop of $R_s(T)/R_n$ is expected at 73 meV in the dirty limit whereas it is reduced to $\sim 1\%$ in the clean limit.

In the following, we will focus our investigation to a sample in the dirty limit measured over three regions: the gap region, 65 to 100 meV, the range of direct absorption by optically active phonons, 100 to 200 meV, and the boson region, 450 to 600 meV, where the reflectance ratio is depressed by some 3.5 % at 450 meV and rises between 450 and 800 meV as the energy increases. This depression of reflectance is due to the strong scattering from bosonic excitations with $\hbar\Omega \approx 200$ meV.

The energy gap

Fig. 2(a) shows the theoretical $R_s(T)/R_n$ for a sample in the dirty limit ($\gamma_r = 135$ meV as determined below) at two different temperatures: $R_s(150\text{ K})/R_n$ and $R_s(50\text{ K})/R_n$. These two temperatures correspond respectively to a superconducting sample close to T_c (150 K) and one in a well-established superconducting state (50 K). Here, the drop in reflectance ratio is larger when temperature lowers and the onset of this structure shifts from 50 meV for $T = 150$ K to 73 meV at 50 K.

Fig. 2(b) shows our measured $R_s(T)/R_n$ for a sample of H₃S determined to be in the dirty limit at two temperatures compared with the corresponding theory curves. Data are limited to the energy region where the superconducting gap is expected (as highlighted in Fig. 2(a)).

For this sample, the DC resistivity was used to determine T_c and the elastic scattering rate γ_r . The temperature dependence of the resistivity is shown in the inset of Fig. 2(b), where an abrupt drop indicates a superconducting critical temperature $T_c \approx 200$ K. Note that the measured resistivity is not quite linear in temperature above 200 K but rather increase by an additional 20 %. This provides a first indication that the bosons involved in the inelastic scattering have high energies since a deviation from a linear T law is seen only at low temperatures in ordinary metals. The resistivity above T_c is well described by the dashed curve (shown in orange in the inset of Fig. 2(b)) obtained with $\gamma_r = 135$ meV thus confirming the dirty limit nature of this sample (see SI for further details).

As shown in Fig. 2(b), we observe a clear feature at 76 meV that is present in the superconducting state only. The measurement at 50 K shows a 3% increase at 76 meV while the measurement at 150 K, closer to T_c , shows a modest increase slightly above the limit of our experimental sensitivity of about 1%. The intensity of this feature and its temperature dependence are in good agreement with the theoretical behavior of the superconducting gap (see dashed curves).

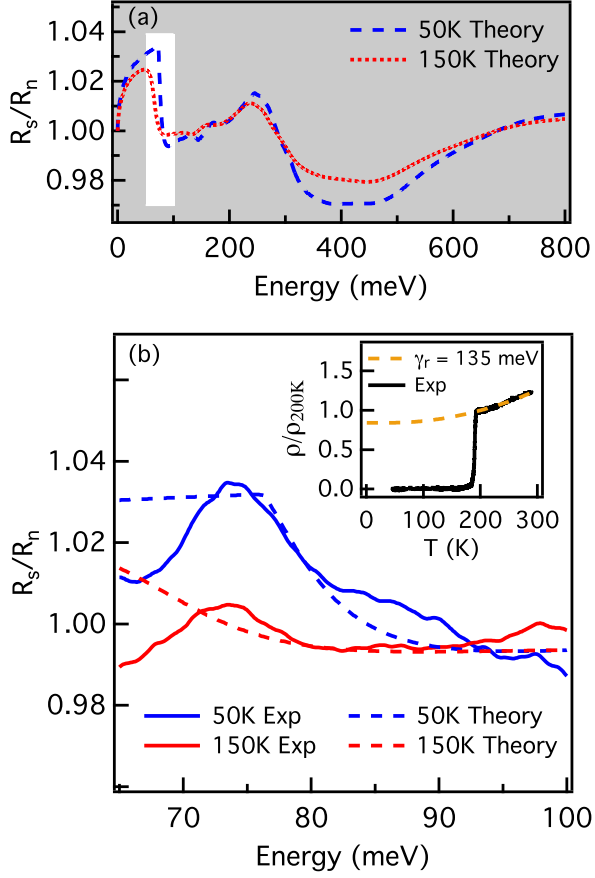


FIG. 2. The superconducting gap of H_3S . (a) The curves show the theoretical reflectivity ratio in the superconducting state divided by the normal state value $R_s(T)/R_n$ for a sample in the dirty limit at 50 K (dashed blue line) and at 150 K (dotted red line). The white area highlights the energy region where the measurements presented in panel (b) were performed. (b) The blue and red solid curves indicate the measured $R_s(T)/R_n$ for $T = 50$ K and 150 K, respectively. The drop of the signal below 70 meV is due to instrumental artifacts. The corresponding calculated reflectivity ratios are shown as dashed curves. The inset presents the DC resistivity (black curve) of the same H_3S sample. Data have been normalized to unity at 200 K. The sudden drop of resistivity at 200 K indicates the critical superconducting temperature T_c . Data between 200 and 300 K are well reproduced by a curve obtained with a residual elastic scattering rate $\gamma_r = 135$ meV, thus indicating that this sample is in the dirty limit.

Notice, however, that there are a few discrepancies between our observed gap signature and the predicted one: (i) - the theory predicts a step-like feature while our experimental curve is peak-like; (ii) - according to theory, as the temperature is increased, the gap is expected to close, while the gap feature gets weaker but does not shift significantly. We suggest these effects to

be caused by a temperature dependent absorption by the TO-LO reststrahlen band of NaCl shifted to higher frequencies by pressure (NaCl is used as a gasket in the DAC). The narrowing of this band as the temperature is lowered could explain the strong reduction of signal at lower temperature in the 60 to 70 meV region. A run with a larger spot showed an increase in the amplitude of these features (further details can be found in the SI). Finally we note that while our theoretical model predicted a gap at 73 meV, our data fits a somewhat higher value of 76 meV.

Structure from bosons

The straightforward technique to extract the boson spectrum of a new superconductor is through an analysis of the absolute reflectance in the energy region $\hbar\omega \approx 2\Delta + \hbar\Omega_{log}$, where Δ is the superconducting gap and Ω_{log} is a characteristic boson energy. Such measurement is difficult to realize in a high pressure system. As we have done for the gap structure measurements, we adopt the method of measuring reflectance ratios using the normal state reflectance as a reference and comparing these ratios with calculations from DFT and Eliashberg theory.

Fig. 3(a) shows that the main feature in the ratio is the strong 3.5 % and 2.5 % drop at 50 and 150 K, respectively, just above the 250 meV range. Unfortunately, this drop is in the region of strong phonon absorption in the diamond anvil and cannot be accessed for accurate measurements. Instead, in what follows, we focus on the the slope of $R_s(T)/R_n$ in the somewhat broader region 450 to 600 meV, as highlighted in white in Fig. 3(a). The theory gives a slope of $1.05 \times 10^{-4} \text{ meV}^{-1}$ at 200 GPa and $1.5 \times 10^{-4} \text{ meV}^{-1}$ at 157 GPa. Our experimental value for this slope is $1.07 \pm 0.2 \times 10^{-4} \text{ meV}^{-1}$ at 150 GPa, in reasonable agreement with the calculations.

The measured reflectance ratio $R_s(T)/R_n$ at selected temperatures (solid lines), and therefore the temperature dependence of this increase, are shown in Fig. 3(b). In fact, one can see that for the measurement at $T = 170$ K, the ratio is 0.995 at 450 meV and rises by only 0.005 over the range. Indeed, as the temperature increases, the slope of the feature decreases and the measured reflectance approaches unity.

This behaviour indicates that superconducting H_3S becomes a better reflector in the multi-boson region as the temperature is increased, in agreement with Eliashberg calculations (see SI, Fig. 2S). This effect and the good agreement of theory and experiment for the slope of $R_s(T)/R_n$ in the region 450 to 600 meV thus demonstrate that H_3S is an Eliashberg superconductor, driven by the electron-phonon interaction with strong coupling to high phonons of order of 200 meV.

Optically active phonons

In order to estimate the absolute reflectance of H_3S , we exploited the NaCl gasket surrounding the sample as a reference, as illustrated in the inset of Fig. 4(a). Although its reflectance level is low, it has the advantage of

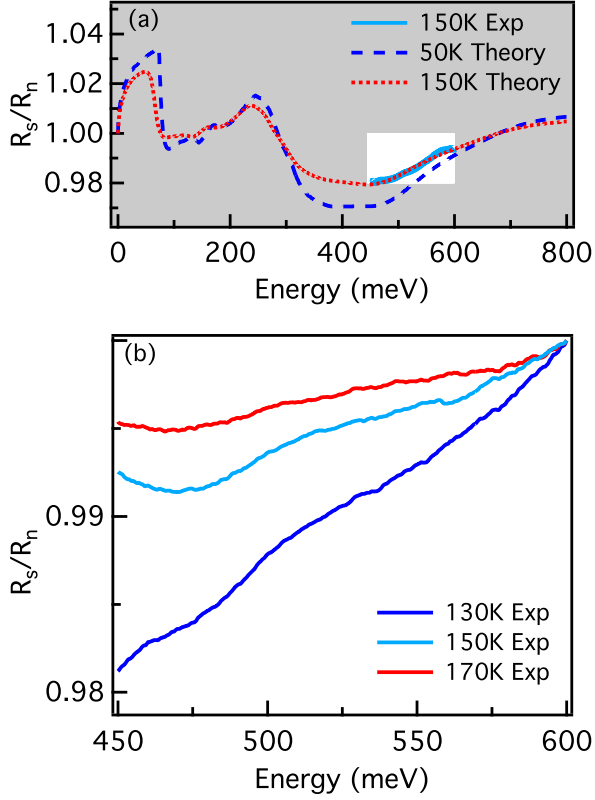


FIG. 3. The bosonic signature of H_3S . (a) The curves show the calculated $R_s(T)/R_n$ for a sample in the dirty limit at 50 K (dashed blue line) and at 150 K (dotted red line). The light blue line corresponds to a measured $R_s(T)/R_n$ at 150 K averaged over four runs. The white area highlights the energy region where the measurements presented in the lower panel were performed. (b) The red, light blue and dark blue lines show $R_s(T)/R_n$ at selected temperatures for a single run. Note the decrease of the slope as the temperature approaches T_c . All curves have been normalized at 600 meV.

having a constant reflectance for energies above its TO-LO phonon band. The TO-LO phonon energy of NaCl at ambient pressure is below our region of interest, however this band moves to higher frequencies as the pressure increases¹⁸. It may therefore reach the investigated region but there are no optical constant data in the literature for this high pressure range.

The ratio of the signal from the sample in normal state to that from the NaCl gasket is shown in Fig. 4(a) (solid red curve). For comparison, a ratio for a sample with an ideal unit reflectance for the whole energy range is shown as a dashed black curve. It is difficult to estimate the absolute value of the NaCl signal in our experiment for two reasons. First, the index of refraction of NaCl at this pressure is not known. Secondly, there is the effect of the beam spot spilling over the sample or the metal electrodes which, with their high reflectance, increase artificially the

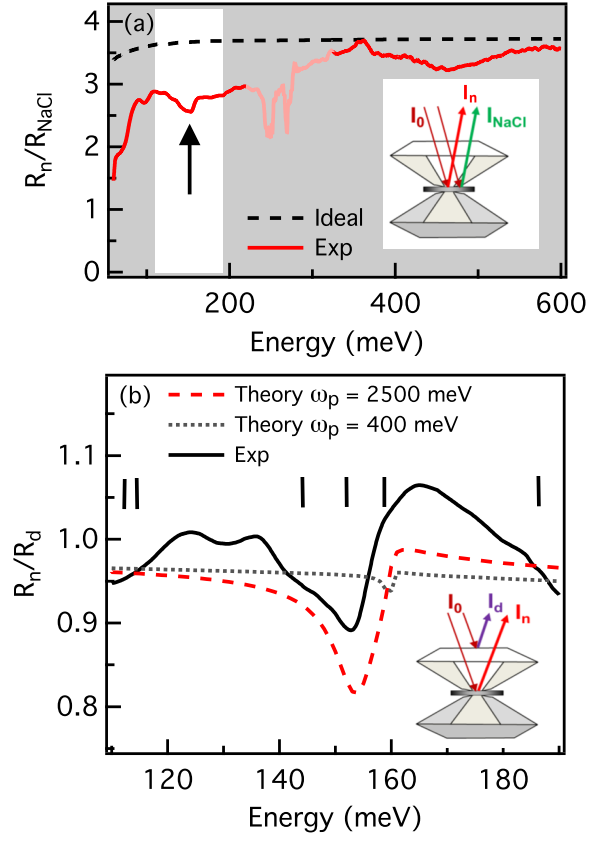


FIG. 4. Phonon structures in the reflectance of H_3S . (a) The measured reflectance of H_3S in the normal state, evaluated using the NaCl gasket as the reference (R_n/R_{NaCl}), is presented in a large energy range. The white area highlights an energy region where a strong phonon absorption is observed, indicated by an arrow. The red pale portion of the spectrum around 250 meV corresponds to the diamond absorption range where measurements are not possible. The drop of the reflectance ratio to 1.5 at low frequency is due to the restrahlen band of NaCl. The dashed black curve is the calculated reflectance of a perfect reflector divided by the NaCl reference at ambient pressure. A constant correction factor was applied to this curve to compensate for the smaller sample (size $\sim 50 \mu\text{m}$) while for NaCl, the light is reflected from the complete spot size ($\sim 70 \mu\text{m}$). (b) The measured reflectance of H_3S in the normal state at 300 K, evaluated using the front surface of diamond as reference (black curve), is shown in the phonon region. The vertical marks represent the predicted energies of H_3S phonons according to Errea *et al.*¹⁹. The calculated reflectance of H_3S with an optically active phonon centered at 160 meV and a plasma energy $\omega_p = 400$ meV is shown as a grey dotted curve, while the red dashed curve is obtained with an enhanced plasma energy of 2500 meV.

measured signal from NaCl. This enhancement of the NaCl reflected signal is expected over the whole energy range.

Despite these effects, several spectroscopic features stand out in Fig. 4. The most striking is a strong absorption band at 150 meV. We attribute this feature to a group of optically active phonons in H_3S , predicted to occur in this energy range by Errea *et al.*¹⁹. Our models show that they are expected to cause a decrease in reflectance of H_3S . No other spectroscopic signatures in the 100 to 600 meV range are observed, except a broad band from 350 to 550 meV, perhaps caused by a structure in the H_3S density of states near the Fermi level or by interband transitions. Finally, one can see a rapid drop in the reflectance ratio below 100 meV which might come from the TO-LO band of NaCl, shifted to higher energies due to the high pressure. Notice that the diamond phonons absorption is cancelled out since both the sample and reference beams travel through the same thickness of diamond.

Using the diamond front surface as reference, we also derived the parameters of the phonons at ~ 150 meV and compared them with theoretical predictions in terms of energy and intensity. The calculated and measured phonon absorptions are presented in Fig. 4(b). Here, I_n is the signal from the beam focused on the sample and I_d from the beam on the front surface of the diamond (see inset). Just as with the NaCl reference, a strong asymmetric depression of reflectance with a minimum at 153 meV is apparent. This feature is temperature independent and persists up to room temperature. As for the evaluation using NaCl reference, this ratio is not an exact measure of the sample reflectance due to possible spillover, however we can estimate the relative value of the drop due to phonon structure to be 0.11 ± 0.02 (see SI for details). The measured reflectance can be nicely reproduced (drop of 0.14) by a model conductivity that includes two components, a Drude peak with a plasma frequency of 14 eV and a damping calculated from the DFT bosonic spectral function (see SI for details), and a Lorentz oscillator with a center energy of 160 meV, a plasma energy of 2500 meV and a damping of 1.0 meV. Fig. 4(b) also presents the expected reflectance from this model along with another model with a plasma energy of only 400 meV. This lower plasma frequency would be consistent with what is expected for TO phonons in H_3S . It is obvious that this latter phonon model does not fit the data. These comparisons suggest that phonons in H_3S are coupled to electronic degrees of freedom, causing a remarkable increase in their strength.

Conclusions

This optical study, combined with DFT and Eliashberg theory, provide evidence for the conventional superconducting mechanism in H_3S under pressure and demonstrate the high energy scale involved.

An unexpected result of our work is the observation of optically active phonons at 160 meV and their dramatically enhanced oscillator strength. This quasi electronic strength enhancement may be related to the an-

harmonic potential found by Errea *et al.*⁴. Such “charged phonons” where lattice vibrations acquire electronic oscillator strength have been reported in organic conductors and C_{60} ^{20,21}.

We observed a feature at 76 meV in good agreement with the theoretical gap structure. We also showed evidence for the predicted boson depression of reflectance in the 450 to 600 meV region in going to the superconducting state. This high energy scale is in accord with the model where the pairing glue comes from a phonon with a characteristic energy of order of 200 meV.

Therefore, we have presented spectroscopic evidence that the superconductivity mechanism in H_3S is the electron-phonon interaction with a bosonic spectral function $\alpha^2F(\Omega)$ as calculated from DFT and Eliashberg theory.

Methods

The samples were synthesized in high pressure laboratory in Mainz (Max Planck Institute for Chemistry, Mainz). H_2S was first confined into diamond anvil cells and annealed at 300 K to generate the H_3S phase with a superconducting T_c of ~ 200 K¹. Pressure was determined using Raman spectroscopy of the diamond anvil following the method described by Erements *et al.*²². This measurement was prior to all of the spectroscopic runs. Fig. 5 shows a schematic view of the cross section and a camera picture of a typical DAC used. Four electrodes allowed to measure the DC resistivity and to establish the superconducting transition temperature¹. Four samples, approximately 50 to 80 μm in diameter were investigated. NaCl was used as an insulating gasket material.

The reflectance measurements were carried out at the AILES beam line at the SOLEIL synchrotron²³, using a setup specially designed for measurements of samples at high pressure and low temperature²⁴. The DAC was in thermal contact with the cold tip of a helium flow cryostat and could be moved along the three directions by piezoelectric drivers. A camera was used to view the radiation beam spot on the sample and to maintain optimal alignment. The reproducibility of signal from one measurement to another was $\lesssim 1\%$. The IR radiation was focused on the sample and further collected with a 15x Cassegrain objective. A Bruker IFS125HR Michelson interferometer was used with various beamsplitters and detectors to cover the energy range from 50 to 800 meV. In particular, the range 60 to 600 meV was optimally measured using a custom made He cooled MCT detector²⁵.

In order to measure the absolute reflectance of H_3S , we focused the IR on the NaCl gasket and collected a reference spectrum from it. The front surface of the diamond anvil was also used as reference. However, when using this latter reference, the intense phonon absorption of the diamond does not cancel out. A further difficulty was the presence of a thin layer of ice on the surface of the diamond anvil. While this layer has little effect on the spectra taken with the NaCl reference, it does affect the temperature ratio since the sublimation temperature

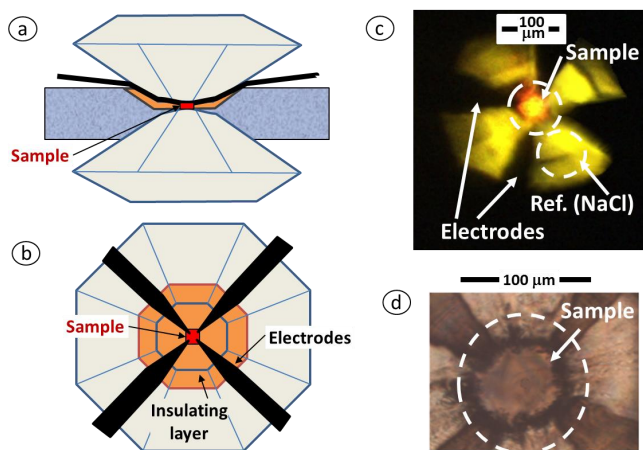


FIG. 5. Diamond Anvil Cell (a)-(b): Schematic view of the used diamond anvil cell (DAC) showing the diamond anvils, the insulating NaCl gasket, the sample and the four electrodes for the resistivity measurements. (c) Camera picture of the visible synchrotron radiation focused on and reflected from the sample (orange spot in the center). The dashed circles correspond approximately to the spot size in the mid infrared, which is larger than the sample causing the reflected light to include some extra contribution from NaCl or from the electrodes. The same is true when measuring the reflectivity of the NaCl gasket (used as a reference), which includes extra contributions from the H_3S sample. A yellow light passing through the NaCl gasket allows to visualize the cell. (d) Photo of the sample inside the DAC seen through an optical microscope. The four electrodes (darker outer zones) around the sample can be also observed.

of water is about 160 K. Therefore, the ice is absent in the normal state spectra but is clearly present in the superconducting spectra. We corrected for this effect by means of a procedure outlined in the Supplementary Information.

Acknowledgments

We thank Laurent Manceron and MBaye Faye for useful discussions and for technical guiding. JPC, EJN and TT were supported by the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC). JPC and TT received additional support from the Canadian Institute for Advanced Research (CIFAR). BL and FC received financial support from SOLEIL synchrotron. The high pressure low temperature set-up was developed through a grant from Region Centre.

Author contributions

This project has been initiated and supervised by T.T., M.I.E. and P.R. Samples have been synthesized and characterized by A.D. and M.I.E. Infrared measurements and data treatment were carried by B.L., F.C., J.B.B., P.R. and T.T. The calculations were performed by E.J.N. and J.P.C. All authors contributed to the writing of the paper.

Additional information

Supplementary information is available online. Correspondence and requests for materials should be addressed to T.T. or P.R.

* pascale.roy@synchrotron-soleil.fr

† timusk@mcmaster.ca

- ¹ Drozdov, A., Eremets, M., Troyan, I., Ksenofontov, V. & Shylin, S. Conventional superconductivity at 203 Kelvin at high pressures in the sulfur hydride system. *Nature* **525**, 73–76 (2015).
- ² Einaga, M. *et al.* Crystal structure of the superconducting phase of sulfur hydride. *Nature Physics* **12**, 835–838 (2016).
- ³ Duan, D. *et al.* Pressure-induced metallization of dense (H_2S) 2H_2 with high- t_c superconductivity. *Scientific reports* **4**, 6968 (2014).
- ⁴ Errea, I. *et al.* High-pressure hydrogen sulfide from first principles: a strongly anharmonic phonon-mediated superconductor. *Physical Review Letters* **114**, 157004 (2015).
- ⁵ Bernstein, N., Hellberg, C. S., Johannes, M., Mazin, I. & Mehl, M. What superconducts in sulfur hydrides under pressure and why. *Physical Review B* **91**, 060511 (2015).
- ⁶ Papaconstantopoulos, D., Klein, B., Mehl, M. & Pickett, W. Cubic H_3S around 200 GPa: An atomic hydrogen superconductor stabilized by sulfur. *Physical Review B* **91**, 184511 (2015).
- ⁷ Flores-Livas, J. A., Sanna, A. & Gross, E. High temperature superconductivity in sulfur and selenium hydrides at

high pressure. *The European Physical Journal B* **89**, 1–6 (2016).

- ⁸ McMillan, W. & Rowell, J. Lead phonon spectrum calculated from superconducting density of states. *Physical Review Letters* **14**, 108 (1965).
- ⁹ Carbotte, J. Properties of boson-exchange superconductors. *Reviews of Modern Physics* **62**, 1027 (1990).
- ¹⁰ Joyce, R. & Richards, P. Phonon contribution to the far-infrared absorptivity of superconducting and normal lead. *Physical Review Letters* **24**, 1007 (1970).
- ¹¹ Farnworth, B. & Timusk, T. Phonon density of states of superconducting lead. *Physical Review B* **14**, 5119 (1976).
- ¹² Hwang, J. & Carbotte, J. Deriving the electron-phonon spectral density of MgB_2 from optical data, using maximum entropy techniques. *Journal of Physics: Condensed Matter* **26**, 165702 (2014).
- ¹³ Carbotte, J., Timusk, T. & Hwang, J. Bosons in high-temperature superconductors: an experimental survey. *Reports on Progress in Physics* **74**, 066501 (2011).
- ¹⁴ Stedman, R., Almqvist, L. & Nilsson, G. Phonon-frequency distributions and heat capacities of aluminum and lead. *Physical Review* **162**, 549 (1967).
- ¹⁵ Perucchi, A., Baldassarre, L., Postorino, P. & Lupi, S. Optical properties across the insulator to metal transitions

- in vanadium oxide compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 323202 (2009).
- ¹⁶ Nicol, E. & Carbotte, J. Comparison of pressurized sulfur hydride with conventional superconductors. *Physical Review B* **91**, 220507 (2015).
 - ¹⁷ Kamarás, K. *et al.* In a clean high- T_c superconductor you do not see the gap. *Physical Review Letters* **64**, 84 (1990).
 - ¹⁸ Hofmeister, A. Ir spectroscopy of alkali halides at very high pressures: Calculation of equations of state and of the response of bulk moduli to the b1- b2 phase transition. *Physical Review B* **56**, 5835 (1997).
 - ¹⁹ Errea, I. *et al.* Quantum hydrogen-bond symmetrization in the superconducting hydrogen sulfide system. *Nature* **532**, 81–84 (2016).
 - ²⁰ Rice, M. Organic linear conductors as systems for the study of electron-phonon interactions in the organic solid state. *Physical Review Letters* **37**, 36 (1976).
 - ²¹ Rice, M. & Choi, H.-Y. Charged-phonon absorption in doped C 60. *Physical Review B* **45**, 10173 (1992).
 - ²² Eremets, M. I. Megabar high-pressure cells for raman measurements. *Journal of Raman Spectroscopy* **34**, 515–518 (2003).
 - ²³ Roy, P., Rouzières, M., Qi, Z. & Chubar, O. The AILES infrared beamline on the third generation synchrotron radiation facility SOLEIL. *Infrared Physics and Technology* **49**, 139 – 146 (2006).
 - ²⁴ Voute, A. *et al.* New high-pressure/low-temperature set-up available at the AILES beamline. *Vibrational Spectroscopy* **86**, 17 – 23 (2016).
 - ²⁵ Faye, M. *et al.* Improved mid infrared detector for high spectral or spatial resolution and synchrotron radiation use. *Review of Scientific Instruments* **87** (2016).

Supplementary information

Spectroscopy of H₃S: evidence of a new energy scale for superconductivity

F. Capitani,¹ B. Langerome,¹ J.-B. Brubach,¹ P. Roy,^{1,*} A. Drozdov,²
M.I. Erements,² E. J. Nicol,³ J. P. Carbotte,^{4,5} and T. Timusk^{4,5,†}

¹*Synchrotron SOLEIL, AILES Beamline, Saint-Aubin, 91190, France*

²*Biogeochemistry Department, Max Planck Institute for Chemistry, PO Box 3060, 55020 Mainz, Germany*

³*Department of Physics, University of Guelph, Guelph, N1G 2W1 ON Canada*

⁴*Department of Physics and Astronomy, McMaster University, Hamilton, ON L8S 4M1, Canada*

⁵*The Canadian Institute for Advanced Research, Toronto, ON M5G 1Z8 Canada*

(Dated: January 2, 2017)

Estimation of the optical properties from DFT based $\alpha^2F(\omega)$

In this section, we describe the calculations of the expected reflectance in the superconducting and normal states of H₃S shown in Fig. 1 in the main text. To accomplish this, we used the electron-phonon spectral density $\alpha^2F(\omega)$ shown in Fig. S1, which has been computed by Errea *et al.*¹ within density functional theory (DFT), providing the electronic band structure and the associated anharmonic phonons. Several other theoretical studies¹⁻⁴ provide additional support for the general form of $\alpha^2F(\omega)$ used here. For a value of $T_c = 190$ K, Eliashberg theory gives a superconducting gap of $2\Delta = 73$ meV⁵. While the electron-phonon mass enhancement λ is modest and equal to 1.68 (comparable to that of Pb⁶), the spectrum extends to energies above 250 meV with significant coupling to the highest phonon energies Ω_{max} . The area (A) under $\alpha^2F(\omega)$ is very large in H₃S, equal to 118.5 meV, more than 20 times the value in Pb for which A is 5.6 meV. We will see later that it is precisely because A is so large that the reflectivity of H₃S will be most favourable to measurements in the interval 450 meV to 600 meV.

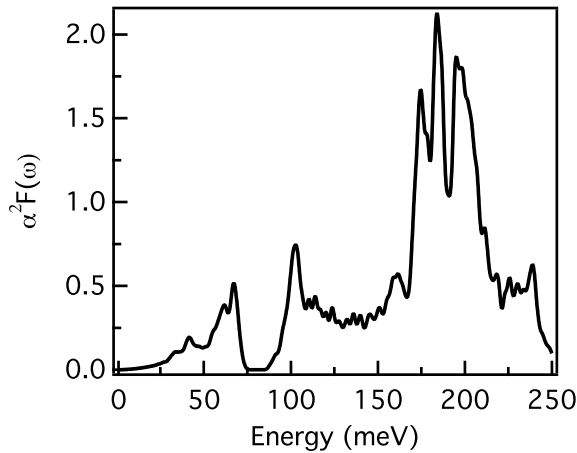


FIG. S 1. Electron phonon spectral density of H₃S calculated from DFT by Errea *et al.*¹.

What is measured most directly in our experiments is the reflectivity $R(\omega)$ (Fig. 1 in the main text), which is closely related to the optical scattering rate $1/\tau_{op}(\omega)$ and displays much the same features. The bigger the scattering rate, the more the reflectivity should deviate from unity. The dynamic longitudinal optical conductivity $\sigma(T, \omega)$ in the superconducting state, as a function of frequency ω and temperature, can be calculated in Eliashberg theory^{1,5-7} from the knowledge of the electron-phonon spectral density $\alpha^2F(\omega)$ and a plasma frequency of 14 eV estimated from ref. (3).

In terms of the optical self energy $\Sigma_{op}(T, \omega)$, the generalized Drude formula is:

$$\sigma(T, \omega) = i(\omega_p^2/4\pi)/(\omega - 2\Sigma_{op}(T, \omega)) \quad (1)$$

and the optical scattering rate is given by

$$1/\tau_{op}(T, \omega) = (\omega_p^2/4\pi)\Re(1/\sigma(T, \omega)). \quad (2)$$

Our Eliashberg results for the optical scattering rate of H₃S in the superconducting state, at four temperatures, are presented in Fig. S2. First, note that when $T = 0.1T_c$ (dark blue curve), there is no scattering below the gap at 73 meV, where a sharp vertical rise is observed. Above the gap value, an increase associated with a phonon assisted absorption is present. This evolution continues up to the first energy region, indicated by the first arrow in the figure and identified as $2\Delta + \hbar\Omega_{max}$.

Beyond this energy scale, the scattering rate shows a flat and broad region which extends roughly up to the second energy region, marked with the second arrow and identified as $2\Delta + 2\hbar\Omega_{max}$. Due to the maximal value of the optical scattering, it is clear that this energy region is the most favourable to establish the mechanism involved in the superconductivity in H₃S. For comparison, this energy, *i.e.* ~ 600 meV, is higher by more than an order of magnitude than what is observed in the case of Pb. Larger scattering means larger deviations of the reflectivity from unity, which has made the present accurate reflectivity measurements possible. By the same argument, the low energy region will have a reflectivity which differs from unity by a small amount, thus being harder to pick up in our experiment. By contrast, in the region above the diamond absorption band, the electron-boson features have a several percent intensity. Fortunately,

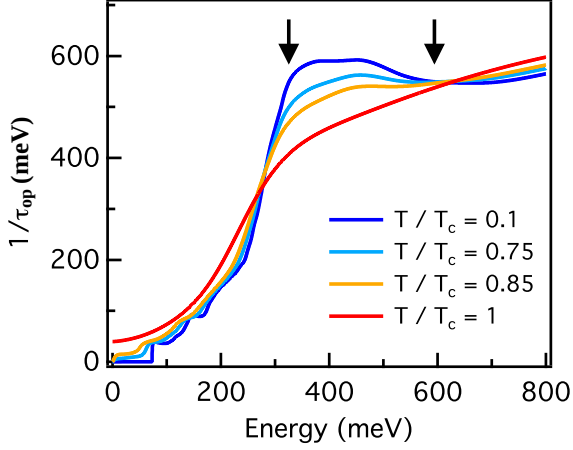


FIG. S 2. Optical scattering rate as function of photon energy for four temperatures. This quantity is closely related to the reflectivity, shown in Fig. 1 in the main text. The two arrows designate two characteristic energies.

this energy region is the most important for uncovering the superconducting mechanism in H_3S , should it be the electron-phonon interaction.

Our calculations also point out an anomalous behaviour of the scattering rate as a function of temperature within the energy region between the two arrows. Indeed, the scattering rate decreases with increasing temperature, thus making the material more reflective at higher temperatures. This is just the opposite from what is expected for an ordinary metal. The effect has its origin in the fact that in a superconductor, the quasi-particle density of states acquires energy dependence in this high energy range. When the temperature is increased, this high energy piece of the density of states decreases and consequently, the optical scattering rate drops accordingly.

Reference spectrum

In our attempt to measure the absolute reflectance, we used the front surface of the diamond anvil as a reference. We have to address the problem of the overlap of the focused infrared spot on the sample, which is larger than the actual sample area, phenomenon that we thereafter call spillover. Let us define α as the fraction of the nominal sample beam that misses the sample surface and falls on the NaCl gasket. Then, the ratio of the measured signals $r_d = I_s/I_d$, where I_s is the signal from the beam focused on the sample and I_d on the diamond reference, will be given by:

$$r_d = \frac{(R_s(1 - \alpha) + \alpha R_c)(1 - R_d)^2}{R_d} \quad (3)$$

where R_s is the reflectance of the sample, R_c the NaCl gasket and R_d the diamond. In our energy range, we

measure $r_d = 1.0$, $R_s = 0.96$ (from theory), $R_c = 0.038$ (see below) and $R_d = 0.172$ (from literature). We can now solve for α and find that $\alpha \sim 0.78$. This value is reasonable since for the particular run where we measured the diamond reference with the NaCl gasket, the beam size was $100 \mu\text{m}$ and the sample was $50 \mu\text{m}$, giving $\alpha = 0.75$. In other words 75 % of the beam misses the sample and falls on NaCl. To relate the amplitude of the features in the measured spectrum r_d to the sample spectrum R_s , we evaluate the derivative of Eq. 1 dr_d/dR_s which is given by:

$$\frac{dr_d}{dR_s} = \frac{(1 - \alpha)(1 - R_d)^2}{R_d} = 0.88 \quad (4)$$

with the given set of parameters. This analysis justifies in taking the measured value of $dr_d = 0.11$ of the phonon feature shown in Fig. 4(b) in the main text to be close to the actual value $dR_s = 0.13$. In this analysis, we neglect the absorption by the diamond which, our data show, is negligible in the 100 to 200 meV region.

In this calculation, we needed to estimate R_c reflectance of NaCl interface with the diamond anvil. At ambient pressure this reflectance is 0.045 but at 150 GPa the index of refraction of NaCl and diamond has not been measured. We can extrapolate from lower pressure experiments on the dependence of index of refraction on the volume⁸ and the high pressure bulk modulus⁹ to find the reflectance of the interface dropping to 0.038 at 150 GPa.

Estimation of the residual scattering rate γ_r

The measured DC resistivities of two samples of H_3S as a function of temperature are shown in Fig. S3 (solid lines). The resistivity data above T_c can be reproduced by the dashed curves obtained from values of the elastic scattering rate γ_r calculated with the following procedure.

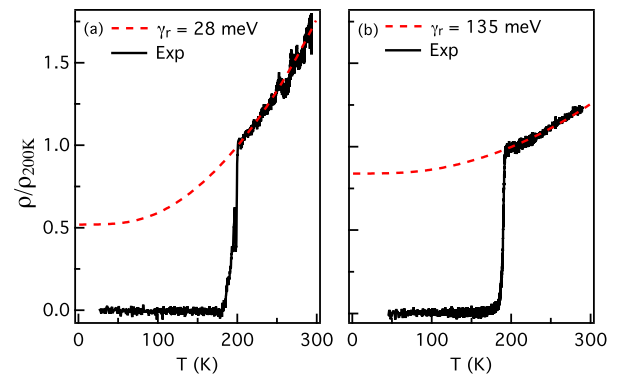


FIG. S 3. DC resistivity of H_3S (solid curves) of two samples of H_3S : (a) sample A and (b) sample B. The red curves show the resistivity calculated from theory, where the elastic residual scattering rate γ_r has been chosen in order to match the experimental curve between 200 and 300 K. All curves have been normalized to unity at 200 K

We define $\Delta R = R_2 - R_1$, where R_2 is the resistance at 300 K and R_1 at 200 K, $\Delta\gamma = \gamma_2 - \gamma_1$, where γ_2 is the total scattering rate at 300 K and γ_1 at 200 K, and $\gamma = \gamma_r + \gamma_i$, where γ_i is the calculated inelastic part and γ_r the elastic one. More specifically, we have $\gamma_1 = \gamma_r + \gamma_c$ where γ_c the calculated inelastic scattering rate at 200 K.

We then have:

$$\frac{\Delta R}{R_1} = \frac{\Delta\gamma}{\gamma_1} = \frac{\Delta\gamma}{\gamma_r + \gamma_c} \quad (5)$$

Solving for γ_r , we find that $\gamma_r = \Delta\gamma R_1 / \Delta R - \gamma_c$. By means of this equation, one finds that for typical H_3S samples, γ_r values range from 25 to 140 meV. In our case, sample A has $\gamma_r = 135$ meV and for sample B, $\gamma_r = 28$ meV, meaning that they are in the dirty limit and in the clean limit, respectively. A rough rule of thumb is: samples where $R_1 / \Delta R \gg 1$ should be favorable for the observation of the superconducting gap.

* pascale.roy@synchrotron-soleil.fr

† timusk@mcmaster.ca

- ¹ Errea, I. *et al.* High-pressure hydrogen sulfide from first principles: a strongly anharmonic phonon-mediated superconductor. *Physical Review Letters* **114**, 157004 (2015).
- ² Bernstein, N., Hellberg, C. S., Johannes, M., Mazin, I. & Mehl, M. What superconducts in sulfur hydrides under pressure and why. *Physical Review B* **91**, 060511 (2015).
- ³ Papaconstantopoulos, D., Klein, B., Mehl, M. & Pickett, W. Cubic H_3S around 200 GPa: An atomic hydrogen superconductor stabilized by sulfur. *Physical Review B* **91**, 184511 (2015).
- ⁴ Flores-Livas, J. A., Sanna, A. & Gross, E. High temperature superconductivity in sulfur and selenium hydrides at high pressure. *The European Physical Journal B* **89**, 1–6 (2016).
- ⁵ Nicol, E. & Carbotte, J. Comparison of pressurized sulfur

hydride with conventional superconductors. *Physical Review B* **91**, 220507 (2015).

- ⁶ Mori, T. *et al.* Optical self-energy of superconducting Pb in the terahertz region. *Physical Review B* **77**, 174515 (2008).
- ⁷ Akis, R., Carbotte, J. & Timusk, T. Superconducting optical conductivity for arbitrary temperature and mean free path. *Physical Review B* **43**, 12804 (1991).
- ⁸ Johannsen, P. Refractive index of the alkali halides. I. effect of pressure on the refractive index of 11 alkali halides. constant joint density of states model. *Physical Review B* **55**, 6856 (1997).
- ⁹ Ting, S., Xiao-Wei, S., Zi-Jiang, L., Jian-Feng, L. & Jun-Hong, T. Isothermal bulk modulus and its first pressure derivative of NaCl at high pressure and high temperature. *Chinese Physics B* **21**, 037103 (2012).

Probing NaCl at High Pressure Through Optical Studies and Ab Initio Calculations

Benjamin Langerome,[†] Marine Verseils,[†] Francesco Capitani,[†] Jean-Blaise Brubach,[†] Emilie Amzallag,[‡] Eugenio Calandrini,[†] Jérôme Creuze,[‡] and Pascale Roy^{*,†}

[†]*Synchrotron SOLEIL, 91190 Gif-sur-Yvette Cedex, France*

[‡]*ICMMO - Université Paris-Sud, CNRS UMR 8182, Université Paris-Saclay, F91405 Orsay Cedex, France*

E-mail: pascale.roy@synchrotron-soleil.fr

Abstract

The optical constants of sodium chloride in a wide pressure range were determined from the analysis of the reflectance and transmittance spectra of a minute quantity of NaCl powder placed in diamond anvil cells. The so-called “reststrahlen band” dominates the far infrared reflectance spectra shifting from 150 cm^{-1} up to 500 cm^{-1} at 100 GPa. For the 0 - 17.5 GPa pressure range, measurements allow accurate determination of both transverse and longitudinal mode frequencies. Higher pressure measurements reveal the B1 $\rightarrow$ B2 structural transition around 30 GPa and provide frequencies for the transverse and longitudinal modes. This spectroscopic signature on a sample smaller than $100\text{ }\mu\text{m}$ using light of wavelength close to this dimension was observed thanks to the high brilliance synchrotron source. In addition, *ab initio* calculations performed for the 0 - 200 GPa range predict the TO and LO frequencies. They are validated by the excellent agreement with experiment.

Introduction

Sodium chloride, the most abundant salt on the earth, is under its solid form a transparent material, from the UV to the far infrared region, highly soluble in polar solvents such as water. Thanks to its strong ionic behavior and these physico-chemical properties, it is a widely employed technological material for chemical, biological and optical applications.^{1,2} From the fundamental point of view, NaCl has been deeply studied in condensed matter physics at ambient and extreme conditions of pressure and temperature,^{3,4} as it is the prototypical model for ionic NaCl-structured minerals, which constitute an important fraction of the earth interior.^{5,6} Therefore, studying NaCl at megabar pressures is a paramount interest for geophysics.

At ambient conditions, NaCl adopts a B1 rocksalt structure (space group $F_{m\bar{3}m}$) and then undergoes a structural transition to a B2 CsCl-type structure (space group $P_{m\bar{3}m}$) at about 30 GPa.⁷ The equations of state of the B2 structure has been measured by X-ray diffraction

up to 200 GPa, showing the high stability of this phase at ultra high pressures.⁸ Due to this structural stability and its simple loading in diamond anvil cells, NaCl has been exploited in several high pressure studies as pressure calibrant,^{9,10} hydrostatic medium,^{11,12} electrical and thermal insulator.¹³ Indeed, electrical insulation provided by NaCl is particularly important for transport measurements in diamond anvil cells, which represent the main method to probe record high critical temperature superconductors at high pressure.^{14,15} However, in order to unveil the microscopic mechanism at the origin of such superconductivity, measuring the optical reflectivity in the infrared domain is one of the few techniques available for a tiny sample squeezed between two diamond anvils.^{16,17} At these wavelengths ($\sim 10 - 100 \mu\text{m}$) the beam spot size can exceed the sample size and the optical response of the surrounding insulating layer can influence the measured reflectivity. Therefore, the characterization of NaCl infrared response at megabar pressures is required. A previous optical study of this compound under pressure is available in the literature,¹⁸ however, it is limited transmittance spectra and the range was only $P < 40$ GPa. The present investigation is focused on the measured reflectivity and transmittance of NaCl in a wide pressure range 0 - 100 GPa together with *ab initio* calculations.

Methods

As a first step for an optical study, it is common to determine the dielectric function using the Drude-Lorentz (DL) model.¹⁹ Indeed, it describes the optical response as a set of damped harmonic oscillators with the corresponding expression of $\varepsilon(\omega)$ given by equation 1.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_i \frac{\omega_{pi}^2}{\omega_{oi}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_i} \quad (1)$$

where the parameters ω_{oi} , ω_{pi} and γ_i are respectively the natural frequency, the “plasma” frequency, the damping of the i -th oscillator and ε_{∞} is the high-frequency dielectric constant. An oscillator at $\omega_{oi} = 0 \text{ cm}^{-1}$ represents the Drude term describing the electrodynamic

response of free carriers while the other oscillators at ω_{0i} correspond to the i -th phonon modes. Here, ω_{pi} becomes the ion plasma frequency which depends on the effective charge and reduced mass of the oscillator, its value being linked to the splitting between the transverse (TO) and longitudinal (LO) modes through the Lyddane-Sachs-Teller relation.²⁰ The TO frequency ω_{TO} is determined by the maximum of $\text{Im}(\varepsilon(\omega))$, while the LO frequency ω_{LO} corresponds to the maximum of $\text{Im}(-1/\varepsilon(\omega))$ (“loss function”).

For NaCl, group theory predicts a single infrared active phonon mode ($T1_u$) for both the B1 and B2 structures. This mode can be modelled in the framework of the DL model with the following oscillator parameters: $\omega_0 = 164 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_p = 315 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma = 6 \text{ cm}^{-1}$ and $\varepsilon_\infty = 2.4$.²¹ This large LO-TO splitting (large ω_p) is clearly related to the ionic character of the NaCl bond and gives rise to a wide and strong reflectivity band, called the “reststrahlen band”.²² This feature rises at $\omega_{TO} = 164 \text{ cm}^{-1}$ and decreases at $\omega_{LO} = 262 \text{ cm}^{-1}$ and thus is usually observed in the far-infrared domain for polar materials such as salts of the alkali halide family.^{23–25}

Fig. 1 shows a model for the reststrahlen band simulated from the previous dielectric function at an air/sample interface. The effect of the diamond is also illustrated with a reflectivity, calculated with $R = |N_{diamond} - \sqrt{\varepsilon(\omega)}|^2 / |N_{diamond} + \sqrt{\varepsilon(\omega)}|^2$ at a diamond/sample interface, where it can be seen that the refraction induced by the medium changes the shape of the feature. This model corresponds to the case of diamond anvils cells, technology used to apply the pressure onto the sample. Moreover, within some of the alkali halides, including NaCl, substructures also appear in the infrared reflectivity, in addition to the main reststrahlen band.^{26,27} These extra bands demonstrate the occurrence of two-phonon and/or three-phonon transitions, which can be described by using an anharmonic potential.^{28–30} An arbitrary example is given, where the effect of anharmonicity is illustrated by a depletion of the reflectivity around 250 cm^{-1} . The parameters for this model are given in the supporting information. In order to quantitatively reproduce these additional structures, a generalization of the dielectric model should be realized by replacing the constant damping

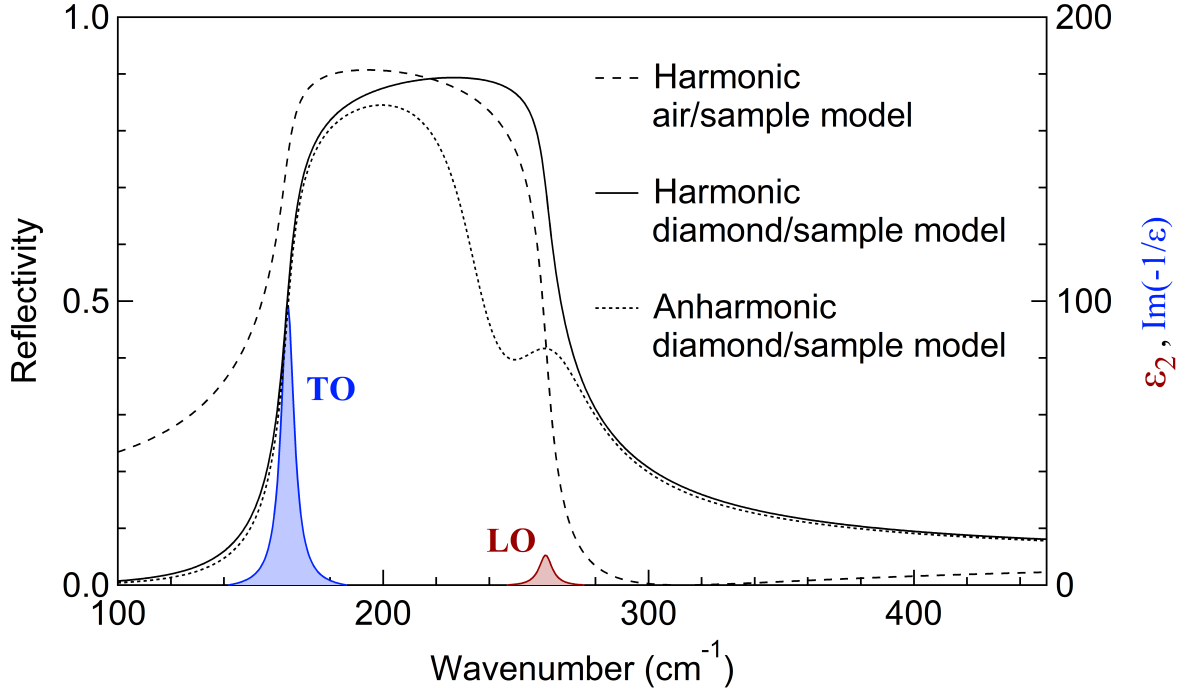


Figure 1: Comparison of different simulated reflectivities of NaCl. The harmonic models at an air/sample and at a diamond/sample interfaces are respectively in dotted and dashed lines. An anharmonic model at a diamond/sample interface, including an extra absorption structure, appears as solid line. TO is evidenced in the imaginary part of the dielectric function in blue while LO is visible in the loss function in red.

(γ) of equation 1 by a complex function of temperature and frequency, called the anharmonic self-energy.³¹

In order to retrieve the TO frequency and LO frequencies, respectively ω_{TO} and ω_{LO} , the experimental reststrahlen bands are fitted with a model of reflectivity calculated at normal incidence. The fitting procedure for the frequency determination is limited to the harmonic approximation as it provides accurate values despite the strong anharmonicity. An example of the fitting procedure is shown in the supporting information.

The reflectivity at ambient pressure was measured on a NaCl pellet without any diamond anvil cell. As a first series of measurements for the low pressure range (2.5 - 17.5 GPa), the reflectance was obtained using a diamond anvil cell with 600 μm culet (250 μm drilled hole), while a cell with 100 μm culet (50 μm drilled hole) was used in a second set of measurements

to extend the pressure range up to 100 GPa. This experiment was performed by means of a high pressure setup³² available on the AILES beamline of Synchrotron SOLEIL³³ combined with the high brilliance synchrotron source. The experimental method is fully described in the supporting information.

Results and discussion

The top panel of fig. 2 shows the evolution of the reflectivity measured in the far-infrared domain with the B1 structure of NaCl, for pressure ranging from ambient up to 17.5 GPa. Overall, when increasing pressure, the reflectivity shows an intense reststrahlen band strongly shifting towards higher frequencies with a decreasing width. Indeed, the band maximum at ambient pressure is observed at 180 cm^{-1} and reaches 350 cm^{-1} at 17.5 GPa. In addition, two side-bands due to the anharmonicity are clearly visible at ambient pressure and can also be distinguished at 2.5 GPa. At 5 GPa, one substructure remains, while none are observed above this pressure. The disappearance of the extra structures suggests that NaCl evolves towards a more harmonic behaviour.

The transmittance T of NaCl was also measured for the same sample at the same pressures. Indeed, the absorption through the sample being negligible, the transmittance is given by $T \simeq 1 - R$. However, to allow for a direct comparison, transmittance data are presented on an absorbance-like scale with $A = -\log(T)$. The curves are displayed in the bottom panel of fig. 2. Due to the thickness of the sample ($\sim 50\text{ }\mu\text{m}$), the transmittance reaches values too low to be measured accurately, nevertheless the estimated maxima and the evolution under pressure for both methods present a good agreement.

From this first low pressure set of measurements, one can deduce accurate transversal and longitudinal frequencies for the phonon mode. The ambient pressure reflectivity data were fitted using the air/sample reflectivity model while for the pressure curves, data were fitted with the reststrahlen model at the diamond/sample interface. Furthermore, the imaginary

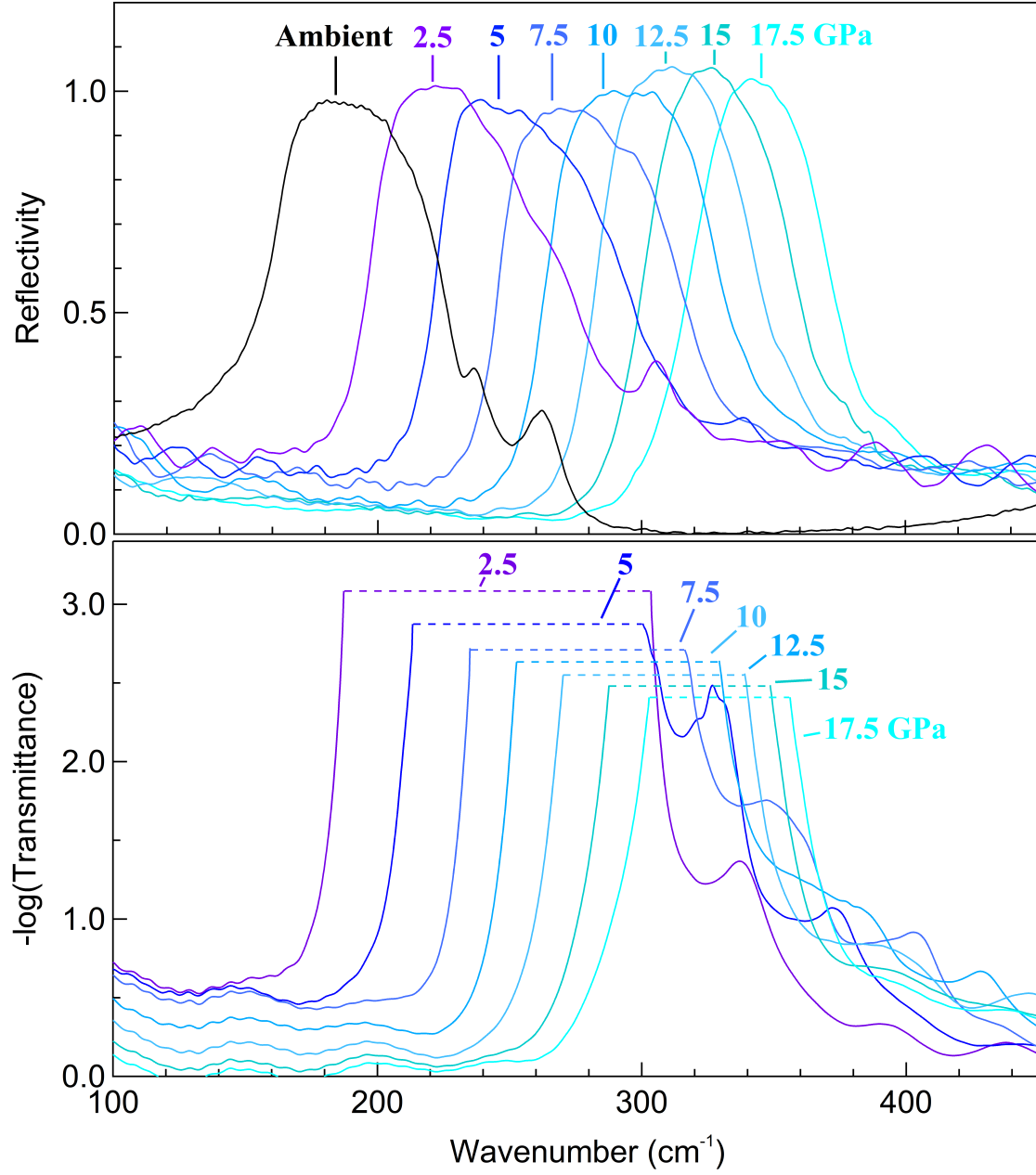


Figure 2: Far-infrared reflectivities (top panel) and absorbance-like (bottom panel) of NaCl in the B1 structure for the first low pressure set of data. The black curve, corresponding to ambient conditions, was measured at quasi normal incidence out a diamond anvil cell. The other curves were measured at pressure of 2.5 to 17.5 GPa as described in Method section. The dashed lines in the spectra indicate the region where the absorbance-like was too high to be measured ($A > 2$).

part of the dielectric and loss functions were calculated to retrieve respectively the TO and LO frequencies of the band. From ambient to 17.5 GPa, TO shifts from 164 cm^{-1} to 315 cm^{-1} and LO from 262 cm^{-1} to 380 cm^{-1} . Meanwhile, TO-LO splitting decreases from 100 cm^{-1} to 65 cm^{-1} . The TO and LO frequencies for each pressure will be displayed afterwards.

A second set of measurements aimed at extending this study to pressures up to 100 GPa. The resulting reflectivity spectraband are plotted in fig. 3. With this new set of experiment, the evolution is extended for the full pressure range of the B1 structure, showing a maximum band from 180 cm^{-1} at 1 GPa to 390 cm^{-1} at 30 GPa. At 32 GPa, a strong frequency shift occurs and the band moves backwards to 280 cm^{-1} , clearly indicating the transition to the B2 structure. Notice that no residual feature of the B1 structure remains demonstrating a sharp structural transition which impacts the whole sample. As the pressure increases further, the frequency of the band increases continuously and reaches 500 cm^{-1} at 100 GPa. The absorbance-like spectra reported on the lower panel of fig. 3 verify the pressure dependence of the band and confirm its origin.

The two sets of measurements at lower and higher pressure ranges do not show a perfect agreement. Firstly, a strong baseline at low frequency reaching 40% of the reflectivity is present for the higher pressure range. Indeed, the fact that the radiation wavelength almost equals the hole diameter in the far infrared gives rise to strong diffraction and may strongly modify the shape of the band. Secondly, the intensity of the band is almost one order of magnitude smaller than for the low pressure measurements. This effect is certainly due to the size of the sample which causes the beam to hit the gasket, and thus limiting the intensity of the reflected signal directly coming from NaCl.

Although the TO and LO frequency mode could not be retrieved using the previous procedure due to its shape, a structure can still be clearly distinguished up to 100 GPa, the maxima appearing at the TO frequency. This is verified by comparing data measured in the two cells. For example, at 10 GPa, the band peaks at 271 cm^{-1} for the higher pressure set of data, in good agreement with the reststrahlen band measured in lower pressure serie which

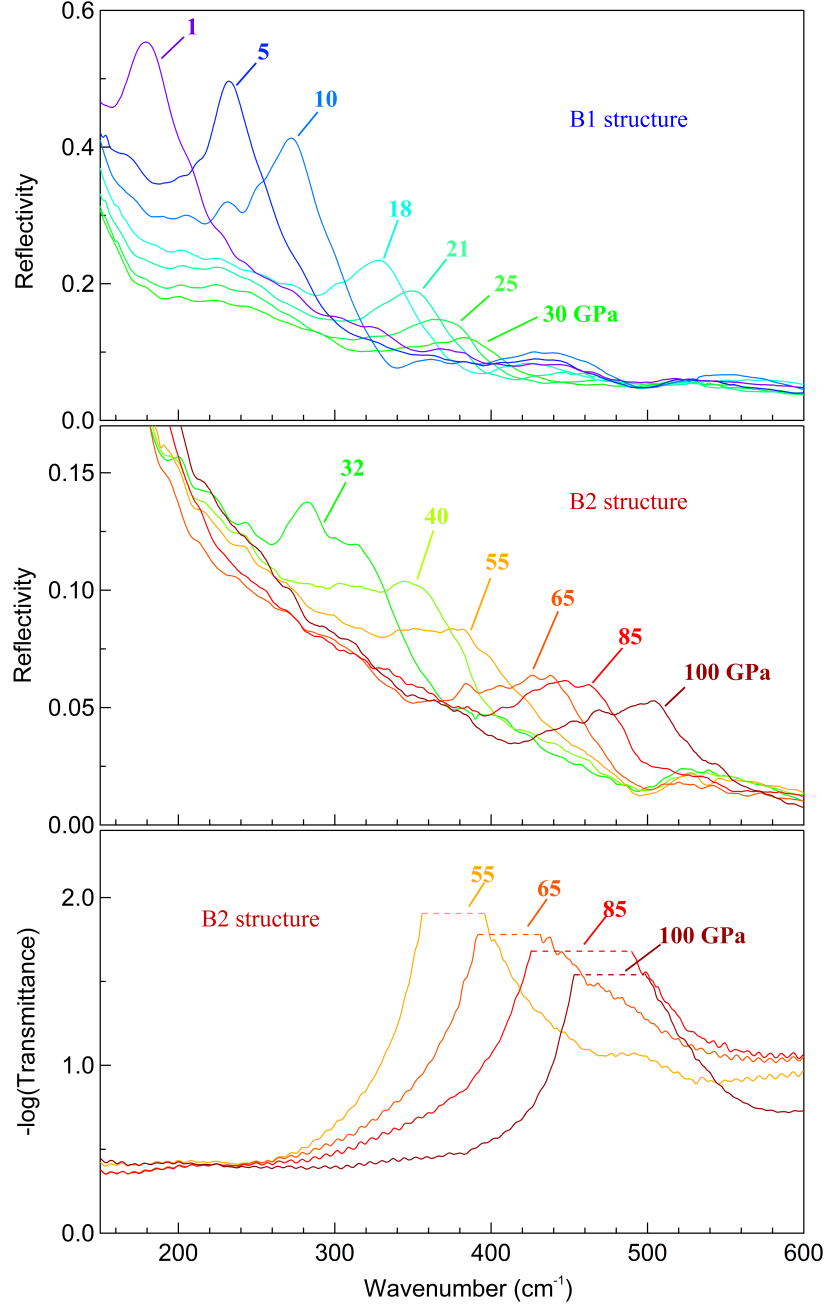


Figure 3: Far-infrared reflectivities of NaCl in the B1 (top panel) and B2 (middle panel) structures for the second high pressure set of data. The curves are measured at pressure of 1 to 100 GPa as described in Method section. Far-infrared absorbance-like (bottom panel) for the highest pressures of the B2 structure. The dashed lines in the spectra indicate the region where the absorbance-like was too high to be measured ($A > 2$).

provides a precise TO frequency of 264 cm^{-1} . In order to retrieve LO frequencies at higher pressure, a fit of the reststrahlen model was applied to the measured absorbance in the edge

region. In this high pressure range, the estimated error bar for TO and LO frequencies is somewhat higher than for the low pressure set of data.

In order to confirm the experimental data and to further extend the determination of frequencies in a wider range, calculations were performed at the *ab initio* level. In contrast with previous theoretical studies mainly focused on the thermodynamics of the B1 $\rightarrow$ B2 structural transition, the present study aims at predicting also accurately the TO and LO frequencies. To do this, different functionals (pure GGAs and global hybrids) and different sets of atomic orbitals as implemented in the CRYSTAL program³⁴ were tested. Details of these calculations can be found in the supporting information and only the main conclusions are reported here. Except for the SOGGA functional, which underestimates the calculated pressure of the B1 $\rightarrow$ B2 transition, all functionals predict a transition pressure between 28 and 31 GPa, in agreement with previous simulations³⁵⁻³⁸ and the present experimental determination. The TO and LO frequencies at $P < 30$ GPa (B1 structure) are well reproduced whatever the functional or the basis set, the best agreement being obtained with the PBE functional. For $P > 30$ GPa (B2 structure), the best agreement arises with the SOGGA functional, although it predicts a smaller transition pressure. Other calculations, however, also lead to accurate values of the TO frequency, allowing for an accord within the error bars of the measured values. Overall, theoretical and experimental data are in excellent agreement over the pressure range 0 - 100 GPa and calculations then provide a determination extended up to 200 GPa.

The results of the measurements and calculations are summarised in the top and bottom panels of fig. 4, which respectively presents the pressure dependence of the LO and TO frequencies of the phonon for the B1 and B2 structure up to 100 GPa. The figure also presents the phonon frequencies deduced from calculations with the PBE and SOGGA functionals. Such a compatibility between the theoretical and experimental frequencies for the TO and LO up to 100 GPa gives a high level of confidence for providing the TO and LO frequencies in a wider pressure range, extending up to 200 GPa. These results are indicated in the

supporting information.

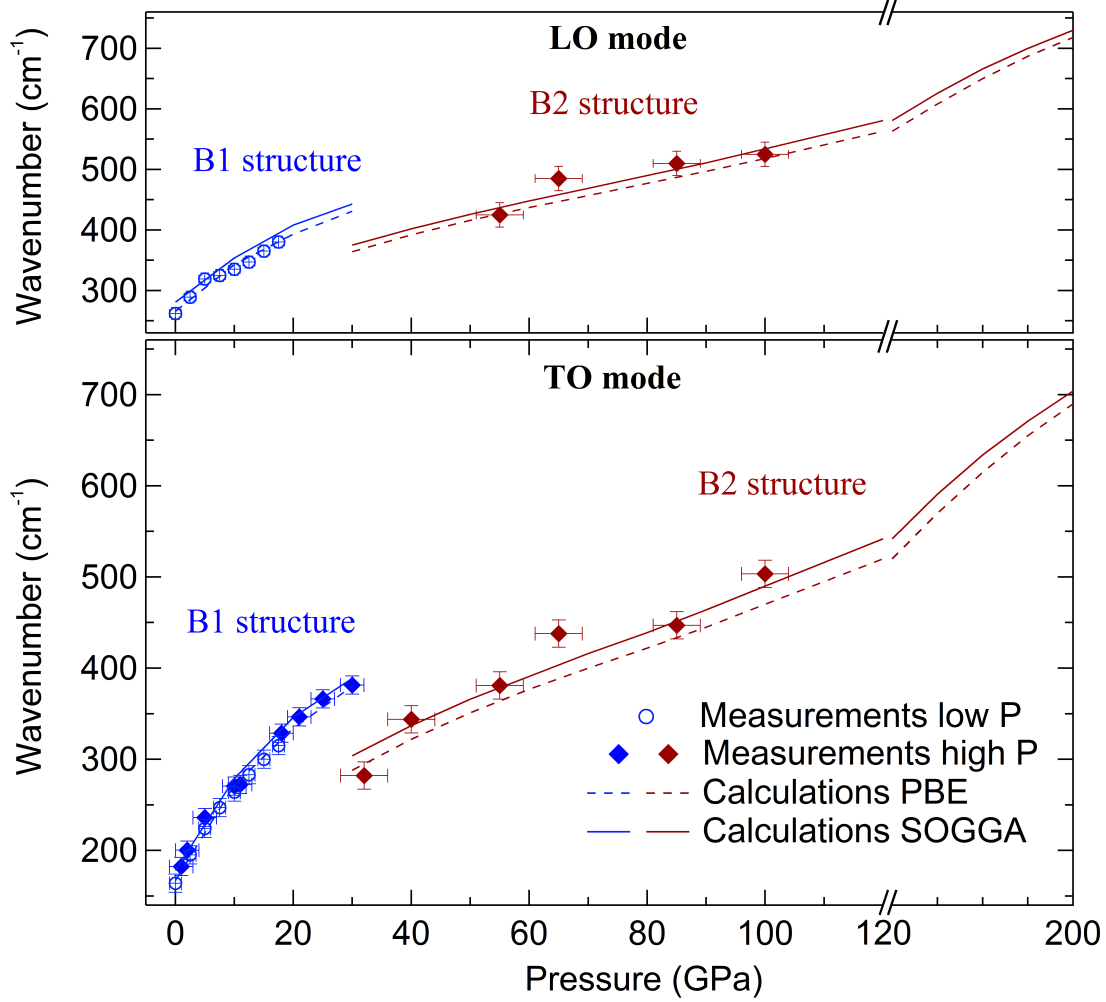


Figure 4: Pressure dependence of the NaCl phonon frequencies in the B1 (blue) and B2 (red) structures. The transition is experimentally observed between 30 and 32 GPa. LO and TO frequencies are respectively in the top and bottom panels. Experimental frequencies determined from the lower pressure series are displayed as circles and as diamonds for the higher pressure set of data. Solid (dashed) lines are calculations with the SOGGA (PBE) functional.

Conclusions

NaCl under pressure was studied in the far-infrared with emphasis on the reststrahlen band. The pressure range 0 - 100 GPa covers two structures B1 and B2 including the transition

around 30 GPa. Both reflectivity and transmission were measured to retrieve the transverse and longitudinal frequencies of the main mode. In the lower pressure range, some additional structures confirm the anharmonic character of this ionic compound. Overall, the quality of the data allows to extract TO and LO up to 100 GPa. This frequency set provides a good basis for the validation of *ab initio* calculations performed up to 200 GPa, which are highly sought after for geological applications as well as for high pressure laboratory measurements.

Acknowledgement

Authors would like to thank P. Giura and T. Timusk for fruitful discussions along with A. Polian for his help in the sample preparation. B.L. and M.V. benefited from fellowships from Synchrotron SOLEIL. The high-pressure and low-temperature set-up was developed through a grant from Region Centre.

Supporting Information Available

The supporting information contains further description of the experimental method and high pressure setup. The data treatment is displayed by giving two examples for the fitting procedure. A table of the experimental values of the TO and LO frequencies is presented. A description of the method for the *ab initio* calculations is included together with a table of the numerical values for TO and LO frequencies for each functionals.

References

- (1) Steinhauser, G. Cleaner production in the Solvay process: general strategies and recent developments. *Journal of Cleaner Production* **2008**, *16*, 833–841.
- (2) Miles, P. High Transparency Infrared Materials. *Optical Engineering* **1976**, *15*, 155451.

- (3) Dorogokupets, P.; Dewaele, A. Equations of state of MgO, Au, Pt, NaCl-B1, and NaCl-B2: Internally consistent high-temperature pressure scales. *High Pressure Research* **2007**, *27*, 431–446.
- (4) Ono, S. The equation of state of B2-type NaCl. *Journal of Physics: Conference Series* **2010**, *215*, 012196.
- (5) McWilliams, R. S.; Spaulding, D. K.; Eggert, J. H.; Celliers, P. M.; Hicks, D. G.; Smith, R. F.; Collins, G. W.; Jeanloz, R. Phase transformations and metallization of magnesium oxide at high pressure and temperature. *Science* **2012**, *338*, 1330–1333.
- (6) Ozawa, H.; Takahashi, F.; Hirose, K.; Ohishi, Y.; Hirao, N. Phase transition of FeO and stratification in Earth’s outer core. *Science* **2011**, *334*, 792–794.
- (7) Bassett, W. A.; Takahashi, T.; Mao, H.-K.; Weaver, J. S. Pressure-induced phase transformation in NaCl. *Journal of Applied Physics* **1968**, *39*, 319–325.
- (8) Sakai, T.; Ohtani, E.; Hirao, N.; Ohishi, Y. Equation of state of the NaCl-B2 phase up to 304 GPa. *Journal of Applied physics* **2011**, *109*, 084912.
- (9) Decker, D. L. Equation of state of NaCl and its use as a pressure gauge in high-pressure research. *Journal of applied physics* **1965**, *36*, 157–161.
- (10) Dorfman, S.; Prakapenka, V.; Meng, Y.; Duffy, T. Intercomparison of pressure standards (Au, Pt, Mo, MgO, NaCl and Ne) to 2.5 Mbar. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **2012**, *117*.
- (11) Tateiwa, N.; Haga, Y. Evaluations of pressure-transmitting media for cryogenic experiments with diamond anvil cell. *Review of Scientific Instruments* **2009**, *80*, 123901.
- (12) Shu-Jie, Y.; Liang-Chen, C.; Chang-Qing, J. Hydrostaticity of Pressure Media in Diamond Anvil Cells. *Chinese Physics Letters* **2009**, *26*, 096202.

- (13) Armentrout, M.; Kavner, A. High pressure high temperature equation of state for Fe₂SiO₄ ringwoodite and implications for the Earth's transition zone. *Geophysical Research Letters* **2011**, *38*.
- (14) Drozdov, A.; Erements, M.; Troyan, I.; Ksenofontov, V.; Shylin, S. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system. *Nature* **2015**, *525*, 73.
- (15) Drozdov, A.; Kong, P.; Minkov, V.; Besedin, S.; Kuzovnikov, M.; Mozaffari, S.; Balicas, L.; Balakirev, F.; Graf, D.; Prakapenka, V. et al. Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures. *arXiv preprint arXiv:1812.01561* **2018**,
- (16) Capitani, F.; Langerome, B.; Brubach, J.-B.; Roy, P.; Drozdov, A.; Erements, M. I.; Nicol, E. J.; Carbotte, J. P.; Timusk, T. Spectroscopic evidence of a new energy scale for superconductivity in H₃S. *Nature Physics* **2017**, *13*, 859 – 863.
- (17) Carbotte, J.; Nicol, E.; Timusk, T. Detecting superconductivity in the high pressure hydrides and metallic hydrogen from optical properties. *Physical review letters* **2018**, *121*, 047002.
- (18) Hofmeister, A. M. IR spectroscopy of alkali halides at very high pressures: Calculation of equations of state and of the response of bulk moduli to the *B1 – B2* phase transition. *Physical Review B* **1997**, *56*, 5835–5855.
- (19) Kittel, C., et al. *Introduction to solid state physics*; Wiley New York, 1976; Vol. 8.
- (20) Lyddane, R. H.; Sachs, R. G.; Teller, E. On the Polar Vibrations of Alkali Halides. *Phys. Rev.* **1941**, *59*, 673–676.
- (21) Li, H. Refractive index of alkali halides and its wavelength and temperature derivatives. *Journal of physical and chemical reference data* **1976**, *5*, 329–528.

- (22) Mitsuishi, A.; Yamada, Y.; Yoshinaga, H. Reflection Measurements on Reststrahlen Crystals in the Far-Infrared Region. *Journal of the Optical Society of America* **1962**, *52*, 14–16.
- (23) Mitsuishi, A.; Yoshinaga, H.; Fujita, S. The Far Infrared Reflectivity of NaCl, KCl and KBr Crystals. *Journal of the Physical Society of Japan* **1959**, *14*, 110–110.
- (24) Johnson, K. W.; Bell, E. E. Far-Infrared Optical Properties of KCl and KBr. *Physical Review* **1969**, *187*, 1044–1052.
- (25) Fertel, J.; Perry, C. Optical Phonons in $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$ and $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{I}$ Mixed Crystals. *Physical Review* **1969**, *184*, 874.
- (26) Hass, M. Temperature dependence of the infrared reflection spectrum of sodium chloride. *Physical Review* **1960**, *117*, 1497.
- (27) Eldridge, J.; Staal, P. Far-infrared dispersive-reflection measurements on NaCl, compared with calculations based on cubic and quartic anharmonicity. I. Room temperature. *Physical Review B* **1977**, *16*, 4608.
- (28) Stolen, R.; Dransfeld, K. Far-infrared lattice absorption in alkali halide crystals. *Physical Review* **1965**, *139*, A1295.
- (29) Bruce, A.; Cowley, R. Lattice dynamics of strontium titanate: anharmonic interactions and structural phase transitions. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1973**, *6*, 2422.
- (30) Cowley, R. Acoustic phonon instabilities and structural phase transitions. *Physical Review B* **1976**, *13*, 4877.
- (31) Cowley, R. Anharmonic crystals. *Reports on Progress in Physics* **1968**, *31*, 123.

- (32) Voute, A.; Deutsch, M.; Kalinko, A.; Alabarse, F.; Brubach, J.-B.; Capitani, F.; Chapuis, M.; Phuoc, V. T.; Sopracase, R.; Roy, P. New high-pressure/low-temperature set-up available at the AILES beamline. *Vibrational Spectroscopy* **2016**, *86*, 17 – 23.
- (33) Roy, P.; Rouzières, M.; Qi, Z.; Chubar, O. The AILES Infrared Beamline on the third generation Synchrotron Radiation Facility SOLEIL. *Infrared Physics & Technology* **2006**, *49*, 139 – 146.
- (34) Dovesi, R.; Erba, A.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C. M.; Civalleri, B.; Maschio, L.; Rérat, M.; Casassa, S.; Baima, J.; Salustro, S. et al. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2018**, *8*, e1360.
- (35) Apra, E.; Causa, M.; Prencipe, M.; Dovesi, R.; Saunders, V. On the structural properties of NaCl: an ab initio study of the B1-B2 phase transition. *Journal of Physics: Condensed Matter* **1993**, *5*, 2969.
- (36) Liu, L.; Bi, Y.; Xu, J.; Chen, X. Ab initio study of the elastic properties of sodium chloride at high pressure. *Physica B: Condensed Matter* **2010**, *405*, 2175–2180.
- (37) Praveen, C.; Kokalj, A.; Valant, M. B3LYP investigation of response properties of alkali halides on external static electric fields. *Computational Materials Science* **2011**, *50*, 2628–2635.
- (38) Naeemullah,; Murtaza, G.; Khenata, R.; Alahmed, Z.; Reshak, A. Phase transition, electronic and optical properties of NaCl under pressure. *Modern Physics Letters B* **2014**, *28*, 1450062.

Probing NaCl at High Pressure Through Optical Studies and Ab Initio Calculations

Supporting Information

Benjamin Langerome,[†] Marine Verseils,[†] Francesco Capitani,[†] Jean-Blaise
Brubach,[†] Emilie Amzallag,[‡] Eugenio Calandrini,[†] Jérôme Creuze,[‡] and Pascale
Roy^{*,†}

[†]*Synchrotron SOLEIL, 91190 Gif-sur-Yvette Cedex, France*

[‡]*ICMMO - Université Paris-Sud, CNRS UMR 8182, Université Paris-Saclay, F91405
Orsay Cedex, France*

E-mail: pascale.roy@synchrotron-soleil.fr

Anharmonic model

In fig. 1, the anharmonic model was arbitrary simulated from literature data as an example.¹ For this purpose, the reststrahlen band, together with an extra band, for NaCl at ambient conditions is modelled in the framework of the Drude-Lorentz model mainly with two oscillators, listed in table S1. The first one allows to fit the main component while the second gives rise to the anharmonic structure.

Table S1: Parameters of the oscillators (cm^{-1}) describing the reststrahlen and the additional bands of NaCl reflectivity.

Oscillator	ω_{0i}	ω_{pi}	γ_i
1	164	293	6
2	250	75	36

Experimental Method

The spectrum at ambient condition was realized on a NaCl pellet with a 6 mm diameter. This work includes two series of measurements under pressure, the first one with a pressure ranging from ambient to 17.5 GPa and the second one from 1 to 100 GPa, performed in two different diamond anvil cells. For the first low pressure set of measurements, the diamond anvils had a 600 μm culets. A stainless steel gasket was preindented and then drilled to get a 250 μm large and 50 μm thick hole. For the second set of data, as the target pressure was higher, the diamond anvil culets were only 100 μm large. A rhenium gasket was preindented and laser-drilled to obtain a well shaped hole with a 50 μm diameter and a 35 μm thickness.

The reference of the ambient condition experiment is a golden mirror. For the measurements under pressure, an empty hole was measured as a reference for transmission. For the reflectivity, the reference was a sheet of gold placed to fully cover the hole. Afterwards, NaCl was directly loaded and filled the hole, together with a ruby. During the experiment, the fluorescence of this ruby was used *in situ* to calculate the pressure within the cell up to 20 GPa. Above this value, the spectrum of the fluorescence was too degraded and the pressure was determined *ex situ* with the Raman scattering of the diamond phonons up to 100 GPa. For the high pressure range, results are shown for one specific run, but overall the

experiment has been realized three times.

High pressure setup

On the AILES beamline of synchrotron SOLEIL,² an ensemble is specifically dedicated to high pressure and low temperature experiments.³ A copper support allows to maintain the diamond anvil cell and is directly linked to the cold head of a cryostat. In order to focalize the infrared part of the synchrotron radiation onto the sample, x15 Cassegrain-type objectives are placed both side of the cell. By means of motorized translation and flip mirrors, a continue control of the alignment can be done under vacuum and the experiment can be realized both in transmission and reflectivity for each step of pressure.

Data treatment

The reflectivity at ambient condition was measured with a golden mirror as a reference, however, it was larger than the pellet and thus was not perfectly adapted. It implies that the reflectance was underestimated and the reststrahlen band was low in intensity, about 0.6 instead of about 0.9 as expected. In fig. 2, it has been rescaled to match the other spectra. The measurements between 2.5 and 17.5 GPa are plotted without any treatment and some of them are above unity. This effect might be explained by a small disalignment.

In order to extract the TO and LO frequencies, the tool 'RefFIT' was exploited.⁴ The fit was realized with the models including a single oscillator and the parameters were modified so that the fit covers the main reststrahlen, i.e. from the first rise to the very last drop of reflectivity. The additional bands are not considered which explains the use of harmonic models in this study. Afterwards, the software allows to calculate the imaginary part of the dielectric and the loss function, giving access respectively to the TO and LO.

Examples of the fitting procedure are shown in fig. S1, respectively for ambient pressure and 10 GPa. For ambient pressure, the measurement was realized outside a diamond anvil cell, and thus the model used was at an air/sample interface. As explained, an harmonic

model is considered for the fit, with a single oscillator. Finally, the dielectric functions allow to retrieve $\omega_{TO} = 164 \text{ cm}^{-1}$ and $\omega_{LO} = 262 \text{ cm}^{-1}$. For 10 GPa, the procedure was similar but realized at a diamond/sample interface. The values for the frequencies are $\omega_{TO} = 264 \text{ cm}^{-1}$ and $\omega_{LO} = 334 \text{ cm}^{-1}$.

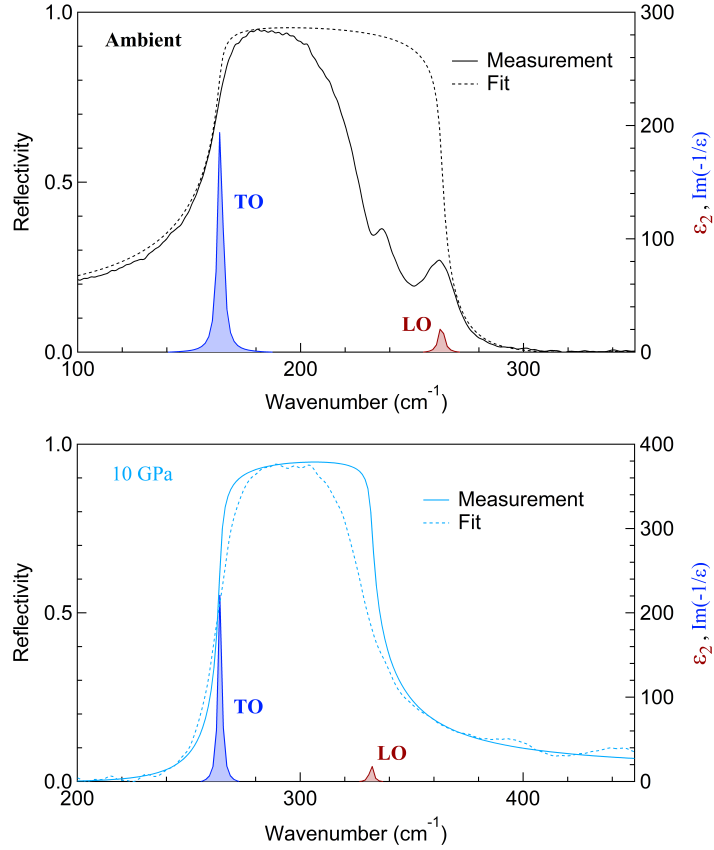


Figure S1: Top panel: comparison between the reflectivity measured at ambient pressure outside of a diamond anvil cell (solid line) and the fit realized with the a single oscillator at the air/sample interface (dotted line). Bottom panel: same comparison at 10 GPa. TO are evidenced in the imaginary part of the dielectric function in blue while LO is visible in the loss function in red.

Experimental values

The experimental values for ω_{TO} and ω_{LO} are given in table S2 for the two sets of measurements, the low pressure range (0 - 17.5 GPa) and the high pressure range (0 - 100 GPa).

Table S2: List of the values for TO and LO frequencies (cm^{-1}) obtained with measurements and calculations as a function of pressure.

Structure	Pressure (GPa)	Low pressure set		High pressure set	
		ω_{TO}	ω_{LO}	ω_{TO}	ω_{LO}
B1	0	164	262		
	1			180	
	2			197	
	2.5	195	263		
	5	224	292	232	
	7.5	247	320		
	10	264	330	271	
	11			273	
	12.5	283	344		
	15	300	359		
	17.5	315	370		
	18			328	
	21			348	
	25			364	
	30			382	
B2	32			282	
	40			345	
	55			381	425
	65			438	485
	85			447	510
	100			503	525

Numerical method

Ab initio calculations were done with the 2017 version of the CRYSTAL code,⁵ based on the linear combination of atomic orbitals (LCAO) method for the crystalline orbitals (CO) expansion. Two different sets of atomic orbitals (AO) are chosen, both of them being Gaussian-type orbitals basis set (BS). The first set is made of a 8-511G BS⁶ for Na and a 8-6311G BS⁶ for Cl, for which the coefficients of the two outermost AOs in the B1 structure have been reoptimized for each functional, except for the PW1PW global hybrid one (see table S3). For this functional, the pob-TZVP BS is taken both for Na and Cl as implemented in the CRYSTAL code since these BS were especially optimized for the PW1PW.⁷ Sampling of the Brillouin zone was performed through the Pack-Monkhorst method using an $(8 \times 8 \times 8)$ k -points grid in the reciprocal space. 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-8} and 10^{-16} thresholds were adopted

for the Coulomb integrals overlap, Coulomb integrals penetration, Hartree–Fock exchange integrals overlap, first exchange pseudo-overlap and second exchange pseudo-overlap, respectively.⁵ As mentioned before, different functionals were used for this study, pure GGAs (PBE and SOGGA, which is exact through second order, by restoration of the gradient expansion for both exchange and correlation, following a nonempirical ‘constraint satisfaction’⁸) and global hybrids (PBE0, B3LYP and PW1PW).

Table S3: Exponents of the normalized primitive Gaussian-type functions for the outermost AOs of Na and Cl reoptimized in the B1 structure for the PBE, SOGGA, PBE0 and B3LYP functionals.

Element	AO	PBE	SOGGA	PBE0	B3LYP
Na	3 <i>sp</i>	0.4956	0.501	0.5082	0.4949
	4 <i>sp</i>	0.1493	0.1574	0.1578	0.149
Cl	4 <i>sp</i>	0.3102	0.3109	0.31	0.3026
	5 <i>sp</i>	0.1123	0.1113	0.1112	0.1112

Calculations were performed under symmetry constraints by considering NaCl with its experimental space groups: $F_{m\bar{3}m}$ (B1 low pressure phase) and $P_{m\bar{3}m}$ (B2 high pressure phase), together with the application of an external stress so that optimization could be done under an hydrostatic pressure. As a first step, geometrical structures were determined by optimization of cell parameters and atomic positions, through minimization of the total energy. Each step of the optimization consisted in a self-consistent field (SCF) cycle, performed with an energy tolerance of 10^{-10} Hartree. Convergence of the structural optimization procedure was considered to be achieved when all the forces, analytically calculated, were below 0.00012 Hartree.bohr⁻¹ and their root mean square (RMS) was less than 0.00003 Hartree.bohr⁻¹. The final geometry was then used to compute electronic and phonon properties for comparison with experimental data. Note that theoretical data have not been corrected for the zero-point and temperature effects since (i) the former has negligible influence on the values of the mode frequencies and (ii) the latter leads to differences between the static and room temperature pressures lower than 1 GPa.

The pressure of the B1 $\rightarrow$ B2 transition were determined by computing the energy as a

function of the volume and by fitting the data with the $P(V)$ Vinet’s equation of states⁹ (see table S4). Note that it has been verified that these values are almost independent on the choice of the AOs BS. Indeed, using the pob-TZVP BS for all functionals led to differences lower than 1 GPa.

Table S4: Values of the pressure of the B1 $\rightarrow$ B2 transition, in GPa, obtained with the different functionals used for this study.

PBE	SOGGA	PBE0	B3LYP	PW1PW
29	23	28	30	31

Once all structures were optimized under hydrostatic pressure, the Hessian matrix elements were computed by a 3-point numerical estimate of the second derivatives of the total energy. Then, numerical diagonalization of the mass-weighted Hessian led to harmonic vibrational frequencies of the transverse optical (TO) mode, as implemented in the CRYSTAL code (see table S5). Then, density functional perturbative theory (DFPT) was applied to compute the polarizability tensor, and the first hyper-polarizability tensor.^{10–14} To do so, a self-consistent coupled-perturbed (SC-CP) procedure was run until the difference between the matrix elements of two SC-CP consecutive iterations is under the threshold of 10^{-4} a.u. Thence, the values of the dielectric tensor (at infinite frequency) were used for the determination of the vibrational frequency associated to the longitudinal optical (LO) mode (see table S6).

Table S5: Values of the TO mode frequency (cm^{-1}) for the B1 and B2 structures of NaCl obtained with the different functionals used for this study. Note that data for the B2 phase are indicated up to the maximum pressure that can be applied in order to make the calculation converge with the joint choice of AO BS and functional.

	P (GPa)	PBE	SOGGA	PBE0	B3LYP	PW1PW
B1	0	167	178	169	159	187
	10	272	279	275	266	280
	20	334	346	343	325	394
	30	380	389	388	375	384
B2	30	288	304	306	294	281
	40	322	337	345	330	314
	50	351	366	382	360	345
	60	377	391	411	386	368
	70	400	416	423	414	392
	80	422	439	444	431	414
	90	445	464			438
	100	470	490			463
	120	520	542			
	140	570	591			
	160	615	634			
	180	655	671			
	200	690	704			

Table S6: Values of the LO mode frequency (cm^{-1}) for the B1 and B2 structures of NaCl obtained with the different functionals used for this study. Note that data for the B2 phase are indicated up to the maximum pressure that can be applied in order to make the calculation converge with the joint choice of AO BS and functional.

	P (GPa)	PBE	SOGGA	PBE0	B3LYP	PW1PW
B1	0	266	281	272	264	274
	10	343	354	349	341	345
	20	393	408	404	389	394
	30	431	443	441	430	424
B2	30	364	375	381	373	360
	40	392	402	413	402	386
	50	416	426	445	425	410
	60	437	448	470	449	430
	70	457	469	479	473	450
	80	477	490	496	487	470
	90	497	511			489
	100	518	534			511
	120	563	581			
	140	608	626			
	160	650	666			
	180	687	700			
	200	718	730			

References

- (1) Li, H. Refractive index of alkali halides and its wavelength and temperature derivatives. *Journal of physical and chemical reference data* **1976**, *5*, 329–528.
- (2) Roy, P.; Rouzières, M.; Qi, Z.; Chubar, O. The AILES Infrared Beamline on the third generation Synchrotron Radiation Facility SOLEIL. *Infrared Physics & Technology* **2006**, *49*, 139 – 146.
- (3) Voute, A.; Deutsch, M.; Kalinko, A.; Alabarse, F.; Brubach, J.-B.; Capitani, F.; Chappuis, M.; Phuoc, V. T.; Sopracase, R.; Roy, P. New high-pressure/low-temperature set-up available at the AILES beamline. *Vibrational Spectroscopy* **2016**, *86*, 17 – 23.
- (4) Kuzmenko, A. RefFIT: software to fit optical spectra. <https://sites.google.com/site/reffitprogram/home>.
- (5) Dovesi, R.; Erba, A.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C. M.; Civalleri, B.; Maschio, L.; Rérat, M.; Casassa, S.; Baima, J.; Salustro, S. et al. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2018**, *8*, e1360.
- (6) Apra, E.; Causa, M.; Prencipe, M.; Dovesi, R.; Saunders, V. On the structural properties of NaCl: an ab initio study of the B1-B2 phase transition. *Journal of Physics: Condensed Matter* **1993**, *5*, 2969.
- (7) Peintinger, M. F.; Oliveira, D. V.; Bredow, T. Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations. *Journal of Computational Chemistry* **2013**, *34*, 451–459.
- (8) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. Construction of a generalized gradient approximation by restoring the density-gradient expansion and enforcing a tight Lieb–Oxford bound. *The Journal of chemical physics* **2008**, *128*, 184109.

- (9) Erba, A.; Mahmoud, A.; Belmonte, D.; Dovesi, R. High pressure elastic properties of minerals from ab initio simulations: The case of pyrope, grossular and andradite silicate garnets. *The Journal of chemical physics* **2014**, *140*, 124703.
- (10) Pascale, F.; Zicovich-Wilson, C. M.; Lopez Gejo, F.; Civalleri, B.; Orlando, R.; Dovesi, R. The calculation of the vibrational frequencies of crystalline compounds and its implementation in the CRYSTAL code. *Journal of computational chemistry* **2004**, *25*, 888–897.
- (11) Zicovich-Wilson, C.; Pascale, F.; Roetti, C.; Saunders, V.; Orlando, R.; Dovesi, R. Calculation of the vibration frequencies of α -quartz: The effect of Hamiltonian and basis set. *Journal of computational chemistry* **2004**, *25*, 1873–1881.
- (12) Ferrero, M.; Rérat, M.; Kirtman, B.; Dovesi, R. Calculation of first and second static hyperpolarizabilities of one-to three-dimensional periodic compounds. Implementation in the CRYSTAL code. *The Journal of chemical physics* **2008**, *129*, 244110.
- (13) Ferrero, M.; Rérat, M.; Orlando, R.; Dovesi, R. Coupled perturbed Hartree-Fock for periodic systems: the role of symmetry and related computational aspects. *The Journal of chemical physics* **2008**, *128*, 014110.
- (14) Ferrero, M.; Rérat, M.; Orlando, R.; Dovesi, R. The calculation of static polarizabilities of 1-3D periodic compounds. the implementation in the crystal code. *Journal of computational chemistry* **2008**, *29*, 1450–1459.

Titre : Spectroscopie infrarouge de matériaux supraconducteurs dans des conditions extrêmes de haute pression ou basse température

Mots clés : Spectroscopie infrarouge, Supraconductivité, Haute pression, H_3S , Sub-Kelvin, Films de Nb

Résumé : La supraconductivité est intensément étudiée en physique de la matière condensée pour ses éventuelles applications. En effet, ce phénomène est caractérisé macroscopiquement par des propriétés remarquables, mais pour le moment, son exploitation est limitée par la nécessité de refroidir ces matériaux à des températures cryogéniques. Après la découverte de H_3S , dont la température de transition est de 200 K, un renouveau d'intérêt est apparu pour les matériaux supraconducteurs conventionnels. Pour ce composé, le couplage entre électrons et phonons est à l'origine de l'appariement électronique, une condition nécessaire à la supraconductivité. L'énergie associée à ce couplage se trouve généralement dans la gamme des infrarouges lointains, voire des THz, faisant de la spectroscopie infrarouge un outil idéal pour étudier ce mécanisme. Cette thèse présente les études de deux matériaux supraconducteurs dans des conditions expérimentales extrêmes de pression ou de température, permises grâce à la forte brillance du rayonnement synchrotron. Pour la phase supraconductrice H_3S à des pres-

sions supérieures à 150 GPa, l'environnement en cellule à enclumes de diamant exclut la plupart des techniques pour déterminer la nature du mécanisme mais les études optiques restent adaptées. Les résultats spectroscopiques présentés ici démontrent un fort couplage entre électrons et phonons, qui explique l'origine d'une si haute température de transition. Des mesures complémentaires visant à caractériser NaCl sous pression sont également décrites car ce matériau est couramment utilisé comme transmetteur de pression dans les cellules à haute pression, notamment pour le supraconducteur H_3S . La deuxième étude rapporte des résultats spectroscopiques dans le THz sur des couches nanométriques de Nb, dont les températures de transition supraconductrice sont de 4,5 K et 6,8 K. Ces mesures confirment que la nature conventionnelle du mécanisme subsiste au sein de ces films minces quasi-bidimensionnels. Pour ce travail, un ensemble instrumental permettant la mesure spectroscopique de matériaux jusqu'à des températures de 200 mK a été entièrement développé autour d'un cryostat à démagnétisation adiabatique.

Title : Infrared spectroscopy of superconducting materials under extreme conditions of high pressure or low temperature

Keywords : Infrared spectroscopy, Superconductivity, High pressure, H_3S , Sub-Kelvin, Nb films

Abstract : Superconductivity is highly studied in condensed matter physics for its potential applications. Indeed, this phenomenon is macroscopically characterized by remarkable properties, but generally occurs in materials at cryogenic temperature thus limiting their exploitation. Recently, renewed interest has appeared for conventional superconducting materials with the discovery of H_3S , whose transition temperature is at 200 K. For this compound, the coupling between electrons and phonons is at the origin of the electronic pairing, a necessary condition for superconductivity. The associated energy for this coupling belongs to the far infrared range, even THz, making infrared spectroscopy an ideal tool to study the mechanism. This thesis presents the studies of two superconducting materials in extreme experimental conditions of pressure and temperature, allowed by the high brilliance of synchrotron radiation. For the superconducting phase H_3S under pressures superior to 150 GPa, the environment of diamond anvil cell excludes

most of the techniques to determine the nature of the mechanism but the optical studies remain adapted. The spectroscopic results presented here demonstrate a strong coupling between electrons and phonons, which explains the origin of such a high transition temperature. Complementary measurements aiming at characterizing NaCl under pressure is also described because this material is often used as a pressure transmitting medium in high pressure cells, in particular for the superconducting H_3S . The second study reports spectroscopic results in the THz on nanometric layers of Nb, whose superconducting transition temperatures are 4,5 K and 6,8 K. These measurements confirm that the conventional nature of the mechanism subsists within these quasi-bidimensional thin films. For this work, an instrumental ensemble allowing the spectroscopic measurements of materials down to 200 mK has been entirely developed based on an adiabatic demagnetization cryostat.

