



**HAL**  
open science

## A la recherche du mode de Higgs supraconducteur

Grégory Setnikar

► **To cite this version:**

Grégory Setnikar. A la recherche du mode de Higgs supraconducteur. Supraconductivité [cond-mat.supr-con]. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2022. Français. NNT : 2022GRALY012 . tel-03826546

**HAL Id: tel-03826546**

**<https://theses.hal.science/tel-03826546>**

Submitted on 24 Oct 2022

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

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

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Physique de la matière condensée & rayonnement**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Grégory SETNIKAR**

Thèse dirigée par **Matteo D'ASTUTO, Dr, Institut Néel, &**  
co-encadrée par **Marie-Aude MÉASSON, Dr, Institut Néel**

préparée au sein de l'**Institut Néel**  
dans l'**École Doctorale de Physique**

## À la recherche du mode de Higgs supraconducteur

Thèse soutenue publiquement le **Jeudi 3 Mars 2022**,  
devant le jury composé de :

<b>Pr, Matthieu, LE TACON</b>	Rapporteur
<b>Dr, Paulina, PLOCHOCKA</b>	Rapporteuse
<b>Dr, Yannick, KLEIN</b>	Président
<b>Pr, Thierry, KLEIN</b>	Examineur
<b>Dr, Matteo, D'ASTUTO</b>	Directeur de thèse
<b>Dr, Marie-Aude, MÉASSON</b>	Co-encadrante de thèse
<b>Dr, Ingo, SCHIENBEIN</b>	Membre invité





*In learning you will teach,  
And in teaching you will learn*

PHIL COLLINS



## REMERCIEMENTS

Afin de ne délaissier personne, je ne ferais ici aucun remerciement nominatif. Les personnes qui m'ont entouré durant cette thèse à qui je souhaiterais adresser un merci des plus sincères se reconnaîtront. Alors pour tout ceux qui m'ont accompagné et qui ont vécu cette aventure avec moi.

Merci.



# TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES	vii
INTRODUCTION	xi
<b>I MODES COLLECTIFS EN MATIÈRE CONDENSÉE &amp; PHYSIQUE DES HAUTES ÉNERGIES</b>	<b>1</b>
I.1 Brève introduction au modèle standard de la physique des particules . . . . .	2
I.1.1 Mécanisme de Anderson-Higgs & modèle de Weinberg-Salam . . . . .	3
I.1.2 Limite du modèle standard & Supersymétrie . . . . .	6
I.2 Supraconductivité & modes collectifs . . . . .	9
I.2.1 Modèle phénoménologique des frères London . . . . .	9
I.2.2 Modèle de Ginzburg-Landau . . . . .	10
I.2.3 Brisure spontanée de symétrie et conséquences . . . . .	11
I.2.3.1 Modes collectifs . . . . .	11
I.2.3.2 Masse du photon & effet Meissner . . . . .	12
I.3 État de l'art des observations expérimentales . . . . .	14
I.3.1 Le boson de Higgs . . . . .	14
I.3.2 Le mode de Higgs supraconducteur . . . . .	14
I.3.2.1 Observations à l'aide de spectroscopie Raman . . . . .	14
I.3.2.2 Autres observations . . . . .	17
I.4 Autres modes collectifs en matière condensée . . . . .	18
I.4.1 La supraconductivité . . . . .	18
I.4.2 Mode dans les ondes de densité de charges . . . . .	21
<b>II DIFFUSION INÉLASTIQUE DE LA LUMIÈRE</b>	<b>23</b>
II.1 Introduction au concept de diffusion inélastique . . . . .	23
II.2 Description semi-classique . . . . .	25
II.2.1 Champ électrique & polarisation incidente . . . . .	25
II.2.2 Calcul de l'intensité Raman . . . . .	27
II.2.3 Section efficace de diffusion et théorème de Fluctuation-Dissipation . . . . .	30
II.2.4 Vertex Raman & règles de sélection . . . . .	33
II.3 Programme de calcul des règles de sélection . . . . .	34
II.3.1 Intérêts de ce programme . . . . .	34
II.3.2 Programme de calcul . . . . .	34
II.3.3 Interface graphique . . . . .	35
II.4 Cas particulier de réponses Raman . . . . .	36
II.4.1 L'effet Fano . . . . .	36
II.4.2 Réponse supraconductrice . . . . .	39



<b>III</b>	<b>SPECTROSCOPIE RAMAN EN CONDITIONS EXTRÊMES</b>	<b>41</b>
III.1	Spectroscopie Raman pour l'étude des excitations de basses énergies à basse température . . . . .	41
III.1.1	Montage optique . . . . .	42
III.1.2	Cryogénie . . . . .	46
III.1.3	Extraction de la température . . . . .	47
III.2	Spectroscopie Raman en champ intense . . . . .	48
III.2.1	Optique . . . . .	48
III.2.2	Estimation de la contribution de l'air . . . . .	50
III.3	Spectroscopie Raman sous haute pression . . . . .	52
III.3.1	Cellule pression à enclumes de diamant . . . . .	52
III.3.2	Montage de la cellule . . . . .	52
<b>IV</b>	<b>À LA RECHERCHE D'UN NOUVEAU MODE DE HIGGS : LA FAMILLE DES CUPRATES</b>	<b>55</b>
IV.1	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . . . . .	56
IV.1.1	Présentation du composé . . . . .	56
IV.1.1.1	Structure cristalline . . . . .	57
IV.1.1.2	Diagramme de phase . . . . .	59
IV.1.1.3	Échantillons et caractérisations . . . . .	62
IV.1.2	Le Raman dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ : État des lieux . . . . .	65
IV.1.2.1	Notations . . . . .	65
IV.1.2.2	Phonons dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . . . . .	67
IV.2	Dépendance... . . . .	71
IV.2.1	...en champ magnétique . . . . .	71
IV.2.2	...en température & en dopage . . . . .	85
IV.2.3	...en longueur d'onde . . . . .	94
IV.2.4	...de l'orientation du champ électrique incident . . . . .	97
IV.2.5	...en illumination . . . . .	97
IV.3	Analyses des résultats . . . . .	102
IV.3.1	Estimation de la température . . . . .	102
IV.3.2	Modèle d'ajustement . . . . .	104
IV.3.3	Résultats & extraction des paramètres . . . . .	108
IV.3.3.1	Évolution sous champ magnétique . . . . .	108
IV.3.3.2	Évolution en température . . . . .	116
IV.3.3.3	Comparaisons & visualisations des paramètres d'ajustement . . . . .	120
IV.3.4	Récapitulatif des observations & analyses . . . . .	125
IV.4	$\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_x\text{O}_{6+d}$ . . . . .	127
IV.4.1	Présentation du composé . . . . .	127
IV.4.2	Échantillons . . . . .	127
IV.4.3	Résultats . . . . .	128
IV.5	Discussions et perspectives . . . . .	134
IV.5.1	Conclusions sur les excitations $A_{1g}$ . . . . .	134
IV.5.2	Conclusions sur l'excitation $B_{1g}$ . . . . .	142
IV.5.3	Conclusions générales et perspectives . . . . .	142
<b>V</b>	<b>À LA RECHERCHE D'UN NOUVEAU MODE DE HIGGS : LA FAMILLE DES A15</b>	<b>143</b>
V.1	Présentation & état de l'art . . . . .	143
V.1.1	Spectroscopie Raman dans les A15 . . . . .	145
V.2	Échantillons & caractérisations . . . . .	147
V.2.1	Revue de la littérature . . . . .	147

V.2.2	Caractérisations . . . . .	148
V.2.2.1	Synthèses & recuits . . . . .	148
V.2.2.2	Échantillons transformants . . . . .	151
V.3	Résultats à pression ambiante . . . . .	153
V.3.1	Préparation des échantillons & clivage . . . . .	153
V.3.2	Résultats . . . . .	154
V.3.3	Extraction des symétries pures . . . . .	156
V.3.4	Dépendance en longueur d'onde . . . . .	159
V.4	Discussions et perspectives . . . . .	160
<b>Conclusion générale et perspectives</b>		<b>163</b>
<b>Annexe A Travaux annexes sur URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub></b>		<b>169</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>		<b>175</b>



# INTRODUCTION

La physique de la matière condensée est un domaine étudié depuis de nombreuses années et pourtant, un très grand nombre de questions sont encore aujourd'hui sans réponses. L'une d'entre elles concerne la supraconductivité. Découverte dès 1911 par KAMERLINGH ONNES, elle a suscité un fort intérêt de la part de l'ensemble de la communauté scientifique. Ses remarquables propriétés électrique et magnétique ont poussé les physiciens à continuellement tenter d'augmenter la température critique maximale de ces matériaux. Les premiers matériaux dits « haute température critique » sont apparus dans les années 1950 avec la découverte de la famille des A15. Ces matériaux ont beaucoup été étudiés durant les années qui ont suivi leurs découvertes puis, de manière assez brutale, les scientifiques se sont tournés vers la famille des cuprates qui, encore aujourd'hui, reste la famille de composés ayant les plus hautes températures critiques à pression ambiante. Lors de ma thèse, j'ai pu étudier ces deux familles de composés dans l'objectif d'observer une signature du mode de Higgs.

Parfait analogue mathématique du boson de Higgs pour la physique des hautes énergies, ce mode est très important à la fois pour la compréhension de la supraconductivité mais également pour la physique des particules au-delà du modèle standard. Étant directement lié à l'ordre supraconducteur, son étude permet d'en apprendre plus sur ce dernier ainsi que ses interactions avec d'éventuels autres ordres électroniques. Le nombre d'observations de ce mode est très limité. À l'instar du boson de Higgs, ce mode ne se couple à aucune sonde spectroscopique de manière linéaire, complexifiant fortement son étude. Comme tout système analogue, la compréhension de ce mode pourrait permettre de mieux comprendre le boson de Higgs et résoudre certaines questions liées à son existence. Les détails quant à cette analogie et au mode de Higgs seront apportés dans le chapitre un. Ce chapitre présentera également les autres modes collectifs liés à la supraconductivité, ainsi que ceux liés aux ondes de densité de charge, autre ordre électronique présent dans les composés étudiés dans cette thèse.

Je présenterai dans le chapitre deux la technique expérimentale qui a été le cœur de cette thèse, à savoir la spectroscopie Raman. J'apporterai des détails sur les modèles théoriques permettant de comprendre le cœur de la spectroscopie Raman. Le chapitre trois sera quant à lui consacré à la réalisation expérimentale de telles mesures. Après avoir passé en revue les différents montages expérimentaux sur lesquels j'ai travaillé, je détaillerai le protocole expérimental que j'ai contribué à mettre en place afin de fabriquer une cellule permettant des mesures de spectroscopie Raman à basse température et sous haute pression.

Enfin, les chapitres quatre et cinq seront consacrés aux différents résultats que j'ai obtenus durant ce projet de thèse. Je commencerai pour chacun des deux par un état de l'art des composés auxquels je me suis intéressé pour cette thèse. Ensuite, je présenterai mes résultats, les protocoles d'analyses, et je mettrai en relation mes observations à la littérature.



**MODES COLLECTIFS EN MATIÈRE CONDENSÉE & PHYSIQUE  
DES HAUTES ÉNERGIES****Sommaire**

---

<b>I.1</b>	<b>Brève introduction au modèle standard de la physique des particules . . . . .</b>	<b>2</b>
I.1.1	Mécanisme de Anderson-Higgs & modèle de Weinberg-Salam . . . . .	3
I.1.2	Limite du modèle standard & Supersymétrie . . . . .	6
<b>I.2</b>	<b>Supraconductivité &amp; modes collectifs . . . . .</b>	<b>9</b>
I.2.1	Modèle phénoménologique des frères London . . . . .	9
I.2.2	Modèle de Ginzburg-Landau . . . . .	10
I.2.3	Brisure spontanée de symétrie et conséquences . . . . .	11
	I.2.3.1 Modes collectifs . . . . .	11
	I.2.3.2 Masse du photon & effet Meissner . . . . .	12
<b>I.3</b>	<b>État de l'art des observations expérimentales . . . . .</b>	<b>14</b>
I.3.1	Le boson de Higgs . . . . .	14
I.3.2	Le mode de Higgs supraconducteur . . . . .	14
	I.3.2.1 Observations à l'aide de spectroscopie Raman . . . . .	14
	I.3.2.2 Autres observations . . . . .	17
<b>I.4</b>	<b>Autres modes collectifs en matière condensée . . . . .</b>	<b>18</b>
I.4.1	La supraconductivité . . . . .	18
I.4.2	Mode dans les ondes de densité de charges . . . . .	21

---

*Ce chapitre est consacré à la fois à la présentation de l'analogie entre la physique des hautes énergies et la supraconductivité, ainsi qu'à la présentation des divers modes collectifs présents en matière condensée. Je commencerai donc par présenter le modèle standard de la physique des particules ainsi que ses limites. Puis, après avoir rappelé les bases de la supraconductivité permettant d'introduire le mécanisme de brisure spontanée de symétrie, je détaillerai les conséquences de celle-ci. Je passerai ensuite en revue l'ensemble des modes collectifs liés aux ordres supraconducteur et onde de densité de charge tout en les illustrant par les mesures présentes dans la littérature.*

Pour ce chapitre, la notation d'Einstein sur les indices de sommation répétés sera adoptée par soucis de clarté et de simplicité. Cette notation peut être résumée par l'équation suivante :

$$\sum_{\mu=0}^3 c_{\mu} x^{\mu} = c_{\mu} x^{\mu} = c_0 x^0 + c_1 x^1 + c_2 x^2 + c_3 x^3 \quad (\text{I.1})$$

De plus, les unités naturelles<sup>i</sup> seront systématiquement utilisées pour les calculs relevant de la physique des hautes énergies. Ce chapitre a été largement soutenu par les références suivantes : [CLÉMENT, 2017; F., 1990].

## I.1 Brève introduction au modèle standard de la physique des particules

Le modèle standard de la physique des particules est le modèle le plus abouti à l'heure actuelle permettant de décrire la physique de l'infiniment petit. D'un point de vue technique, ce modèle est une théorie des champs quantiques (TQC) s'inscrivant dans un espace-temps de Minkowski (plat à quatre dimensions). La dynamique dans cette théorie est calculée à l'aide de Lagrangiens représentant chaque particule et interaction présentes dans le modèle. Celui-ci est muni d'une symétrie de jauge locale  $SU(3)_C \times SU(2)_L \times U(1)_Y$  correspondant aux trois interactions fondamentales que cette théorie cherche à modéliser, à savoir respectivement les forces nucléaires forte et faible, et enfin l'électromagnétisme.

Ce modèle peut se décomposer en deux grandes théories :

- **La chromodynamique quantique** décrit l'interaction forte. Elle permet ainsi de comprendre les interactions entre quarks et gluons donnant naissance à la matière hadronique,<sup>ii</sup> tels que les protons ou les neutrons. Cette théorie est basée sur le groupe de symétrie  $SU(3)_C$  et ne sera pas détaillée dans ce chapitre. Le lecteur intéressé pourra trouver des réponses dans les ouvrages suivants [PILON, 1995; MUTA, 1998; HALZEN & MARTIN, 2008].
- **La théorie électro-faible** décrit à la fois l'électromagnétisme et la force nucléaire faible. Cette dernière est celle dans laquelle s'inscrit la découverte du boson de Higgs qui nous intéresse ici pour notre analogie.

---

i. Dans cette convention, certaines constantes de la physique sont arbitrairement posées comme égales à l'unité. Ainsi  $c = m_e = \hbar = \epsilon_0 = 1$ .

ii. Les hadrons sont les particules composites issues du confinement de différents quarks.

masse →	≈2.3 MeV/c <sup>2</sup>	≈1.275 GeV/c <sup>2</sup>	≈173.07 GeV/c <sup>2</sup>	0	≈126 GeV/c <sup>2</sup>
charge →	2/3	2/3	2/3	0	0
spin →	1/2	1/2	1/2	1	0
	<b>u</b> up	<b>c</b> charm	<b>t</b> top	<b>g</b> gluon	<b>H</b> boson de Higgs
<b>QUARKS</b>					
	≈4.8 MeV/c <sup>2</sup>	≈95 MeV/c <sup>2</sup>	≈4.18 GeV/c <sup>2</sup>	0	
	-1/3	-1/3	-1/3	0	
	1/2	1/2	1/2	1	
	<b>d</b> down	<b>s</b> strange	<b>b</b> bottom	<b>γ</b> photon	
	0.511 MeV/c <sup>2</sup>	105.7 MeV/c <sup>2</sup>	1.777 GeV/c <sup>2</sup>	91.2 GeV/c <sup>2</sup>	
	-1	-1	-1	0	
	1/2	1/2	1/2	1	
	<b>e</b> électron	<b>μ</b> muon	<b>τ</b> tau	<b>Z<sup>0</sup></b> boson Z <sup>0</sup>	
<b>LEPTONS</b>					
	<2.2 eV/c <sup>2</sup>	<0.17 MeV/c <sup>2</sup>	<15.5 MeV/c <sup>2</sup>	80.4 GeV/c <sup>2</sup>	
	0	0	0	±1	
	1/2	1/2	1/2	1	
	<b>ν<sub>e</sub></b> neutrino électronique	<b>ν<sub>μ</sub></b> neutrino muonique	<b>ν<sub>τ</sub></b> neutrino tauique	<b>W<sup>±</sup></b> boson W <sup>±</sup>	
					<b>BOSONS DE JAUGE</b>

**FIGURE I.1** – Particules élémentaires du modèle standard de la physique des Particules. Image de MissMJ — File :Standard Model of Elementary Particles.svg, CC BY 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=45822232>.

### I.1.1 Mécanisme de Anderson-Higgs & modèle de Weinberg-Salam

Avant tout, il est fondamental de rappeler l'écriture du Lagrangien que l'on associe aux particules de spin 1, c'est-à-dire le champ vectoriel libre, autrement appelé Lagrangien de Maxwell :

$$\mathcal{L}_{\text{Maxwell}} = -\frac{1}{4}F_{\mu\nu}F^{\mu\nu} \quad (\text{I.2})$$

où  $F^{\mu\nu}$  est le tenseur antisymétrique  $F_{\mu\nu} = \partial_\mu A_\nu - \partial_\nu A_\mu$  sachant que le quadrivecteur  $A_\mu$  correspond à la combinaison des potentiels scalaire et vecteur de l'électromagnétisme standard (tel que  $A_\mu = (\phi, -\vec{A})$ ).

Si l'on insère ce Lagrangien dans l'équation d'Euler-Lagrange afin d'obtenir les équations du mouvement pour un champ vectoriel libre, on obtient :

$$\partial_\mu F^{\mu\nu} = 0 \quad (\text{I.3})$$

Avant de développer cette dérivée, il est utile de réécrire le tenseur  $F^{\mu\nu}$  en fonction des champs électrique et magnétique. En effet, sachant que  $\vec{E} = -\partial_t \vec{A} - \vec{\nabla}\phi$  et  $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ , il vient :

$$F^{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 0 & -E_x & -E_y & -E_z \\ E_x & 0 & -B_z & B_y \\ E_y & B_z & 0 & -B_x \\ E_z & -B_y & B_x & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{I.4})$$



Dès lors, nous pouvons réécrire l'équation I.3 sous la forme :

$$\partial_\mu F^{\mu\nu} = 0 \Leftrightarrow \begin{cases} \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \\ \vec{\nabla} \times \vec{B} = \partial_t \vec{E} \end{cases} \quad (\text{I.5})$$

L'équation I.3 n'est donc rien d'autre que la forme compacte de deux des équations de Maxwell. Les deux autres équations s'obtiennent à partir de la forme duale au sens de Hodge<sup>i</sup> du tenseur  $F^{\mu\nu}$ , soit  $G^{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\epsilon^{\alpha\beta\mu\nu}F_{\mu\nu}$  avec  $\epsilon^{\alpha\beta\mu\nu}$  le symbole de Levi-Civita.

Étant donné que les équations du mouvement pour un champ vectoriel libre correspondent aux équations de Maxwell dans le vide, nous pouvons en déduire que le photon est représenté par un tel champ. On note que ce Lagrangien ne possède pas de terme de masse (ce qui correspond bien à ce que l'on attend d'un photon), contrairement aux Lagrangiens associés aux particules de spin 0 ou  $\frac{1}{2}$ . Or, expérimentalement, il est connu que les trois bosons de jauge correspondant à l'interaction nucléaire faible sont à la fois massifs et de spin 1, et devraient donc obéir à ces mêmes équations. On peut alors dans un premier temps imaginer que le photon possède en réalité une masse comme les trois autres bosons de jauge et ainsi ajouter à notre Lagrangien un terme de la forme  $\frac{1}{2}M^2 A_\mu A^\mu$ . Il est possible de montrer qu'un tel ajout rendrait le Lagrangien non invariant sous le choix de jauge. Nous sommes donc face au problème majeur auquel les physiciens ont été confrontés pendant de longues années : comment donner une masse aux bosons  $Z^0$  et  $W^\pm$  sans briser l'invariance de jauge ?

Cette question n'a trouvé réponse qu'en 1964 quand indépendamment ENGLERT & BROUT, HIGGS puis GURALNIK *et al.* ont adapté un mécanisme introduit un an plus tôt par un physicien de la matière condensée [ANDERSON, 1963] permettant d'expliquer cette masse manquante. Repartons du Lagrangien de l'électrodynamique pour un champ fermionique **sans masse**. Soit :

$$\mathcal{L}_{\text{QED}} = i\bar{\psi}\gamma^\mu D_\mu\psi - \frac{1}{4}F_{\mu\nu}F^{\mu\nu} \quad (\text{I.6})$$

où l'on reconnaît le premier terme comme étant le Lagrangien associé aux particules de spin  $\frac{1}{2}$  et le second terme comme étant le Lagrangien de Maxwell précédemment introduit. Les  $\gamma^\mu$  représentent les matrices de Dirac, et  $D_\mu$  la dérivée covariante définie par  $D_\mu = \partial_\mu - igA_\mu$ <sup>ii</sup>. Cette nouvelle dérivée totalement analogue à la dérivée covariante de la Relativité Générale, permet de restaurer l'invariance locale de jauge (le potentiel vecteur  $A_\mu$  joue ici le rôle de connexion affine et il est totalement équivalent aux symboles de Christoffel  $\Gamma_{\mu\alpha}^\nu$  de la Relativité Générale). Cette invariance permet d'expliquer le couplage entre le champ fermionique libre et le champ vectoriel  $A_\mu$  libre.

L'astuce se retrouve dans l'ajout au modèle d'un nouveau champ scalaire de la forme suivante :

$$\mathcal{L}_{\text{Higgs}} = (D_\mu\phi)^\dagger(D^\mu\phi) - m^2\phi^\dagger\phi - \lambda(\phi^\dagger\phi)^2 \quad (\text{I.7})$$

À première vue, cet ajout peut paraître *ad-hoc*, mais ce Lagrangien peut très simplement s'interpréter en termes de mécanique classique. Par définition, tout Lagrangien (et *a fortiori* classique) s'écrit comme la différence entre l'énergie cinétique du système et l'énergie potentielle. Le premier terme de l'équation I.7 représente l'énergie cinétique du champ ainsi que les interactions du champ scalaire avec le photon tandis que les deux termes suivants sont des potentiels. Celui-ci peut se réécrire sous la forme suivante :

$$V(|\phi|) = m^2|\phi|^2 + \lambda|\phi|^4 \quad (\text{I.8})$$

i. Le dual de Hodge est défini comme étant une application linéaire reliant différents espaces vectoriels tels que les  $n$ -vecteurs donnent les  $(n-k)$ -vecteurs. Ici la dimension de l'espace est 4 et le tenseur électromagnétique est de rang deux, ainsi son dual de Hodge est un tenseur de rang  $(4-2)$ , et correspond à son antisymétrie.

ii. Dans le cas de la QED, la constante de couplage  $g$  correspond à la charge élémentaire  $e$ .

On retrouve un terme de masse intrinsèque du champ auquel a été rajouté la forme la plus simple de potentiel imaginable qui respecte la symétrie de jauge, à savoir un terme quartique avec  $\lambda$  une constante. Dans les faits, toutes puissances paires seraient invariantes de jauge.

La minimisation de ce potentiel permet d'en déduire l'état fondamental du champ. Ainsi, les *extrema* sont donnés par l'équation suivante :

$$\frac{\partial V(|\phi|)}{\partial |\phi|} = 2|\phi|(m^2 + 2\lambda|\phi|^2) = 0 \quad (\text{I.9})$$

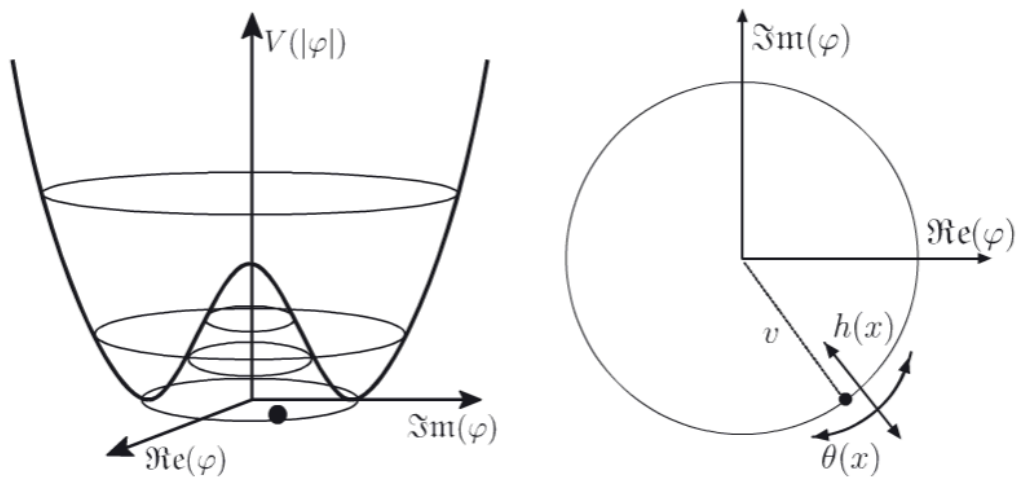
Nous obtenons ainsi deux solutions :

$$\begin{cases} |\phi| = \sqrt{\frac{-m^2}{2\lambda}} = \frac{v}{\sqrt{2}} \\ |\phi| = 0 \end{cases} \quad (\text{I.10})$$

Ces solutions reflètent le mécanisme de brisure spontanée de symétrie. Dans le cas où  $m^2 < 0$  et  $\lambda > 0$ , la solution  $\phi = 0$  est un maximum local tandis que l'ensemble de solutions pour  $|\phi|^2$  représente un cercle de minima globaux. Le potentiel a alors la célèbre forme d'un « chapeau mexicain » (voir Figure I.2). Le fait que l'état fondamental du champ (donc caractérisé par le cercle de minima) ne possède plus la symétrie de jauge initiale (U(1) dans cet exemple) est remarquable : en dépit du fait que le potentiel soit invariant de jauge, le système en choisissant un minimum n'a pas un état fondamental symétrique. Afin de mieux comprendre les conséquences de cette affirmation, nous pouvons désormais réécrire notre champ complexe en développant autour du minimum. Soit :

$$\phi = \frac{v + h(x)}{\sqrt{2}} \quad (\text{I.11})$$

Le terme  $h(x)$  représente ici un champ réel : le boson de Higgs.



**FIGURE I.2** – Potentiel du champ de Higgs (à gauche) et fluctuation du champ autour du minimum avec un degré de liberté radial (boson de Higgs) et un degré de liberté transverse (boson de Goldstone) [CLÉMENT, 2017].

Le Lagrangien de notre théorie I.7 se réécrit donc sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_{\text{Higgs}} &= (D_\mu \phi)^\dagger (D^\mu \phi) - m^2 \phi^\dagger \phi - \lambda (\phi^\dagger \phi)^2 \\ &= \frac{1}{2} [(\partial_\mu h)^\dagger (\partial_\mu h) + g^2 v^2 A_\mu A^\mu + g^2 v h A_\mu A^\mu + g^2 h^2 A_\mu A^\mu \\ &\quad + 2m^2 h^2 - 2\lambda v h^3 - \lambda h^4 - m^2 v^2]\end{aligned}\quad (\text{I.12})$$

Explicitons les différents termes de cette équation :

- $\frac{1}{2} (\partial_\mu h)^\dagger (\partial_\mu h)$  : ce terme correspond à l'énergie cinétique du boson de Higgs.
- $+2m^2 h^2$  : la masse du Higgs. Pour un champ scalaire, le terme de masse dans un Lagrangien s'écrit  $-m^2 \phi^2$ , or on a vu que  $m^2$  doit être négatif pour obtenir un potentiel borné inférieurement. Ce terme correspond donc bien à la masse d'un champ scalaire réel.
- $-g^2 v^2 A_\mu A^\mu$  : ce terme correspond au couplage entre le boson vecteur et la valeur du vide du champ de Higgs, et il est à l'origine de la masse de ce boson.
- les termes suivants en  $g^2 A_\mu A^\mu \times X$  correspondent à des couplages plus complexes entre les bosons de Higgs et les bosons vecteurs (interactions à plusieurs particules)
- enfin les derniers termes en puissances de  $h$  correspondent aux autocouplages du Higgs.

On voit que l'introduction d'un champ scalaire, pour lequel le potentiel est d'ordre 4, permet de faire apparaître naturellement une masse pour le boson vecteur de la théorie. Cependant, le développement ci-dessus ne donne pas d'explication quant à la masse des fermions. Celles-ci apparaissent à nouveau très naturellement si l'on considère les couplages entre le champ de Higgs et le champ fermionique. De tels couplages sont nommés couplages de Yukawa et s'écrivent :

$$\mathcal{L}_{\text{Yukawa}} = -\lambda_f \bar{\psi} \phi \psi = -\lambda_f \bar{\psi} (v + h) \psi \quad (\text{I.13})$$

L'exemple développé dans cette partie est donné pour la symétrie  $U(1)$  pour des questions de simplicité (nous verrons que cela correspond exactement au cadre de la supraconductivité). En pratique, pour le modèle standard, il existe 4 bosons vecteurs responsables de l'interaction électrofaible, dont un non massif. Ceux-ci sont représentés par le groupe de symétrie  $SU(2)_L \times U(1)_Y$ . Conceptuellement, le mécanisme de Anderson-Higgs est rigoureusement le même et les couplages entre l'état fondamental du champ scalaire et les champs vectoriels donnent une masse aux différents bosons de jauge ainsi qu'aux fermions par l'intermédiaire de couplages de Yukawa. La différence majeure réside dans le fait qu'après la brisure de symétrie, contrairement au cas  $U(1)$ , une symétrie est rémanente  $U(1)_{\text{EM}}$ . Cela explique pourquoi le photon reste sans masse malgré la brisure de symétrie. La théorie complète pour la force électrofaible s'appelle modèle de Weinberg-Salam, dont le lecteur intéressé pourra trouver une description détaillée dans [HALZEN & MARTIN, 2008 ; BECCHI & RIDOLFI, 2014].

## I.1.2 Limite du modèle standard & Supersymétrie

Avant de parler de l'analogie entre la théorie électro-faible et la supraconductivité, il est intéressant de rappeler les limites du modèle standard et les différentes propositions d'amélioration de celui-ci.

Par définition, ce modèle décrit convenablement trois des quatre interactions fondamentales qui régissent la physique ; la gravitation manquant à l'appel puisque cette dernière ne possède pas de description quantique. L'importance de cette quantification est capitale pour la compréhension de phénomènes physiques dépendants à la fois de la gravitation et de la théorie quantique des champs (les objets petits mais très lourds tels que les trous noirs, ou l'Univers dans ses premiers instants).

Cette nécessité naît dès la fin des années 1960, et c'est au cours des années 1990 qu'émergent indépendamment les deux grandes écoles de pensées les plus étudiées de nos jours.

D'un côté, la Gravitation Quantique à Boucles (ou en anglais *Loop Quantum Gravity*, LQG) est une tentative de reformulation de la théorie de la Relativité Générale en prenant en compte une nature discrète de l'espace-temps (pour simplifier, l'idée est d'introduire la mécanique quantique à la gravitation).

D'autre part, la théorie des Cordes est une tentative d'extension du modèle standard où la gravitation serait expliquée par une nouvelle particule : le graviton (à nouveau, par souci de simplicité, l'idée est cette fois-ci d'introduire la gravitation dans la mécanique quantique). Toutes ces théories n'étant encore que très spéculatives, il existe un très grand nombre de déclinaisons de chacune d'entre elles. Du point de vue de notre analogie il est intéressant de noter qu'un grand nombre de ces théories se basent sur diverses hypothèses concernant le boson de Higgs dont on pourrait également trouver un analogue en matière condensée.

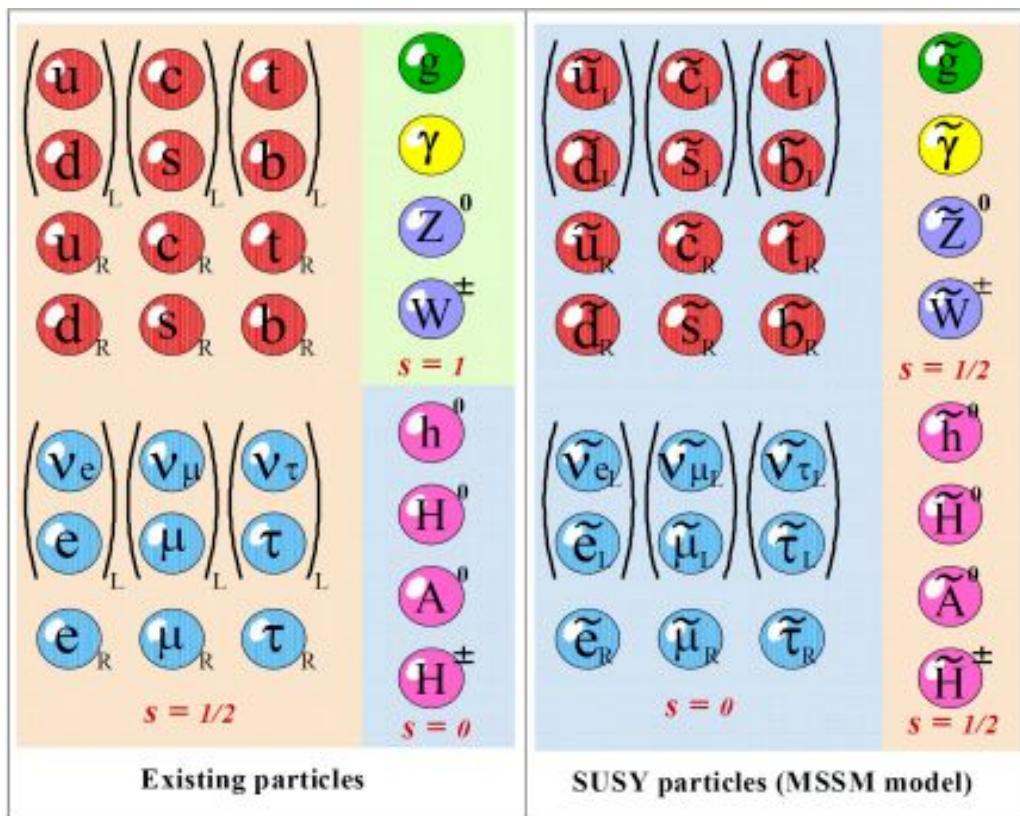
Nous pouvons séparer ces théories en deux grandes catégories :

- Les théories dépendantes de plusieurs doublets de Higgs.
- Les théories basées sur un boson de Higgs composite.

La première famille contient, entre autres, la théorie de la Supersymétrie. L'extension supersymétrique la plus simple<sup>i</sup> du modèle standard est nommée « Modèle Standard Supersymétrique Minimal » (MSSM). Cette théorie postule l'existence d'un boson associé à chaque fermion du modèle Standard, et vice-versa. Ainsi le boson de Higgs possède un superpartenaire, le Higgsino, qui est un fermion de spin  $\frac{1}{2}$ . Pour des raisons de symétrie de jauge, le doublet de Higgs du modèle standard précédemment décrit ne suffit pas à expliquer la masse des superpartenaires fermioniques introduits par la supersymétrie (c'est-à-dire les superpartenaires des bosons de jauge du modèle standard, les jauginos). Il est nécessaire d'introduire un nouveau doublet ainsi que son superpartenaire. Cela correspond après brisure de symétrie à 5 bosons de Higgs indépendants : deux scalaires neutres  $h^0$  et  $H^0$ , un pseudo-scalaire  $A^0$  et deux scalaires chargés  $H^\pm$  (voir Figure I.3). Dans le modèle standard, 4 degrés de liberté avant brisure conduisent à 3 bosons massifs ( $W^\pm$  et  $Z^0$ ) et un boson de Higgs. Dans le MSSM, 8 degrés de liberté conduisent aux 3 mêmes bosons massifs que le modèle standard mais cette fois-ci avec 5 bosons de Higgs différents. Le plus léger de ces bosons possède une masse d'environ 130 GeV, soit une masse proche du boson de Higgs mesuré I.3.1 tandis que la masse des plus lourds serait de l'ordre du TeV.

---

i. Au sens où elle contient un nombre minimal de nouvelles particules.



**FIGURE I.3** – Particules élémentaires du Modèle de SuperSymétrie Minimal (MSSM). À gauche, on retrouve les particules du modèle standard avec le doublet de Higgs additionnel, et à droite leurs partenaires supersymétriques. L'ensemble des partenaires supersymétriques des fermions (bosons) sont nommés « s-quark » (« boson-ino »).

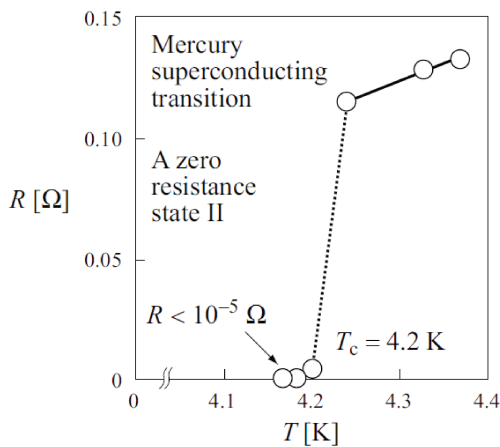
L'autre famille concerne un boson de Higgs composite, c'est-à-dire qu'il est composé de deux fermions élémentaires en interaction, à l'instar de la supraconductivité et des paires de Cooper. Les théories construites autour de cette hypothèse sont nombreuses, parmi lesquelles on peut citer une théorie nommée *Fundamental Composite Electroweak Dynamics* (FCED). Cette théorie est basée sur une autre théorie, originalement proposée par SUSSKIND (1979) l'un des pères de la Théorie des Cordes, baptisée *Technicolor*. Ce modèle avait été développé pour offrir une explication à la masse des fermions sans recourir à un champ scalaire en utilisant les méthodes de calculs et le formalisme de la QCD. Suite à la découverte du boson de Higgs en 2012 [AAD *et al.*, 2012], et donc la confirmation du mécanisme de Anderson-Higgs pour l'explication de l'origine de la masse, cette théorie seule est tombée en désuétude. Tout comme les modèles supersymétriques, la FCED est basée sur l'hypothèse d'ajout de nouvelles particules. Ici, il s'agit des techniquarks et des technigluons, ces derniers représentant les bosons de jauge d'une nouvelle force fondamentale. Un développement détaillé de cette théorie peut être trouvé dans la thèse suivante [LE CORRE, 2018].

## I.2 Supraconductivité & modes collectifs

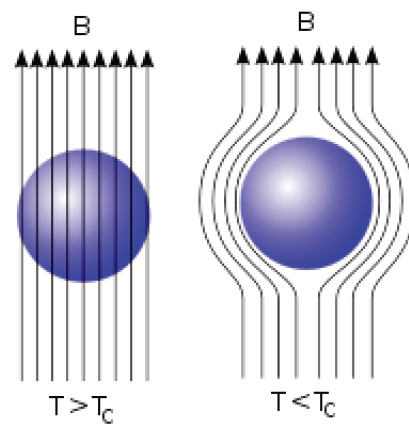
De prime abord, on peut définir le mode de Higgs comme un mode caractéristique et caractérisant la phase supraconductrice. Ainsi, afin de préciser cette idée, il est nécessaire d'introduire quelques notions concernant cette phase électronique.

### I.2.1 Modèle phénoménologique des frères London

La supraconductivité est un phénomène quantique caractérisé par l'absence de résistance électrique dans le matériau et une expulsion du champ magnétique  $B$  (effet Meissner) en-dessous d'une température critique  $T_c$ . Après sa découverte en 1911 par KAMERLINGH ONNES lors de ses recherches sur la liquéfaction de l'Hélium 4, le premier modèle phénoménologique permettant d'expliquer convenablement l'effet Meissner est le modèle des frères London [LONDON & LONDON, 1935].



**FIGURE I.4** – Courbe mettant en évidence la disparition de la résistivité dans le mercure en dessous de 4.2 K [KAMERLINGH ONNES, 1911].



**FIGURE I.5** – Illustration de l'effet Meissner. La sphère bleue représente un métal supraconducteur.

Le point de départ correspond au principe fondamental de la dynamique pour un électron dans le cadre du modèle du Drude<sup>i</sup> tel que :

$$m_e \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = q\vec{E} - m_e \frac{\vec{v}}{\tau} \quad (\text{I.14})$$

Où  $\tau$  correspond à la durée entre deux collisions d'électrons, ce qui se traduit donc par  $\tau \rightarrow \infty$  dans le cas d'un conducteur parfait.

L'idée des frères London est d'expliquer la différence entre l'état normal et l'état supraconducteur par deux densités électroniques distinctes : les électrons normaux  $n_n$  et les électrons supraconducteurs  $n_s$ . Ainsi, si l'on se place dans la phase supraconductrice, et en utilisant la définition du supercourant  $\vec{j} = -e n_s \vec{v}_s$ , l'équation I.14 se réécrit :

$$\frac{\partial \vec{j}}{\partial t} = \frac{n_s e^2}{m_e} \vec{E} \quad (\text{I.15})$$

Cette dernière équation constitue la première loi de London et montre que, contrairement au fait que le courant soit proportionnel au champ électrique (loi d'Ohm) dans le cadre d'un métal, ici c'est la dérivée temporelle du courant qui est proportionnelle au champ électrique.

i. On note ici que la force de Laplace est négligée par souci de simplicité des calculs. Il est possible de montrer que son introduction mène aux mêmes résultats.

Si l'on applique désormais l'équation de Maxwell-Faraday ( $\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\partial_t \vec{B}$ ) à cette dernière équation, on obtient la seconde loi de London :

$$\vec{\nabla} \times \vec{j} = -\frac{n_s e^2}{m_e} \vec{B} \quad (\text{I.16})$$

La résolution de cette dernière équation dans le cas à une dimension donne :

$$B(x) = B_0 \exp\left(\frac{-x}{\lambda}\right) \quad (\text{I.17})$$

Où  $\lambda$  est la longueur de pénétration de London tel que :

$$\lambda = \sqrt{\frac{m_e}{n_s \mu_0 e^2}} \quad (\text{I.18})$$

Cette dernière correspond à la longueur caractéristique sur laquelle pénètre le champ magnétique au sein d'un supraconducteur avant de s'évanouir, offrant ainsi une explication à l'effet Meissner. Un développement plus complet de ce modèle et de ses implications peut être trouvé dans la référence suivante [MANGIN & KAHN, 2021].

## I.2.2 Modèle de Ginzburg-Landau

Introduisant la nature de transition de phase pour la supraconductivité, ce modèle introduit également la notion de paramètre d'ordre. Ici, le paramètre en question est un nombre complexe noté  $\psi = \sqrt{\rho_s} e^{i\phi}$ , où  $\rho_s$  est la densité de porteurs supraconducteurs, et  $\phi$  la phase quantique macroscopique caractérisant l'état supraconducteur. À la transition, le paramètre d'ordre s'annule (car la supraconductivité est détruite) et on peut ainsi écrire un développement limité pour la densité d'énergie libre autour de zéro. Comme la transition supraconductrice est une transition du second ordre, il ne peut y avoir que des puissances paires dans le développement. D'où :

$$f(\psi) = \gamma(T)|\nabla\psi|^2 + \alpha(T)|\psi|^2 + \beta(T)|\psi|^4 + O(|\psi|^6) \quad (\text{I.19})$$

où  $\alpha$  est une constante quelconque et  $\beta$  et  $\gamma$  sont deux constantes strictement positives.

Si l'on se place dans le cas où le paramètre d'ordre est uniforme spatialement, le premier terme est négligeable et il nous reste à minimiser l'équation suivante :

$$f(\psi) = \alpha(T)|\psi|^2 + \beta(T)|\psi|^4 \quad (\text{I.20})$$

On reconnaît ici la forme du potentiel de Higgs dérivé précédemment dans le cas du modèle standard I.8. À nouveau, nous pouvons minimiser cette équation et ainsi obtenir la valeur du paramètre d'ordre à l'équilibre :

$$\frac{\partial f(\psi)}{\partial \psi} = 2|\psi|(\alpha + 2\beta|\psi|^2) = 0 \quad (\text{I.21})$$

Nous obtenons ainsi deux solutions :

$$\begin{cases} |\psi_{\text{eq}}| = \sqrt{\frac{-\alpha}{2\beta}} & \Rightarrow \alpha < 0 \\ |\psi_{\text{eq}}| = 0 & \Rightarrow \alpha > 0 \end{cases} \quad (\text{I.22})$$

Nous savons que la densité supraconductrice est nulle dans la phase normale, il est donc naturel d'associer la solution pour  $\alpha > 0$  à la phase normale, et donc réécrire  $\alpha$  en fonction de la température critique de sorte à ce qu'il change de signe à la transition ;  $\alpha = \alpha_0(T_c - T)$ .

Nous pouvons finalement réécrire le résultat I.22 sous la forme :

$$\begin{cases} |\psi_{\text{eq}}| = \sqrt{\frac{\alpha_0(T_c - T)}{2\beta}} & \text{pour } T < T_c \\ |\psi_{\text{eq}}| = 0 & \text{pour } T > T_c \end{cases} \quad (\text{I.23})$$

Pour  $T > T_c$ , le minimum de  $f$  est atteint lorsque  $\psi = 0$  (la densité supraconductrice est nulle). On remarque cependant que, lorsque  $T < T_c$ , le résultat obtenu est défini à une phase près. En traçant l'énergie libre en fonction de la phase supraconductrice I.20, on retrouve le fameux « chapeau Mexicain ».

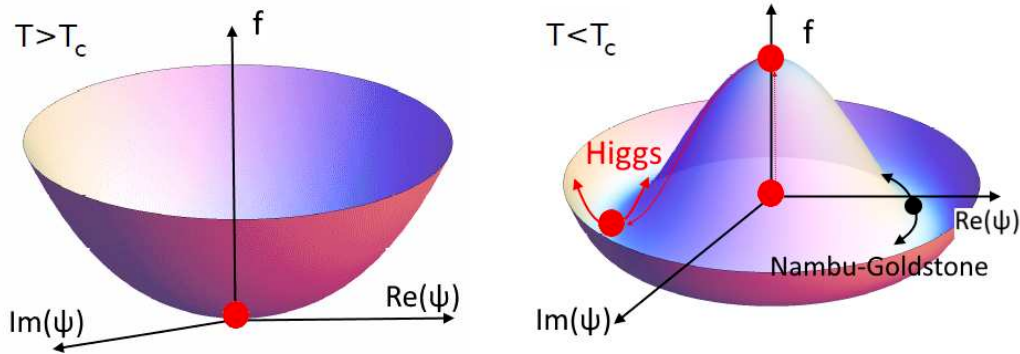


FIGURE I.6 – Densité d'énergie libre en fonction de  $\text{Re}(\psi)$  et  $\text{Im}(\psi)$  dans l'état normal à gauche et dans l'état supraconducteur à droite.

## I.2.3 Brisure spontanée de symétrie et conséquences

### I.2.3.1 Modes collectifs

Comme nous l'avons vu dans la phase supraconductrice, il existe un *continuum* de solutions pour le paramètre d'ordre en fonction de la phase de celui-ci. On dit alors que la densité d'énergie libre a la symétrie  $U(1)$  :  $\psi \rightarrow \psi e^{i\phi}$ , c'est-à-dire qu'une variation de la phase  $\phi$  n'engendre aucun changement sur les solutions minimales. En réalité, lors de la transition, un système supraconducteur choisit de se placer dans un seul minimum, ainsi le système perd sa symétrie  $U(1)$  : nous retrouvons le mécanisme de Anderson-Higgs.

Cette brisure de symétrie n'est pas sans conséquence. En effet, en vertu du Théorème de Goldstone [GOLDSTONE *et al.*, 1962], cela conduit à l'apparition de modes collectifs du même nom. Un mode collectif bien connu en matière condensée est le phonon, qui peut être vu comme le mode associé à la brisure spontanée de symétrie de translation au sein d'un cristal. Pour la supraconductivité, il existe deux modes collectifs directement liés à cette brisure de symétrie :

- **Mode de Nambu-Goldstone** : il correspond aux fluctuations de la phase du paramètre d'ordre. Il est non massif, ce qui est cohérent avec le fait qu'il ne faut pas fournir d'énergie pour changer la phase (l'énergie libre ne dépend pas de la phase). Il est représenté en noir sur la Figure I.6.
- **Mode de Higgs** : il correspond à des fluctuations de l'amplitude  $|\psi|$  du paramètre d'ordre. Dans le modèle de Ginzburg-Landau, il apparaît ainsi clairement comme une fluctuation de la densité de paires de Cooper. C'est un mode massif. Il faut fournir une énergie minimale pour changer l'amplitude. Il est représenté en rouge sur la Figure I.6.



### I.2.3.2 Masse du photon & effet Meissner

Comme pour la physique des hautes énergies, où la valeur de vide non nulle pour le champ de Higgs donnait naturellement une masse aux bosons de jauge, ici le mode de Higgs permet de donner une masse au photon. Dans cette partie, je vais démontrer comment nous pouvons évaluer cette masse et quelle est la conséquence principale de celle-ci. Cette démonstration sera faite dans le système d'unité internationale.

Tout d'abord, reprenons l'équation de Maxwell-Ampère dans le vide :

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (\text{I.24})$$

On insère dans cette équation la définition de potentiel vecteur  $\vec{\nabla} \times \vec{A} = \vec{B}$  puis, en développant le double rotationnel, l'équation I.24 se réécrit :

$$\vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) - \Delta \vec{A} = \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (\text{I.25})$$

Or par définition :

$$\vec{E} = -\partial_t \vec{A} - \vec{\nabla} V \quad (\text{I.26})$$

En combinant les équations I.25 et I.26 et en se remémorant la propriété  $\mu_0 \epsilon_0 c^2 = 1$ , on obtient :

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) - \Delta \vec{A} &= \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \epsilon_0 (-\partial_t^2 \vec{A} - \partial_t \vec{\nabla} V) \\ \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) + \mu_0 \epsilon_0 \partial_t \vec{\nabla} V - \Delta \vec{A} &= \mu_0 \vec{j} - \frac{1}{c^2} \partial_t^2 \vec{A} \\ \vec{\nabla} \left( \vec{\nabla} \cdot \vec{A} + \frac{1}{c^2} \partial_t V \right) &= \mu_0 \vec{j} - \square \vec{A} \end{aligned} \quad (\text{I.27})$$

Enfin, la jauge de Lorentz s'écrit  $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} + \frac{1}{c^2} \partial_t V = 0$ . Ainsi :

$$\boxed{\square \vec{A} = \mu_0 \vec{j}} \quad (\text{I.28})$$

Si l'on admet que le photon possède une masse au sein d'un supraconducteur, l'équation de Klein-Gordon qui décrit la dynamique des objets de spin entier, décrivant ainsi le photon au sein d'un supraconducteur, s'écrit :

$$\left( \square + \frac{m_\gamma^2 c^2}{\hbar^2} \right) \vec{A} = 0 \quad (\text{I.29})$$

En développant cette dernière équation et en utilisant la propriété I.28 précédemment démontrée, on obtient naturellement :

$$\vec{j} + \frac{m_\gamma^2 c^2}{\mu_0 \hbar^2} \vec{A} = 0 \quad (\text{I.30})$$

Or la théorie de London nous fournit l'équation suivante :

$$\vec{\nabla} \times \vec{j} = -\frac{n_s e^2}{m_e} \vec{B} \quad (\text{I.31})$$

En appliquant cette identité sur l'équation I.30, il vient :

$$\begin{aligned}
 \vec{j} + \frac{m_\gamma^2 c^2}{\mu_0 \hbar^2} \vec{A} &= 0 \\
 \vec{\nabla} \times \vec{j} + \frac{m_\gamma^2 c^2}{\mu_0 \hbar^2} \vec{\nabla} \times \vec{A} &= 0 \\
 -\frac{n_s e^2}{m_e} \vec{B} + \frac{m_\gamma^2 c^2}{\mu_0 \hbar^2} \vec{B} &= 0 \\
 \left( \frac{m_\gamma^2 c^2}{\mu_0 \hbar^2} - \frac{n_s e^2}{m_e} \right) \vec{B} &= 0
 \end{aligned} \tag{I.32}$$

Cette équation possède deux solutions :

$$\begin{cases} \frac{m_\gamma^2 c^2}{\mu_0 \hbar^2} = \frac{n_s e^2}{m_e} \\ \vec{B} = 0 \end{cases} \tag{I.33}$$

La première solution permet de donner une valeur à la masse du photon qui s'écrit finalement :

$$\boxed{m_\gamma = \frac{\hbar}{c\lambda}} \tag{I.34}$$

Avec  $\lambda$  la longueur de pénétration de London I.18.

Typiquement  $\lambda$  est de l'ordre de la dizaine voire centaine de nanomètres, l'ordre de grandeur de la masse du photon est donc pour une longueur caractéristique de 50 nm :

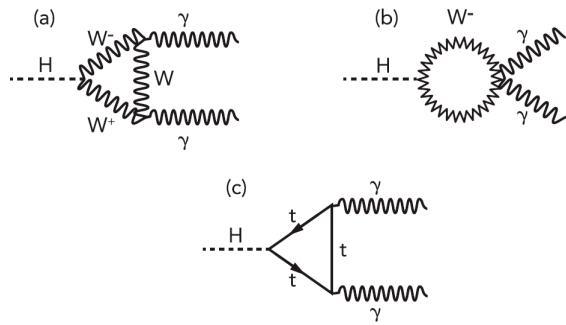
$$m_\gamma = \frac{3.52 \times 10^{-43}}{\lambda(\text{m})} \approx 7.10^{-36} \text{kg} \approx 7.710^{-6} \times m_e \tag{I.35}$$

La seconde solution quant à elle n'est rien d'autre que l'effet Meissner. Il suffit de supposer que le photon possède une masse pour naturellement faire apparaître ce remarquable effet macroscopique. Bien entendu cette hypothèse est complètement justifiée par le mécanisme de Anderson-Higgs à l'œuvre au sein des matériaux supraconducteurs. Le lecteur intéressé pourra trouver d'autres développements de cette analogie dans les ouvrages suivants [FRASER & KOBERINSKI, 2016; FOSSHEIM, 2013] ou encore [DOUÇOT, 2006].

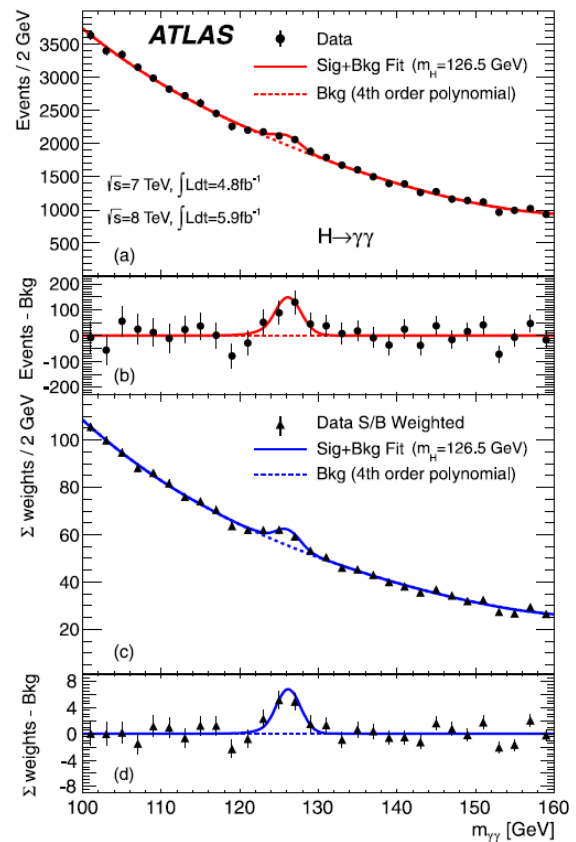
## I.3 État de l'art des observations expérimentales

### I.3.1 Le boson de Higgs

Le boson de Higgs est par définition un champ scalaire (spin 0) neutre. De ce fait, aucun couplage direct n'existe avec ce champ permettant une observation. En revanche, le boson de Higgs possède plusieurs désintégrations en particules observables (voir Figure I.7). C'est par l'intermédiaire de ces désintégrations que les physiciens du Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire (CERN) ont réussi en 2012 à prouver l'existence de ce fameux boson [AAD *et al.*, 2012] (voir Figure I.8).



**FIGURE I.7** – Diagrammes de Feynman associés au mode de désintégration du boson BEH (ici noté H) en photon (ici noté  $\gamma$ ) par l'intermédiaire d'une boucle de boson W ou de quark top (ici noté t).



**FIGURE I.8** – Signal recueilli par l'expérience ATLAS illustrant la découverte du boson de Higgs pour une énergie de 126,5 GeV [AAD *et al.*, 2012].

Depuis, l'observation de ce boson a été renouvelée, notamment au sein de la collaboration CMS au CERN [THE CMS COLLABORATION *et al.*, 2021], confirmant ces résultats et affinant la masse du boson de Higgs à 125,38 GeV.

### I.3.2 Le mode de Higgs supraconducteur

À l'instar du boson de Higgs, le mode de Higgs n'est pas observable par un couplage linéaire. Cependant, plusieurs méthodes permettraient d'en observer une signature.

#### I.3.2.1 Observations à l'aide de spectroscopie Raman

Plusieurs travaux ont montré tant sur le plan théorique [LITTLEWOOD & VARMA, 1981; CEA & BENFATTO, 2014] qu'expérimental [MÉASSON *et al.*, 2014; GRASSET *et al.*, 2018b; GRASSET *et al.*, 2018a] qu'il était possible de sonder une signature du mode de Higgs par spectroscopie Raman. Le mécanisme permettant de telles observations repose sur l'interaction entre la supraconductivité et l'onde de densité de charge <sup>i</sup>. Ces deux ordres électroniques possèdent un mode collectif d'amplitude, d'un côté le mode de Higgs et de l'autre l'amplitudon. LITTLEWOOD & VARMA (1981) proposent que ces deux modes soient couplés au travers de la densité d'état : si les deux ordres électroniques

<sup>i</sup>. L'onde de densité de charge sera brièvement introduit dans la partie I.4.2, le lecteur intéressé est encouragé à consulter [GRÜNER, 2018].

possèdent une densité d'état commune, alors la modulation de la densité d'état induite par l'amplitude affecte le mode de Higgs. Le modèle microscopique de CEA & BENFATTO (2014) a permis de quantifier ce couplage (voir Figure I.9) tout en calculant explicitement la réponse Raman que devrait avoir des matériaux comprenant une interaction onde de densité de charge/supraconductivité. Ce mécanisme d'interaction est encore à l'étude et fait partie des objectifs de ce travail de thèse.

Expérimentalement, plusieurs études ont mis en évidence une signature de ce mode. Tout d'abord, MÉASSON *et al.* (2014) ont étudié le composé  $2H-NbSe_2$  appartenant à la famille des dichalcogénures. Les auteurs reportent l'existence d'un mode apparaissant pour des températures inférieures à la température critique supraconductrice, et dont le comportement est remarquable. En effet, l'intensité de ce nouveau mode croît avec la diminution de la température tandis que le phonon lié à l'onde de densité de charge voit son intensité diminuer. Le transfert de poids spectral entre ces deux excitations est total et il est complètement en accord avec la théorie.

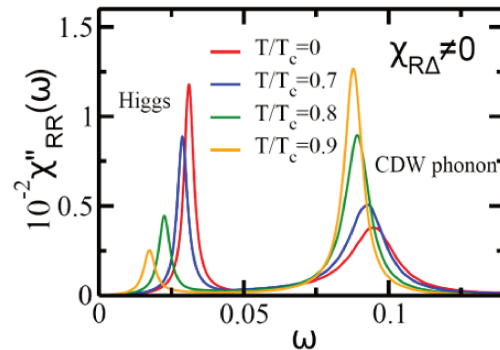


FIGURE I.9 – Figure tirée de la référence [CEA & BENFATTO, 2014] montrant une simulation théorique présentant l'interaction entre un phonon lié à une onde de densité de charge et le mode de Higgs.

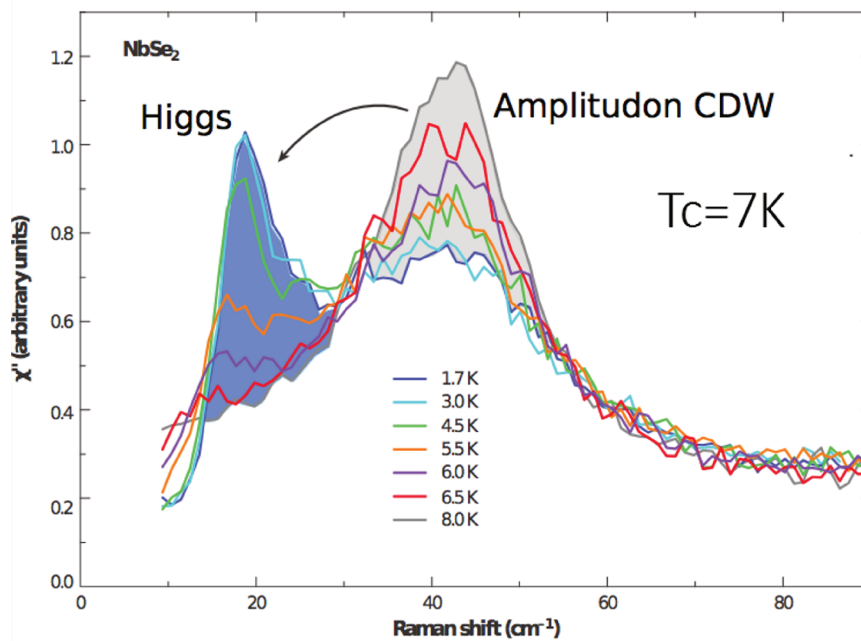
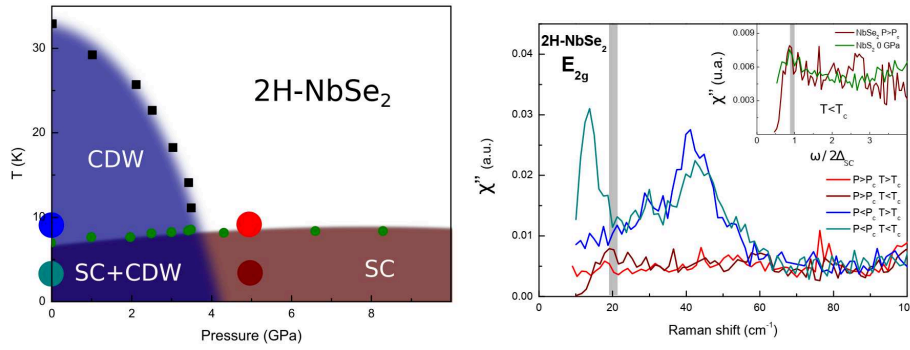


FIGURE I.10 – Spectre Raman montrant la signature du mode de Higgs dans  $2H-NbSe_2$  [MÉASSON *et al.*, 2014].

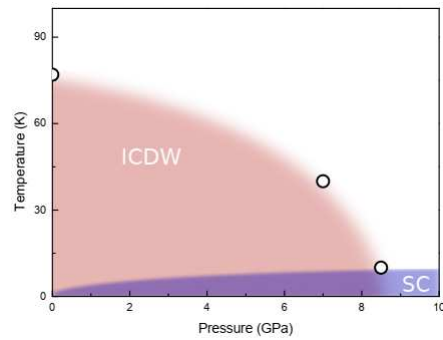
Cependant, comme je le détaillerai dans la partie I.4.1, il existe plusieurs modes liés à la supraconductivité, d'autres *scenarii* pourraient donc être envisagés pour expliquer cette observation. C'est pourquoi GRASSET *et al.* (2018b) ont étudié ce même composé sous pression dans le but de suivre l'évolution de ce pic lors de la suppression de l'ordre onde de densité de charge.



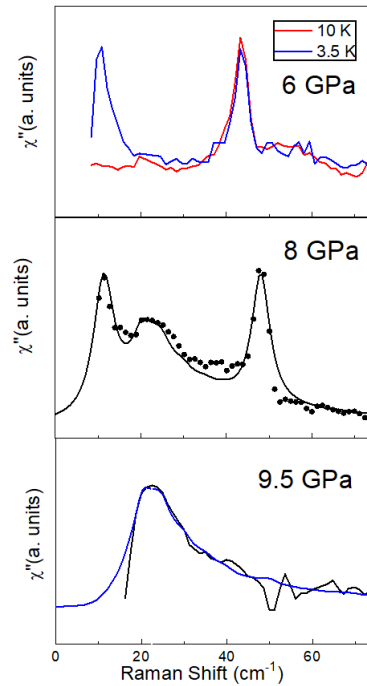
**FIGURE I.11** – À gauche : Diagramme de phase du composé 2H-NbSe<sub>2</sub> sous pression. À droite : Spectre Raman sur ce même composé illustrant la disparition de la signature du mode de Higgs lors de la suppression de l'onde de densité de charge [GRASSET *et al.*, 2018b].

Comme on peut le voir sur la Figure I.11, une excitation apparaît à une énergie inférieure à celle du gap supraconducteur (représenté par un trait gris sur la figure). Cette excitation n'est présente que dans la phase de coexistence entre la supraconductivité et l'onde de densité de charge. On constate à nouveau un transfert de poids spectral entre l'excitation liée à l'onde de densité de charge autour de 40 cm<sup>-1</sup> et ce nouveau pic autour de 16 cm<sup>-1</sup>.

La phénoménologie reliant deux pics fut observée à nouveau pour le composé 2H-TaS<sub>2</sub> sous pression. Comme on peut le voir sur la Figure I.12, l'application de la pression à basse température permet à la fois d'induire la supraconductivité et de détruire l'ordre d'onde de densité de charge au-delà de 9 GPa. En plus des observations faites quant au nouveau mode de basse énergie, un dernier argument massue quant à l'interprétation de ce dernier fut l'observation simultanée d'une autre signature de l'ordre supraconducteur : le pic de brisure de paires. Ce pic dont je détaillerai la nature dans la partie dédiée, est un pic exactement situé à 2Δ et qui est purement dû à la supraconductivité. On voit sur la courbe centrale de la Figure I.13 qu'en plus des signatures liées à l'onde de densité de charge et du mode présumé de Higgs, un nouveau pic émerge à 2Δ et se renforce avec l'augmentation de la pression (et donc de l'ordre supraconducteur), tandis que les autres modes disparaissent. Les auteurs ont ainsi pu mettre en évidence une nouvelle fois que la signature du mode de Higgs disparaissait en même temps que l'onde de densité de charge, corroborant à nouveau la théorie.



**FIGURE I.12** – Diagramme de phase sous pression du composé 2H-TaS<sub>2</sub> [GRASSET *et al.*, 2018a].



**FIGURE I.13** – Spectre Raman montrant la signature du mode de Higgs dans TaS<sub>2</sub> [GRASSET *et al.*, 2018a].

### I.3.2.2 Autres observations

#### Mesures hors équilibre

En 2013, MATSUNAGA *et al.* ont observé pour la première fois des oscillations cohérentes du mode de Higgs par l'intermédiaire de spectroscopie hors équilibre. Après un pulse ultra-court induisant les oscillations du paramètre d'ordre, un second pulse est alors émis à travers l'échantillon afin de détecter ces oscillations. Le pulse de la pompe étant suffisamment court et son énergie inférieure à  $2\Delta$ , peu de paires de Cooper sont ainsi brisées. Cela garantit la cohérence du condensat et permet aux oscillations d'avoir une durée de vie finie. À mesure que l'énergie de la pompe augmente, la cohérence du condensat est de plus en plus mise à mal, ce qui se traduit par la diminution de la fréquence des oscillations observées (voir Figure I.15).

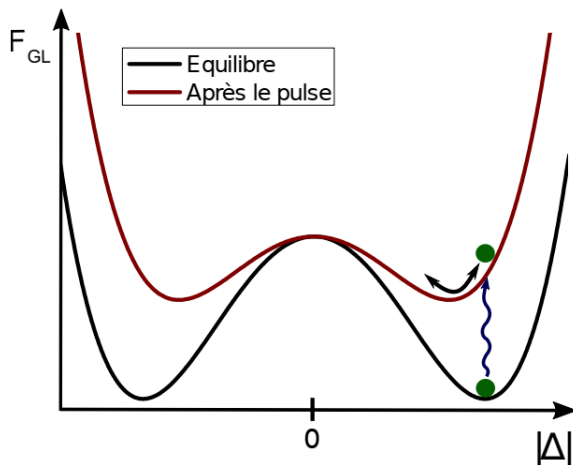


FIGURE I.14 – Schéma de principe illustrant la mise hors équilibre d'un système supraconducteur après un pulse ultra-court.

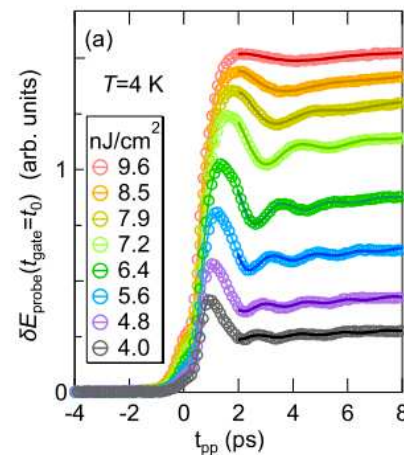


FIGURE I.15 – Oscillations temporelles de l'amplitude du champ électrique de la sonde [MATSUNAGA *et al.*, 2013].

#### Génération de troisième harmonique

MATSUNAGA *et al.* (2014) ont montré qu'il existe également suite à un pulse THz  $\omega_0$ , une composante spectrale d'énergie  $3\omega_0$  (notée  $3\Delta$  sur la Figure I.16) visible uniquement dans l'état supraconducteur. Cette composante est également plus intense lorsque l'onde THz émise a une énergie proche du gap  $\Delta$ . TSUJI *et al.* (2016) ont montré par des calculs utilisant la technique de *dotted-DMFT* que ce mode pourrait être un mode de Higgs. Cette dernière proposition a suscité un débat au sein de la communauté : CEA *et al.* (2016) ont en effet montré qu'il était possible d'associer cette même réponse à la brisure des paires de Cooper. Plus récemment, TSUJI & NOMURA (2020) ont montré qu'il était possible de dissocier les deux phénomènes par l'étude de la dépendance en polarisation.

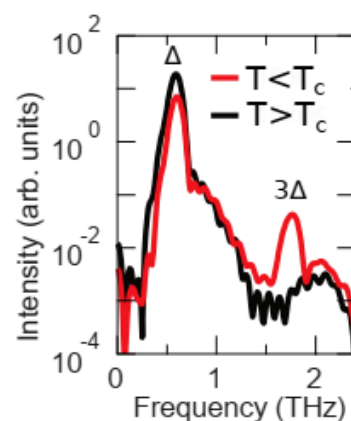


FIGURE I.16 – Composition spectrale de l'onde THz transmise dans le composé NbN en fonction de la température [MATSUNAGA *et al.*, 2014].

Les auteurs montrent que le mode de Higgs a une très faible dépendance en polarisation contrairement au pic lié à la brisure des paires de Cooper. Plusieurs autres observations de ce mode ont été reportées [KATSUMI *et al.*, 2020; CHU *et al.*, 2020], et toutes observent une dépendance en polarisation raisonnablement plate. Ainsi ces auteurs associent leurs observations au mode de Higgs. Plus de détails quant à cette phénoménologie peuvent être trouvés dans la *review* suivante [SHIMANO & TSUJI, 2020].

## I.4 Autres modes collectifs en matière condensée

### I.4.1 La supraconductivité

Il existe un grand nombre de modes liés à la supraconductivité, témoignant de la grande complexité de cet ordre électronique.

#### Pic de brisures de paires de Cooper

La théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer [BARDEEN *et al.*, 1957] (BCS) décrit la supraconductivité d'un point de vue microscopique. Elle prédit l'existence de paires d'électrons au sein des matériaux supraconducteurs : les paires de Cooper. Dans cet état, un gap électronique est ouvert autour de l'énergie de Fermi (voir Figure I.17). Les paires de Cooper correspondent ainsi à un état lié entre des électrons possédant au minimum l'énergie du gap supraconducteur. Dans ce cadre, l'excitation la plus élémentaire correspond à la brisure de l'une de ces paires par l'apport d'une énergie  $2\Delta$  minimum.

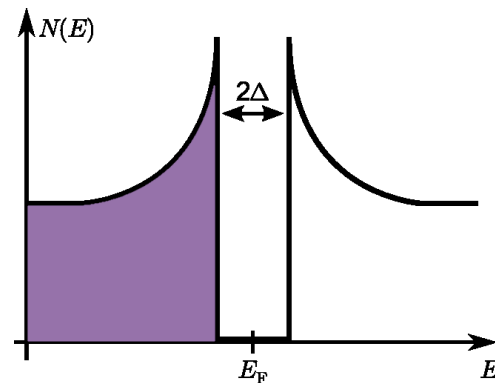


FIGURE I.17 – Schéma illustrant la densité d'état d'un métal supraconducteur pour  $T=0K$ .

Des signatures de ce type ont été reportées dans la littérature par le biais de différentes techniques de spectroscopie (Raman : [MÉASSON *et al.*, 2014], THz : [GLOSSNER *et al.*, 2012], Conductivité Optique : [LAFORGE *et al.*, 2007], ...) (voir Figure I.18).

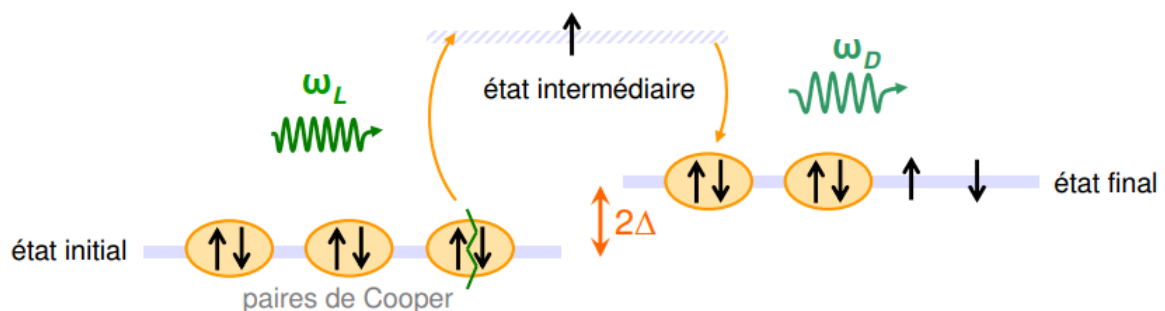
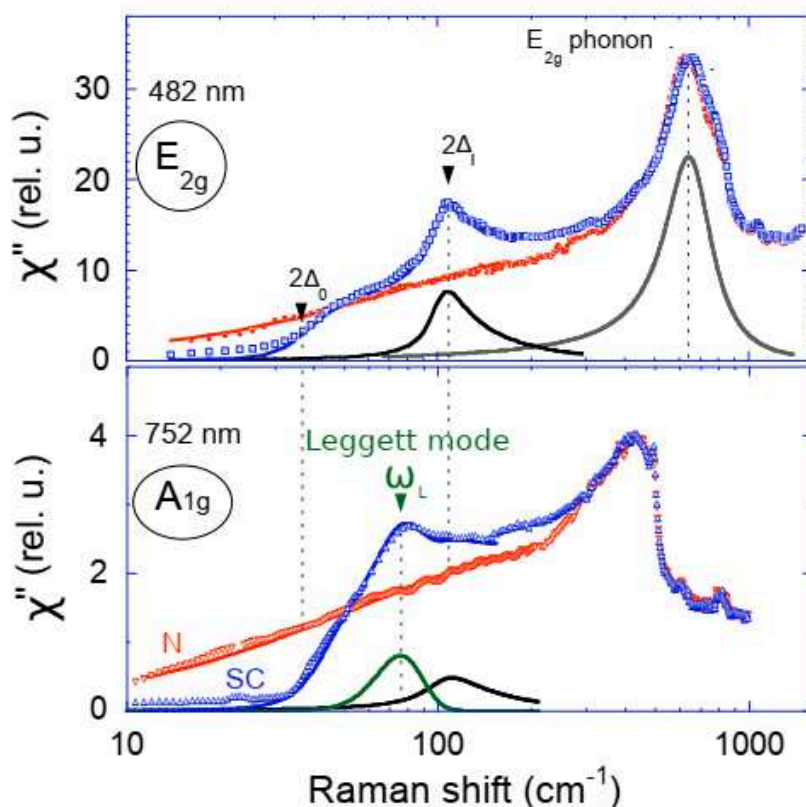


FIGURE I.18 – Schéma illustrant le phénomène de brisure de paires de Cooper [CHAUVIÈRE, 2011].

### Mode de Leggett

Parmi la grande diversité de matériaux supraconducteurs, il existe des systèmes dits « multi-gap ». De manière générale, le gap supraconducteur se développe au sein d'une bande électronique mais il est possible qu'un gap s'ouvre dans plusieurs bandes différentes. Le plus célèbre matériau de cette catégorie est  $\text{MgB}_2$ . Les paires de Cooper correspondant aux différentes bandes peuvent se coupler et donner naissance au mode de Leggett [LEGGETT, 1966]. Selon le couplage (intra ou inter-bande), l'énergie de ce mode peut se situer entre les énergies des deux gaps [BLUMBERG *et al.*, 2007] ou au niveau de celle du grand gap [CEA & BENFATTO, 2016].



**FIGURE I.19** – Spectre Raman du composé  $\text{MgB}_2$  illustrant la détection du mode de Leggett [BLUMBERG *et al.*, 2007].

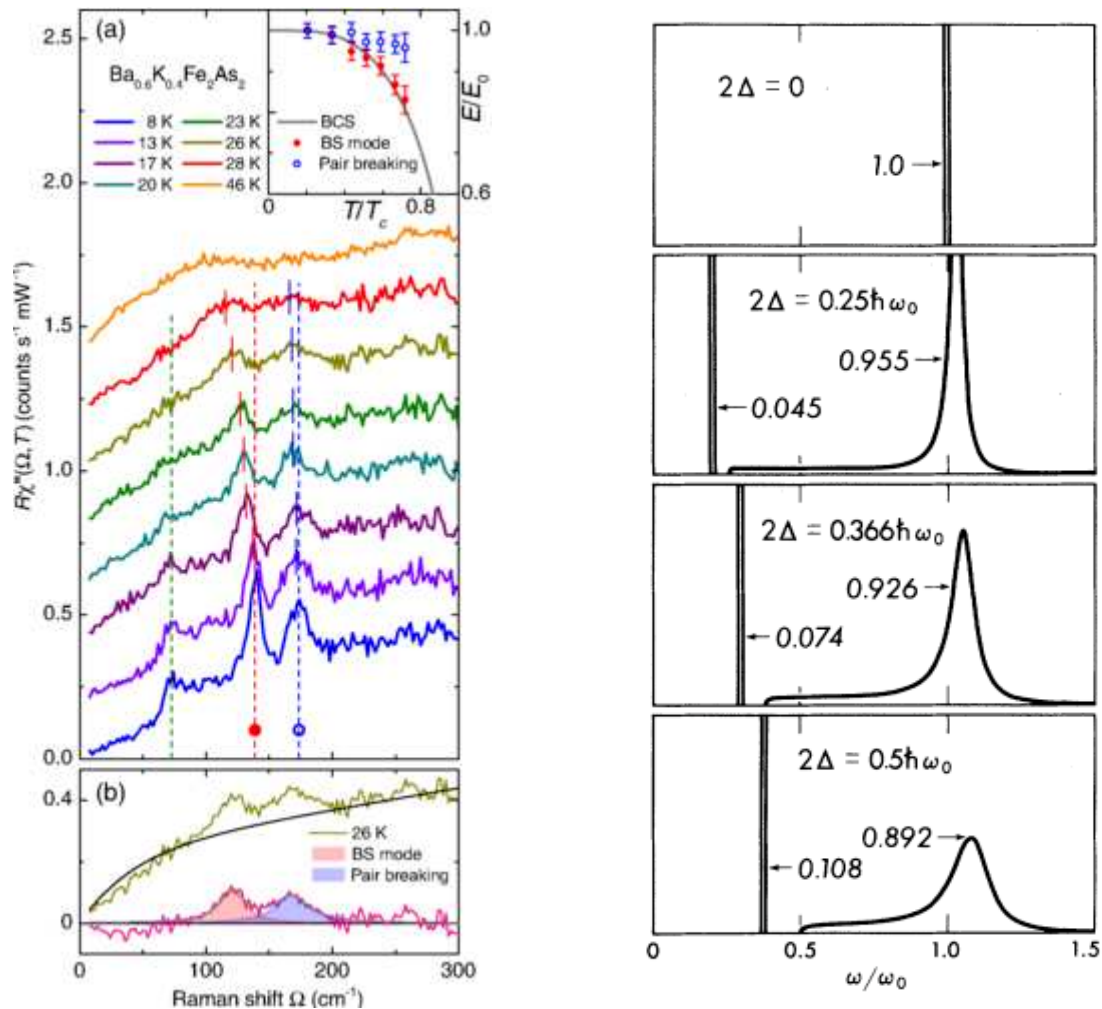
### Mode de Bardasis-Schrieffer

Les matériaux supraconducteurs peuvent également présenter une symétrie de gap différente selon les matériaux. Un exemple typique de symétrie *d-wave* se retrouve dans la famille des cuprates (voir partie IV.1.1.2). Le choix de cette symétrie pour un système se fait par la minimisation de l'énergie nécessaire pour appairer les électrons en paires de Cooper. Ainsi, il se peut que les énergies correspondant à deux symétries différentes se retrouvent très proches l'une de l'autre. Des fluctuations peuvent ainsi se développer entre les différents canaux de symétries : c'est le mode de Bardasis-Schrieffer [BARDASIS & SCHRIEFFER, 1961]. L'énergie de ces modes se situe toujours en-dessous de  $2\Delta$  mais sa position exacte dépend de la différence entre les deux énergies correspondant aux différents canaux de symétries. Ainsi, plus la différence est petite, plus le mode de Bardasis-Schrieffer se retrouve aux basses énergies. Cela correspond à une situation où un léger changement du système (par dopage, pression, champ magnétique, ...) pourrait faire basculer le système d'une symétrie à l'autre.



### Mode de Balseiro-Falicov

Ce mode correspond à un phonon en interaction avec la supraconductivité [BALSEIRO & FALICOV, 1980]. Pour que cette interaction ait lieu, celui-ci doit posséder une énergie proche de celle du gap supraconducteur. Ainsi, l'intensité de ce phonon est redistribuée sous forme d'un nouveau pic sous l'énergie  $2\Delta$  au passage à l'état supraconducteur. La phénoménologie est un peu similaire aux observations de modes de Higgs par spectroscopie Raman reportées précédemment, cependant ce scénario ne permet pas d'expliquer la forte intensité des modes supraconducteurs détectés par ces auteurs. Comme on peut le voir sur la Figure I.21, un fort couplage entre le phonon et la supraconductivité permet un transfert de poids spectral de seulement 10%.



**FIGURE I.20** – Spectre Raman du composé  $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$  illustrant la détection du mode de Bardasis-Schrieffer [BÖHM *et al.*, 2014].

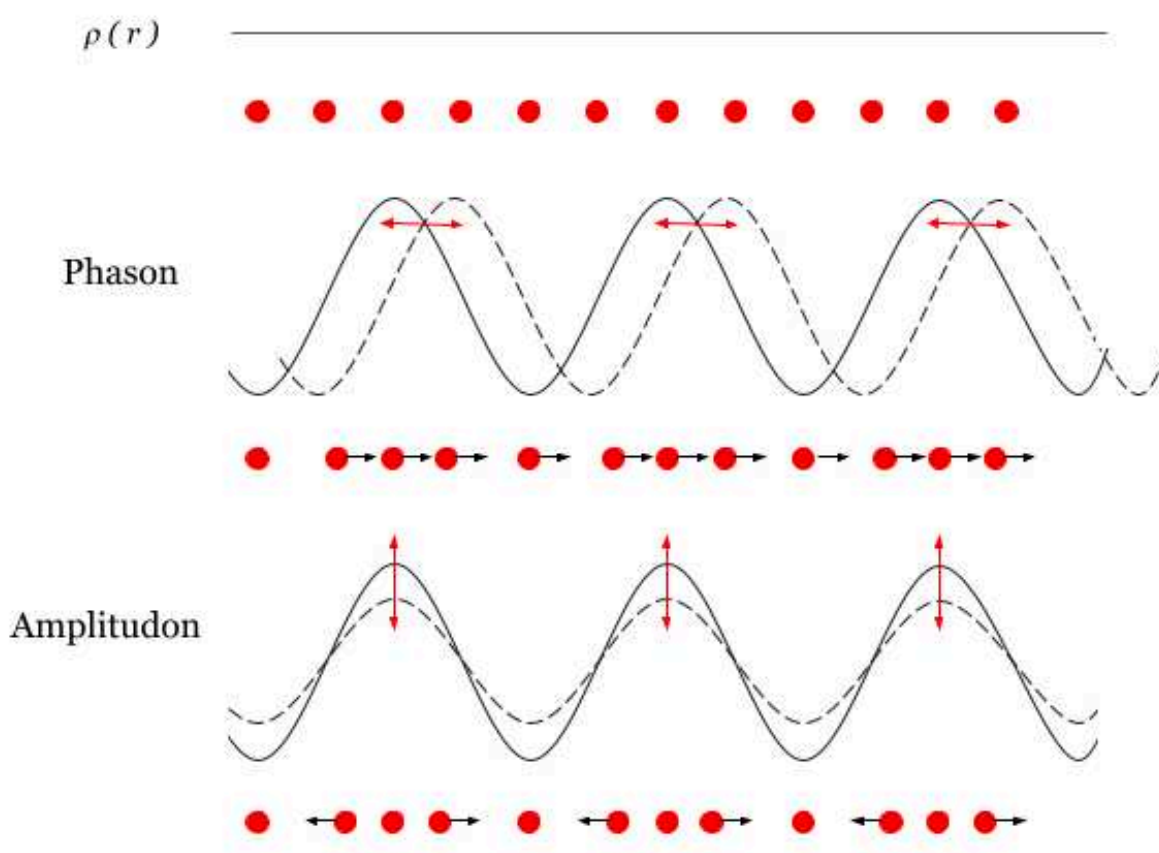
**FIGURE I.21** – Illustration du transfert de poids spectral obtenu en tenant compte du couplage entre un phonon et la supraconductivité [BALSEIRO & FALICOV, 1980].

### Plasmon Josephson

Le plasmon Josephson est une excitation caractéristique des supraconducteurs lamellaires tels que les cuprates. Plus de détails quant à cette excitation seront donnés dans la partie dédiée IV.5.1. Enfin, il existe également plusieurs modes dits modes de phase, qui sont des modes non-massifs. Étant non actif Raman, je ne vais pas m'étendre sur ce sujet, cependant le lecteur intéressé pourra trouver plus de détails dans l'ouvrage suivant [KULIK *et al.*, 1981].

### I.4.2 Mode dans les ondes de densité de charges

L'onde de densité de charge correspond à une modulation spatiale de la densité électronique au sein d'un cristal. Elle est généralement accompagnée d'une distorsion périodique du réseau cristallin et peut être statique (on parle dans ce cas d'interaction longue portée) ou dynamique (interaction courte portée). Cet ordre électronique peut être décrit d'un point de vue microscopique en utilisant exactement le même formalisme que la supraconductivité en remplaçant les paires d'électrons par des paires électrons-trous [GRÜNER, 2018]. Ainsi, il existe également un mode d'amplitude (l'amplitudon) et un mode de phase (le phason). Cependant, il existe une différence fondamentale entre la supraconductivité et les ondes de densité de charge : la symétrie brisée. En effet, dans ce cadre, il s'agit de la symétrie de translation (à l'instar des phonons) qui est brisée et non une symétrie de gauge. Ainsi, le mécanisme de Anderson-Higgs n'est pas opérant, il s'agit d'une transition de phase décrite par la théorie de Ginzburg-Landau sans création de masse. Le lecteur intéressé trouvera plus de détails quant à cette phase dans l'ouvrage suivant [GRÜNER, 2018].



**FIGURE I.22** – Représentation schématique de modes collectifs associés à l'onde de densité de charge dans la limite  $q=0$ . Les lignes représentent les densités électroniques ainsi que leurs fluctuations, tandis que les points représentent le réseau sous-jacent et les déplacements ioniques.



## DIFFUSION INÉLASTIQUE DE LA LUMIÈRE

### Sommaire

---

II.1	Introduction au concept de diffusion inélastique . . . . .	23
II.2	Description semi-classique . . . . .	25
II.2.1	Champ électrique & polarisation incidente . . . . .	25
II.2.2	Calcul de l'intensité Raman . . . . .	27
II.2.3	Section efficace de diffusion et théorème de Fluctuation-Dissipation . . . . .	30
II.2.4	Vertex Raman & règles de sélection . . . . .	33
II.3	Programme de calcul des règles de sélection . . . . .	34
II.3.1	Intérêts de ce programme . . . . .	34
II.3.2	Programme de calcul . . . . .	34
II.3.3	Interface graphique . . . . .	35
II.4	Cas particulier de réponses Raman . . . . .	36
II.4.1	L'effet Fano . . . . .	36
II.4.2	Réponse supraconductrice . . . . .	39

---

*L'objectif de ce chapitre est de montrer qu'à partir d'un raisonnement (semi-)classique, les deux principales propriétés de la diffusion Raman, à savoir les règles de sélection Raman et l'asymétrie Stokes anti-Stokes, émergent. Le formalisme quantique ne sera quant à lui pas développé dans cette thèse, le lecteur intéressé trouvera le détail des calculs dans les références suivantes : [BENHABIB, 2016; TOULOUSE, 2016; GRASSET, 2017]. Une partie concernant le développement d'un programme de calcul lié à ces règles de sélection sera détaillée. Enfin, je donnerai à partir de ces résultats des exemples de réponses Raman qui m'ont servi pour l'analyse de mes résultats.*

### II.1 Introduction au concept de diffusion inélastique

La diffusion inélastique de la lumière est un phénomène prédit théoriquement en 1923 SMEKAL et montré expérimentalement pour la première fois en 1928 par LANDSBERG & MANDELSTAM, puis une semaine plus tard par RAMAN & KRISHNAN. Seul Raman a reçu le prix Nobel pour cette découverte en 1930 et depuis, la diffusion inélastique de la lumière est nommée d'après lui. Lorsque la lumière interagit avec la matière elle est à la fois absorbée, transmise et diffusée par la matière (voir Figure II.1).

Dans le cadre de la diffusion, deux cas de figure se présentent alors :

- Le photon incident (de fréquence  $\omega_i$ ) est absorbé par la matière en excitant un électron qui se désexcite en produisant un photon de même fréquence ; la diffusion est dite élastique ou Rayleigh.
- Avant de se désexciter, l'électron interagit avec le reste de la matière, absorbant ou créant une excitation. Ainsi le photon produit possède une fréquence  $\omega_f \neq \omega_i$  ; la diffusion est dite inélastique ou Raman.

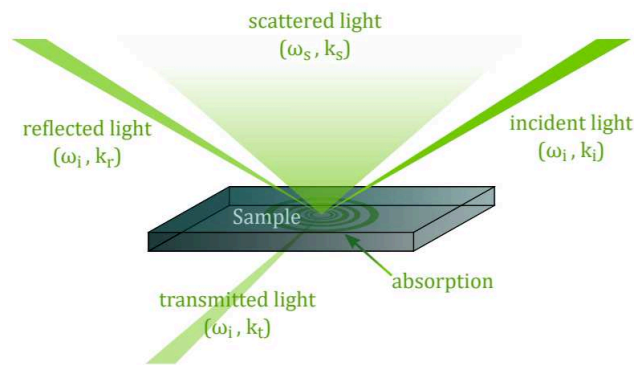


FIGURE II.1 – Schéma illustrant les processus d'interaction avec la matière [TOULOUSE, 2016].

Il est important de noter qu'au sein de la diffusion Raman, deux types de processus sont en jeu :

- la création d'une excitation, résultant une fréquence  $\omega_s < \omega_i$ . On nomme un tel processus « Stokes ».
- l'absorption d'une excitation, résultant une fréquence  $\omega_s > \omega_i$ . On nomme un tel processus « anti-Stokes ».

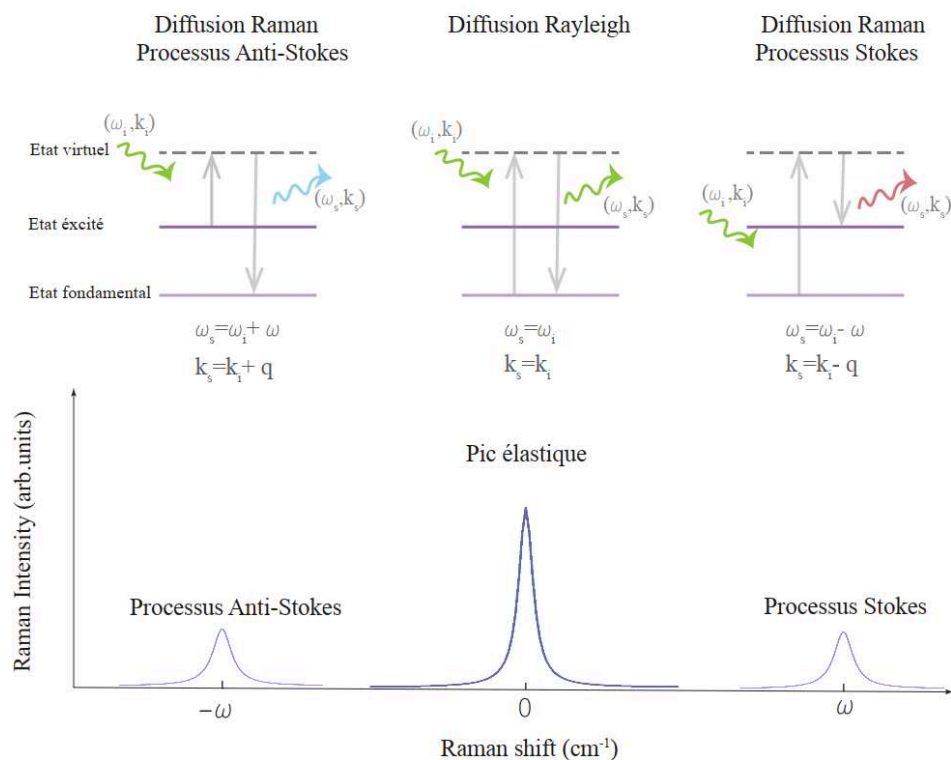


FIGURE II.2 – Diagrammes illustrant les différentes transitions énergétiques associées aux processus Stokes et anti-Stokes, ainsi que la correspondance sur un spectre Raman.

Comme on peut le voir dans la figure II.2, les spectres Raman sont usuellement tracés en fonction du « Raman Shift » soit la différence entre la fréquence du laser excitant et la fréquence de l'excitation sondée. Il est coutume d'exprimer cette quantité en nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ). Le tableau II.1 ci-dessous permet une conversion entre cette unité et d'autres unités usuelles.

	Nombre d'onde	Fréquence	Énergie	Température
Nombre d'onde	<b>1 <math>\text{cm}^{-1}</math></b>	29.98 GHz	0.124 meV	1.44 K
Fréquence	33.4 $\text{cm}^{-1}$	<b>1 THz</b>	4.14 meV	47.98 K
Énergie	8.06 $\text{cm}^{-1}$	241.8 GHz	<b>1 meV</b>	11.6 K
Température	0.695 $\text{cm}^{-1}$	20.84 GHz	0.086 meV	<b>1 K</b>

**TABLE II.1** – Table de conversion entre les différentes unités utilisées en spectroscopie optique<sup>i</sup>.

## II.2 Description semi-classique

Dans cette partie, une description semi-classique de la diffusion Raman sera fournie. Ici est souligné comment une telle description peut nous donner des outils puissants pour tout travail expérimental. Cette partie s'appuie principalement sur l'ouvrage [HAYES & LOUDON, 1978].

### II.2.1 Champ électrique & polarisation incidente

Partons des célèbres équations de Maxwell. En les combinant, nous arrivons à l'équation suivante :

$$\Delta \vec{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (\text{II.1})$$

Qui n'est rien d'autre que l'équation d'onde pour le champ électrique. Une solution de cette équation peut être écrite comme :

$$E_I^j(\vec{r}, t) = E_I^j \exp(-i\omega_I t + i\vec{k}_I \cdot \vec{r}) + \text{c.c} \quad (\text{II.2})$$

L'équation II.2 décrit la propagation d'une onde plane, où  $E_I^j(\vec{r}, t)$  représente la  $j$ -ème composante du champ électrique de l'onde incidente avec  $E_I^j$  son amplitude complexe.  $\omega_I$  et  $\vec{k}_I$  sont respectivement la fréquence et le vecteur d'onde de celle-ci.

L'interaction entre une onde incidente II.2 et un milieu peut être décrite par une susceptibilité telle que :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \vec{\chi} E_I \quad (\text{II.3})$$

Cette dernière peut ensuite être développée, au sens d'une théorie de perturbation telle que :

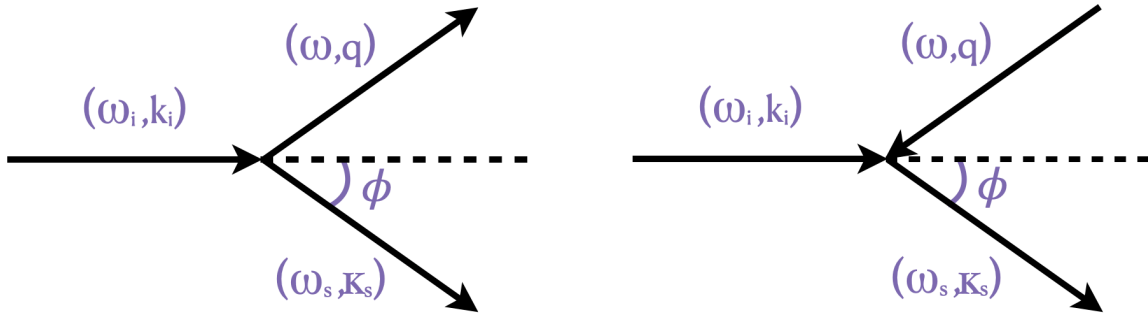
$$\vec{P} = \epsilon_0 (\chi E_I + \chi' X E_I) \quad (\text{II.4})$$

avec  $\vec{P}$  le vecteur polarisation,  $\epsilon_0$  la susceptibilité diélectrique du vide,  $\chi$  et  $\chi'$  les susceptibilités du premier et second ordre et enfin un terme d'excitation dynamique  $X$  (qui est responsable de la réponse inélastique) :

i. La conversion entre nombre d'onde et les autres unités est spécifique au photon, tandis que la conversion entre les trois autres grandeurs est universelle.

$$X(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{q}} X(\vec{q}, t) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) + \text{c.c} \quad (\text{II.5})$$

À noter ici que les susceptibilités et le terme d'excitation dynamique sont des grandeurs sans dimension. On sait que lors d'un phénomène de diffusion, la quantité de mouvement ainsi que l'énergie sont conservées. Schématiquement :



**FIGURE II.3** – Diagrammes illustrant la conservation de la quantité de mouvement associée aux processus Stokes et anti-Stokes

Ou encore mathématiquement  $\vec{K}_S = \vec{k}_I - \vec{q}$  et  $\vec{K}_{AS} = \vec{k}_I + \vec{q}$ , ainsi que  $\omega_S = \omega_I - \omega$  et  $\omega_{AS} = \omega_I + \omega$ , où  $\omega$  et  $\vec{q}$  correspondent respectivement à la fréquence et au vecteur d'onde de l'excitation absorbée ou émise (voir figure II.3).

En développant II.4 avec ces nouvelles notations, on obtient l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \vec{P} = \epsilon_0(\chi \vec{E}_I) + \epsilon_0 \chi' \times \{ & \\ & + \sum_{\vec{q}} X^*(\vec{q}, t) \vec{E}_I \exp(-i\omega_I t + i\vec{K}_S \cdot \vec{r}) \\ & + \sum_{\vec{q}} X(\vec{q}, t) \vec{E}_I^* \exp(-i\omega_I t - i\vec{K}_S \cdot \vec{r}) \\ & + \sum_{\vec{q}} X(\vec{q}, t) \vec{E}_I \exp(-i\omega_I t + i\vec{K}_{AS} \cdot \vec{r}) \\ & + \sum_{\vec{q}} X^*(\vec{q}, t) \vec{E}_I^* \exp(-i\omega_I t - i\vec{K}_{AS} \cdot \vec{r}) \} \end{aligned} \quad (\text{II.6})$$

Le premier terme linéaire correspond à la réponse élastique (car il oscille à la même fréquence  $\omega_I$  contenue dans le  $\vec{E}_I$ ) tandis que les termes suivants représentent respectivement la partie Stokes et anti-Stokes mentionnées ci-dessus, car l'amplitude dépend explicitement du temps. Ces termes peuvent se réécrire comme :

$$P_S^i(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{K}_S} \{ P_S^i(\vec{K}_S, t) \exp(i\vec{K}_S \cdot \vec{r}) + P_S^{i*}(\vec{K}_S, t) \exp(-i\vec{K}_S \cdot \vec{r}) \} \quad (\text{II.7})$$

et :

$$P_{AS}^i(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{K}_{AS}} \{ P_{AS}^i(\vec{K}_{AS}, t) \exp(i\vec{K}_{AS} \cdot \vec{r}) + P_{AS}^{i*}(\vec{K}_{AS}, t) \exp(-i\vec{K}_{AS} \cdot \vec{r}) \} \quad (\text{II.8})$$

Avec pour la partie Stokes :

$$\begin{aligned} P_S^i(\vec{K}_S, t) &= \epsilon_0 \chi' E_I^j(\vec{r}, t) X(\vec{r}, t) \\ P_S^{i*}(\vec{K}_S, t) &= \epsilon_0 \chi' E_I^j(\vec{r}, t) X^*(\vec{r}, t) \end{aligned} \quad (\text{II.9})$$

et par un raisonnement analogue, pour la partie anti-Stokes :

$$\begin{aligned} P_{AS}^i(\vec{K}_{AS}, t) &= \epsilon_0 \chi' E_I^{j*}(\vec{r}, t) X(\vec{r}, t) \\ P_{AS}^{i*}(\vec{K}_{AS}, t) &= \epsilon_0 \chi' E_I^{j*}(\vec{r}, t) X^*(\vec{r}, t) \end{aligned} \quad (\text{II.10})$$

Les équations II.9 et II.10 sont écrites dans le domaine temporel, en procédant maintenant à la transformée de Fourier (en utilisant la convention de sommation d'Einstein pour les indices répétés <sup>i</sup>) :

$$P_S^i(\vec{K}_S, \omega_S) = \epsilon_0 \chi_j^i(\omega_I, -\omega) X^*(\vec{q}, \omega) E_I^j \quad (\text{II.11})$$

ainsi que :

$$P_{AS}^i(\vec{K}_{AS}, \omega_{AS}) = \epsilon_0 \chi_j^i(\omega_I, \omega) X(\vec{q}, \omega) E_I^j \quad (\text{II.12})$$

Ce calcul a permis de mettre en évidence l'existence de deux réponses inélastiques différentes. Nous verrons dans la partie II.2.3 que ces réponses sont intrinsèquement reliées, et que ce lien à une importance capitale pour la réalisation expérimentale. On note également que le traitement classique présenté ici ne permet pas de relier directement les différentes réponses aux phénomènes de création/destruction d'excitations comme présenté en introduction. Pour cela, un traitement quantique est nécessaire mais ne sera pas abordé ici.

## II.2.2 Calcul de l'intensité Raman

Par définition, l'intensité lumineuse est proportionnelle au module carré complexe du champ électrique, soit :

$$I_{S/AS} = 2\epsilon_0 c \eta_S E_{S/AS}^* E_{S/AS} \quad (\text{II.13})$$

Avec  $\eta_S$  l'indice de réfraction du milieu diffuseur. Ce calcul nécessite donc le champ électrique issu de la réponse du matériau (noté ici  $\vec{E}_{S/AS}$ ). En effet, l'équation II.2 représente la propagation incidente dans le vide uniquement. Le calcul suivant sera donné pour la réponse **Stokes**, le raisonnement est totalement analogue pour l'intensité anti-Stokes.

On rappelle ici les équations de Maxwell dans la matière :

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{II.14a}) \quad \vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (\text{II.14c})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{II.14b}) \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_{\text{lib}} \quad (\text{II.14d})$$

Où  $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$  et  $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$

En partant de II.14a et II.14c, tout en considérant à la fois aucune charge libre ( $\rho_{\text{lib}} = 0$ ) et un matériau non magnétique ( $\vec{M} = 0$ ), on trouve :

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} - \frac{\eta_S^2 \omega_S^2}{c^2} \vec{E} = \frac{\omega_S^2}{\epsilon_0 c^2} \vec{P}_S \exp(i \vec{K}_S \cdot \vec{r}) \quad (\text{II.15})$$

---

i.  $\sum_{i=0}^3 c_i x^i = c_1 x^1 + c_2 x^2 + c_3 x^3$



Une solution de cette équation peut s'écrire sous la forme de la somme d'une solution homogène  $E_h$  (qui correspond à l'onde diffusée élastiquement, soit le phénomène Rayleigh) et d'une solution inhomogène  $E_{inh}$  (qui correspond à l'onde diffusée de manière inélastique ou Raman), soit :

$$\vec{E}_S = E_h \exp(i \vec{k}_S \cdot \vec{r}) + E_{inh} \exp(i \vec{K}_S \cdot \vec{r}) \quad (\text{II.16})$$

Avec  $k_S$  le vecteur d'onde de la partie Rayleigh vérifiant :  $k_S = \frac{\omega_S \eta_S}{c}$ .

Le vecteur d'onde  $\vec{K}_S$  correspondant à la partie inhomogène est quant à lui lié à la polarisation Stokes du milieu, c'est-à-dire au champ induit par la polarisation issue du processus Stokes.

Physiquement, le champ inhomogène ainsi calculé n'existe pas seul, et par conséquent il n'est pas nécessaire qu'il soit orthogonal à son vecteur d'onde. En revanche, on a bien :

$$\begin{aligned} \vec{E}_h \cdot \vec{k}_S &= 0 \\ \vec{E}_S \cdot \vec{k}_S &= 0 \end{aligned} \quad (\text{II.17})$$

Cette première identité se déduit directement en résolvant l'équation II.15 sans second membre. À noter que les normes des vecteurs d'onde  $k_S$  et  $K_S$  ne sont pas nécessairement identiques, et leurs directions sont aléatoires. En revanche, dans notre exemple, le détecteur étant positionné selon l'axe Z, nous allons seulement considérer par la suite ces contributions (voir la figure II.4 pour plus de détails sur la géométrie du système étudié).

Cette réponse inhomogène est la solution de l'équation II.15. Pour résoudre ce problème, on rappelle que les ondes planes vérifient les relations suivantes :

$$\vec{\nabla} \times \vec{s} = i \vec{k} \times \vec{s} \quad (\text{II.18a}) \quad \nabla \times \vec{\nabla} \times \vec{s} = -\vec{k} \times \vec{k} \times \vec{s} \quad (\text{II.18b})$$

En développant ensuite le produit vectoriel, et en utilisant la propriété suivante :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = i \vec{K}_S \cdot (\epsilon_0 \eta_S^2 \vec{E}_{inh} + \vec{P}_S) = 0 \quad (\text{II.19})$$

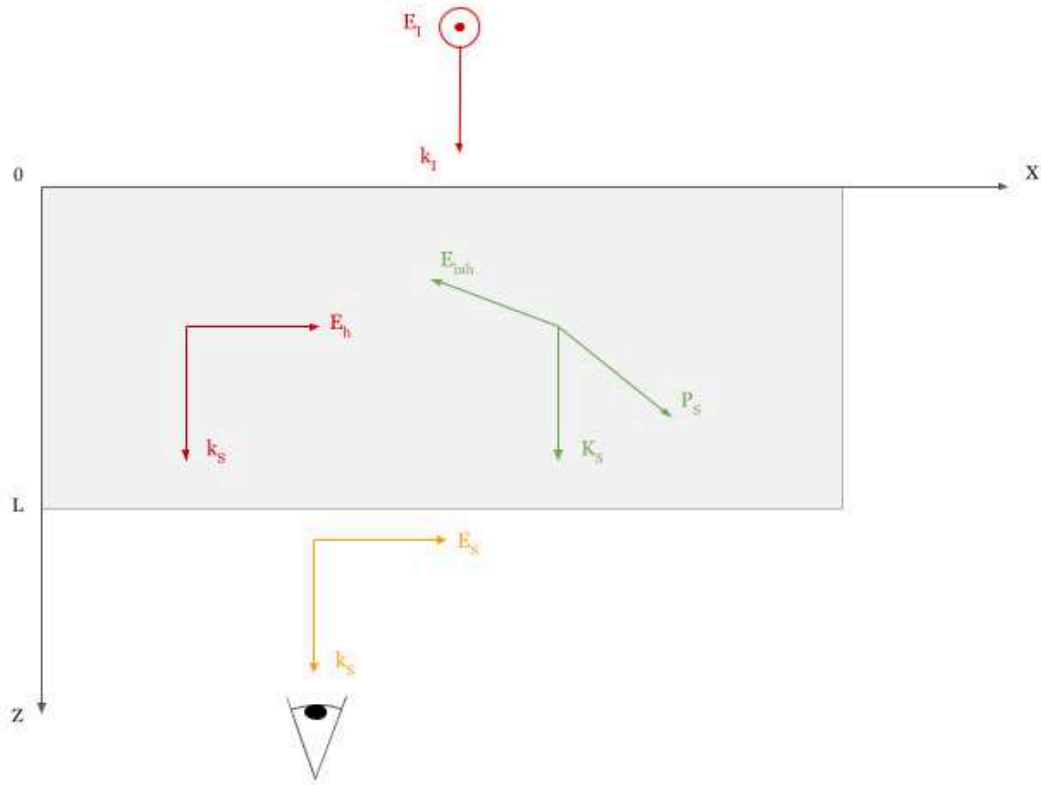
La solution inhomogène peut s'écrire sous la forme :

$$\vec{E}_{inh} = \frac{k_S^2 \vec{P}_S - (\vec{K}_S \cdot \vec{P}_S) \vec{K}_S}{\epsilon_0 \eta_S^2 (K_S^2 - k_S^2)} \quad (\text{II.20})$$

Ainsi, les conditions de bords dans la direction de propagation s'écrivent, où l'on note L l'épaisseur illuminée du matériau :

$$\begin{cases} E_h + E_{inh} = 0 \\ E_h \exp(i k_S L) + E_{inh} \exp(i K_S L) = E_S \exp(i k_S L) \end{cases} \quad (\text{II.21})$$

Traduisant le fait que l'amplitude du champ électrique diffusé est nulle à l'interface lumière-matière puis totale au bout d'une distance L. Une discussion pour un cas plus général (milieu anisotrope, géométrie quelconque) peut être trouvée ici [BENDOW, 2012].



**FIGURE II.4** – Schéma illustrant la géométrie considérée pour le calcul de l'intensité Raman. Le rectangle grisé correspond au volume illuminé de la matière, tandis que les différentes flèches représentent les différents vecteurs/champs utilisés pour ce calcul.

Finalement, la solution pour le terme Stokes s'écrit :

$$\vec{E}_S = \frac{k_S^2 \vec{P}_S - (\vec{K}_S \cdot \vec{P}_S) \vec{K}_S}{\epsilon_0 \eta_S^2 (K_S^2 - k_S^2)} \times \{ \exp(iL(K_S - k_S)) - 1 \} \quad (\text{II.22})$$

Ou encore en fonction du champ incident, en se rappelant de la définition II.11 :

$$\vec{E}_S(\vec{k}_S, \omega_S) = \frac{k_S^2 \epsilon_0 \chi(\omega_I, -\omega) X^*(\vec{q}, \omega) \vec{E}_I(\vec{k}_I, \omega_I) - (\vec{K}_S \cdot \vec{P}_S(\vec{K}_S, \omega_S)) \vec{K}_S}{\epsilon_0 \eta_S^2 (K_S^2 - k_S^2)} \times \{ \exp(iL(K_S - k_S)) - 1 \} \quad (\text{II.23})$$

Avec cette dernière équation apparaît un phénomène remarquable : l'existence de règles de sélection. On note ici que le champ diffusé est « tourné » d'un facteur proportionnel à la polarisation au sein du matériau. Autrement dit, même si l'on choisit une polarisation particulière pour la lumière incidente, la diffusion inélastique donnera une réponse dans toutes les polarisations possibles. Le détail de cette importante conséquence sera donné dans la partie II.2.4.

Bien que la diffusion se fasse dans toutes les directions, on ne choisit de prendre en compte que les contributions où  $\vec{K}_S \parallel \vec{k}_S$  pour le calcul de l'intensité reçue, car cela correspond à la direction de détection (voir Figure II.4). En conséquence, dû aux propriétés II.17 et II.19, l'amplitude du champ Stokes se simplifie, avec  $\vec{e}_S$  étant un vecteur unitaire parallèle au vecteur  $\vec{E}_S$  II.22 :

$$E_S = \frac{k_S^2 \vec{P}_S \cdot \vec{e}_S}{\epsilon_0 \eta_S^2 (K_S^2 - k_S^2)} \times \{ \exp(iL(K_S - k_S)) - 1 \} \quad (\text{II.24})$$

Finalement, l'intensité correspondant à la diffusion Stokes se retrouve en injectant II.24 dans II.13 et en intégrant sur l'ensemble des fréquences  $\omega_S$  ainsi qu'en sommant les contributions de chaque vecteur  $\vec{K}_S$  possible. Enfin, il faut tenir compte des fluctuations de l'amplitude de la polarisation (dues au fait que le processus de diffusion est intrinsèquement dépendant du temps), ce qui donne :

$$I_S = 2\epsilon_0 c \eta_S \sum_{\vec{K}_S} \int d\omega_S \int d\omega'_S \frac{k_S^2 k_S'^2 \langle \vec{P}_S^*(\vec{K}_S, \omega_S) \cdot \vec{e}_S \vec{P}_S(\vec{K}_S, \omega'_S) \cdot \vec{e}_S \rangle}{\epsilon_0^2 \eta_S^4 (K_S^2 - k_S^2)(K_S^2 - k_S'^2)} \quad (II.25)$$

$$\times \{ \exp(iL(K_S - k_S)) - 1 \} \{ \exp(iL(K_S - k_S')) - 1 \}$$

Le terme moyenné sur l'ensemble des fluctuations peut être réécrit comme la moyenne sur une fréquence spécifique multipliée par une distribution de Dirac, réduisant l'équation II.25 :

$$I_S = \sum_{\vec{K}_S} \int d\omega_S \frac{2ck_S^4 \langle \vec{P}_S^*(\vec{K}_S) \cdot \vec{e}_S \vec{P}_S(\vec{K}_S) \cdot \vec{e}_S \rangle_{\omega_S}}{\epsilon_0 \eta_S^3 (K_S^2 - k_S^2)^2} \quad (II.26)$$

$$\times |\exp(iL(K_S - k_S)) - 1|^2$$

La limite suivante permet de simplifier à nouveau cette expression :

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \frac{|\exp(iL(K_S - k_S)) - 1|^2}{(K_S^2 - k_S^2)} = 2\pi L \delta(K_S - k_S) \quad (II.27)$$

En passant également à la limite continue pour la sommation sur les vecteurs d'onde  $\vec{K}_S$ , soit  $\sum_{\vec{K}_S} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \iint d\vec{K}_S d\Omega$ , l'expression II.26 devient :

$$I_S = \int d\Omega \int d\omega_S \omega_S^4 V \eta_S \frac{\langle \vec{P}_S^*(\vec{k}_S) \cdot \vec{e}_S \vec{P}_S(\vec{k}_S) \cdot \vec{e}_S \rangle_{\omega_S} L}{8\pi^2 \epsilon_0 c^3} \quad (II.28)$$

$V$  correspond ici au volume de matière illuminée.

On note que l'intensité de la lumière diffusée dépend de la polarisation de la lumière diffusée. Bien que ce calcul ne permette pas de se rendre compte facilement des ordres de grandeur, il faut savoir que le rapport  $\frac{I_S}{I_I}$  est de l'ordre de  $10^{-6}$ . Cela met en lumière la difficulté de cette technique expérimentale.

### II.2.3 Section efficace de diffusion et théorème de Fluctuation-Dissipation

Par définition, la section efficace de diffusion est proportionnelle au taux de photons diffusés par rapport au taux de photons total incident. Ce qui mathématiquement se traduit :

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega_S} = \frac{\omega_I V_D}{\omega_S L} \frac{d^2 I_S}{d\Omega d\omega_S} \frac{1}{I_I} \quad (II.29)$$

Où  $V_D$  est le volume illuminé de la matière que le détecteur peut voir (voir Figure II.5), et par définition II.13  $I_I = 2\epsilon_0 c \eta_I |\vec{E}_I|^2$ .

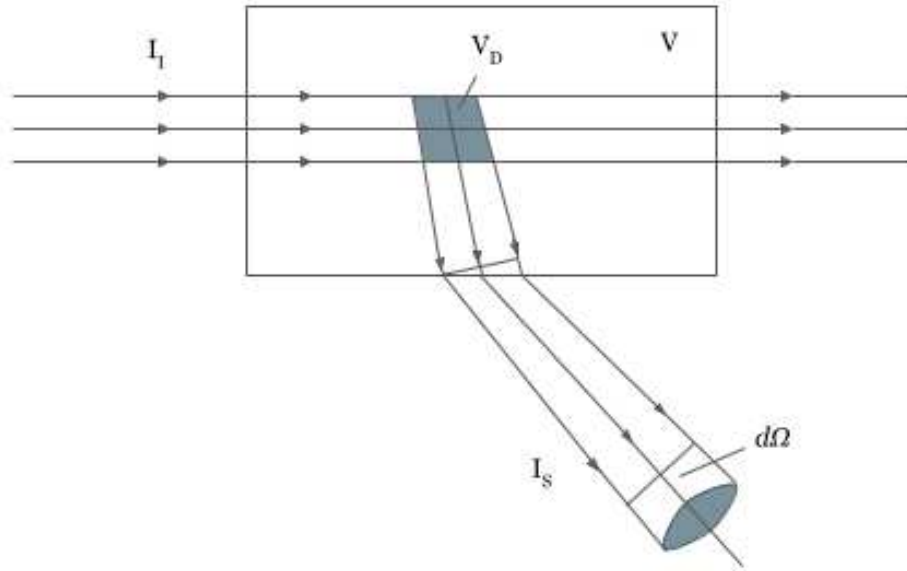


FIGURE II.5 – Schéma illustrant une expérience typique.

En insérant cette définition ainsi que le résultat II.28 dans l'équation II.29, on obtient :

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega_S} = \frac{\omega_I \omega_S^3 V_D V \eta_S \langle \vec{P}_S^*(\vec{k}_S) \cdot \vec{e}_S \vec{P}_S(\vec{k}_S) \cdot \vec{e}_S \rangle_{\omega_S}}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4 \eta_I |\vec{E}_I|^2} \quad (\text{II.30})$$

À présent, on peut relier les fluctuations de la polarisation aux fluctuations de l'amplitude d'excitation grâce à la formule II.11, et ainsi réécrire II.30 sous la forme :

$$\frac{d^2 \sigma_{\text{Stokes}}}{d\Omega d\omega_S} \propto \frac{\omega_I \omega_S^3 \eta_S |\chi^{ij}(\omega_I, -\omega)|^2}{\eta_I} \times \langle X(\vec{q}) X^*(\vec{q}) \rangle_{\omega'} \quad (\text{II.31})$$

La moyenne  $\langle X(\vec{q}) X^*(\vec{q}) \rangle_{\omega'}$ , est ce que l'on appelle le poids spectral des fluctuations, et qui caractérise comment les fluctuations de l'amplitude  $X(q)$  varient dans le temps.

Ces fluctuations sont donc nécessaires afin d'obtenir une section efficace non nulle, soit un signal Raman. Autrement dit, cette fonction exprime le déplacement moyen des atomes dans la matière suite à l'excitation  $\omega'$ .

Les calculs pour la section efficace de la partie anti-Stokes sont rigoureusement équivalents et donnent :

$$\frac{d^2 \sigma_{\text{anti-Stokes}}}{d\Omega d\omega_I} \propto \frac{\omega_S \omega_I^3 \eta_I |\chi^{ij}(\omega_I, \omega)|^2}{\eta_S} \times \langle X^*(\vec{q}) X(\vec{q}) \rangle_{\omega'} \quad (\text{II.32})$$

Dans le cadre de la théorie de la physique statistique, il est possible de réécrire le terme de fluctuation comme étant proportionnel à une force tel que :

$$\bar{X}(\vec{q}, \omega) = \chi(q, \omega) \times F(\omega) \quad (\text{II.33})$$

Où  $\chi$  est la fonction de réponse linéaire, ou susceptibilité Raman.

La moyenne précédente ne peut être calculée par des considérations classiques. Il est possible de convertir les équations classiques en équations quantiques en remplaçant simplement le terme de fluctuation par un opérateur (quantification à la Dirac). Ainsi, à l'aide de la définition II.33 et en vertu du théorème de Fluctuation-Dissipation [LANDAU & LIFSCHITZ, 1984 ; HAYES & LOUDON, 1978] :

$$\left\langle \hat{X}(\vec{q}) \hat{X}^\dagger(\vec{q}) \right\rangle_{\omega'} = \frac{\hbar}{\pi} \times [n(\omega) + 1] \text{Im}(\chi(q, \omega)) \quad (\text{II.34})$$

$$\left\langle \hat{X}^\dagger(\vec{q}) \hat{X}(\vec{q}) \right\rangle_{\omega'} = \frac{\hbar}{\pi} \times n(\omega) \text{Im}(\chi(q, \omega)) \quad (\text{II.35})$$

Ici  $n(\omega)$  correspond au facteur de Bose et  $\text{Im}(\chi(q, \omega))$  la susceptibilité imaginaire couramment appelée susceptibilité Raman.

Ainsi, il est possible de réécrire les équations II.31 et II.32 comme :

$$\frac{d^2 \sigma_{\text{Stokes}}}{d\Omega d\omega_S} \propto \frac{\omega_I \omega_S^3 \eta_S |\chi^{ij}(\omega_I, -\omega)|^2}{\eta_I} \times \frac{\hbar}{\pi} \times [n(\omega) + 1] \text{Im}(\chi(q, \omega)) \quad (\text{II.36})$$

$$\frac{d^2 \sigma_{\text{anti-Stokes}}}{d\Omega d\omega_I} \propto \frac{\omega_S \omega_I^3 \eta_I |\chi^{ij}(\omega_S, \omega)|^2}{\eta_S} \times \frac{\hbar}{\pi} \times n(\omega) \text{Im}(\chi(q, \omega)) \quad (\text{II.37})$$

Or pour un système non-magnétique il est possible de montrer que [LOUDON, 1978] :

$$\chi^{ji}(\omega_S, \omega) = \chi^{ij}(\omega_I, -\omega) \quad (\text{II.38})$$

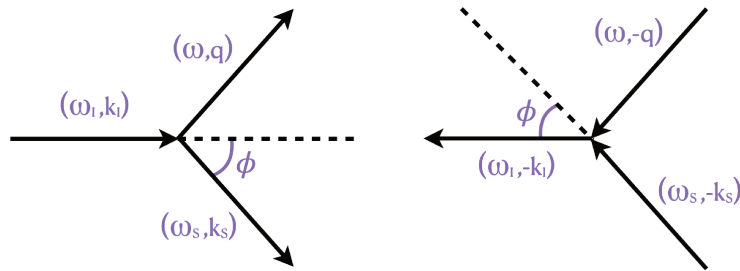
En utilisant cette dernière propriété et en inversant les indices de sommation muets, il est possible d'égaliser les équations II.36 et II.37 (les coefficients de proportionnalité de ces dernières étant égaux) pour obtenir :

$$\boxed{\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega_S} \times \omega_I^2 \eta_I^2 n(\omega) = \frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega_I} \times \omega_S^2 \eta_S^2 [n(\omega) + 1]} \quad (\text{II.39})$$

Cette dernière équation reflète l'asymétrie entre les processus Stokes (à droite de l'équation) et anti-Stokes (à gauche). On voit que pour satisfaire cette égalité, la section efficace de diffusion pour les processus anti-Stokes doit être inférieure à celle pour les processus Stokes. En pratique le coefficient  $\eta_I$  est systématiquement inférieur au coefficient  $\eta_S$  étant donné qu'ils correspondent respectivement aux indices de réfractions à l'extérieur et à l'intérieur du matériau. Toutefois, ces coefficients mettent en valeur les limites du modèle classique. Il faudrait en effet tenir compte de la géométrie de l'échantillon et des différentes interfaces plus proprement si l'on veut extraire une comparaison quantitative des contributions Stokes et anti-Stokes. Un développement quantique plus complet attribuerait la différence de poids entre ces derniers à la probabilité de création/destruction des excitations en fonction de la température. En effet, à froid, la probabilité de détruire une excitation déjà présente dans le matériau est faible et donc la section efficace de diffusion diminue fortement. Cela justifie l'asymétrie entre les parties Stokes et anti-Stokes des spectres Raman. Cette propriété est très utile pour déterminer la température réelle sur l'échantillon (et donc en déduire l'échauffement induit par le laser), comme je le détaillerai III.1.3.

Afin d'écrire l'équation II.39, il faut assumer que le tenseur de susceptibilité  $\chi^{ij}$  soit le même pour les processus Stokes et anti-Stokes. En termes de conservation de la quantité de mouvement, cela se traduit par une symétrie par renversement du temps entre les deux processus (voir Figure II.6). Cette symétrie est donc brisée si le système est magnétique (ou de manière générale si la symétrie

par renversement du temps est brisée), impliquant que les sections efficaces des processus Stokes et anti-Stokes ne sont plus directement reliées [LOUDON, 1978]. L'équation II.39 tout comme l'approximation que l'on utilise pour estimer la température III.2 restent néanmoins valides dans la grande majorité des cas.



**FIGURE II.6** – Diagrammes illustrant la conservation de la quantité de mouvement associée aux processus Stokes et anti-Stokes si l'on considère que le tenseur de susceptibilité est le même pour les deux processus.

### II.2.4 Vertex Raman & règles de sélection

Le formalisme développé précédemment considère uniquement la susceptibilité électrique, qui est une grandeur macroscopique. Il est possible dans un contexte classique de décrire la diffusion Raman en utilisant une grandeur locale cette fois-ci, la polarisabilité (notée  $\alpha$ , cette grandeur est un tenseur de rang 2). Cette nouvelle description permet précisément de tenir compte de l'impact du champ électrique de l'onde lumineuse incidente sur les nuages électroniques entourant les atomes, et donc par définition de tenir compte de la géométrie locale des matériaux.

Dans cette approche, l'équivalent de l'équation II.4 s'écrit :

$$\vec{p} = \alpha \cdot \vec{E} + O(E^n) \quad (\text{II.40})$$

où  $\vec{p}$  représente le moment dipolaire.

Celui-ci peut s'écrire sous la forme d'une série de puissance de  $\vec{E}$ . On néglige tout de suite ces termes car ils correspondent à des phénomènes à plusieurs photons incidents beaucoup plus rares dans le cadre de la diffusion Raman.

À l'instar de la susceptibilité, la polarisabilité peut se décomposer en une partie linéaire et une partie oscillatoire telle que :

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos(\omega t) \quad (\text{II.41a})$$

$$\text{Avec } \alpha_1 = \left. \frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right|_{Q_i=0} \times Q_i \quad (\text{II.41b})$$

Si l'on développe l'équation II.40 en considérant que le champ électrique incident peut s'écrire sous forme d'une onde plane, il vient :

$$\begin{aligned} \vec{p} &= \alpha \cdot (E_0 \cdot \cos(\omega_I t)) = (\alpha_0 + \alpha_1 \cdot \cos(\omega t)) (E_0 \cdot \cos(\omega_I t)) \\ &= \alpha_0 E_0 \cdot \cos(\omega_I t) + \frac{\alpha_1 E_0}{2} (\cos((\omega_I - \omega)t) + \cos((\omega_I + \omega)t)) \end{aligned} \quad (\text{II.42})$$

Le premier terme correspond à la diffusion élastique tandis que les second et troisième termes correspondent aux termes Stokes et anti-Stokes. On note que le coefficient devant les termes Raman

est proportionnel à  $\alpha_1$  ; ainsi si ce terme s'annule, l'intensité Raman est nulle. Ce terme est nommé tenseur Raman ou vertex Raman. Pour le reste de ce manuscrit, celui-ci sera noté  $\tilde{\gamma}_k$ . Il peut être décomposé sur les différentes représentations irréductibles correspondant aux symétries du cristal. En effet, comme la polarisabilité décrit le mouvement des nuages électroniques, elle dépend directement du réseau et des polarisations de la lumière incidente et diffusée.

Soit :

$$\gamma_k(\vec{E}_I, \vec{E}_S) = \vec{E}_S^* \cdot \tilde{\gamma}_k \cdot \vec{E}_I \quad (\text{II.43})$$

L'intensité Raman dépend donc du module carré de cette dernière équation. On vient de faire apparaître le concept de règles de sélection : selon les symétries du réseau et la polarisation incidente/diffusée, il est possible d'annuler le terme  $\tilde{\gamma}_k$  et donc l'intensité Raman.

## II.3 Programme de calcul des règles de sélection

J'ai développé un programme permettant de faire rapidement les calculs de règles de sélection, et ce quelle que soit la géométrie du système étudié. Le programme est mis à disposition sous forme d'un site web <sup>i</sup>, tandis qu'une version téléchargeable sera mise à disposition prochainement <sup>ii</sup>. L'intégralité du code source sera mis à disposition en ligne.

### II.3.1 Intérêts de ce programme

Il existe déjà un programme en ligne permettant de réaliser des calculs similaires à l'aide de la base de données Bilbao <sup>iii</sup>. Cependant, ce dernier est incomplet sur plusieurs aspects. Tout d'abord, la base de données contient les tenseurs Raman uniquement relatifs aux phonons, et ne donne aucune information sur la symétrie d'excitation plus complexe. On peut par exemple citer l'absence de symétrie  $A_{2g}$  essentielle à la compréhension de la physique Kondo dans  $URu_2Si_2$  (voir Annexe A).

De plus, si l'utilisateur veut calculer les règles de sélection pour un cristal avec une orientation non triviale, celui-ci doit rentrer les angles d'Euler correspondant à la rotation nécessaire. Ce qui de manière générale n'est pas très pratique d'utilisation.

Ainsi, les calculs réalisés par mon programme sont obtenus grâce aux tenseurs Raman détaillés dans [LOUDON, 2000]. L'utilisateur a également la possibilité de choisir la base de données Bilbao. La différence majeure entre ces deux bases de données réside dans les notations adoptées par les deux auteurs, mais il existe quelques petites différences entre certains tenseurs Raman.

### II.3.2 Programme de calcul

D'un point de vue mathématique, les calculs ne sont pas complexes mais peuvent très vite être lourds si l'on veut les faire à la main. En effet, pour chaque symétrie il faut appliquer la formule II.44 afin de connaître le coefficient correspondant. Dans cette formule, les  $\vec{e}_{I,S}$  représentent respectivement les champs électriques incident et sortant de la lumière (*i.e* la polarisation) et où les  $\tilde{\gamma}_k$  sont les tenseurs Raman associés à la symétrie  $k$ .

$$I_s \propto |\vec{e}_S \cdot \tilde{\gamma}_k \cdot \vec{e}_I|^2 \quad (\text{II.44})$$

i. Disponible à l'adresse suivante <http://raman-selection-rules-calculator.fr>

ii. Des tests sont en cours sur ces versions. À l'heure où j'écris ces lignes, seule la version Windows est pleinement fonctionnelle.

iii. <https://www.cryst.ehu.es>

Par défaut, les calculs sont faits dans la base des axes cristallographiques. Ainsi, afin de calculer ces règles de sélection quelle que soit l'orientation du cristal, j'ai choisi d'exprimer les vecteurs de polarisation dans la base choisie par l'utilisateur plutôt que les tenseurs Raman par souci de simplicité informatique. En pratique, l'utilisateur choisit un angle de rotation  $\theta$  autour du vecteur de Pointing, puis les vecteurs de polarisation sont tournés de cet angle en suivant l'équation II.45, permettant d'effectuer les calculs dans la nouvelle base.

$$\vec{e}_S'(x', y', z') = \vec{e}_S(x, y, z) \times \begin{pmatrix} x^2(1 - \cos(\theta)) + \cos(\theta) & xy(1 - \cos(\theta)) - z \sin(\theta) & xz(1 - \cos(\theta)) + y \sin(\theta) \\ xy(1 - \cos(\theta)) + z \sin(\theta) & y^2(1 - \cos(\theta)) + \cos(\theta) & xy(1 - \cos(\theta)) - x \sin(\theta) \\ xz(1 - \cos(\theta)) - y \sin(\theta) & xy(1 - \cos(\theta)) + x \sin(\theta) & z^2(1 - \cos(\theta)) + \cos(\theta) \end{pmatrix} \quad (\text{II.45})$$

D'un point de vue programmation, il a fallu faire face à plusieurs difficultés. Tout d'abord, il a fallu automatiser la création des différents tenseurs Raman et vecteurs de polarisation, sachant que les coefficients de ceux-ci utilisent tous des notations symboliques. Afin de résoudre ces problèmes, je me suis orienté vers le langage Python <sup>i</sup> équipé des bibliothèques SymPy <sup>ii</sup> pour le calcul en écriture symbolique et le calcul tensoriel, et la bibliothèque standard de calcul scientifique NumPy <sup>iii</sup> pour la gestion complexe de tableau et liste.

J'ai donc écrit différentes fonctions convertissant les choix de l'utilisateur concernant les vecteurs/tenseurs en objet « Matrix » fourni par SymPy et permettant d'effectuer les calculs matriciels basiques de l'équation II.44. Les vecteurs sont ainsi générés selon les choix de l'utilisateur tandis que les tenseurs, préalablement écrits dans des fichiers « \*.txt », sont directement lus et convertis en objet « Matrix ». Afin de simplifier les choix de l'utilisateur, les polarisations sont directement calculées à partir d'un axe de référence. Cet axe est défini comme étant vertical (et donc nécessairement perpendiculaire au vecteur de Pointing incident) correspondant directement à la géométrie dans laquelle l'utilisateur fait sa mesure. Ainsi, mon programme permet de réaliser les calculs de règles de sélection quelle que soit la géométrie du système.

L'utilisateur choisit donc la direction de propagation de la lumière incidente ainsi qu'un axe de référence et peut directement lancer le calcul. À la suite du calcul, l'utilisateur peut choisir de sauvegarder son tableau. Le format « \*.tex » par défaut facilite l'intégration de ces résultats dans un éventuel rapport ou papier.

### II.3.3 Interface graphique

Ce script est ensuite connecté à l'interface graphique écrite à l'aide des trois langages courants de développement Web, à savoir : le HTML, le CSS et le JavaScript. Ces trois langages servent respectivement à la conception de la coquille, le style graphique et la dynamique d'un site internet.

Mon objectif étant de rendre accessible au plus grand monde ce travail, le site web s'est donc imposé comme une évidence. Épaulé par J.SAMSON, j'ai appris ces trois langages afin de rendre le site agréable et pratique.

---

i. <https://www.python.org>

ii. <https://www.sympy.org/en/index.html>

iii. <https://numpy.org>



Afin de connecter le script Python et l'interface graphique, j'ai utilisé le *framework* Node.js <sup>i</sup>. Celui-ci permet la création d'un serveur local à l'aide de JavaScript uniquement. La connexion avec Python se fait ensuite à l'aide du module PythonShell <sup>ii</sup> qui permet de lancer un processus Python sur le serveur.

La Figure II.7 est une capture d'écran du site web en fonctionnement. Les résultats sont formatés au format  $\text{\LaTeX}$ , facilitant ainsi la lecture de ces derniers. Cela a été rendu possible grâce à l'utilisation de la bibliothèque MatJax <sup>iii</sup>.

Configurations	$A_{1g}$	$A_{2g}$	$B_{1g}$	$B_{2g}$	$1E_g$	$2E_g$
$c(L,R) - c$	0	0	$1.0 d ^2$	$1.0 e ^2$	0	0
$c(V,V) - c$	$ a ^2$	0	$ d ^2$	0	0	0

FIGURE II.7 – Impression d'écran du programme.

Pour l'instant, certaines fonctionnalités de qualité de vie ont été implémentées comme une documentation, un manuel d'installation ou encore un mode sombre, mais il est possible que de nouvelles fonctionnalités voient le jour dans le futur. J'ai notamment commencé à écrire un *script* permettant de visualiser dans quelle géométrie l'on se trouve.

Dans l'objectif de rendre mon travail le plus portable possible, j'ai également entrepris de développer une version hors-ligne, téléchargeable et installable sans dépendances. À l'heure où j'écris ces lignes, la version hors ligne est toujours en cours de développement. La version Windows est prête, la version MacOS est en cours de débogage et la version Linux n'a pas été testée. Ce programme sera disponible sur le site web dédié à ce logiciel.

## II.4 Cas particulier de réponses Raman

Dans le cadre de mes travaux de thèse, j'ai cherché à modéliser la réponse Raman des échantillons que j'ai étudié afin d'extraire des informations précises sur les comportements que j'ai pu observé. Je vais donc dans cette partie présenter deux cas particuliers de réponses Raman que j'ai utilisé pour mes analyses dont les résultats seront données dans la partie IV.3.2.

### II.4.1 L'effet Fano

Tout d'abord, il est utile de rappeler le processus de photoionisation. Celui-ci correspond à l'éjection d'un électron lié suite à l'excitation de l'atome par un photon possédant une énergie suffisante. Dans un cristal, l'électron ainsi arraché est donc envoyé dans le continuum électronique composé d'électrons libres.

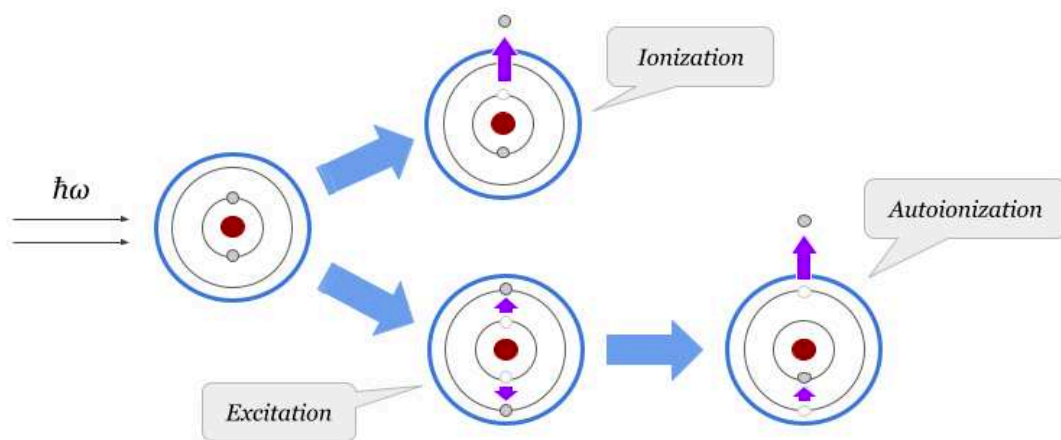
i. <https://nodejs.org/en/>

ii. <https://www.npmjs.com/package/python-shell>

iii. <https://www.mathjax.org>

La découverte de l'effet Fano s'est ensuite faite en deux temps. En 1931, dans le cadre de leurs travaux sur l'étude des spectres d'émissions atomiques, MAJORANA & ARIMONDO ont mis en évidence la notion d'autoionisation. L'absorption d'un photon par un atome peut se faire par deux électrons différents puis la désexcitation de l'un apporte l'énergie suffisante pour émettre l'autre et ainsi ioniser l'atome à la manière de la photoionisation classique (voir Figure II.8).

Ces travaux inspireront UGO FANO (1961, 2005) pour expliquer l'apparente asymétrie des pics observés en diffraction électronique de l'Hélium [SILVERMAN & LASSETTE, 1964]. Celui-ci montra que les deux canaux d'ionisation présentés ci-dessus peuvent interférer quantiquement (à la manière de l'effet Aharonov-Bohm). Cela se traduit par un couplage entre un état discret et le continuum électronique (qui correspondent respectivement aux états initial et final des processus d'ionisation). Tout comme pour l'effet Aharonov-Bohm, ce couplage dépend de la différence de phase  $\delta$  entre les deux fonctions d'ondes caractérisant les deux processus.



**FIGURE II.8** – Schéma illustrant les processus de photoionisation et d'autoionisation suite à une excitation lumineuse [TRIBELSKY, 2014].

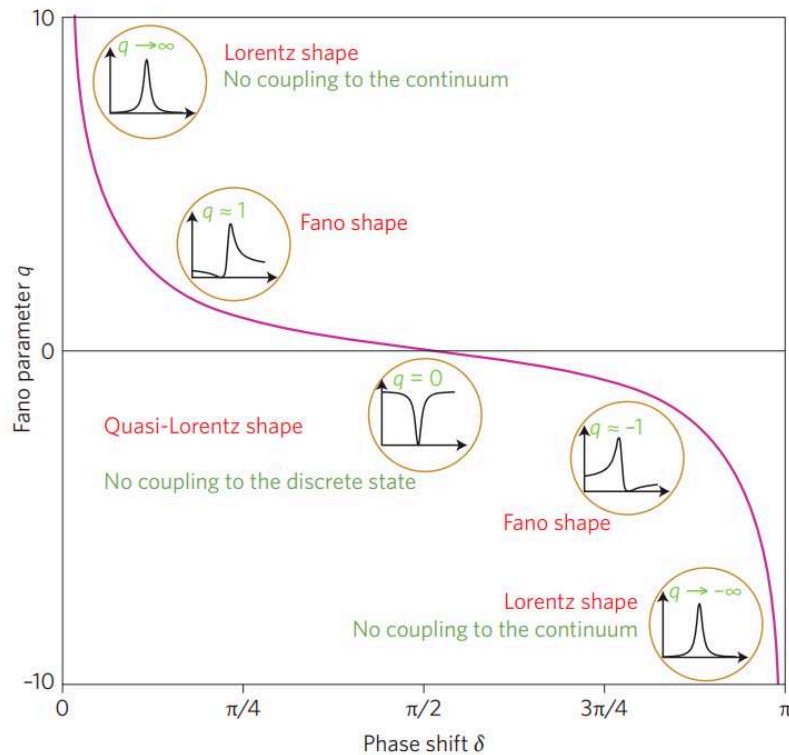
Ugo Fano montra que dans ce cadre l'intensité peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\chi'' \propto I \times \frac{\left(1 + \frac{(x-x_c)}{qw}\right)^2}{1 + \left(\frac{x-x_c}{w}\right)^2} \quad (\text{II.46a}) \quad \chi'' \underset{q \rightarrow \infty}{\propto} \frac{I}{1 + \left(\frac{x-x_c}{w}\right)^2} \quad (\text{II.46b})$$

Où le paramètre  $q$ , nommé facteur Fano ou encore Breit-Wigner-Fano (BWF), représente l'intensité du couplage de l'état discret avec le continuum électronique. Ainsi, lorsque ce paramètre tend vers  $\pm\infty$ , l'équation II.46a se réécrit sous la forme II.46b qui correspond à une fonction Lorentzienne (ou Breit-Wigner) classique en spectroscopie. Ce paramètre peut s'écrire (à la résonance) en fonction du déphasage de la manière suivante :

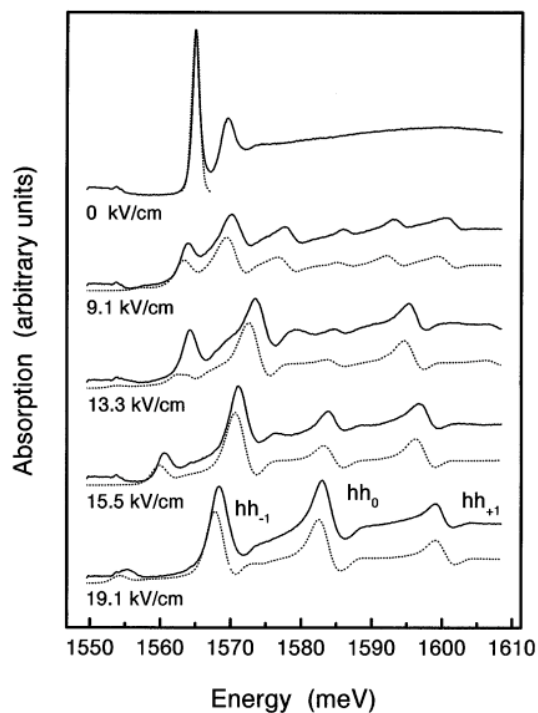
$$q = \cot(\delta) \quad (\text{II.47})$$

Ainsi, selon le déphasage  $\delta$ , le facteur  $q$  est de signe positif ou négatif, caractérisant le fait que de part et d'autre de la résonance, les interférences sont destructives puis constructives avec l'augmentation de l'énergie ( $q > 0$ ) et vice-versa (voir Figure II.9).

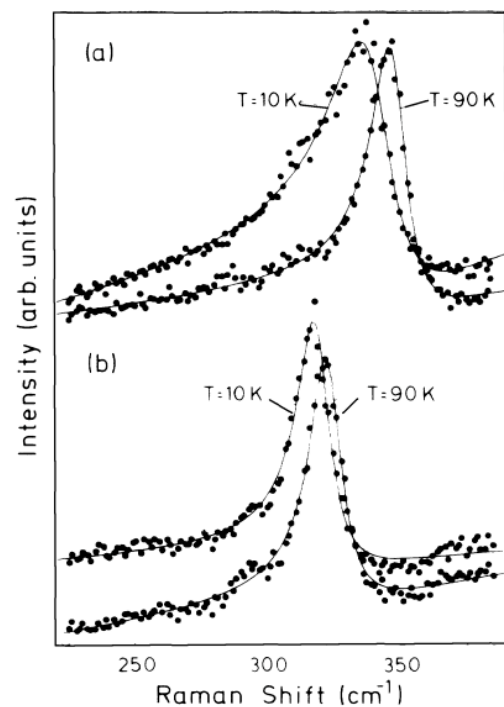


**FIGURE II.9** – Paramètre Fano en fonction de la différence de phase entre l'état discret et le continuum [LIMONOV *et al.*, 2017].

Ce phénomène est très général, et l'on retrouve des exemples d'excitations Fano dans de nombreux systèmes, comme les semiconducteurs [HOLFELD *et al.*, 1998], les systèmes photoniques [LIMONOV *et al.*, 2017] ou encore les cuprates [ALTENDORF *et al.*, 1993; BAKR *et al.*, 2009; FRIEDL *et al.*, 1990] (voir Figures II.10 et II.11).



**FIGURE II.10** – Spectre d'absorption d'un échantillon de GaAs/Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As en fonction du voltage appliqué [HOLFELD *et al.*, 1998] illustrant l'effet Fano.



**FIGURE II.11** – Spectre Raman illustrant le caractère Fano du phonon B<sub>1g</sub> situé à 340 cm<sup>-1</sup> pour les composés ErBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> et YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> [FRIEDL *et al.*, 1990].

## II.4.2 Réponse supraconductrice

La réponse Raman d'un métal supraconducteur a été calculée pour la première fois par ABRIKOSOV & FAL'KOVSKII (1961). Ce calcul se base sur le formalisme de Green de la réponse Raman mais également de la théorie microscopique modélisant la supraconductivité la plus aboutie à l'époque : la théorie de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS). Dans cette partie, je ne donnerai que les résultats. Le développement complet de ces formalismes peut être trouvé dans les références suivantes : [BEN-HABIB, 2016 ; GRASSET, 2017].

Dans le cadre du formalisme de Green, la réponse Raman générale s'écrit sous la forme :

$$\chi(\mathbf{q}, i\omega_n) = - \int_0^\beta \langle T_\tau \tilde{\rho}_\mathbf{q}(\tau) \tilde{\rho}_{-\mathbf{q}}(0) \rangle \exp\{i\omega_n \tau\} d\tau \quad (\text{II.48})$$

Où les  $\omega_n$  sont les fréquences de Matsubara <sup>i</sup>. Cette équation n'est rien d'autre que la décomposition sur les fréquences de Matsubara de la réponse quantique usuelle. Ici les  $\tilde{\rho}_\mathbf{q}$  sont les opérateurs densité électronique au vecteur  $\mathbf{q}$  et  $\beta$  est le facteur de Boltzmann  $\frac{1}{kT}$ . Enfin  $T_\tau$  est l'opérateur mise en ordre temporel pour le temps imaginaire  $\tau$ .

Pour retrouver la susceptibilité Raman que nous mesurons, il suffit de prolonger analytiquement cette dernière équation telle que :

$$\chi''(\mathbf{q}, \omega) = \lim_{\substack{i\omega_n \rightarrow \omega + i\delta \\ \delta \rightarrow 0}} \text{Im}(\chi(\mathbf{q}, i\omega_n)) \quad (\text{II.49})$$

La réponse Raman dans l'état supraconducteur dans le formalisme de Green s'obtient donc à partir de cette dernière équation en utilisant l'opérateur densité supraconducteur. Après développement, il est possible de montrer que l'équation II.48 peut se réécrire sous la forme :

$$\chi(\mathbf{q}, i\omega_n) = - \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}, \nu_n} |\gamma_\mathbf{k}|^2 \left[ G^\dagger(\mathbf{k} + \mathbf{q}, i\nu_n + i\omega_n) G(\mathbf{k}, i\omega_n) - F^\dagger(\mathbf{k} + \mathbf{q}, i\nu_n + i\omega_n) F(\mathbf{k}, i\omega_n) + \text{c.c} \right] \quad (\text{II.50})$$

Les fonctions  $G$  et  $F$  correspondent aux fonctions de Green représentant respectivement les électrons dans l'état normal et supraconducteur telles que :

$$G(\mathbf{k}, i\omega_n) = G^\dagger(\mathbf{k}, -i\omega_n) = \frac{i\omega_n + \epsilon_\mathbf{k}}{(i\omega_n - E_\mathbf{k})(i\omega_n + E_\mathbf{k})} \quad (\text{II.51})$$

$$F(\mathbf{k}, i\omega_n) = F^\dagger(\mathbf{k}, -i\omega_n) = \frac{\Delta_\mathbf{k}}{(i\omega_n - E_\mathbf{k})(i\omega_n + E_\mathbf{k})} \quad (\text{II.52})$$

Avec  $E_\mathbf{k} = \sqrt{\epsilon_\mathbf{k}^2 + \Delta^2}$  correspondant à l'énergie de l'état fondamental,  $\epsilon_\mathbf{k}$  la dispersion électronique de la structure de bandes en  $\mathbf{k}$  et enfin  $\Delta_\mathbf{k}$  le gap supraconducteur BCS.

Si l'on applique le prolongement analytique présenté précédemment II.49, l'équation II.50 dans la limite  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  <sup>ii</sup> devient :

$$\chi''(\mathbf{q}, \omega) \underset{\mathbf{q} \rightarrow 0}{=} - \frac{1}{2\pi} \sum_{\mathbf{k}} |\gamma_\mathbf{k}|^2 \int [A(\mathbf{k}, \nu + \omega) A(\mathbf{k}, \nu) - B(\mathbf{k}, \nu + \omega) B(\mathbf{k}, \nu)] \times [f(\nu) - f(\nu + \omega)] d\nu \quad (\text{II.53})$$

i. Pour un système bosonique ces fréquences valent  $\omega_n = \frac{2n\pi}{\beta}$  tandis que pour un système fermionique  $\omega_m = \frac{(2m+1)\pi}{\beta}$

ii. Cette approximation est valide pour  $\xi \ll \lambda$  et si  $q\xi \leq 1$ , ce qui est le cas des cuprates ( $\lambda \approx 1000 \text{ \AA}$   $\xi \approx 10 \text{ \AA}$ ). En revanche pour les A15, le calcul devient plus complexe car il faut tenir compte des excitations à  $q$  fini [KLEIN & DIERKER, 1984].

Avec  $f(\nu)$  correspondant ici à la distribution de Fermi-Dirac usuelle.

Le prolongement analytique concerne les fonctions de Green afin de convertir les fréquences et temps imaginaire en leurs homologues réels. Ainsi, seules les fonctions G et F sont affectées par ce prolongement. Celles-ci ont été respectivement remplacées par les fonctions spectrales A et B dans l'équation II.53. Avec :

$$A(\mathbf{k}, \omega) = 2\pi(u_{\mathbf{k}}^2 \delta(\omega - E_{\mathbf{k}}) + v_{\mathbf{k}}^2 \delta(\omega + E_{\mathbf{k}})) \quad (\text{II.54})$$

$$B(\mathbf{k}, \omega) = 2\pi(u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}}(\delta(\omega - E_{\mathbf{k}}) - \delta(\omega + E_{\mathbf{k}}))) \quad (\text{II.55})$$

Pour conclure sur cette partie, on remarque que la susceptibilité Raman dépend explicitement de la dispersion électronique (ce qui correspond au continuum électronique de la réponse Fano), du gap supraconducteur ainsi que du tenseur Raman ou encore de la température. Ainsi, dans le cadre des cuprates où le gap supraconducteur est anisotrope, la réponse supraconductrice va dépendre directement de la polarisation.

Afin d'ajuster mes données, je n'utiliserai pas ces équations mais je repartirai d'un modèle phénoménologique plus simple basé sur les travaux de BAKR *et al.* (2009).

**SPECTROSCOPIE RAMAN EN CONDITIONS EXTRÊMES****Sommaire**

---

<b>III.1 Spectroscopie Raman pour l'étude des excitations de basses énergies à basse température</b> . . . . .	<b>41</b>
III.1.1 Montage optique . . . . .	42
III.1.2 Cryogénie . . . . .	46
III.1.3 Extraction de la température . . . . .	47
<b>III.2 Spectroscopie Raman en champ intense</b> . . . . .	<b>48</b>
III.2.1 Optique . . . . .	48
III.2.2 Estimation de la contribution de l'air . . . . .	50
<b>III.3 Spectroscopie Raman sous haute pression</b> . . . . .	<b>52</b>
III.3.1 Cellule pression à enclumes de diamant . . . . .	52
III.3.2 Montage de la cellule . . . . .	52

---

*De manière générale la spectroscopie est l'étude de l'énergie. En matière condensée, de nombreuses méthodes de spectroscopie ont été développées afin d'étudier les nombreuses excitations présentes dans les cristaux. Parmi elles, on peut citer les techniques de STM, "Point-contact", spectroscopie térahertz, infrarouge ou encore Raman, essentielles pour comprendre chaque facette du comportement de ces cristaux. Elles sont souvent complémentaires pour des raisons de symétries étudiées, de résolution ou encore d'échelle d'énergie. La spectroscopie Raman est une méthode optique, basée sur la diffusion inélastique de la lumière, comme décrite dans le chapitre précédent. Ainsi, ce chapitre sera consacré aux aspects expérimentaux.*

### **III.1 Spectroscopie Raman pour l'étude des excitations de basses énergies à basse température**

L'un des challenges de cette thèse fut de travailler dans des conditions extrêmes : basses températures (<10 K), champs magnétiques intenses (jusqu'à 30 T) ou encore sous hautes pressions (jusqu'à 20 GPa). J'ai également cherché à étudier des excitations de basses énergies (coupure de l'ordre de  $10 \text{ cm}^{-1}$ ). Pour rappel, l'intensité de la lumière diffusée inélastiquement est de l'ordre du million de fois moins intense que la lumière diffusée élastiquement. Ainsi l'étude des excitations proches de la raie élastique est complexe et nécessite des précautions particulières, que je vais détailler dans les parties ci-dessous.

### III.1.1 Montage optique

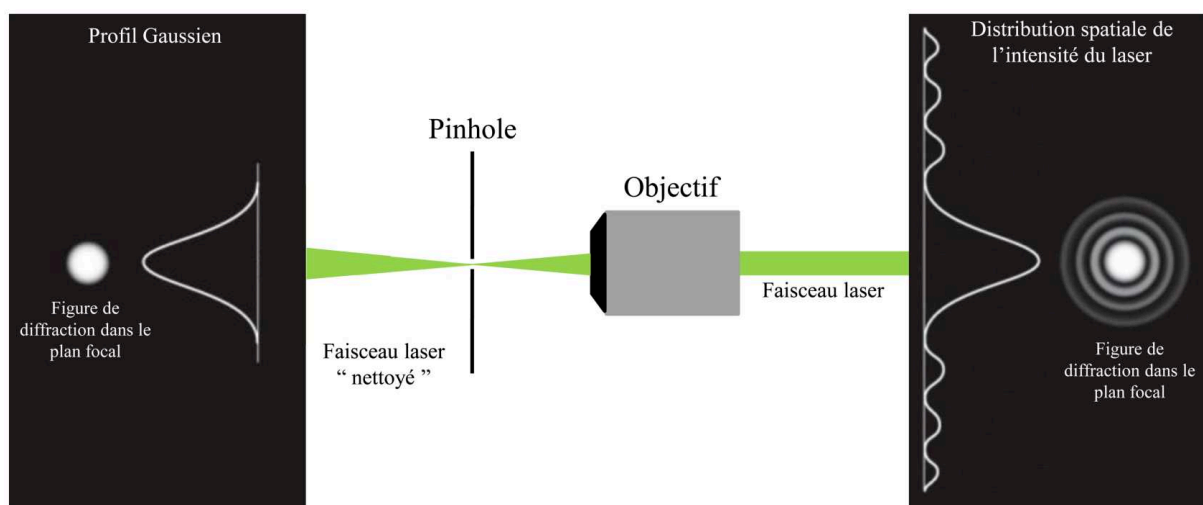
#### Parcours incident

La première étape consiste à « nettoyer » le laser afin de ne garder qu'une seule longueur d'onde incidente. Pour cela, on utilise un filtre interférentiel de chez Optigrate *BandPass Filter* (BPF). Ces filtres sont des simples interféromètres de Fabry-Perrot comprenant un grand nombre de lames. Ils sont centrés sur une longueur d'onde, que l'on peut utiliser en transmission ou en réflexion en fonction des besoins. À noter que leur efficacité est plus grande en réflexion<sup>i</sup>, c'est donc cette méthode que nous avons choisi. Dans les deux cas, la perte d'intensité est de l'ordre de 10%.

La dispersion spatiale d'un faisceau laser n'est jamais proprement Gaussienne, et possède en pratique un profil d'intensité irrégulier. De plus, de la diffusion peut se produire sur le chemin optique (déformations des optiques, poussières sur les optiques, ...) ajoutant du bruit spatial au profil du faisceau. Cela se traduit par la présence d'un halo de lumière autour du faisceau lorsque celui-ci est focalisé. Il est possible de se débarrasser de ce bruit, et donc de retrouver un profil Gaussien en introduisant sur le parcours un filtre spatial. Celui-ci est composé d'une combinaison de deux optiques convergentes et d'un trou (*pinhole*). Dans le plan focal d'une optique convergente, le profil d'un faisceau bruité sera une tâche d'Airy<sup>ii</sup>. Ainsi, en focalisant le faisceau sur un trou, on vient masquer spatialement les anneaux de diffraction afin de ne garder que la tâche centrale. La seconde optique convergente sert à obtenir un faisceau parallèle en sortie du filtre. Dans le cas des mesures que j'ai pu effectuer à Grenoble, nous avons choisi la combinaison d'un objectif x20 (Newport x20 0.40) pour la partie incidente, un objectif x10 (Newport x10 0.25) pour la partie sortante et un pinhole de 10 ou 15  $\mu\text{m}$  en fonction de la longueur d'onde de travail. La taille du spot focalisé dépend de la taille du faisceau incident, de la distance focale de travail et de la longueur d'onde incidente comme suit :

$$\varnothing_{\text{spot}} = \frac{4}{\pi} \times \frac{\lambda F}{d} \quad (\text{III.1})$$

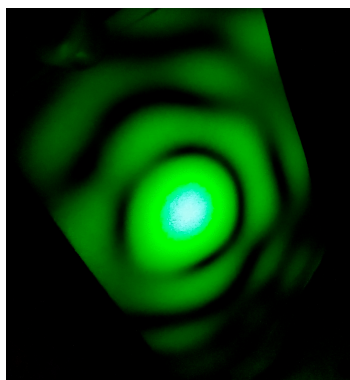
Ainsi en augmentant la longueur d'onde, on doit diminuer la taille du pinhole si l'on veut garder l'intensité maximale en sortie du filtre, qui correspond à 86.5% en transmission.



**FIGURE III.1** – Schéma représentant le fonctionnement d'un filtre spatial.

i. La sélectivité spectrale est de 0.01 nm contre 0.2 nm en transmission [https://optigrate.com/product\\_briefs/RBG-1.pdf](https://optigrate.com/product_briefs/RBG-1.pdf) & [https://optigrate.com/gratingspec\\_TBG.html](https://optigrate.com/gratingspec_TBG.html)

ii. La tâche d'Airy est la figure de diffraction produite par le passage de la lumière à travers un trou circulaire.



**FIGURE III.2** – Image d'un filtre spatial mal aligné. On reconnaît les anneaux caractéristiques de la tâche d'Airy.

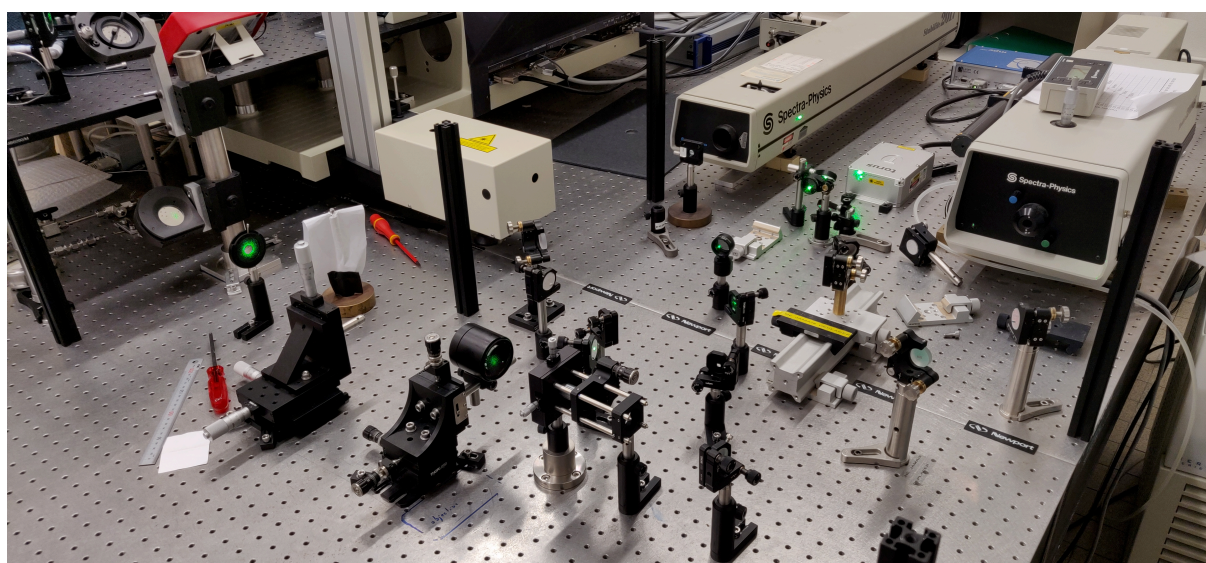


**FIGURE III.3** – Image d'un filtre spatial correctement aligné. La tâche est parfaitement circulaire.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la spectroscopie Raman est un outil puissant pour la détermination des symétries des excitations sondées. En pratique, on utilise des polariseurs/-lames à retard afin de contrôler avec précision la polarisation de la lumière incidente. Ces optiques sont montées sur des supports motorisés, calibrés en angle afin de pouvoir contrôler avec précision la polarisation choisie. Les polariseurs ainsi que les lames à retard que j'ai utilisé sont optimisés pour une transmission de la lumière visible.

Enfin, on focalise le laser sur l'échantillon à l'aide d'une lentille asphérique de 75 mm de focale. Le choix de la focale est déterminé par rapport à la distance entre le centre du cryostat (où le support à échantillon se trouve) et la fenêtre optique. L'intérêt d'une lentille asphérique est de réduire les aberrations sphériques (tous les rayons parallèles ne se concentrent pas en un point dû à la forme/aux bords de la lentille) assurant un spot bien défini sur l'échantillon.

Enfin, durant ma thèse, j'ai travaillé en utilisant différents lasers ayant des longueurs d'onde d'excitations différentes. J'ai donc mis en place, à l'aide de miroirs basculants, des chemins optiques optimisés pour n'avoir qu'une simple correction du filtre spatial à réaliser pour passer d'un laser à un autre.



**FIGURE III.4** – Photographie du parcours incident.



### Préparation des échantillons

En Raman, la surface de l'échantillon doit être la plus lisse et propre possible si l'on veut optimiser le rapport signal inélastique/élastique. Pour obtenir de telles surfaces, plusieurs méthodes sont possibles en fonction du composé étudié. Dans le cas de composé lamellaire (type dichalcogénures), il est possible de retirer la dernière couche en utilisant une bande adhésive classique. En ce qui concerne la famille des A15 qui m'a intéressé durant cette thèse (voir chapitre V), j'ai utilisé une méthode plus archaïque. J'ai tout d'abord entaillé les échantillons en utilisant une scie avec un fil de tungstène de 60  $\mu\text{m}$  sur une profondeur égale au diamètre du fil. Puis, en plaçant une lame de scalpel dans l'entaille, on vient frapper la lame de sorte à casser l'échantillon. Avec un peu de chance la fracture suit une direction cristallographique sur une distance suffisante pour avoir une surface assez large pour travailler. Les échantillons sont ensuite collés à l'aide de laque d'argent sur un porte échantillon en cuivre afin d'assurer la conductivité thermique entre le cuivre et l'échantillon, puis ils sont le plus rapidement placés sous vide pour éviter toute contamination/oxydation. En ce qui concerne les cuprates que j'ai étudié (voir chapitre IV), je n'ai pas clivé les échantillons. Les échantillons étant stables vis-à-vis de l'oxydation, et les surfaces étant déjà de bonnes qualités, je les ai seulement nettoyé mécaniquement avec un coton imbibé d'acétone.

### Échantillons et angle

Pour des mesures à basse température, l'échantillon est placé dans un cryostat optique *cryofree*, dont le fonctionnement sera détaillé plus bas. L'angle avec lequel l'échantillon est placé est crucial car il permet de faire sortir du parcours de collection plus ou moins de lumière réfléchie, et donc améliorer la coupure à basse énergie de nos spectres. On ajuste l'angle au cas par cas en fonction de la géométrie des échantillons. Un échantillon très plat sera placé à un angle d'environ  $35^\circ$  par rapport à la normale à la surface de l'échantillon.

En ce qui concerne les mesures sous pression, cette géométrie n'est pas possible, et les détails de solutions seront donnés plus bas.

### Parcours de collection

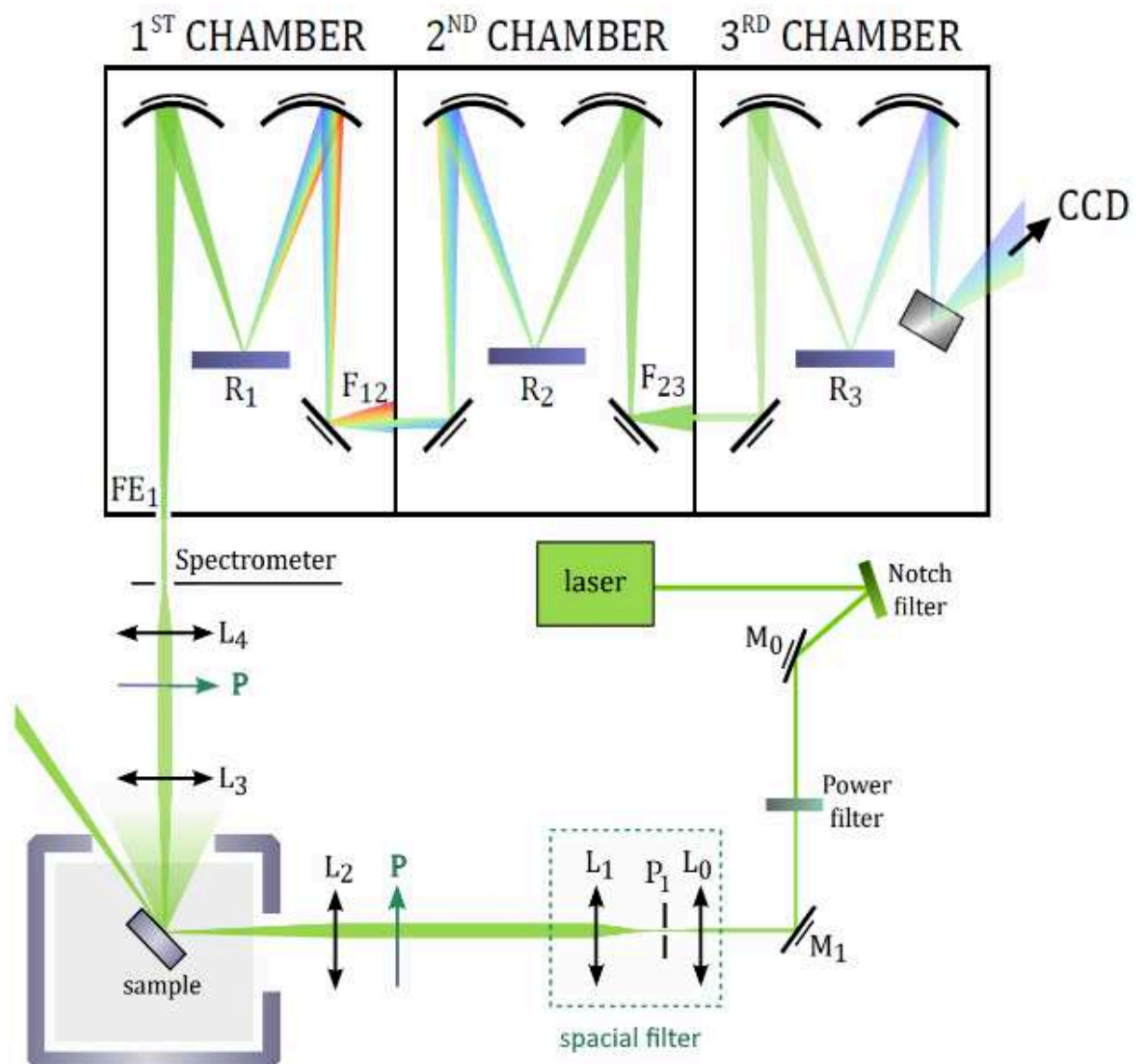
Le parcours de collection est composé d'un doublet de lentille achromatique (lentille  $L_3$  et  $L_4$  de la Figure III.5) afin de focaliser la lumière diffusée sur la fente d'entrée du spectromètre. Comme pour les lentilles asphériques, ces lentilles assurent la convergence des rayons lumineux en un point, quelle que soit leur longueur d'onde. Enfin, afin de sélectionner la polarisation de la lumière diffusée, des polarisateurs/lames à retard sont placés devant la fente d'entrée du spectromètre.

Outre la délicatesse nécessaire à la réalisation d'un montage comme celui-ci (dit « macro Raman »), les réglages dépendent de beaucoup de paramètres. Pour maximiser le signal reçu, on doit s'assurer que la taille du spot à l'intérieur du spectromètre correspond bien à celle du premier miroir ( $M_3$  sur la Figure III.5), s'assurer que les optiques de polarisation ne dévient pas le spot, s'assurer que les miroirs sont parfaitement alignés, ...

### Spectromètre à triple étage

La lumière collectée par le spectromètre provient de toutes les sources imaginables : de la diffusion sur l'échantillon, aussi bien élastique (Rayleigh) qu'inélastique (Raman) ; de diverses sources de réflexion (échantillon, environnement) ; de photons « parasites » (écran d'ordinateur, LED, ...). Ainsi, afin de minimiser toutes ces pollutions, le montage est orienté de sorte à ce que seule la lumière diffusée entre dans le spectromètre, et l'on a recourt à un spectromètre à triple étage. Dans le cadre

de ma thèse, j'ai utilisé majoritairement un spectromètre T64000 de la marque Horiba Jobin Yvon<sup>i</sup>. Plus généralement, ces spectromètres permettent de se débarrasser d'un maximum de la lumière élastiquement diffusée en se basant sur la dispersion spatiale d'un réseau. Comme on peut le voir sur la Figure III.5, la lumière est diffractée une première fois sur un réseau ( $R_1$ ) puis est sélectionnée spatialement à l'aide d'une fente ( $F_{12}$ ). La lumière restante est ensuite recombinaée à l'aide d'un nouveau réseau ( $R_2$ ). La lumière traverse alors une nouvelle fente ( $F_{23}$ ) que l'on peut également ajuster pour s'absoudre d'éventuelles réflexions internes et par conséquent gagner quelques  $\text{cm}^{-1}$  de coupure supplémentaire. Enfin la lumière restante, filtrée, est diffractée à nouveau sur une CCD, afin d'être analysée. Cette méthode permet de couper plus bas en énergie qu'un spectromètre à simple étage. En revanche, le signal collecté est *de facto* plus faible. Cette méthode est particulièrement adaptée à l'étude des excitations de basses énergies avec une bonne résolution. En revanche, l'étude de fond électronique sur des grandes gammes en énergie sera facilitée avec un spectromètre classique et un réseau adapté.



**FIGURE III.5** – Schéma représentant le montage optique utilisé pour la spectroscopie Raman. On indique par M les miroirs, L les lentilles, F les fentes, R les réseaux dispersifs, P les polariseurs et  $P_1$  le *pinhole* ; à l'exception du premier miroir interne au spectromètre, les autres sont laissés sans légende pour plus de clarté.

i. <https://www.horiba.com/int/scientific/resources/jobin-yvon-history-200-years-of-optical-innovation/instrumentation-1972-1989/triple-configuration-raman-spectrometer-t64000-1988/>

### III.1.2 Cryogénie

Pour atteindre les températures nécessaires à l'étude des diverses transitions de phases des composés auxquels je me suis intéressé durant cette thèse, j'ai utilisé un cryostat ARS adapté pour des mesures optiques par le pôle cryogénie de l'Institut Néel, et alimenté par un compresseur ARS-4HW.

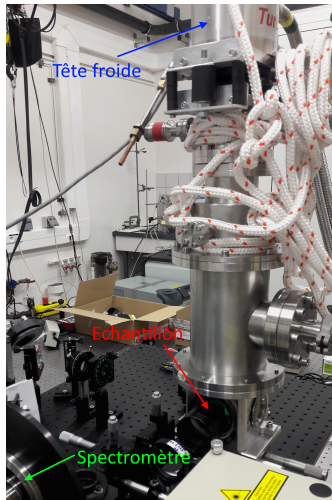


FIGURE III.6 – Photographie du cryostat utilisé durant cette thèse.

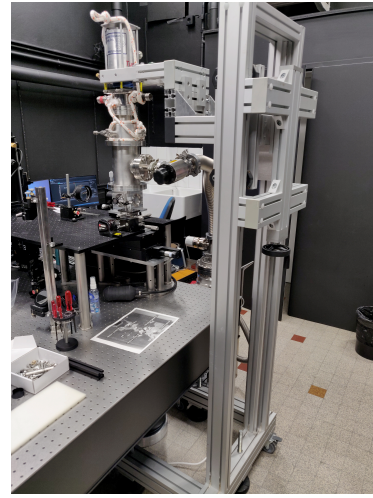


FIGURE III.7 – Photographie du système anti-vibration.

La tête est refroidie à l'aide d'une circulation fermée d'hélium gazeux. Le cycle thermodynamique utilisé est une réfrigération de Gifford-MacMahon [GIFFORD, 1966]. Celui-ci se décompose en quatre étapes :

- De l'hélium est injecté sous pression dans la chambre à volume constant, pour cela de l'hélium est également inséré de l'autre côté du piston afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique.
- Le piston se détend afin de maximiser le volume à pression constante.
- La vanne haute pression est fermée au profit de la vanne basse pression afin de relâcher la pression à volume constant et de refroidir le gaz présent dans le régénérateur.
- Enfin le volume est de nouveau minimisé et le gaz restant est libéré avant une nouvelle charge de gaz sous pression.

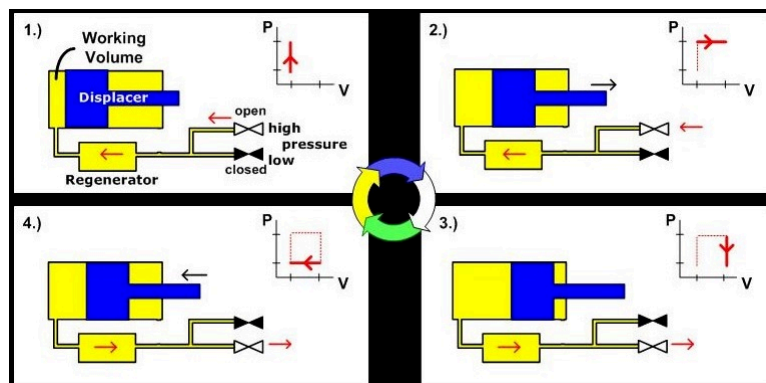


FIGURE III.8 – Schéma décrivant un cycle Gifford-MacMahon.

L'avantage de cette technique réside principalement dans le fait qu'elle ne dépende pas d'hélium liquide. Nous ne sommes donc pas contraint d'interrompre la mesure pour pouvoir remplir le cryostat. Les signaux issus des composés que j'ai étudié étant très faibles, les acquisitions ont pu

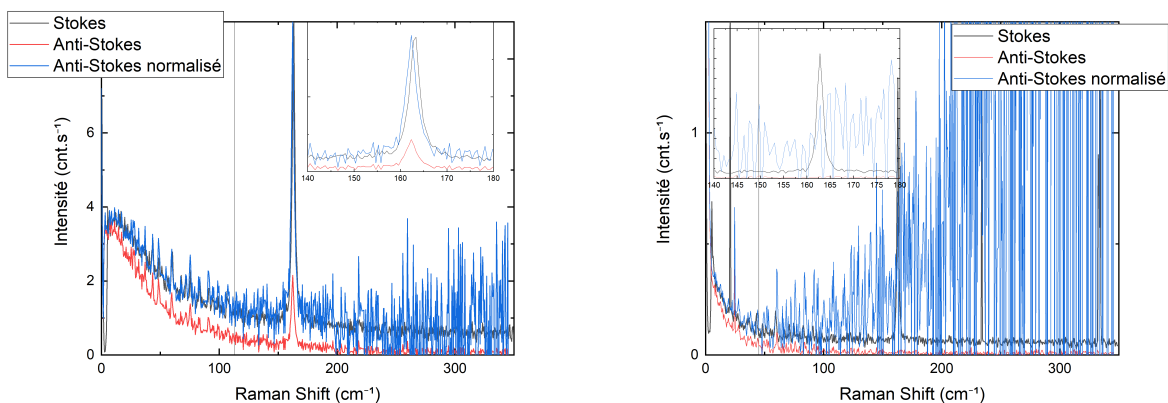
être très longues, et cette spécificité fut un véritable avantage. Les températures minimales que l'on peut atteindre sont plus élevées qu'avec un cryostat classique. En moyenne, durant cette thèse, la température de base était de 8K. Deuxièmement, le compresseur et le piston provoquent beaucoup de vibrations qui se transmettent à l'espace échantillon. Ainsi, afin de pouvoir faire des mesures optiques dans de bonnes conditions, il nous a fallu ajouter un système anti-vibration fait maison. Son fonctionnement est très simple : attraper la tête froide afin de transmettre les vibrations au sol plutôt qu'au cryostat. Le système est assez sensible mais à l'aide d'un bon réglage, l'échantillon ne vibre quasiment plus (voir Figure III.7).

### III.1.3 Extraction de la température

À cause de l'échauffement causé par le laser, il existe un gradient de température entre la température mesurée sur le porte échantillon qui sert de consigne et la température de l'échantillon sous le spot laser. De plus, la vraie température sous le spot laser peut énormément varier d'un composé à un autre (en fonction de la capacité d'absorption de la lumière du matériau et de sa conductivité thermique). Afin de déterminer cette température, j'ai utilisé la propriété III.2 reliant les intensités issues des processus Stokes ( $I_S$ ) et anti-Stokes ( $I_{AS}$ ) à l'aide du facteur de Bose-Einstein :

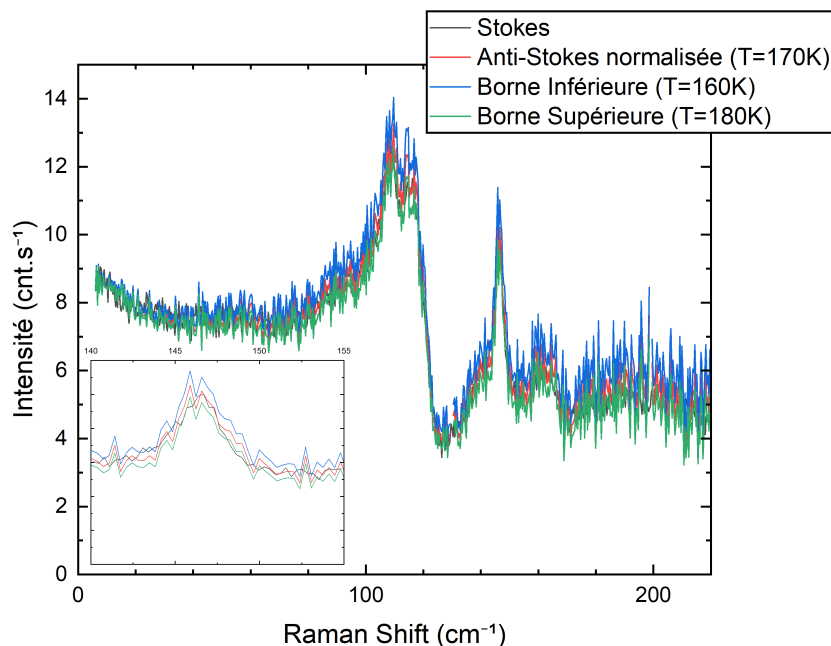
$$I_S = I_{AS} * \left( 1 - \exp\left(\frac{-\hbar\omega_{AS}}{kT}\right) \right) = I_{AS} * \left( 1 - \exp\left(\frac{-\omega_{AS}(\text{cm}^{-1})}{0.695 * T(\text{K})}\right) \right) \quad (\text{III.2})$$

Comme on peut le voir sur la partie gauche de la Figure III.9, le signal anti-Stokes normalisé recouvre parfaitement le signal Stokes. La température estimée est de 162K ( $\approx 113 \text{ cm}^{-1}$ ). Cela veut dire qu'au-delà de cette énergie, la courbe normalisée va commencer à diverger de la partie Stokes. Sur la Figure III.9, on constate que le signal diverge très vite, et en effet si l'on estime la température à partir de la partie à basse énergie, on trouve une température de 65K soit  $45 \text{ cm}^{-1}$ . On voit que par construction, cette technique a pour avantage d'être robuste à haute température : à la fois car le signal anti-Stokes est fort mais également car le facteur de Bose a un effet sur une plus grande gamme en énergie. Par conséquent, à basse température l'absence d'excitation dans le matériau, et donc de signal, conjuguée à la plage réduite de fiabilité rend délicate l'estimation de la température.



**FIGURE III.9** – Comparaison des signaux Stokes et anti-Stokes pour le composé  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  à haute puissance (20 mW) à gauche et à basse puissance (2 mW) à droite. Les insets sont des zooms autour de la position du phonon  $B_{1g}$ . Les lignes verticales représentent l'énergie à partir de laquelle le fit anti-Stokes commence théoriquement à diverger. Dans cet exemple la température nominale est de 4 K.

De manière générale pour ce manuscrit, j'ai déterminé les incertitudes sur la température à partir de cette équation en essayant de trouver les températures qui encadrent bien mes données comme l'on peut le voir sur la Figure III.10.



**FIGURE III.10** – Comparaison des signaux Stokes et anti-Stokes pour le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  pour différentes températures estimées.

## III.2 Spectroscopie Raman en champ intense

*Pour cette partie, je parlerai essentiellement du montage présent au High Field Magnet Laboratory (HFML) sur lequel j'ai eu la chance de travailler durant ma thèse.*<sup>i</sup>

### III.2.1 Optique

#### Contraintes et génération du champ magnétique

Tout d'abord, les champs magnétiques que l'on peut utiliser pour des mesures Raman sont des champs continus. En effet, les acquisitions étant en général assez longues afin d'obtenir une statistique correcte pour la mesure, l'utilisation d'un champ magnétique pulsé rendrait impossible la mesure<sup>ii</sup>. Afin de produire ces champs, plusieurs méthodes sont envisageables : bobine résistive, bobine supraconductrice, ou encore bobine hybride<sup>iii</sup>. Dans notre cas le montage a été réalisé pour une bobine résistive permettant d'atteindre un champ de 30T. Malgré le fait que le champ produit soit continu, le temps de mesure est contraint par le système de refroidissement des bobines d'une part et la consommation électrique d'autre part. En effet, afin de refroidir les bobines, de l'eau issue d'un circuit fermé est injectée pendant l'utilisation et il faut attendre plusieurs heures pour que ce circuit se refroidisse avant de l'utiliser à nouveau. Pour les champs les plus intenses demandant un refroidissement plus important, il n'est pas toujours évident d'obtenir une statistique suffisante pour la mesure durant ce temps imparti.

i. <https://www.ru.nl/hfml/>

ii. Les pulses de champ étant trop courts, avec des temps de recharge trop longs pour pouvoir mesurer en continu.

iii. Ces bobines sont composées d'une combinaison d'une bobine résistive et d'une bobine supraconductrice

Enfin, une mesure Raman va nécessiter que le spectromètre soit placé dans une salle noire à l'abri de signaux parasites, il est donc nécessaire d'installer le montage optique dans une pièce différente. Au HFML, la pièce en question est située à l'étage du dessus, un trou dans le sol permettant de relier le cryostat et le montage optique III.11.

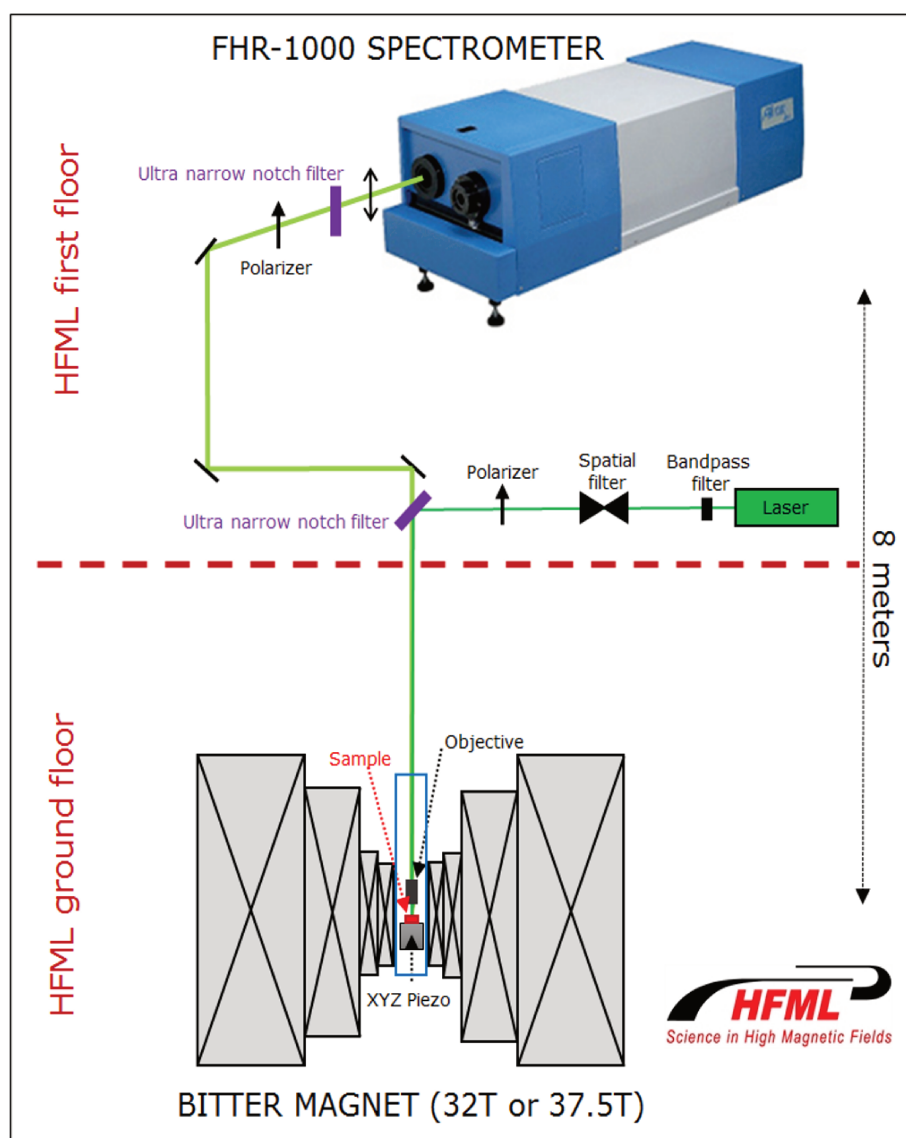


FIGURE III.11 – Illustration du montage optique présent au HFML pour des mesures en champ intense.

### Parcours optique

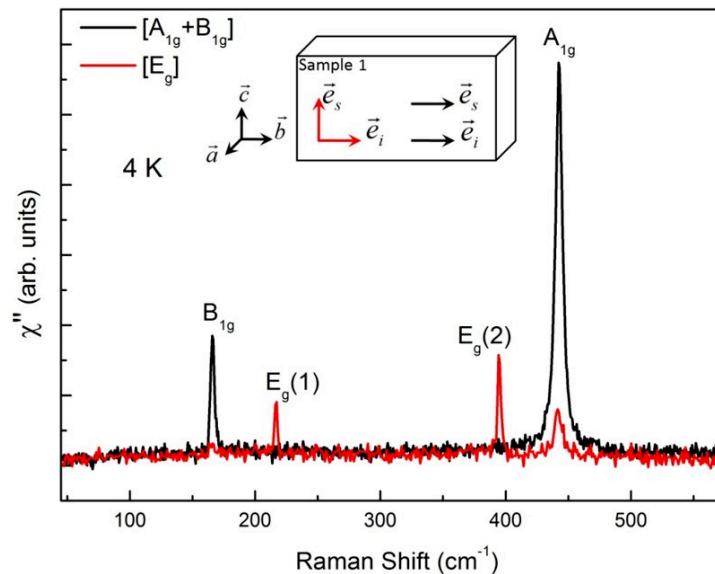
La particularité de ce montage comme mentionné ci-dessus est que celui-ci se situe dans une pièce à part. La distance que parcourt la lumière sur l'intégralité du parcours optique est d'environ 7 m. Ainsi, il faut être très rigoureux sur les réglages si l'on veut obtenir le meilleur signal. De plus, celui-ci est pollué par les raies Raman de l'air. Afin de s'absoudre un maximum de cette contribution, un tube peint en noir et mis sous vide a été mis en place pour relier les deux salles. À l'aide de ce système, la contribution de l'air est minimisée, mais il reste tout de même un signal qui peut être non négligeable, je détaillerai plus bas comment traiter les données dans cette configuration.

En ce qui concerne les aspects purement optiques, le parcours incident est sensiblement le même que pour les mesures faites à Grenoble. Une différence est à souligner concernant un filtre Bragg qui est utilisé à la fois en transmission et en réflexion pour transmettre/récupérer le signal à/de l'échantillon. La collection est en revanche relativement différente. En effet, elle est basée sur la combinaison de plusieurs filtres Bragg et d'un spectromètre simple. Plusieurs remarques :

- Tout d'abord, à l'aide d'un tel montage, nous avons réussi à atteindre des énergies similaires au montage triple soustractif présent à Grenoble, soit de l'ordre de  $6 \text{ cm}^{-1}$ .
- L'avantage principal est la versatilité de ce montage. Un tel montage est adapté que ce soit pour l'étude des basses énergies, ou pour l'étude de fonds électroniques.
- Enfin il permet même de faire d'autres mesures optiques que le Raman, comme des mesures de photoluminescence.

### Effet Faraday

Comme je l'ai déjà souligné plusieurs fois dans ce manuscrit, une étude utilisant la spectroscopie Raman va se baser sur l'utilisation de règles de sélection claires par le biais du choix des polarisations incidentes et collectées. Une difficulté supplémentaire en champs est que la polarisation de la lumière tourne lorsque la lumière traverse un champ magnétique dans la matière, il s'agit de l'effet Faraday. Ainsi, il faut tenir compte de ce décalage. Si les règles de sélection et le signal de l'échantillon le permettent, il est possible d'effectuer cet ajustement en regardant les intensités respectives des phonons (voir Figure III.12). Il est également possible d'utiliser des polarisations circulaires pour s'absoudre de cette contrainte. Le choix de l'une ou l'autre méthode dépend des symétries que l'on souhaite sonder.



**FIGURE III.12** – Spectres Raman du composé  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  <sup>i</sup> mettant en lumière des règles de sélection claires.

### III.2.2 Estimation de la contribution de l'air

Comme évoqué plus haut, l'air possède une réponse Raman. Comme on peut le voir sur la Figure III.14, le signal est plus intense à basse énergie jusqu'aux alentours de  $200 \text{ cm}^{-1}$ . Cela est dû à la contribution de l'air, qui peut devenir problématique quand on s'intéresse aux excitations de basses énergies. Dans le cas de  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  où le signal est très faible, on voit sur la Figure III.13 que la contribution est non négligeable.

i. Ce composé fait partie de la famille des fermions lourds, et non des cuprates ou des A15 sur lesquels mes travaux de thèse s'appuient, néanmoins j'ai pu participer à des mesures sur ce composé (voir Annexe A).

Afin de corriger les courbes, j'ai normalisé les courbes sur l'excitation présente autour de  $60 \text{ cm}^{-1}$ , qui est la plus intense, puis j'ai directement soustrais cette contribution (voir Figure III.13). Pour d'autres mesures, comme celles effectuées sur la famille des cuprates, l'air peut être négligé comme on peut le voir sur la Figure III.15 où le signal est très faible.

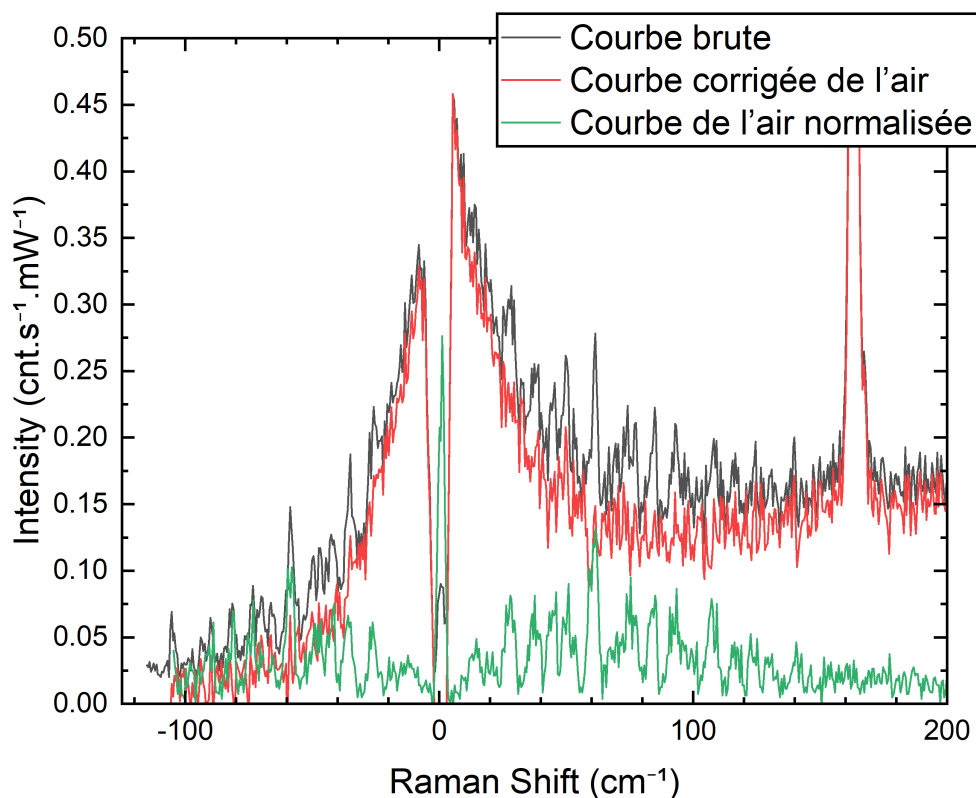


FIGURE III.13 – Spectre Raman comparant l'intensité de l'air à celle d' $\text{URu}_2\text{Si}_2$ . Le spectre en rouge a été obtenu après soustraction de la contribution de l'air.

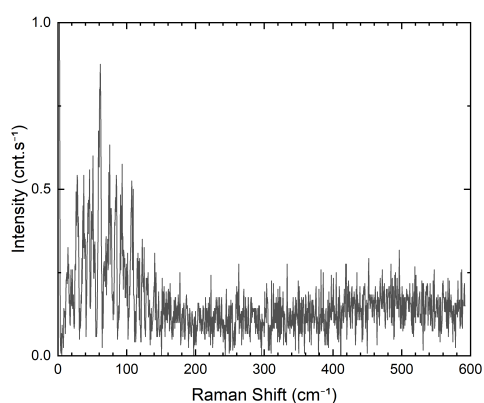


FIGURE III.14 – Spectre Raman de l'air.

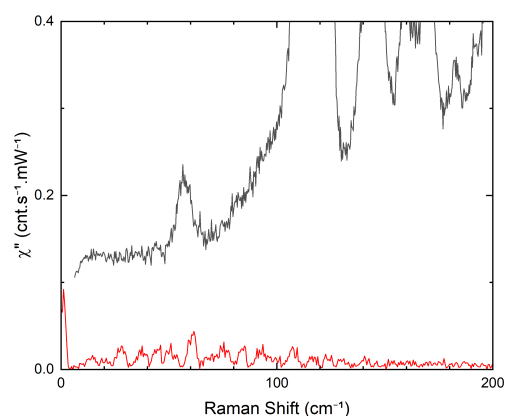


FIGURE III.15 – Spectre Raman comparant l'intensité de l'air à celle d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ .



### III.3 Spectroscopie Raman sous haute pression

#### III.3.1 Cellule pression à enclumes de diamant

Afin de produire des hautes pressions, l'idée est de produire la plus grande force possible sur une surface minimale. Pour cela, des diamants sont utilisés pour leur forte résistance à la compression. J'ai donc utilisé des cellules de type *Diamond Anvil Cell*. Celles-ci sont composées de deux pièces métalliques se vissant l'une dans l'autre. À l'intérieur sont fixés deux sièges en carbure de tungstène sur lesquels sont collés les deux diamants qui permettent d'obtenir des hautes pressions.

Ces sièges sont ajustables, permettant ainsi l'alignement des diamants. En effet, le point clé pour pouvoir atteindre des hautes pressions sans casser les diamants est tel que, chaque élément de la cellule soit parfaitement ajusté avec les autres de sorte à ce que les surfaces des diamants soient parallèles l'une par rapport à l'autre. Ces diamants sont reliés par un joint métallique percé qui joue le rôle de chambre de pression, dans laquelle seront placés les échantillons.

L'un des deux sièges (et donc l'un des deux diamants) est poussé grâce à une membrane métallique qui se gonfle avec un gaz sous pression (l'autre étant immobile). Les deux diamants sont donc ainsi pressés l'un contre l'autre, produisant dans la chambre une pression pouvant atteindre 100 GPa. Afin d'assurer une transmission hydrostatique de la pression, l'intérieur de la cellule est baignée dans un gaz. Dans notre cas, nous utilisons de l' $^4\text{He}$  pour ses propriétés optiques d'une part : le signal Raman de ce gaz est faible et ne vient donc pas perturber la mesure, et pour ses propriétés hydrostatiques d'autre part :  $^4\text{He}$  se solidifie à relativement basse pression ( $\approx 12$  GPa) à 300 K, mais forme un solide mou assurant une bonne hydrostaticité [KLOTZ *et al.*, 2009]. Il est enfin possible de modifier la pression *in situ* en modifiant la pression dans la membrane avec un autre circuit fermé d' $^4\text{He}$  (voir Figure III.16).

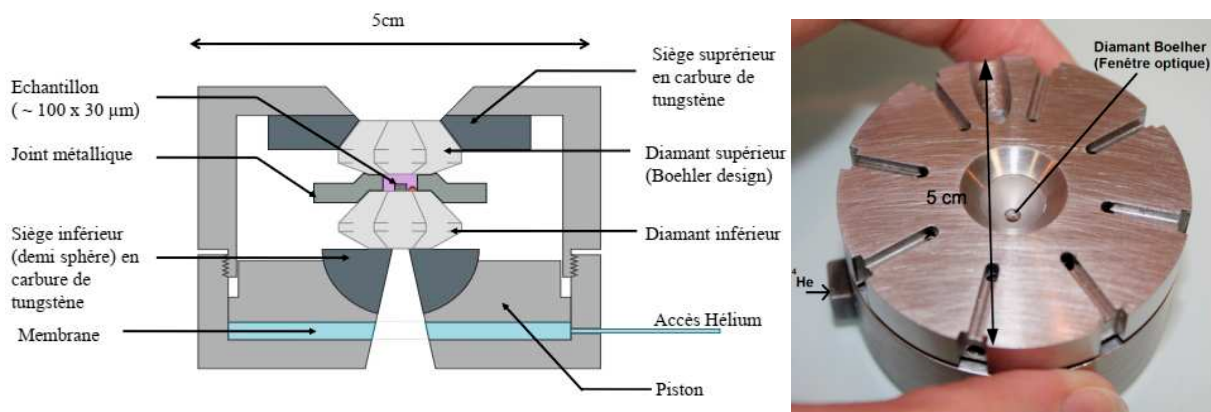


FIGURE III.16 – Schéma et photo de la cellule de haute pression à enclume de diamant à membrane (DAC).

#### III.3.2 Montage de la cellule

Durant ma thèse, j'ai monté une cellule de ce type à partir des pièces de base. Je vais détailler dans cette partie quelles en sont les étapes de montage.

### Ponçage des sièges

Comme je l'ai mentionné précédemment, il est essentiel que chaque pièce soit parfaitement ajustée. En ce qui concerne le siège supérieur, il faut que la surface qui sera plaquée contre la cellule soit lisse. Même constat pour la partie plane du siège inférieur. Pour cela, j'ai poli chaque pièce à la main jusqu'aux résultats attendus. Pour vérifier ces résultats, j'ai mesuré la largeur des rayures restantes au fur et à mesure du polissage, et j'ai pu compter sur l'aide de G.KAPOUJYAN du SERAS pour mesurer la planéité.

Pour ce polissage, j'ai utilisé une plate-forme tournante sur laquelle je pouvais placer des disques de papiers à poncer ou des disques avec un revêtement en tissu particulier permettant de disposer de la pâte diamantée fine sur le disque. Pour commencer, afin de dégrossir le travail, j'ai utilisé divers papiers à poncer de densité 1200 puis 2500, ce qui correspond à une taille d'environ 14  $\mu\text{m}$  et 6  $\mu\text{m}$  respectivement. Les sièges étant fabriqués dans une matière très dure (carbure de tungstène) cette méthode est peu efficace et très lente. Puis j'ai continué à réduire la taille des grains en utilisant de la pâte diamantée 30, 15 et enfin 9 nm. Ce travail nécessite beaucoup de patience et de constance afin de poncer de manière équivalente toute la surface. Une astuce est de dessiner des huit sur le disque afin de ne pas forcer que sur un seul côté. Le diamant étant d'une dureté légèrement supérieure à celle du carbure de tungstène (10 contre 9 sur l'échelle de Mohs), la pâte diamantée est plus efficace. Cependant, les grains étant plus fins, il faut passer beaucoup plus de temps pour réussir à supprimer les rayures d'un diamètre trop grand comparé à la taille des grains. D'où l'importance de la première étape, même si visuellement après 1h de ponçage la surface ne semble pas être altérée par le papier à ponce, la profondeur des rayures est réduite.

Il faut également s'assurer que la partie sphérique du siège inférieur s'ajuste parfaitement dans la cellule. Pour cela, j'ai directement placé la demi-sphère sur un tour mécanique, sur laquelle j'ai déposé un peu de pâte diamantée, et j'ai poncé la cellule directement en venant forcer contre la demi-sphère en rotation. Afin que les pièces soient ajustées, j'ai continué ainsi en diminuant progressivement la taille des grains. Pour le vérifier, on peut recouvrir la cellule de feutre et tenter de l'effacer avec la demi-sphère. Si le feutre s'efface de manière homogène c'est que les deux pièces sont bien ajustées.

### Perçage du siège Bohler

Enfin le siège supérieur possède un trou venant accueillir le diamant Bohler (forme de diamant particulière afin d'avoir un angle de collection plus grand) qui sera la fenêtre optique. Pour que le diamant soit parfaitement ajusté, il faut percer à nouveau ce trou en utilisant un foret présentant le même angle que celui du diamant et dont la pointe est diamantée. Cette étape est délicate car le siège est assez fin à son extrémité, et donc fragile, il faut donc utiliser des vitesses de rotation faibles, et augmenter progressivement au besoin, en prenant bien soin de lubrifier la pièce tout au long du perçage.

### Collage et alignement des diamants

Une fois toutes les pièces ajustées, il faut coller les diamants. Pour cela, j'ai utilisé de la Stycast 2850FT, qui est une colle très résistante mécaniquement et thermiquement à basse température. Il est important que le diamant Bohler soit parfaitement ajusté à son siège, aussi pour cela un petit outil a été développé par A.PAWBAKE, ancien post-doc de l'équipe, pour s'assurer de cet alignement (voir Figure III.17). Enfin, il faut aligner les deux diamants l'un par rapport à l'autre. Les diamants sont mis en contact puis éclairés en transmission, si l'alignement est mauvais un coin d'air se forme entre les diamants, et des franges d'interférences apparaissent. Le diamant placé sur la demi-sphère

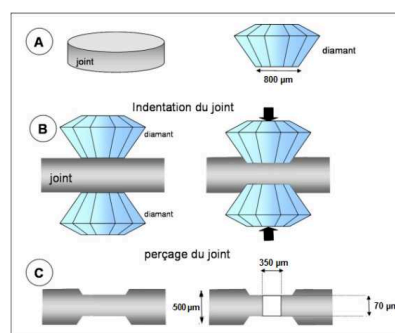
est alors déplacé de sorte à supprimer ces franges. On considère que nous avons atteint un bon alignement lorsque moins de 2 franges sont visibles.



**FIGURE III.17** – Vue en transmission des deux diamants posés l'un contre l'autre. À gauche l'alignement est mauvais on voit distinctement 2 franges d'interférences. À droite l'alignement est correct. GRASSET (2017).

### Indentation du joint

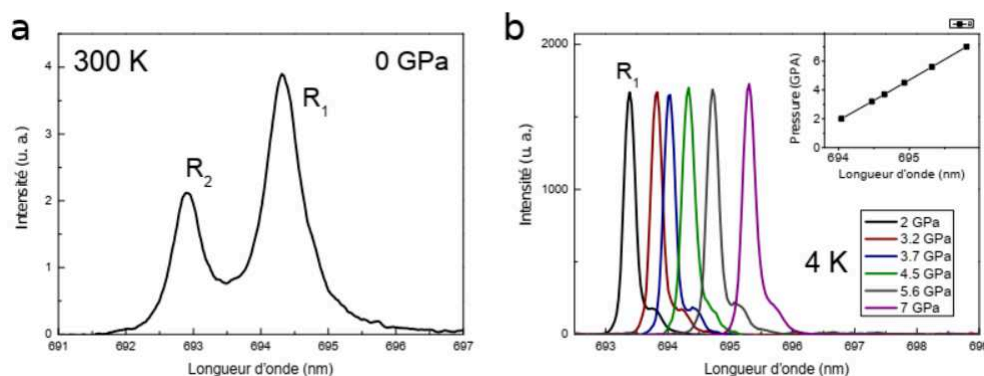
Le joint métallique forme la chambre de pression. Afin d'assurer l'étanchéité entre les diamants et le milieu transmetteur de pression, le joint est déformé mécaniquement avec le diamant en augmentant la pression dans la membrane (et donc en rapprochant les diamants). Au centre de la marque laissée par les diamants, un trou est percé à l'aide de micro-forets de diamètre croissant, jusqu'au diamètre désiré pour la chambre (soit 150  $\mu\text{m}$  dans notre cas) (voir Figure III.18).



**FIGURE III.18** – Étapes pour la préparation du joint.

### Mesure de la pression *in situ*

Afin de mesurer la pression *in situ*, nous utilisons le signal fluorescent du Rubis. En effet, ce signal est très intense et est très sensible aux variations de pression (voir Figure III.19). Ces variations ont été très bien calibrées au fil des années [MAO *et al.*, 1986], et un programme de calcul<sup>i</sup> a vu le jour permettant, en fonction de la température, de calculer la pression à partir de la position du pic R2 de fluorescence.



**FIGURE III.19** – Mesure de la fluorescence du rubis placé dans la cellule (a). Variation de la position du pic R1 pour différentes pressions (b).

i. <http://kantor.50webs.com/ruby.htm>

# À LA RECHERCHE D'UN NOUVEAU MODE DE HIGGS : LA FAMILLE DES CUPRATES

## Sommaire

---

<b>IV.1</b>	<b>YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub></b> . . . . .	<b>56</b>
IV.1.1	Présentation du composé . . . . .	56
IV.1.1.1	Structure cristalline . . . . .	57
IV.1.1.2	Diagramme de phase . . . . .	59
IV.1.1.3	Échantillons et caractérisations . . . . .	62
IV.1.2	Le Raman dans YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6+x</sub> : État des lieux . . . . .	65
IV.1.2.1	Notations . . . . .	65
IV.1.2.2	Phonons dans YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6+x</sub> . . . . .	67
<b>IV.2</b>	<b>Dépendance...</b> . . . . .	<b>71</b>
IV.2.1	...en champ magnétique . . . . .	71
IV.2.2	...en température & en dopage . . . . .	85
IV.2.3	...en longueur d'onde . . . . .	94
IV.2.4	...de l'orientation du champ électrique incident . . . . .	97
IV.2.5	...en illumination . . . . .	97
<b>IV.3</b>	<b>Analyses des résultats</b> . . . . .	<b>102</b>
IV.3.1	Estimation de la température . . . . .	102
IV.3.2	Modèle d'ajustement . . . . .	104
IV.3.3	Résultats & extraction des paramètres . . . . .	108
IV.3.3.1	Évolution sous champ magnétique . . . . .	108
IV.3.3.2	Évolution en température . . . . .	116
IV.3.3.3	Comparaisons & visualisations des paramètres d'ajustement . . . . .	120
IV.3.4	Récapitulatif des observations & analyses . . . . .	125
<b>IV.4</b>	<b>Bi<sub>2-y</sub>Pb<sub>y</sub>Sr<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>6+d</sub></b> . . . . .	<b>127</b>
IV.4.1	Présentation du composé . . . . .	127
IV.4.2	Échantillons . . . . .	127
IV.4.3	Résultats . . . . .	128
<b>IV.5</b>	<b>Discussions et perspectives</b> . . . . .	<b>134</b>
IV.5.1	Conclusions sur les excitations A <sub>1g</sub> . . . . .	134
IV.5.2	Conclusions sur l'excitation B <sub>1g</sub> . . . . .	142
IV.5.3	Conclusions générales et perspectives . . . . .	142

---

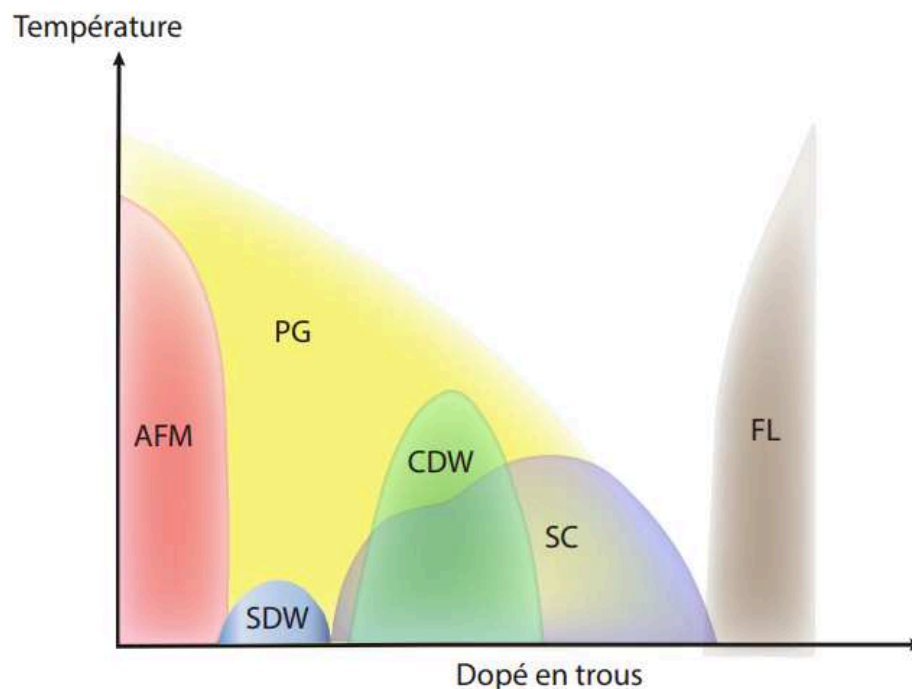
Ce chapitre sera consacré aux travaux que j'ai mené sur les composés  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  et  $\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+d}$ . Pour chacun, je commencerai par une introduction à l'état de l'Art, puis après avoir présenté les cristaux que j'ai utilisés, je détaillerai les différents résultats expérimentaux obtenus.

En 1986, la découverte de la famille des cuprates [BEDNORZ & MÜLLER, 1986] a révolutionné le monde de la supraconductivité. Avec des températures de transitions pouvant atteindre 150 K selon les composés, les cuprates sont également connus pour leurs diagrammes de phase particulièrement complexes IV.1. À ce jour, de nombreuses questions restent en suspens quant à la nature de tous les phénomènes présents dans ces composés.

## IV.1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

### IV.1.1 Présentation du composé

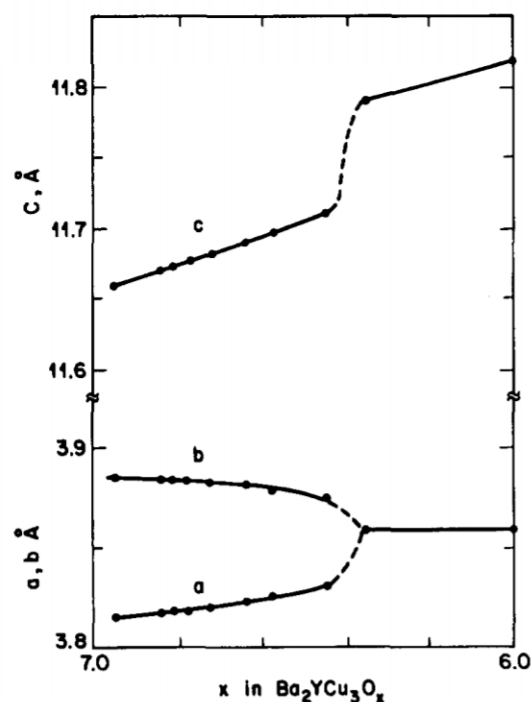
Pour ce travail de thèse, je me suis majoritairement concentré sur un cuprate en particulier :  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . Ce choix a été motivé par des aspects pratiques (accès à des échantillons de qualité) mais également pour la richesse de son diagramme de phase (voir Figure IV.1). Durant ma thèse j'ai concentré mon étude sur des échantillons autour du dôme supraconducteur, je détaillerai la physique des phases présentes autour de cette gamme de dopage dans la partie IV.1.1.2.



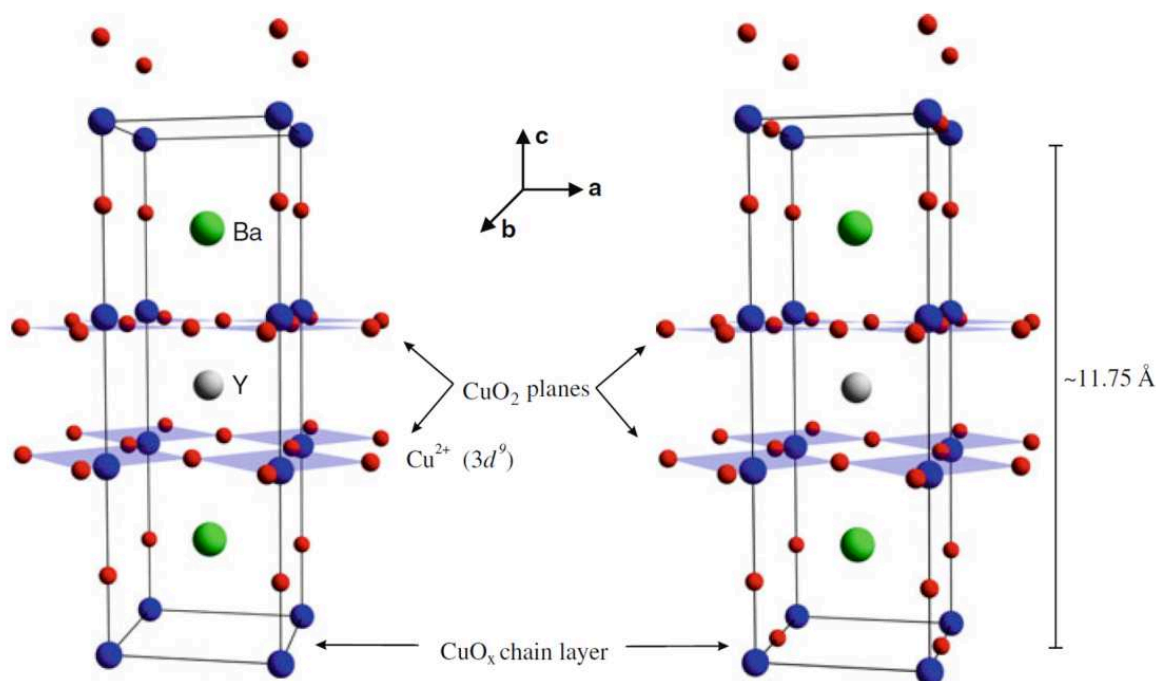
**FIGURE IV.1** – Diagramme de phase schématisé de l'ensemble des cuprates, représentant la température en fonction du dopage en trou [BENHABIB, 2016]. Les différentes phases représentées ici sont les suivantes : anti-ferromagnétisme (AFM), pseudo-gap (PG), onde de densité de spin (SDW), onde de densité de charge (CDW), supraconductivité (SC), et liquide de fermi (FL).

## IV.1.1.1 Structure cristalline

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  est un composé dont la structure cristalline évolue en fonction du dopage. Pas moins de 6 phases différentes sont à compter pour ces composés. Allant d'une structure purement tétragonale lorsque le composé est à dopage nul, à une phase purement orthorhombique pour le dopage maximal (voir Figure IV.4). Comme on peut le voir sur la Figure IV.3, c'est dans le plan (ab) que se trouvent les chaînes CuO qui sont les porteuses du dopage. Les atomes d'oxygène se répartissent sur ces chaînes au fur et à mesure que l'on augmente le dopage en oxygène. Les atomes d'oxygènes ajoutés finissent par repousser ceux déjà présents créant, autour d'un dopage  $x=0.3$ , une distorsion orthorhombique (voir Figure IV.2) puis une succession de phases orthorhombiques caractérisées par la réorganisation des ces chaînes (voir Figure IV.6 & IV.5). Ces transformations dépendent également de la température et restent présentes jusqu'à très haute température (voir Figure IV.4).



**FIGURE IV.2** – Paramètres de maille du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  en fonction du taux d'oxygène. Ces données ont été obtenues à l'aide de diffraction aux neutrons sur des poudres [CAVA *et al.*, 1990].



**FIGURE IV.3** – Schéma illustrant la structure cristalline de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  pour  $x = 0$  à gauche et  $x=1$  à droite [VINOGRAD, 2018].

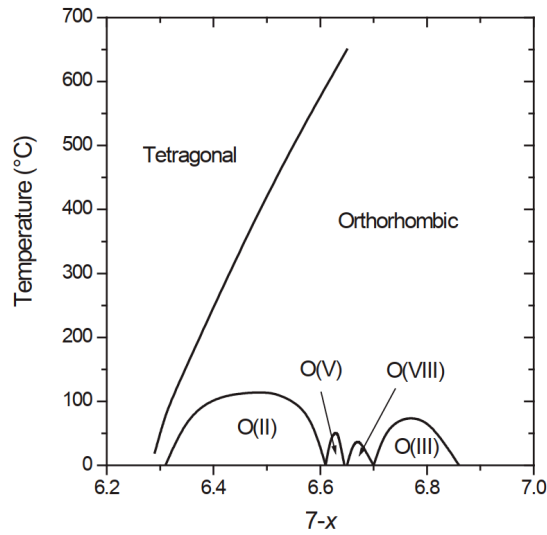


FIGURE IV.4 – Diagramme de phase schématique illustrant qualitativement les différentes phases structurales au sein de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  à haute température (Figure extraite de la présentation de LIANG).

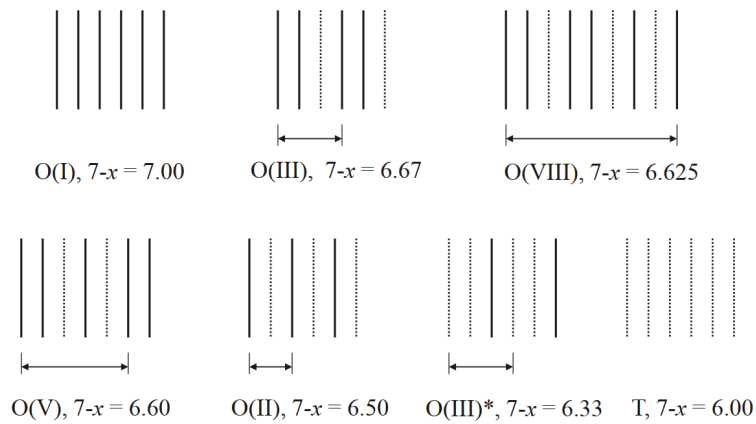


FIGURE IV.5 – Schéma illustrant les différentes phases structurales de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  en fonction du dopage. Le nombre entre parenthèses correspond à la périodicité du motif des chaînes d'oxygènes.

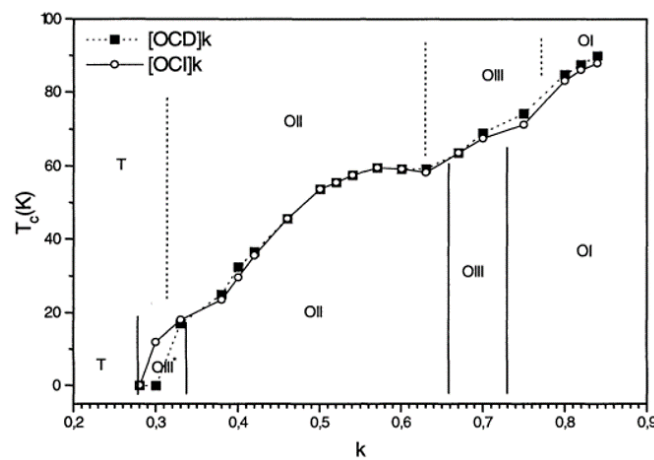


FIGURE IV.6 – Diagramme de phase structurale de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . Ces résultats expérimentaux sont tirés des travaux de CALESTANI *et al.* (1999). Ici la température critique supraconductrice est représentée en fonction de la quantité d'oxygène ( $k=x$ ).

## IV.1.1.2 Diagramme de phase

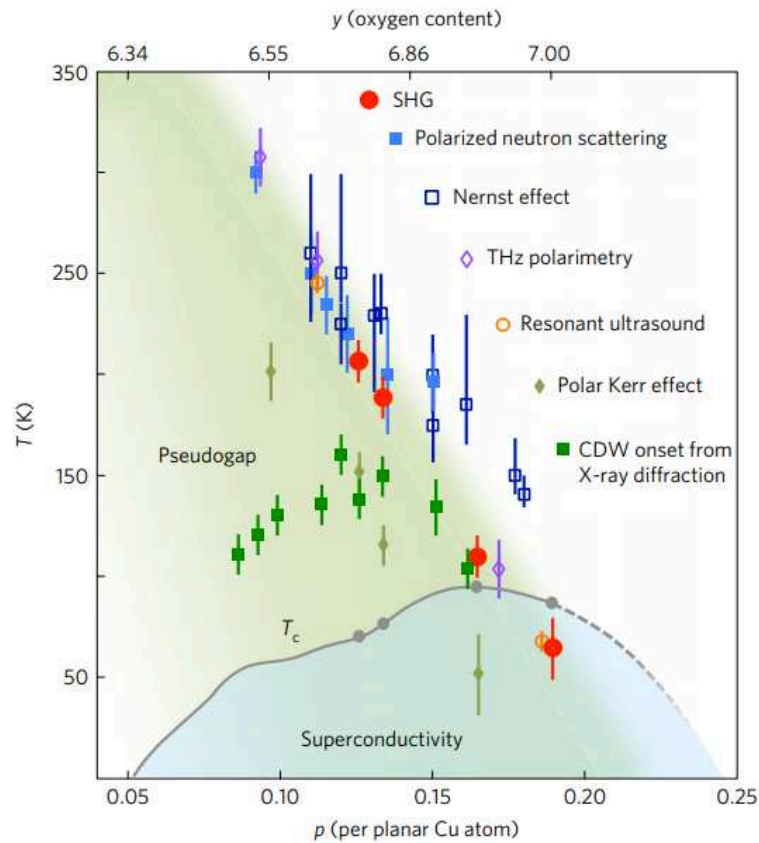


FIGURE IV.7 – Diagramme de phase du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  [ZHAO *et al.*, 2017].

Le diagramme de phase de ce composé est également très riche. En effet, il existe à très faible dopage plusieurs ordres magnétiques (anti-ferromagnétique et onde de densité de spin) et à très haut dopage une phase métallique standard (les matériaux sont très bien décrits par la théorie des liquides de Fermi [CASTRO & DEUTSCHER, 2003; NORMAN *et al.*, 1995]). Je ne vais pas m'attarder ici à décrire cette phénoménologie car les échantillons que j'ai pu étudier se retrouvent en dehors de ces zones de dopages. Le lecteur intéressé pourra trouver une description plus complète dans de nombreux ouvrages ou manuscrits de thèse (celui de LE TACON (2006) par exemple).

La Figure IV.7 représente un zoom sur la région que j'ai étudiée. On y retrouve un large dôme supraconducteur, une phase onde de densité de charge, ainsi qu'une phase pseudo-gap.

### Supraconductivité

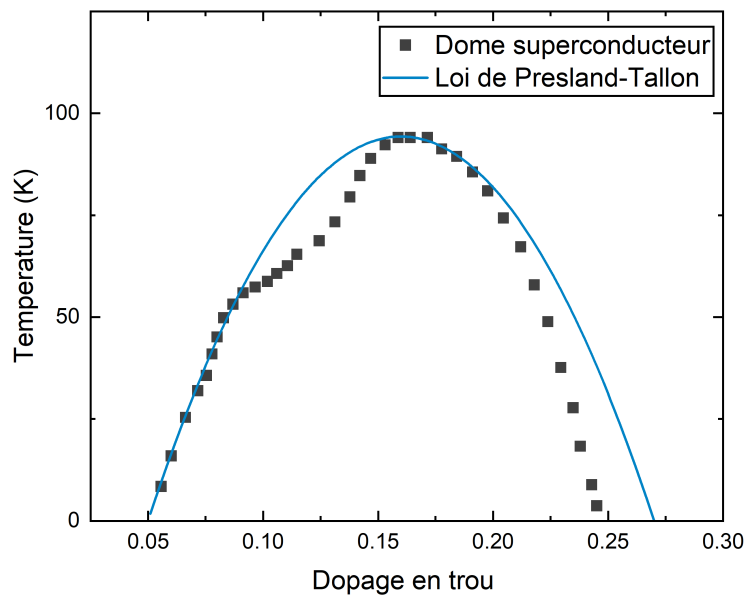
L'état supraconducteur des cuprates, bien qu'étudié depuis des années, pose encore un grand nombre de questions quant à sa nature précise. Je vais dans ce paragraphe résumer les principales observations et conclusions faites à propos de cette phase.

Tout d'abord, cette phase est observée pour des dopages compris entre 5% et 30% en trous, avec un maximum de la température critique autour de 16%. Une bonne approximation de cette dépendance en dopage est donnée par la loi de Presland-Tallon [PRESLAND *et al.*, 1991] :

$$\frac{T_c}{T_c^{\max}} = 1 - 82.6 \times (p - 0.16)^2 \quad (\text{IV.1})$$

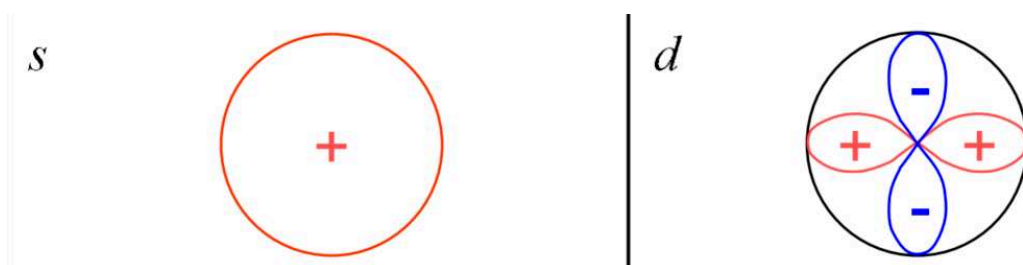


Cependant cette loi n'est pas valide pour  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  qui s'écarte singulièrement de cette loi à haut dopage et également autour de 13% (soit  $p \approx \frac{1}{8}$ ) en trous (voir Figure IV.8). LIANG *et al.* (2006) expliquent que l'écart autour du dopage  $p \approx \frac{1}{8}$  est dû à la formation de modulations de charge qu'il interprète comme des *charge stripes* dans ces matériaux. Cette ordre est caractéristique de la classe des cuprates à base de lanthane (LSCO) et correspond à une fluctuation spatiale, selon la direction cristallographique « a », de la charge et du spin. Les vecteurs d'onde associés à ces modulations sont tels que  $\delta_{\text{charge}} = 2\delta_{\text{spin}}$  conduisant à une alternance dans l'espace réel de charges/spins ordonnés rappelant des zébrures. Plus récemment, les modulations de charge dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ont été interprétées plutôt comme des ondes de densité de charge, présentées dans le paragraphe IV.1.1.2. Pour plus de détails voir [TRANQUADA, 2012]. L'écart à haut dopage est cependant toujours débattu.



**FIGURE IV.8** – Diagramme de phase du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  extrait de ZHAO *et al.* (2017), représentant la température en fonction du dopage en trous, sur lequel a été ajoutée la loi de Presland-Tallon pour ce composé [PRESLAND *et al.*, 1991 ; LIANG *et al.*, 2006].

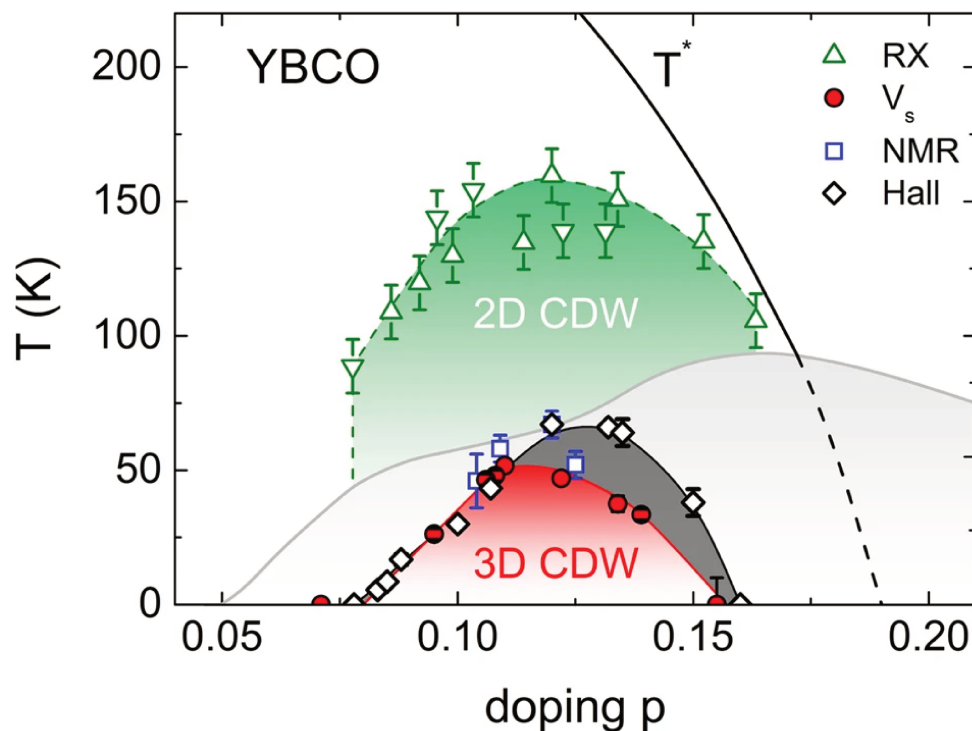
Très tôt dans l'étude de ces composés, il a été mis en lumière notamment grâce à l'observation de l'effet Josephson [ESTÈVE *et al.*, 1987] que les cuprates possèdent des paires de Cooper, comme pour les supraconducteurs conventionnels. En revanche, des mesures de longueurs de pénétration HARDY *et al.* (1993) ont montré que la symétrie du gap supraconducteur est de type *d-wave* (voir Figure IV.9). Ce résultat, non compatible avec une théorie BCS standard, suggère que le mécanisme d'appariement des paires de Cooper est peut-être plus complexe qu'une interaction phonon-électron. Depuis, la recherche de ce mécanisme n'a toujours pas aboutie, et de très nombreuses observations et théories ont vu le jour.



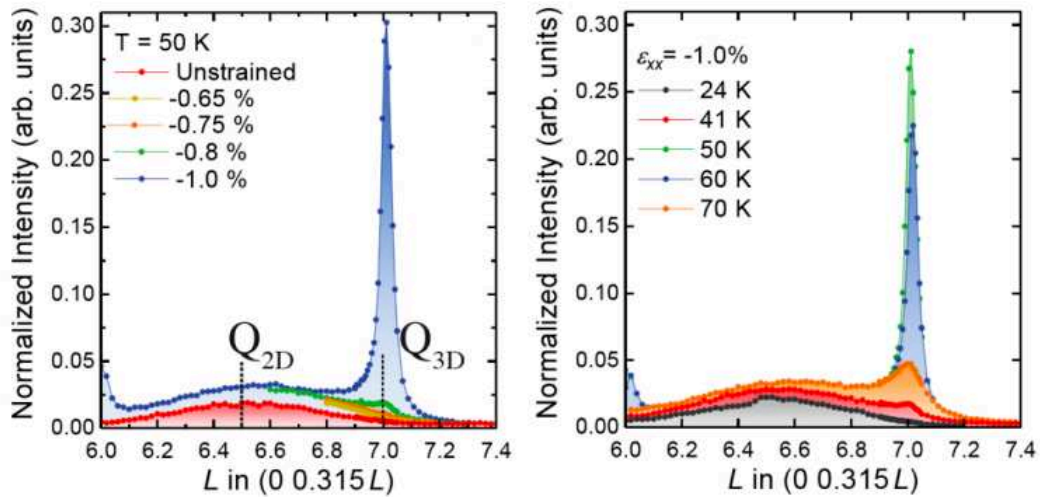
**FIGURE IV.9** – Schéma représentant les symétries *s-wave* à gauche et *d-wave* à droite.

### Onde de densité de charge

La découverte d'un ordre de charge au sein de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  s'est faite relativement récemment. WU *et al.* (2011) ont observé à basse température et sous champ magnétique le dédoublement d'une raie RMN, caractérisant la présence d'un ordre de charge. Ce dernier correspond à une interaction de courte portée, c'est-à-dire que la cohérence quantique est établie sur une courte distance. GHIRINGHELLI *et al.* (2012) ont permis de mettre en lumière la nature incommensurable de cette onde de densité de charge, caractérisée par un vecteur  $q_{\text{CDW}} = (0, 0.31, 0.5)$ . Ces auteurs ont également montré que cet ordre se propage selon les axes a et b. Contrairement aux *stripes* mentionnées plus tôt, cet ordre de charge est associé à la reconstruction de la surface de Fermi, par le biais d'un *nesting* des arcs présents sur la surface de Fermi. Plus tard, GERBER *et al.* (2015) ont montré que sous fort champ magnétique, une nouvelle onde de densité de charge apparaît selon la direction cristallographique c. Ce nouvel ordre longue portée est caractérisé par un vecteur d'onde  $q_{3\text{D}} = (0, 0.31, 1)$  et coexiste avec l'onde 2D. Il est remarquable de noter qu'en dépit d'un vecteur d'onde quasi-identique pour ces deux ordres, ces derniers sont bel et bien différents. De plus, on voit que la température de transition pour la phase 3D est très différente de la phase 2D (voir Figure IV.10). Récemment, KIM *et al.* (2018) ont montré que l'application d'une compression uniaxiale selon l'axe « a » conduit également à la formation de cette onde de densité de charge 3D. Comme on peut le voir sur la Figure IV.11, le vecteur d'onde est le même que sous champ magnétique. En revanche la dépendance en température pour une compression de 1% est très différente, avec une apparition et une disparition de l'ordre de charge de manière très abrupte autour de 50 K.



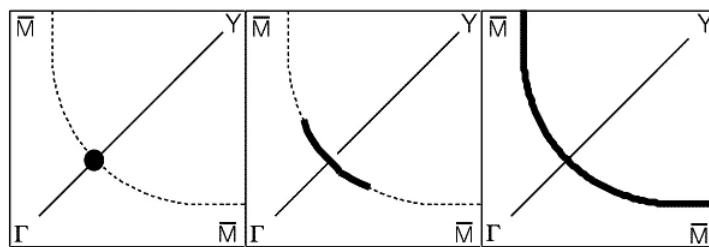
**FIGURE IV.10** – Diagramme de phase du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  [LALIBERTÉ *et al.*, 2018]. La phase 3D CDW est obtenue sous champ magnétique. La partie grisée claire représente la supraconductivité. Les losanges gris sombre représentent les changements de signes observés dans les mesures d'effet Hall, caractérisant une reconstruction de la surface de Fermi.



**FIGURE IV.1.1** – Mesures de diffusion inélastique aux rayons X d'un échantillon de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  sous contrainte uniaxiale. À gauche (respectivement à droite) : Dépendance en contrainte (température) à température (contrainte) constante [KIM *et al.*, 2018].

### Pseudo-Gap

Cette phase, caractéristique de la famille des cuprates, se définit principalement par le fait que la densité d'état diminue progressivement lorsque la température  $T < T^*$ . Observée pour la première fois à l'aide de mesures de RMN à la fin des années 1980 [ALLOUL *et al.*, 1989], cette phase a depuis été mise en évidence par l'ensemble des techniques expérimentales dont nous disposons en physique de la matière condensée (exemples : ARPES [DING *et al.*, 1996], STM [RENNER *et al.*, 1998] ou encore spectroscopie Raman [OPEL *et al.*, 2000; SACUTO *et al.*, 2013]). Ces mesures s'accordent sur l'anisotropie de l'ouverture de ce pseudo-gap : la symétrie serait, comme pour la phase supraconductrice, *d-wave*. Cependant, contrairement à cette dernière, l'ouverture du pseudo-gap est partielle et forme des arcs déconnectés sur la surface de Fermi [NORMAN *et al.*, 1998] (voir Figure IV.12). Ceux-ci évoluent avec la température jusqu'à la fermeture complète du pseudo-gap à  $T^*$ .

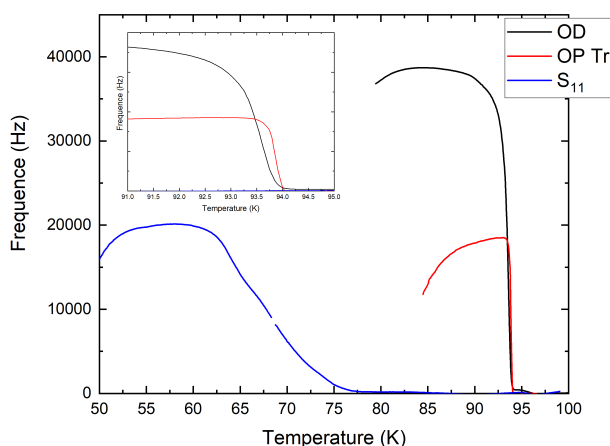


**FIGURE IV.1.2** – Schéma illustrant l'évolution en température des arcs de Fermi caractéristiques de la phase pseudo-gap pour un composé quelconque de la famille des Cuprates. La température est de gauche à droite : inférieure à  $T_c$ , supérieure à  $T_c$  mais inférieure à  $T^*$ , égale à  $T^*$  [NORMAN *et al.*, 1998].

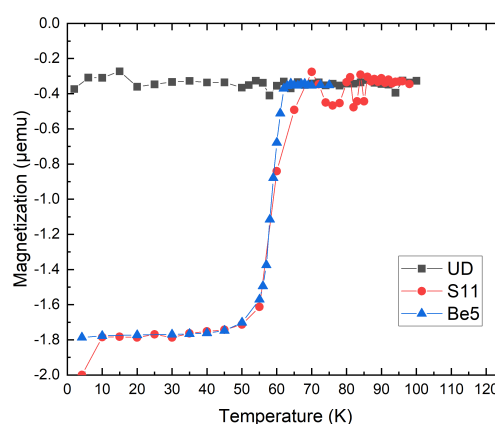
#### IV.1.1.3 Échantillons et caractérisations

Durant ma thèse, j'ai pu travailler sur des échantillons couvrant une large gamme de dopages allant de non dopé à sur-dopé. Ces échantillons ont été fabriqués par l'équipe de A.CARRINGTON à Bristol, et ont été systématiquement dé-maclés. Afin de déterminer avec précision ces dopages, une première méthode consiste à utiliser la température critique [LIANG *et al.*, 2006]. Pour mesurer cette dernière, deux types d'expériences ont été réalisées : la méthode *Proximity Diode Oscillator* (PDO) et la mesure de l'aimantation du matériau. Les mesures de PDO sont des mesures de transport sans

contact. Elles ont été réalisées par l'équipe de A.CARRINGTON (voir Figure IV.13). Les mesures d'aimantation ont été réalisées à l'Institut Néel par A.SULPICE (voir Figure IV.14). Comme on peut le voir sur la Figure IV.14, nous n'avons pas observé de transition supraconductrice pour l'échantillon UD ( $x = 6.26$ ,  $T_c < 2 \text{ K}$ ). Une seconde méthode pour déterminer le dopage,  $y$  compris en phase non supraconductrice, est la diffraction des rayons X sur monocristaux, qui permet soit la détermination du paramètre  $c$ , lequel varie en fonction du dopage, soit l'affinement du taux d'occupation des chaînes [BENZI *et al.*, 2004; LIANG *et al.*, 2006] (voir Figures IV.15 et IV.16). Des mesures de diffraction 4-cercles ont ainsi été effectuées au CEA de Grenoble avec J.PÉCAUT. Ces mesures ont également permis de connaître l'orientation des échantillons, essentielle pour avoir de bonnes règles de sélection. Le tableau IV.1 récapitule l'ensemble de ces mesures.



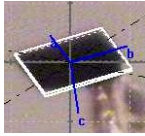
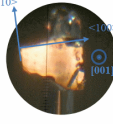
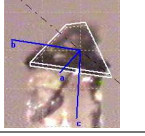
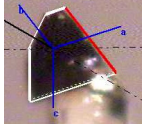
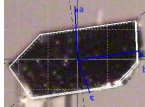
**FIGURE IV.13** – Mesure de la fréquence en fonction de la température réalisée par PDO. Un fond linéaire a été soustrait.



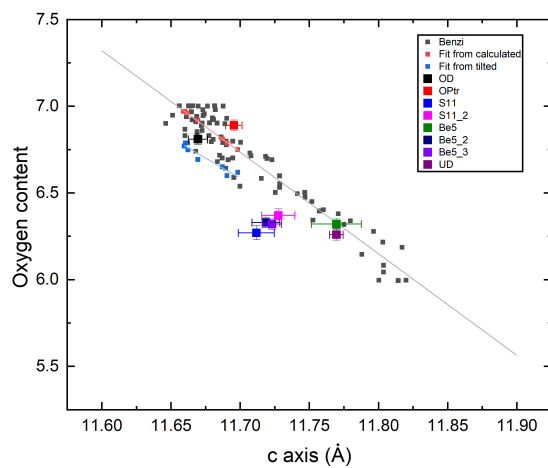
**FIGURE IV.14** – Mesure de l'aimantation en fonction de la température. Les courbes ont été renormalisées.

Comme on peut le voir sur la Figure IV.15, nos points de mesure se retrouvent aux incertitudes près dans le nuage de points présenté par BENZI *et al.* (2004). Ce nuage a été obtenu en compilant des données récoltées dans la base de données ICSD<sup>i</sup>. En revanche, si l'on trace nos points de mesure en fonction du dopage obtenu par l'affinement des données 4-cercles par le logiciel SHELX [SHELDRICK, 2015], on trouve que pour les échantillons de dopage intermédiaire, les données ne collent pas à la littérature (voir Figure IV.16). Pour des dopages plus bas et plus hauts, l'affinement trouve la maille simple connue, ce qui correspond à ce que l'on attend dans ces échantillons (voir Figure IV.4). En revanche, pour les dopages intermédiaires, les données sont insuffisantes pour affiner les sur-structures qui les caractérisent, et résoudre proprement le taux d'occupation en oxygène. À noter que nos mesures de diffraction ont été réalisées à température ambiante, or comme je l'ai présenté dans la partie « Structure cristalline » IV.1.1.1 de ce chapitre, la structure cristalline dépend de la température. On peut notamment remarquer sur la Figure IV.4 qu'à température ambiante, il existe plusieurs transitions de phase structurales selon le dopage. Cela corrobore le fait que la structure soit difficile à déterminer à partir de nos mesures pour les échantillons de dopage intermédiaire. De plus, la longueur de cohérence des chaînes couplée à l'onde de densité de charge mais également aux possibles macles et défauts présents dans cette gamme de dopage font que la mesure du taux d'occupation de l'oxygène n'est pas une donnée pertinente pour en déduire avec précision le dopage. Ainsi, pour ces échantillons, j'ai utilisé la température critique comme critère pour déterminer le dopage en oxygène (trous). En revanche, l'échantillon non dopé (respectivement sur-dopé et optimalement dopé) se retrouve dans la phase tétragonale (orthorhombique) quelle que soit la température, en accord avec nos résultats.

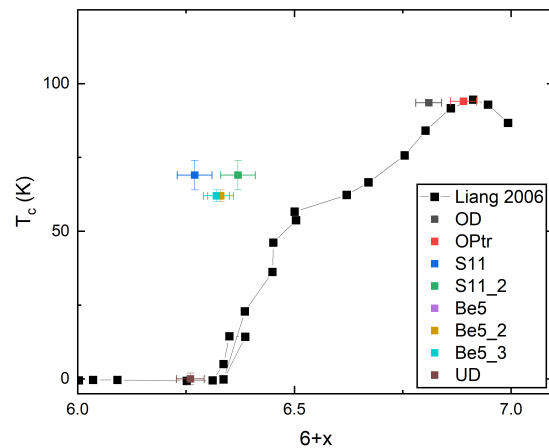
i. <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/en>

Échantillon	c axis	$T_c$ (K)	Structure théorique (mesurée) à 300K	Dopage en oxygène/trous déduit de la $T_c$ (mesuré en diffraction X)	Orientation (diffraction X)
UD	11.7696(5)	< 2 (aimantation)	T (T)	$<0.26 \pm 0.05$ ( $0.26 \pm 0.03$ ) $<0.05$ ( $0.025 \pm 0.01$ )	
Be <sub>5</sub>	11.723(7)	$56 \pm 6$ (aimantation)	OII (O)	$0.52 \pm 0.1$ ( $0.32 \pm 0.03$ ) $0.095 \pm 0.01$ ( $0.05 \pm 0.01$ )	
S <sub>11</sub>	11.7117(13)	$60 \pm 10$ (aimantation) $68 \pm 9$ (PDO) $63.5 \pm 13.5$ (moyenne)	OIII (O)	$0.62 \pm 0.15$ ( $0.32 \pm 0.04$ ) $0.115 \pm 0.03$ ( $0.05 \pm 0.01$ )	
OPTr	11.6954(6)	$93.6 \pm 0.5$ (PDO)	OI (O)	$0.90 \pm 0.01$ ( $0.91 \pm 0.03$ ) $0.162 \pm 0.003$ ( $0.165 \pm 0.01$ )	
OD	11.6695(7)	$91.2 \pm 3$ (PDO)	OI (O)	$0.94 \pm 0.04$ ( $0.81 \pm 0.03$ ) $0.18 \pm 0.01$ ( $0.225^i \pm 0.2$ )	

**TABLE IV.1** – Tableau récapitulatif des échantillons étudiés ainsi que leurs caractéristiques. Les valeurs des dopages ont été déduites à partir de la température critique grâce aux travaux de LIANG *et al.* (2006) et de BENZI *et al.* (2004). Les valeurs des dopages mesurées correspondent au taux d'occupation des chaînes extraites des mesures de diffractions 4-cercles (voir texte). La conversion vers dopage en trous est obtenue à l'aide de la correspondance p/x proposée par LIANG *et al.* (2006).

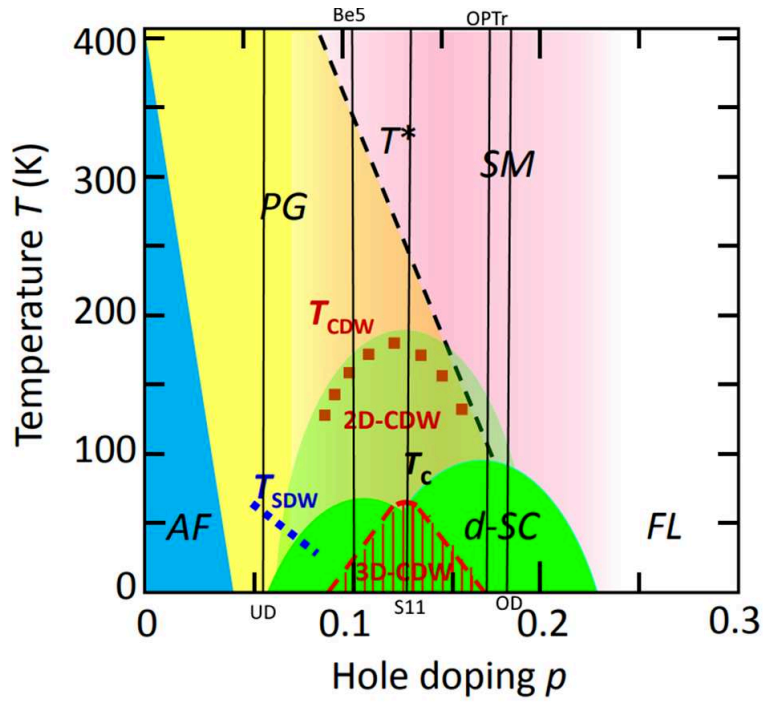


**FIGURE IV.15** – Dopage en oxygène en fonction du paramètre de maille c pour le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . La Figure est reproduite à partir de l'article de BENZI *et al.* (2004) sur laquelle ont été ajoutés les résultats de nos mesures.



**FIGURE IV.16** – Température critique en fonction du taux d'oxygène x pour le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (Figure reproduite à partir de l'article de LIANG *et al.* (2006) sur laquelle ont été ajoutés les résultats de nos mesures.)

i. LIANG *et al.* n'ont pas mesuré d'échantillons portant cette valeur d'axe c, le dopage présenté ici est issu de l'extrapolation proposée par ces auteurs.



**FIGURE IV.17** – Diagramme de phase du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , sur lequel ont été représentés les différents échantillons étudiés durant cette thèse. La Figure a été reproduite à partir de UCHIDA (2021).

## IV.1.2 Le Raman dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ : État des lieux

### IV.1.2.1 Notations

Comme abordé précédemment,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  possède plusieurs phases structurales en fonction du taux d'oxygène. Ainsi, le groupe d'espace utilisé pour la détermination des règles de sélection Raman change en conséquence : lorsque le composé est dans la phase tétragonale, le groupe d'espace correspondant est  $D_{4h}$  tandis que pour les phases orthorhombiques le groupe d'espace est  $D_{2h}$ . Les tableaux ci-dessous regroupent l'ensemble des règles de sélection pour ces deux groupes ainsi que la correspondance entre ceux-ci. Historiquement, la notation  $D_{4h}$  était préférée car les distorsions orthorhombiques à basse température n'étaient pas connues ou négligées. Ainsi, on retrouve dans une grande partie de la littérature une notation  $D_{4h}$  que j'adopterai pour ce manuscrit par défaut. On retrouve ci-dessous la décomposition du vertex Raman pour le groupe  $D_{4h}$  ainsi que les matrices Raman associées :

$$\tilde{\gamma}_k = \tilde{\gamma}_k^{A_{1g}} + \tilde{\gamma}_k^{A_{2g}} + \tilde{\gamma}_k^{B_{1g}} + \tilde{\gamma}_k^{B_{2g}} + \tilde{\gamma}_k^{E_g^{(1)}} + \tilde{\gamma}_k^{E_g^{(2)}} \quad (\text{IV.2})$$

$$\tilde{\gamma}_k^{A_{1g}} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad \tilde{\gamma}_k^{A_{2g}} = \begin{pmatrix} 0 & c & 0 \\ -c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \tilde{\gamma}_k^{B_{1g}} = \begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\tilde{\gamma}_k^{B_{2g}} = \begin{pmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \tilde{\gamma}_k^{E_g^{(1)}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & 0 \\ g & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \tilde{\gamma}_k^{E_g^{(2)}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & g & 0 \end{pmatrix}$$

Les règles de sélection associées sont donc les suivantes :

Configurations	$A_{1g}$	$A_{2g}$	$B_{1g}$	$B_{2g}$	$1E_g$	$2E_g$
$c(V,V)-c$	$ a ^2$	0	$ d ^2$	0	0	0
$c(H,V)-c$	0	$ c ^2$	0	$ e ^2$	0	0
$c(V_{45},V_{45})-c$	$ a ^2$	0	0	$ e ^2$	0	0
$c(H_{45},V_{45})-c$	0	$ c ^2$	$ d ^2$	0	0	0
$c(R,R)-c$	$ a ^2$	$ c ^2$	0	0	0	0
$c(L,R)-c$	0	0	$ d ^2$	$ e ^2$	0	0

**TABLE IV.2** – Règles de sélection pour un échantillon orienté tel que l'axe  $c$  soit parallèle au vecteur de Poynting pour le groupe  $D_{4h}$ .

Le même raisonnement pour le groupe  $D_{2h}$  donne :

$$\tilde{\gamma}_k = \tilde{\gamma}_k^{A_g} + \tilde{\gamma}_k^{B_{1g}} + \tilde{\gamma}_k^{B_{2g}} + \tilde{\gamma}_k^{B_{3g}} \quad (IV.3)$$

$$\tilde{\gamma}_k^{A_g} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \quad \tilde{\gamma}_k^{B_{1g}} = \begin{pmatrix} 0 & e & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \tilde{\gamma}_k^{B_{2g}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & 0 \\ g & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \tilde{\gamma}_k^{B_{3g}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & h \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}$$

Configurations	$A_g$	$B_{1g}$	$B_{2g}$	$B_{3g}$
$c(V,V)-c$	$ b ^2$	0	0	0
$c(H,V)-c$	0	$ d ^2$	0	0
$c(V_{45},V_{45})-c$	$0.25  a+b ^2$	$0.25  d+e ^2$	0	0
$c(H_{45},V_{45})-c$	$0.25  a-b ^2$	$0.25  d-e ^2$	0	0
$c(R,R)-c$	$0.25  a+b ^2$	$0.25  d-e ^2$	0	0
$c(L,R)-c$	$0.25  a-b ^2$	$0.25  d+e ^2$	0	0

**TABLE IV.3** – Règles de sélection pour un échantillon orienté tel que l'axe  $c$  soit parallèle au vecteur de Poynting pour le groupe  $D_{2h}$ .

Enfin, les tables de compatibilité entre  $D_{4h}$  et  $D_{2h}$  en termes de représentations irréductibles et de symétries associées sont données ci-dessous :

$D_{4h}$	$D_{2h}$
$\Gamma_1^+$	$\Gamma_1^+$
$\Gamma_2^+$	$\Gamma_3^+$
$\Gamma_3^+$	$\Gamma_1^+$
$\Gamma_4^+$	$\Gamma_3^+$
$\Gamma_5^+$	$\Gamma_2^+ + \Gamma_4^+$

**TABLE IV.4** – Table de compatibilité des représentations irréductibles pour  $D_{4h}$  et  $D_{2h}$ .

$D_{4h}$	$D_{2h}$
$A_{1g}$	$A_g$
$B_{1g}$	$A_g$
$A_{2g}$	$B_{1g}$
$B_{2g}$	$B_{1g}$
$E_g$	$B_{2g} + B_{3g}$

**TABLE IV.5** – Table de compatibilité des symétries pour  $D_{4h}$  et  $D_{2h}$ .

IV.1.2.2 Phonons dans YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> est un matériau complexe présentant de très nombreuses excitations. Extensivement étudié ces dernières années, un grand nombre d'entre elles ont pu être associées à un mouvement précis des atomes (voir Table IV.6, IV.8, IV.7, & Figure IV.18). La Table IV.6 présente l'ensemble des phonons pour YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> tandis que la Table IV.8 présente l'ensemble des phonons pour YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. Lors du retrait (ou ajout) progressif des oxygènes des chaînes, de nouveaux phonons apparaissent, correspondant aux nouvelles structures orthorhombiques présentées dans la partie IV.3. Ces nouveaux phonons sont répertoriés dans la Table IV.7. En pratique un échantillon sous-dopé va donc présenter un mélange des phonons correspondant à ces trois structures.

Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Symétrie D <sub>4h</sub>	Symétrie D <sub>2h</sub>	Atomes
70	E <sub>g</sub>	B <sub>2g</sub>	Ba
120	A <sub>g</sub>	A <sub>1g</sub>	Ba
148	E <sub>g</sub>	B <sub>3g</sub>	.
149	E <sub>g</sub>	B <sub>2g</sub> + B <sub>3g</sub>	.
150	A <sub>1g</sub>	A <sub>g</sub>	Cu (plans CuO <sub>2</sub> )
150	E <sub>g</sub>	B <sub>2g</sub>	.
191	E <sub>g</sub>	B <sub>3g</sub>	.
208	E <sub>g</sub>	B <sub>2g</sub>	.
209	E <sub>g</sub>	B <sub>2g</sub> + B <sub>3g</sub>	.
302.5	E <sub>g</sub>	B <sub>2g</sub> + B <sub>3g</sub>	.
303	E <sub>g</sub>	B <sub>2g</sub>	.
318	E <sub>g</sub>	B <sub>3g</sub>	.
319	E <sub>g</sub>	B <sub>2g</sub> + B <sub>3g</sub>	.
340	B <sub>1g</sub>	A <sub>g</sub>	O (plans CuO <sub>2</sub> , en opposition de phase)
429	E <sub>g</sub>	B <sub>2g</sub>	.
429	E <sub>g</sub>	B <sub>2g</sub> + B <sub>3g</sub>	.
440	A <sub>1g</sub>	A <sub>g</sub>	O (plans CuO <sub>2</sub> , en phase)
488	E <sub>g</sub>	B <sub>3g</sub>	.
489	E <sub>g</sub>	B <sub>2g</sub> + B <sub>3g</sub>	.
500	A <sub>1g</sub> + B <sub>1g</sub>	A <sub>g</sub>	O (plans BaO)
540	E <sub>g</sub>	B <sub>3g</sub>	.
542	E <sub>g</sub>	B <sub>2g</sub> + B <sub>3g</sub>	.
550	A <sub>1g</sub> + B <sub>1g</sub>	A <sub>g</sub>	Désordre des chaînes selon b
572	E <sub>g</sub>	B <sub>2g</sub>	.
575.5	E <sub>g</sub>	B <sub>2g</sub> + B <sub>3g</sub>	.
580	A <sub>1g</sub> + B <sub>1g</sub>	A <sub>g</sub>	O (selon b, en opposition de phase)
630	A <sub>1g</sub> + B <sub>1g</sub>	A <sub>g</sub>	Désordre des chaînes selon b

**TABLE IV.6** – Tableau récapitulatif des phonons observés dans YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> [GALLAIS, 2003; ILIEV *et al.*, 2008; ILIEV *et al.*, 1996; SACUTO, 1992; McCARTY *et al.*, 1990]. Les symétries reportées ici correspondent à celles reportées par les auteurs d'où cette nomenclature est tirée. La symétrie correspondant à l'autre groupe de symétrie a ensuite été déduite de la Table IV.5. Les « . » correspondent à des déplacements atomiques plus complexes ou non relevés dans la littérature.

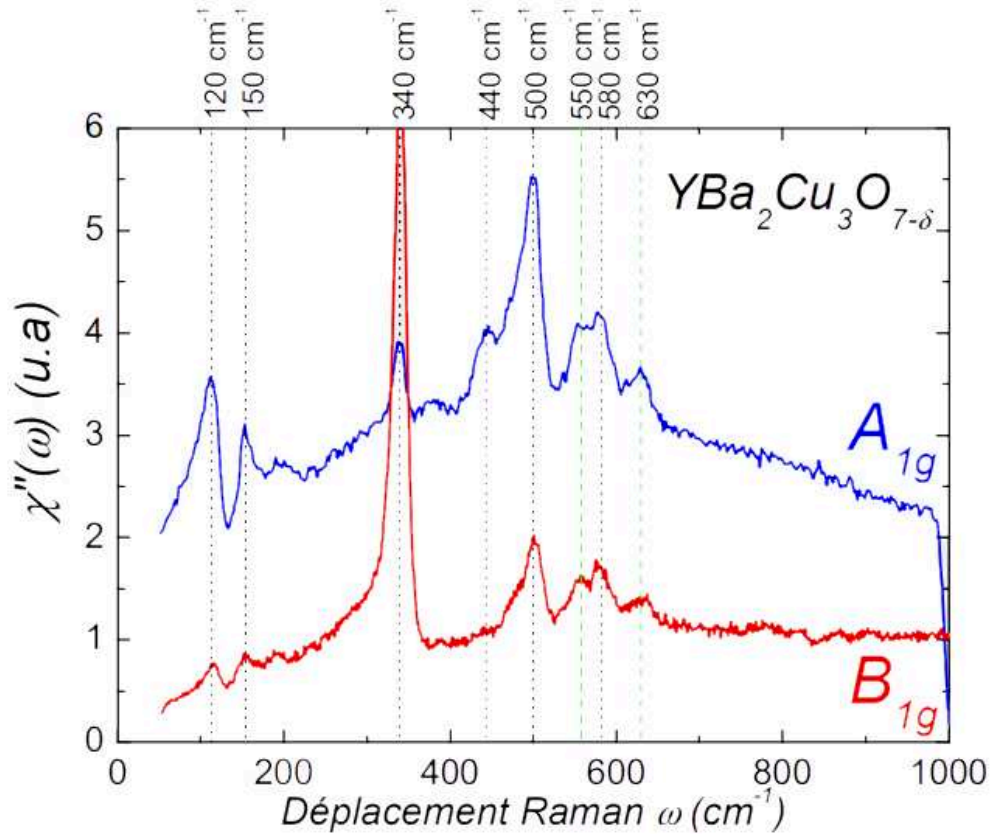


Fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ )	Symétrie $D_{2h}$
125	$A_g$
154	$A_g$
174	$B_{1g}$
190	$B_{1g}$
264	$A_g$
276	$B_{1g}$
322	$A_g$
576	$B_{1g}$
585	$A_g$

**TABLE IV.7** – Tableau récapitulatif des phonons additionnels (comparé aux structures orthorhombique et tétragonale pure) observés dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  [SACUTO, 1992].

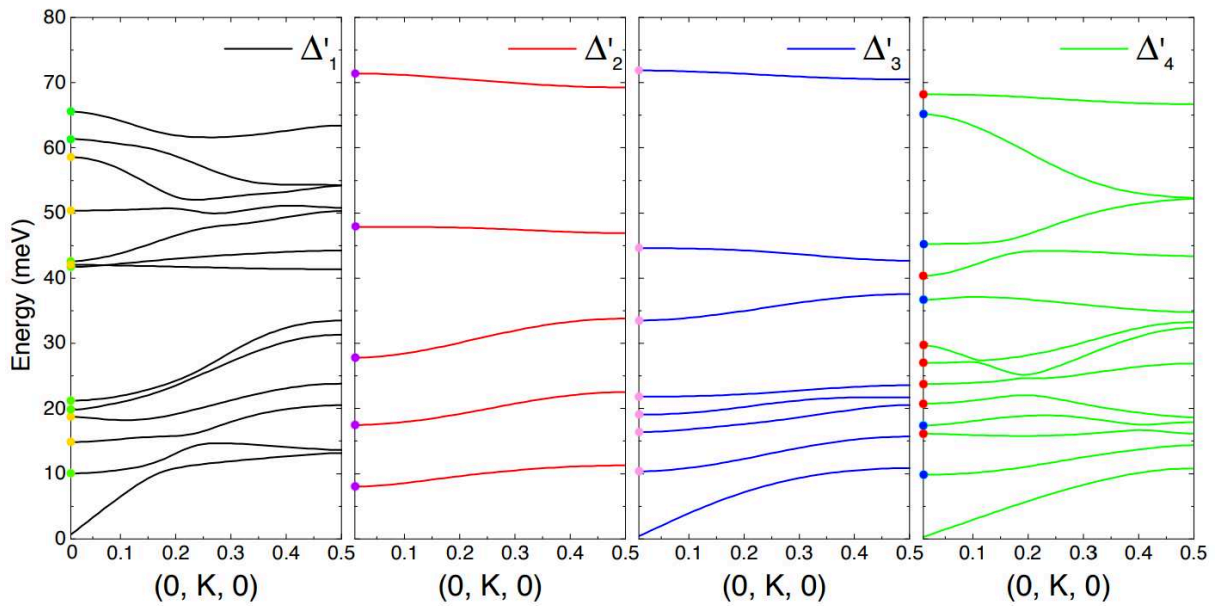
Fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ )	Symétrie $D_{4h}$
113	$A_{1g}$
147	$E_g$
150	$A_{1g}$
170	$E_g$
342	$B_{1g}$
350	$E_g$
453	$A_{1g}$
462	$E_g$
465	$A_{1g}$

**TABLE IV.8** – Tableau récapitulatif des phonons observés dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  [SACUTO, 1992].

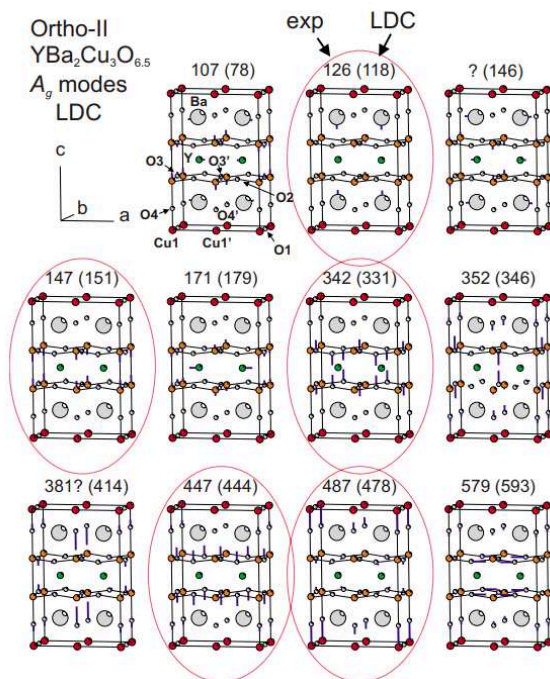


**FIGURE IV.8** – Spectres Raman d'un échantillon  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  illustrant les modes normaux récapitulés dans le tableau IV.6 [LE TACON, 2006].

Ces observations ont été supportées par un grand nombre de calculs [BOHNEN *et al.*, 2003 ; ILIEV *et al.*, 2008]. La Figure IV.19 illustre un calcul de la dispersion des phonons pour  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , où les symétries des phonons en  $\Gamma$  ont été ajoutées en couleur. La Table IV.9 répertorie ces derniers en fonction de leurs symétries. Comme on peut le voir, les calculs sont assez proches des observations relevées dans la Table IV.6, cependant on retrouve plus d'excitations observées que de phonons prédits.



**FIGURE IV.19** – Dispersion des modes de phonons dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  tirée des travaux de BOHNEN *et al.* (2003). Les points en couleur correspondent aux symétries des phonons en  $\Gamma$ . Ainsi les symétries  $A_g$ ,  $B_{2g}$ ,  $B_{3g}$ ,  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  et  $B_{3u}$  correspondent respectivement aux couleurs jaune, violet, bleu, rouge, rose et vert.



**FIGURE IV.20** – Comparaison des modes de phonons calculés (entre parenthèses) et mesurés dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  tirée des travaux de ILIEV *et al.* (2008).

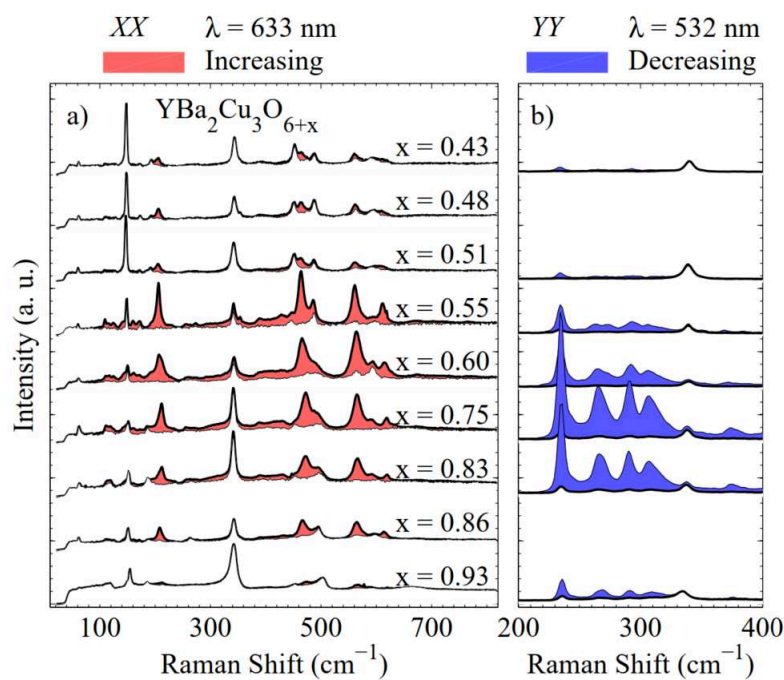
Fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ )	Symétrie $D_{2h}$	Atomes
64.5	$B_{2g}$	Ba
79	$B_{3g}$	Ba
120	$A_g$	Ba
140	$B_{2g}$	Cu(2)
140	$B_{3g}$	Cu(2)
151.5	$A_g$	Cu(2)
224	$B_{2g}$	O(4)
295	$B_{3g}$	O(4)
339	$A_g$	O(2) - O(3)
365	$B_{3g}$	O(2)
386	$B_{2g}$	O(3)
406	$A_g$	O(2)+O(3)
472	$A_g$	O(4)
525.5	$B_{3g}$	O(3)
575.5	$B_{2g}$	O(2)

**TABLE IV.9** – Tableau récapitulatif des phonons calculés dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  BOHNEN *et al.* (2003).

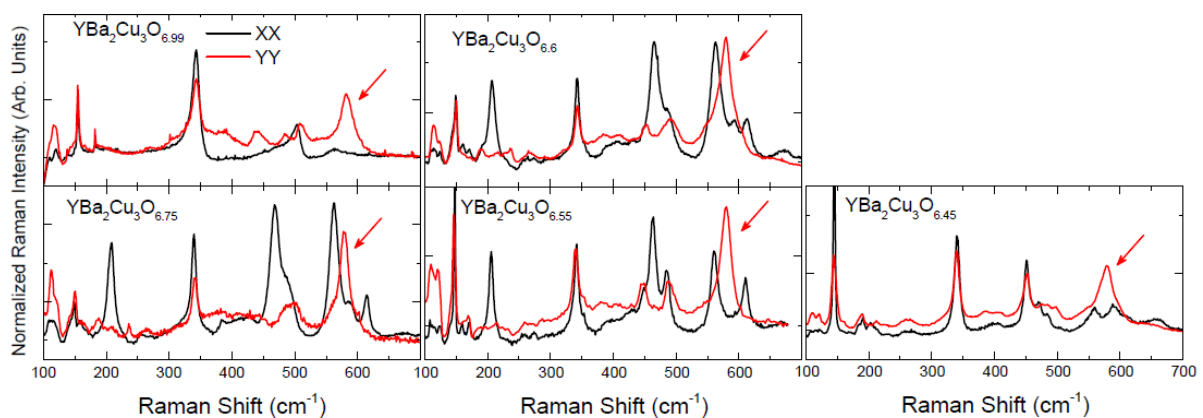
Comme on peut le voir sur la Figure IV.20 on retrouve avec un bon accord les phonons observés reportés dans les Tables IV.6, IV.8 et IV.7. Si l'on compare maintenant les calculs de BOHNEN *et al.* (2003) et de ILIEV *et al.* (2008) on observe qu'aucun phonon n'est attendu pour une énergie inférieure à  $78 \text{ cm}^{-1}$ .

En plus de ces phonons, il a récemment été reporté [GRETARSSON *et al.*, 2018] (voir Figure IV.21) que la présence et/ou l'intensité de certaines excitations dépend du temps d'illumination. Durant ma thèse j'ai pu confirmer et compléter ces observations comme je le détaillerai dans la partie dédiée IV.2.5.

Enfin, la présence et l'intensité de certains phonons dépendent également de l'orientation du champ électrique incident par rapport aux chaînes cuivre-oxygène de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (direction cristallographique a ou b). Comme on le voit sur la Figure IV.22 extraite des travaux de BAKR *et al.* (2013), certains phonons, notamment à  $590\text{ cm}^{-1}$ , apparaissent lorsque le champ électrique incident est parallèle à l'axe b.



**FIGURE IV.21** – Spectres Raman en fonction du dopage et de la longueur d'onde sur des échantillons de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . Les parties colorées représentent le poids spectral additionnel (en rouge) ou retiré (en bleu) des spectres par rapport aux courbes de référence en noir en fonction du temps d'illumination. Cette figure est tirée des travaux de GRETARSSON *et al.* (2018).



**FIGURE IV.22** – Spectres Raman illustrant les phonons dépendant de l'orientation du champ électrique incident par rapport aux chaînes  $\text{CuO}$  [BAKR *et al.*, 2013].

## IV.2 Dépendance...

### IV.2.1 ...en champ magnétique

Dans cette partie, je détaillerai les résultats obtenus sous champ magnétique à l'aide du dispositif expérimental du HFML que j'ai décrit dans la partie III.11. Ces mesures ont été effectuées sur les échantillons nommés  $S_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64$  K) et  $Be_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K) (voir Tableau III.2). Ces mesures ont été faites en utilisant un laser de 660 nm. Nous avons utilisé des polarisations circulaires afin de nous affranchir de l'effet Faraday. Enfin, le champ magnétique est appliqué selon l'axe  $c$  des échantillons (soit la direction perpendiculaire au plan CuO). La coupure sur l'ensemble des spectres de cette partie est de  $6 \text{ cm}^{-1}$ . Les températures notées sur les spectres correspondent aux températures corrigés du facteur de Bose.

Tout d'abord, la Figure IV.24 représente les spectres Raman en fonction du champ magnétique des échantillons sous-dopés  $Be_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K) et  $S_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64$  K) pour les symétries  $A_{1g} + A_{2g}$ . On retrouve l'ensemble des phonons répertoriés dans les Tableaux IV.6, IV.7, & IV.11 ainsi que deux nouvelles signatures : une autour de  $57 \text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 7.1 \text{ meV}$ ) et une remontée à très basse énergie (en dessous de  $20 \text{ cm}^{-1}$ ). Ces deux signatures n'ont, à ma connaissance, pas été reportées dans la littérature.

On constate que les phonons sont pour la plupart particulièrement stables avec l'application du champ magnétique. On note que les excitations situées aux énergies  $57$  et  $363 \text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon  $Be_5$  sont affectées par le champ de manière plus ou moins importante, tandis que seule celle située à  $57 \text{ cm}^{-1}$  est clairement affectée pour l'échantillon  $S_{11}$ . On note que l'excitation située autour de  $57 \text{ cm}^{-1}$  pour ces deux échantillons est fortement affectée par l'application du champ magnétique (voir Figure IV.25) mais que leurs comportements sont différents.

Dans le cas de l'échantillon le plus sous-dopé,  $Be_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K), l'excitation semble ramollir jusqu'à 12T, puis durcir, avec un pic qui reste défini même au plus haut champ. De plus, en dessous de  $11 \text{ cm}^{-1}$  l'intensité augmente jusqu'à 12T également, puis stagne pour les champs au-delà. Enfin, autour de  $72 \text{ cm}^{-1}$ , un petit pic apparaît sur le spectre à 12T et s'étale pour les champs supérieurs (voir le panel du haut IV.25). Pour l'échantillon  $S_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64$  K), la remontée en dessous de  $11 \text{ cm}^{-1}$  ne présente aucune évolution particulière avec l'augmentation du champ magnétique. De plus, le pic à  $57 \text{ cm}^{-1}$  semble disparaître complètement avec le champ, tout en ramollissant de manière monotone. Afin d'étudier quantitativement ces comportements, j'ai entrepris de *fit* ce pic ainsi que la remontée aux basses énergies (voir partie IV.3).

On note également que le fond électronique décroît avec l'augmentation du champ pour les deux échantillons. Usuellement lorsque la supraconductivité est détruite par l'augmentation de la température, le fond électronique décroît aux énergies correspondant au gap supraconducteur (caractérisant ainsi sa fermeture) et croît à basse énergie : le poids spectral associé au continuum de quasi-particules créé par la supraconductivité se redistribue au passage à l'état métallique. Une illustration de ce phénomène est donnée sur la Figure IV.23 [LE TACON, 2006]. Ici, la signature du gap est visible avec un maximum estimé à  $330 \text{ cm}^{-1}$ . Cette redistribution n'est clairement pas mise en évidence sur mes données : le fond diminue sur toute la gamme d'énergies sondée, et ce, de manière qualitativement plus faible comparé à la chute en température (voir partie IV.3.3.1).

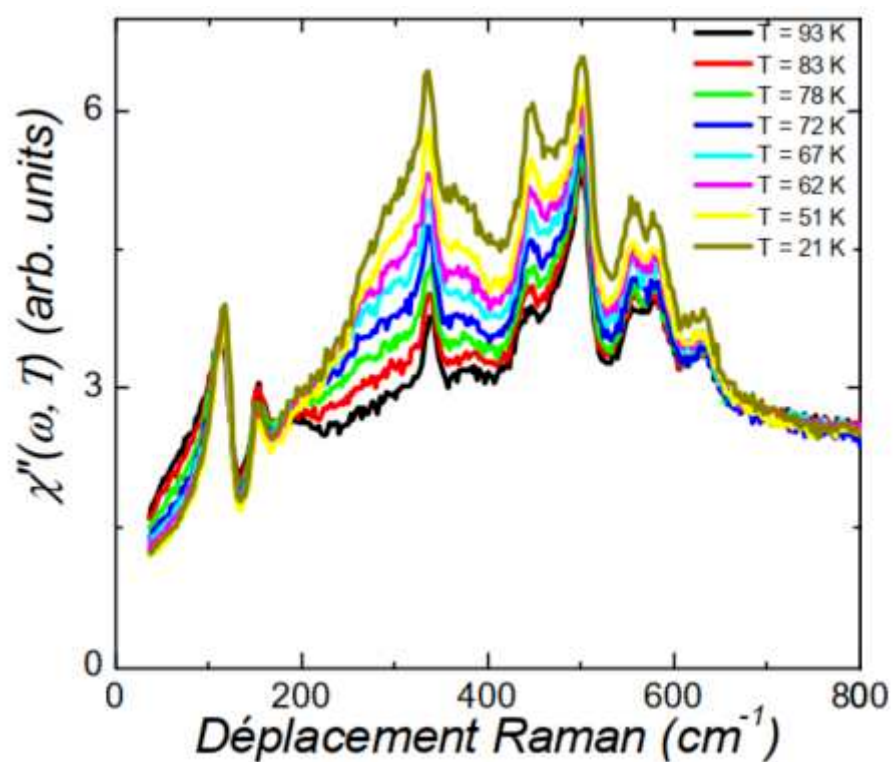
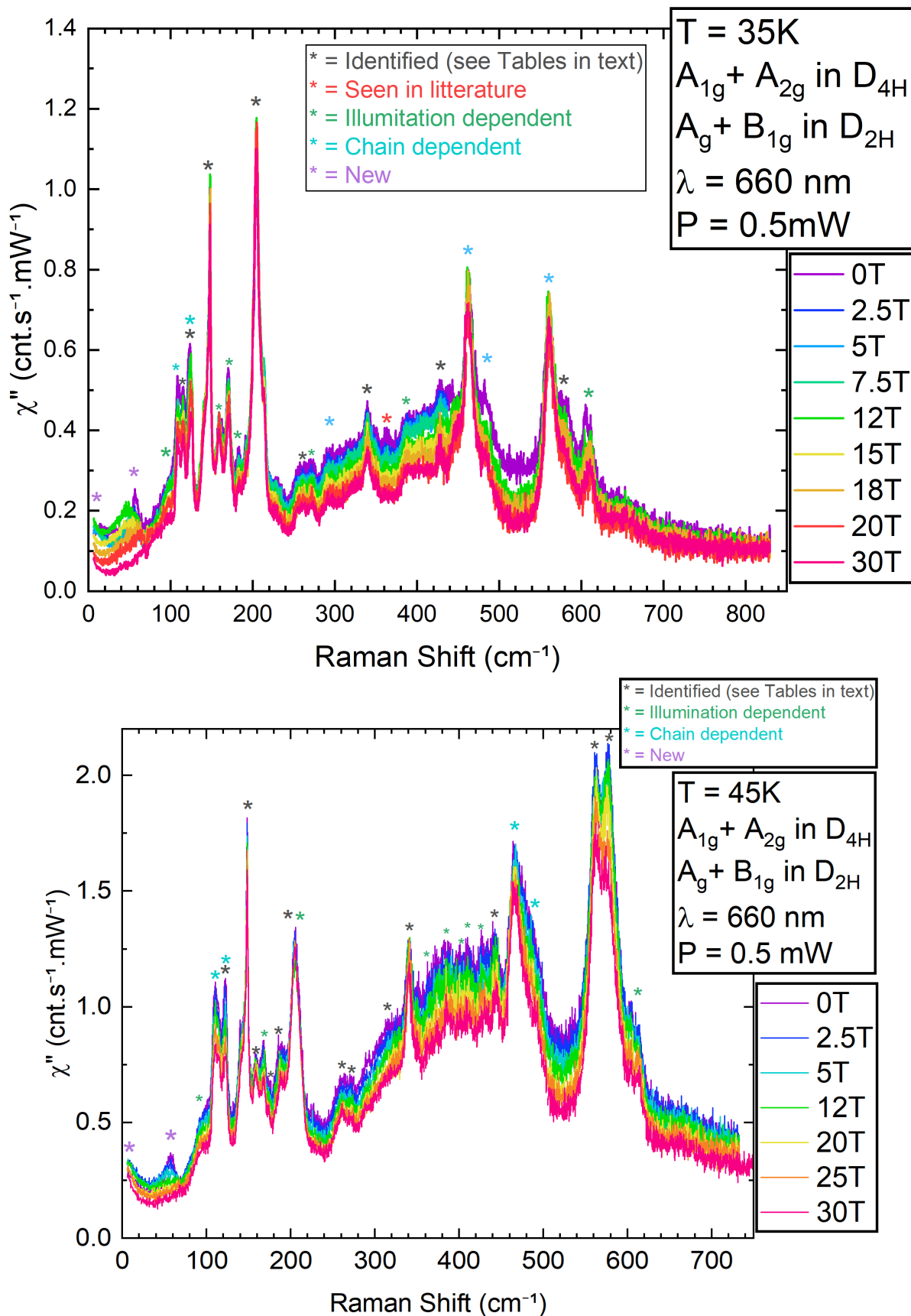
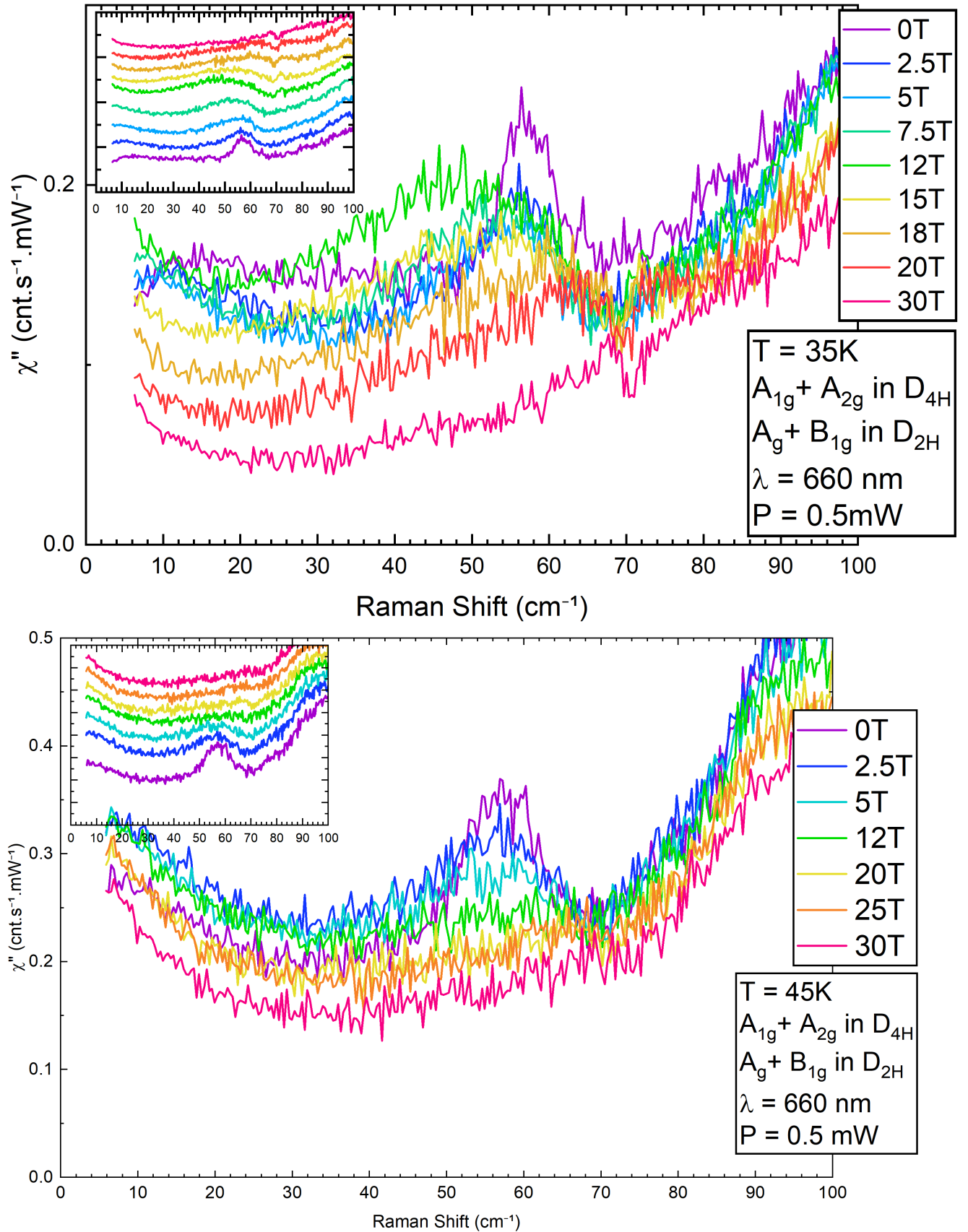


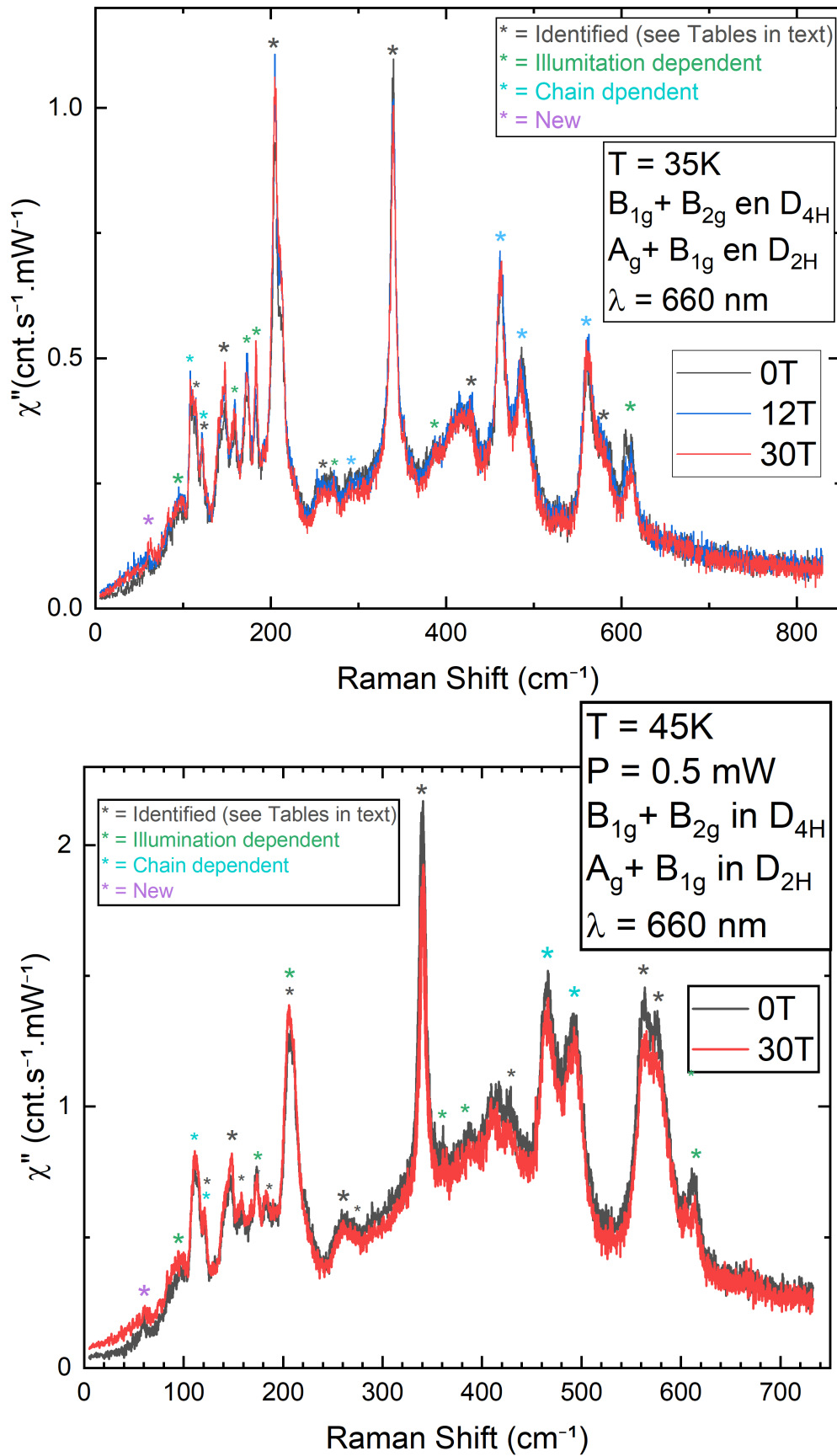
FIGURE IV.23 – Spectres Raman illustrant la réponse supraconductrice de symétrie  $A_{1g}$  présente dans un échantillon  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  optimalement dopé.



**FIGURE IV.24** – Spectres Raman de l'échantillon Be<sub>5</sub> ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K) (en haut) et S<sub>11</sub> ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64$  K) (en bas) en fonction du champ magnétique sélectionnant les symétries A<sub>1g</sub> et A<sub>2g</sub>. Les excitations marquées d'une étoile noire sont celles reportées dans la littérature (voir Table IV.6). Celles marquées d'étoiles vertes ou bleues sont celles qui dépendent respectivement du temps d'illumination [GRETARSSON *et al.*, 2018] ou des chaînes [BAKR *et al.*, 2013]. Enfin, celles marquées d'une étoile violette correspondent aux excitations jamais reportées.

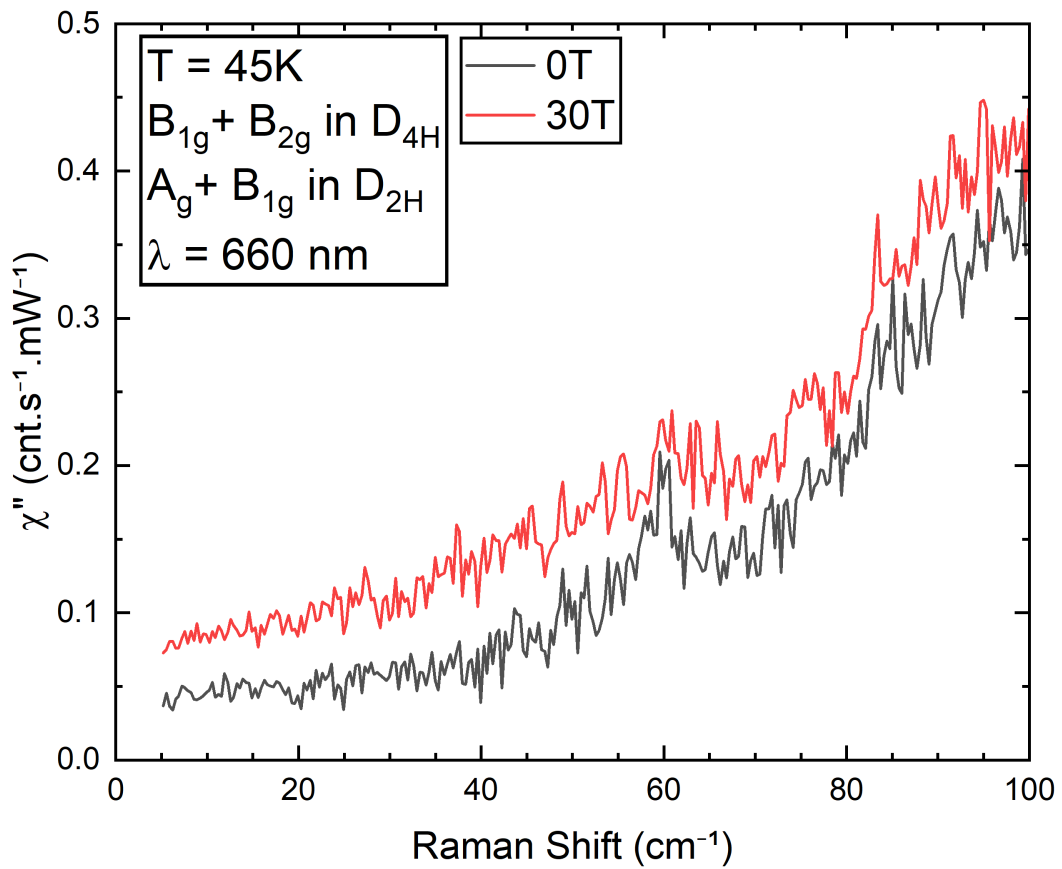
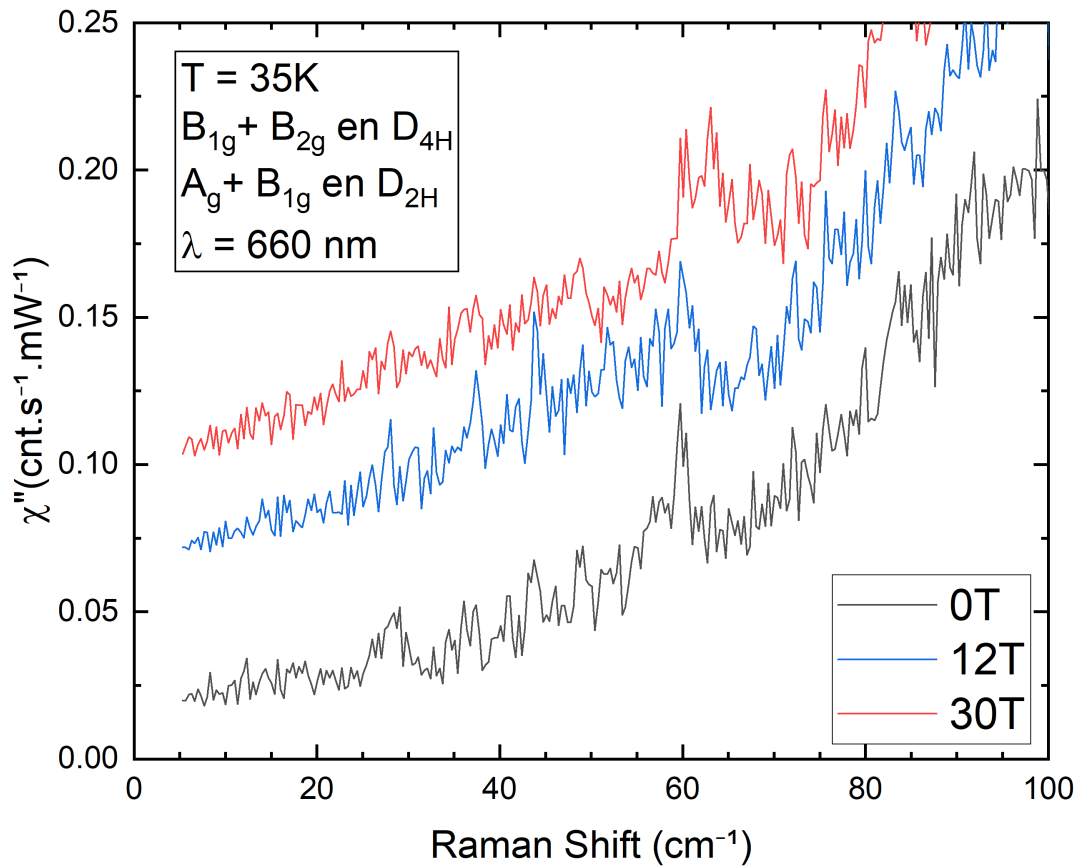


**FIGURE IV.25** – Zoom sur la partie basse énergie des spectres Raman IV.24 pour les échantillons Be<sub>5</sub> ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K) (en haut) et S<sub>11</sub> ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64$  K) (en bas) en fonction du champ magnétique. Les inserts correspondent aux mêmes courbes avec un *offset*.



**FIGURE IV.26** – Spectres Raman de l'échantillon  $\text{Be}_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56\text{ K}$ ) (en haut) et  $\text{S}_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64\text{ K}$ ) (en bas) en fonction du champ magnétique sélectionnant les symétries  $B_{1g}$  et  $B_{2g}$ . Les excitations marquées d'une étoile noire sont celles reportées dans la littérature (voir Table IV.6). Celles marquées d'étoiles vertes ou bleues sont celles qui dépendent respectivement du temps d'illumination [GRETARSSON *et al.*, 2018] ou des chaînes [BAKR *et al.*, 2013]. Enfin, celles marquées d'une étoile violette correspondent aux excitations jamais reportées.





**FIGURE IV.27** – Spectres Raman des échantillons Be<sub>5</sub> ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56\text{ K}$ ) (en haut) et S<sub>11</sub> ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64\text{ K}$ ) (en bas) en fonction du champ magnétique. Les courbes sur l'échantillon Be<sub>5</sub> ont été décalées par une constante pour plus de clarté.

Les Figures IV.26 et IV.27 représentent les spectres Raman en fonction du champ magnétique des échantillons sous-dopés  $\text{Be}_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K) et  $S_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64$  K) pour les symétries  $B_{1g} + B_{2g}$ . On retrouve l'ensemble des phonons répertoriés dans les Tableaux IV.6, IV.7, & IV.11. On note que les phonons notés  $A_{1g}$  (à 120, 150 ou encore  $440 \text{ cm}^{-1}$ ) sont également présents. On remarque que sur les Figures IV.24 le phonon  $B_{1g}$  à  $340 \text{ cm}^{-1}$  était déjà observé. Il a été reporté [LE TACON, 2006] que ces fuites peuvent être dues aux distorsions orthorhombiques présentes dans cette gamme de dopages. Il peut également s'agir de fuites de symétries dues à des polarisations incidentes et de collections légèrement ellipsoïdales.

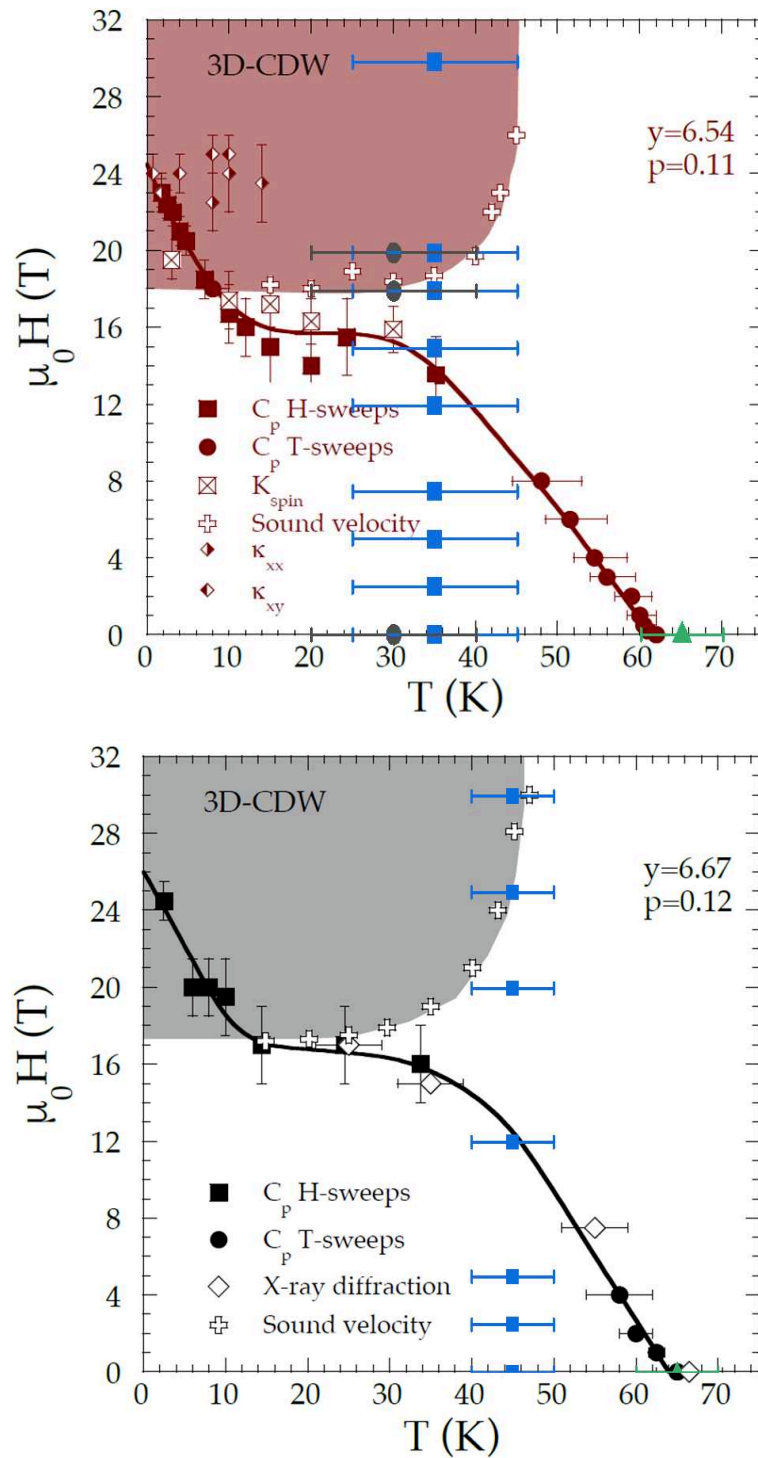
On note également la présence d'une nouvelle signature autour de  $59.8 \text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 7.45 \text{ meV}$ ) pour les deux échantillons. Pour l'échantillon  $S_{11}$ , le champ magnétique ne semble pas affecter l'excitation, tandis que pour l'échantillon  $\text{Be}_5$ , l'excitation durcit légèrement à 30T (courbe rouge du panel du haut Figure IV.27). On voit également que cette excitation devient beaucoup plus large. Deux hypothèses sont envisageables : une nouvelle excitation apparaît à  $63 \text{ cm}^{-1}$ , ou l'excitation à  $59.8 \text{ cm}^{-1}$  devient Fano à très haut champ. Sur ces courbes, on constate également une légère perte de fond électronique avec l'augmentation du champ pour des énergies supérieures à  $200 \text{ cm}^{-1}$ , mais on constate que pour cette symétrie, le fond électronique augmente avec le champ en dessous de  $200 \text{ cm}^{-1}$  comme attendu lors de la fermeture du gap. En revanche, si l'on compare qualitativement ces résultats à ceux obtenus par l'augmentation de la température (voir Figure IV.23), on voit que l'ordre de grandeur de perte de poids spectral est très différent.

Les Figures IV.30 & IV.31 montrent une comparaison entre les deux symétries sondées. On constate que pour les deux échantillons l'intensité du pic à  $57 \text{ cm}^{-1}$  est beaucoup plus grande que celle à  $60 \text{ cm}^{-1}$  mais également que la baisse du fond électronique est plus importante en  $A_{1g}+A_{2g}$  que sur les courbes de symétries  $B_{1g}+B_{2g}$ . On note également que pour l'échantillon  $\text{Be}_5$ , le pic résiduel à 30T en symétrie  $A_{1g} + A_{2g}$  est situé autour de  $67 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui est différent du pic émergent ( $63 \text{ cm}^{-1}$ ) dans l'autre symétrie.

La Figure IV.32 montre une dépendance en champ pour une température inférieure aux courbes IV.24. Le panel du bas de la Figure IV.32 montre une comparaison à l'échelle des mesures à 0,25 mW et à 0,5 mW. On voit qu'en dépit du bruit plus important sur ces mesures, on retrouve qualitativement la même phénoménologie entre les deux jeux de mesures. Cela peut être un indice sur la position de nos mesures sur le diagramme de phase. En effet, à l'incertitude près, les mesures à 0,5 mW s'inscrivent à l'intérieur ou à l'extérieur de la phase  $3D\text{-}CDW$  qui apparaît sous champ magnétique (voir Figure IV.28). La phénoménologie étant similaire, il est raisonnable de penser que les mesures pour ces deux puissances correspondent à la même phase. De plus, en dépit du dopage proche des échantillons  $\text{Be}_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K) et  $S_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64$  K), la phénoménologie est très différente pour ces deux échantillons, or nous savons à l'incertitude près que les mesures sur l'échantillon  $S_{11}$  ont été effectuées en dehors de la phase  $3D\text{-}CDW$ . Il est donc raisonnable d'attribuer ces différences à cette transition de phase.

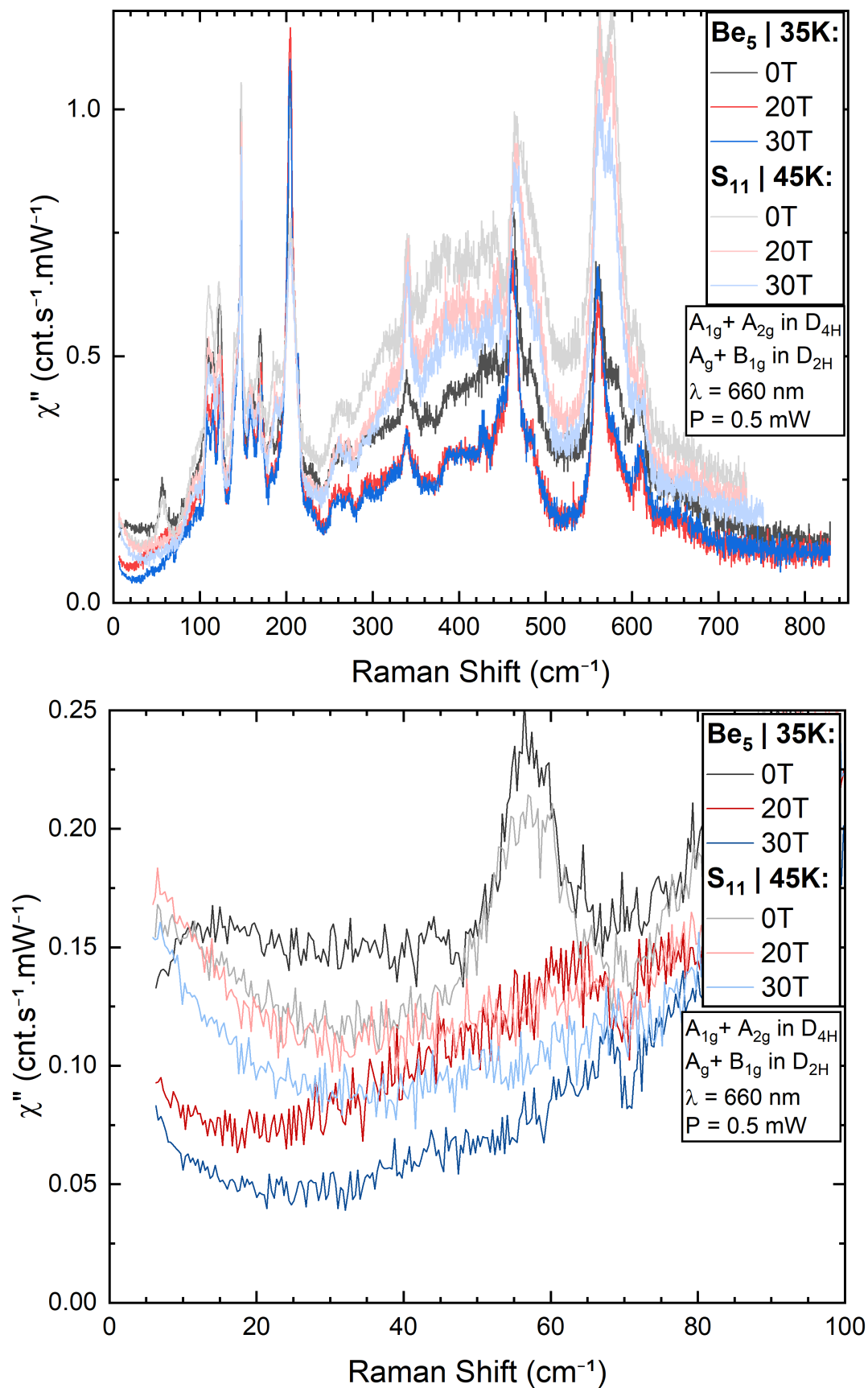
Pour finir, la Figure IV.29 représente une comparaison des spectres pour les deux échantillons étudiés ici. On observe plusieurs choses : tout d'abord, le fond électronique est plus important pour l'échantillon le plus dopé. Dans un second temps, le fond électronique décroît entre 0 et 30 T qualitativement du même ordre de grandeur. En revanche, la différence de fond électronique entre les courbes à 20 et 30 T est plus importante pour l'échantillon  $S_{11}$ . Ce comportement est peut-être un indice quant à la nature de la signature  $A_g$  du gap supraconducteur. Une étude approfondie serait nécessaire, mais nous pouvons ici donner plusieurs hypothèses pour expliquer ce comportement. Tout d'abord, on peut attribuer cette différence à la différence de dopage, ou encore de température entre ces mesures. On peut également imaginer que cet écart est une conséquence de la compétition

déjà connue [CHANG *et al.*, 2012] entre l'ordre supraconducteur et l'onde de densité de charge.



**FIGURE IV.28** – Diagramme de phase illustrant le champ magnétique en fonction de la température. Les lignes pleines correspondent aux lignes de champs critiques  $H_{c2}$ . Les différents symboles correspondent aux zones sondées par mes mesures sur les échantillons  $Be_5$  et  $S_{11}$  respectivement en haut et en bas ici [KAČMARČÍK *et al.*, 2018].

Enfin, si l'on regarde les différences au niveau des basses énergies, on note que le rapport signal sur bruit est similaire entre les deux échantillons. On voit également que la remontée quasi-élastique est très différente entre les deux échantillons quel que soit le champ magnétique appliqué. Enfin, le pic à  $57 \text{ cm}^{-1}$  est beaucoup plus marqué pour l'échantillon  $Be_5$ .



**FIGURE IV.29** – Spectres Raman en fonction du champ magnétique pour les échantillons  $\text{Be}_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56 \text{ K}$ ) et  $\text{S}_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64 \text{ K}$ ). Les spectres pour l'échantillon  $\text{S}_{11}$  ont été renormalisés ( $\times 0.58$ ) en utilisant le phonon  $A_{1g}$  à  $140 \text{ cm}^{-1}$ .

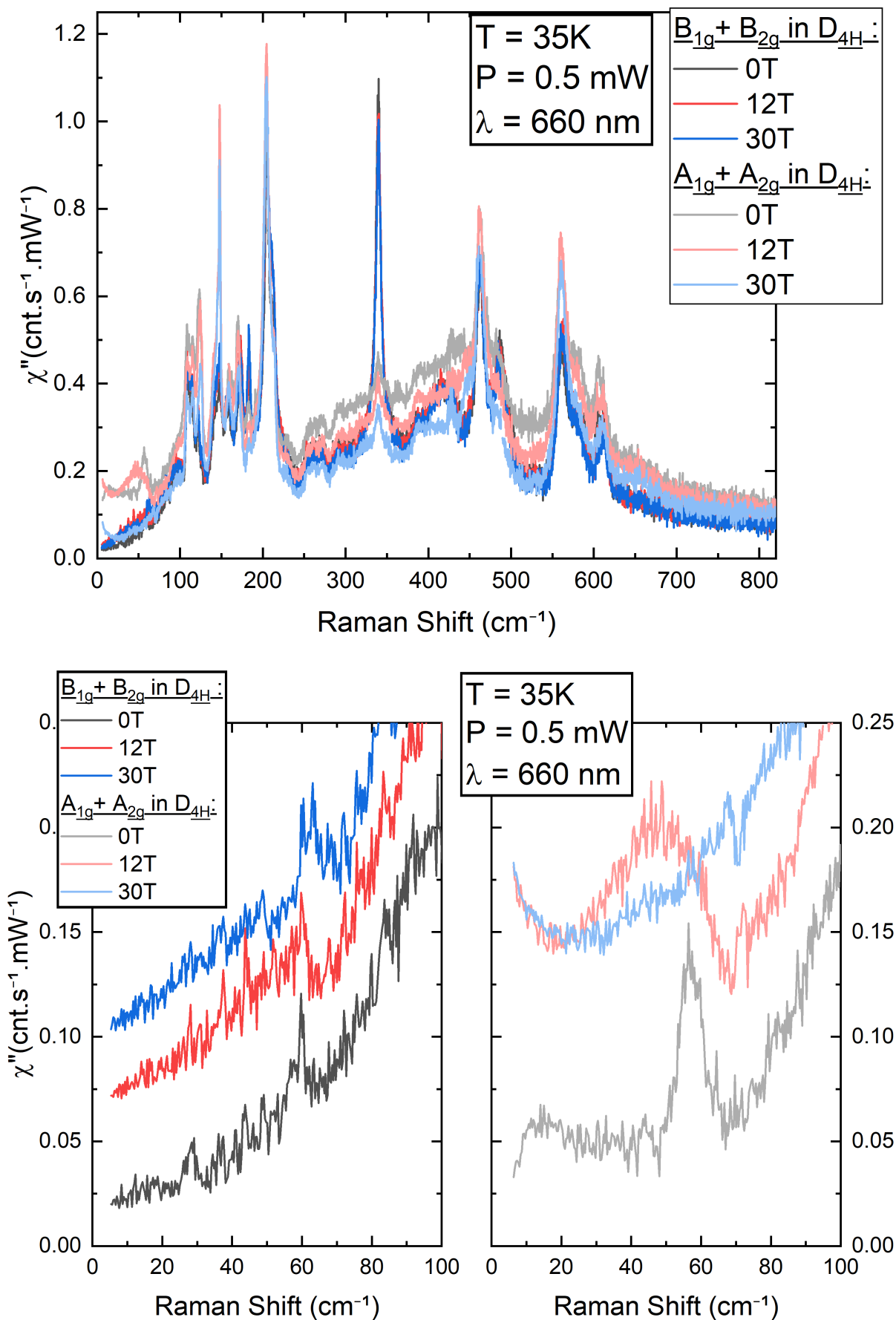


FIGURE IV.30 – Spectre Raman de l'échantillon  $\text{Be}_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56\text{ K}$ ) en fonction du champ magnétique. Sur le panel du bas les courbes ont été décalées par une constante pour plus de clarté.

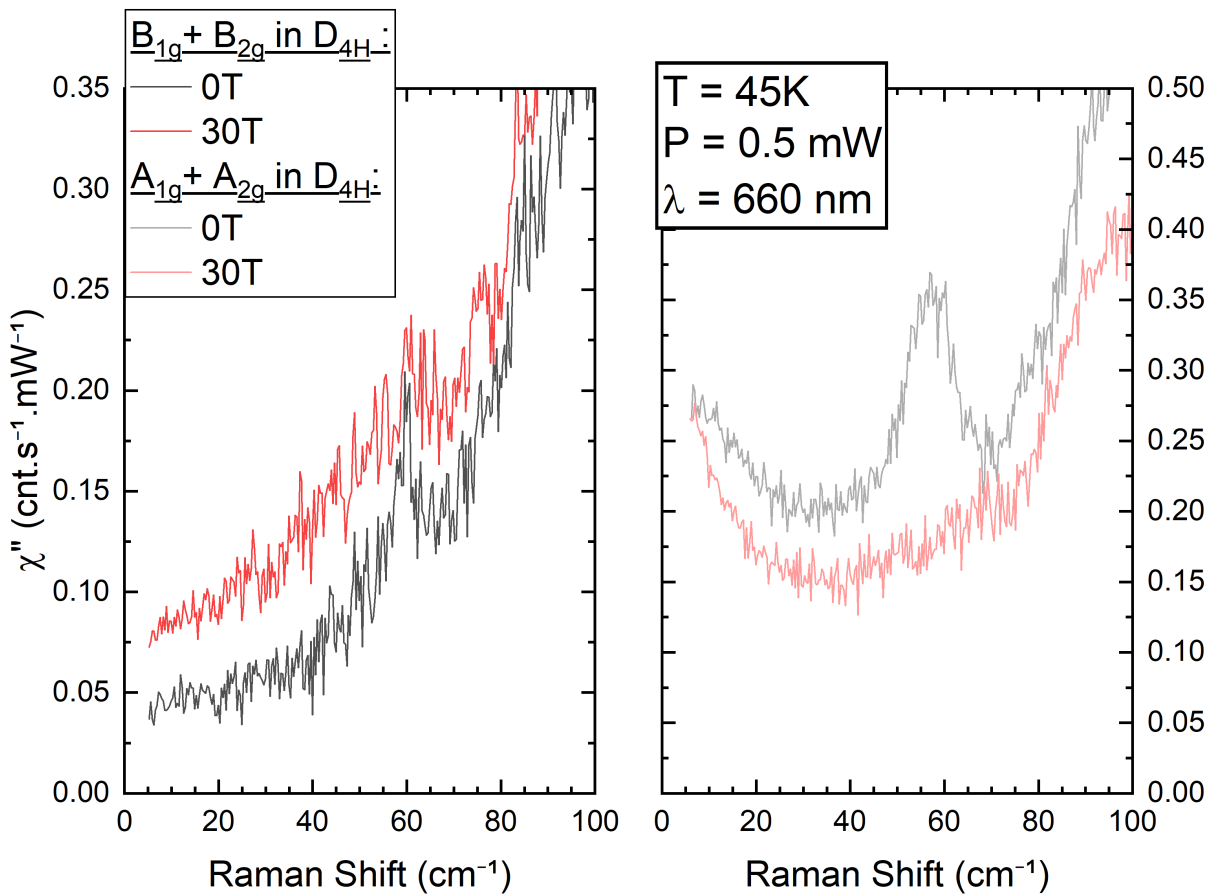
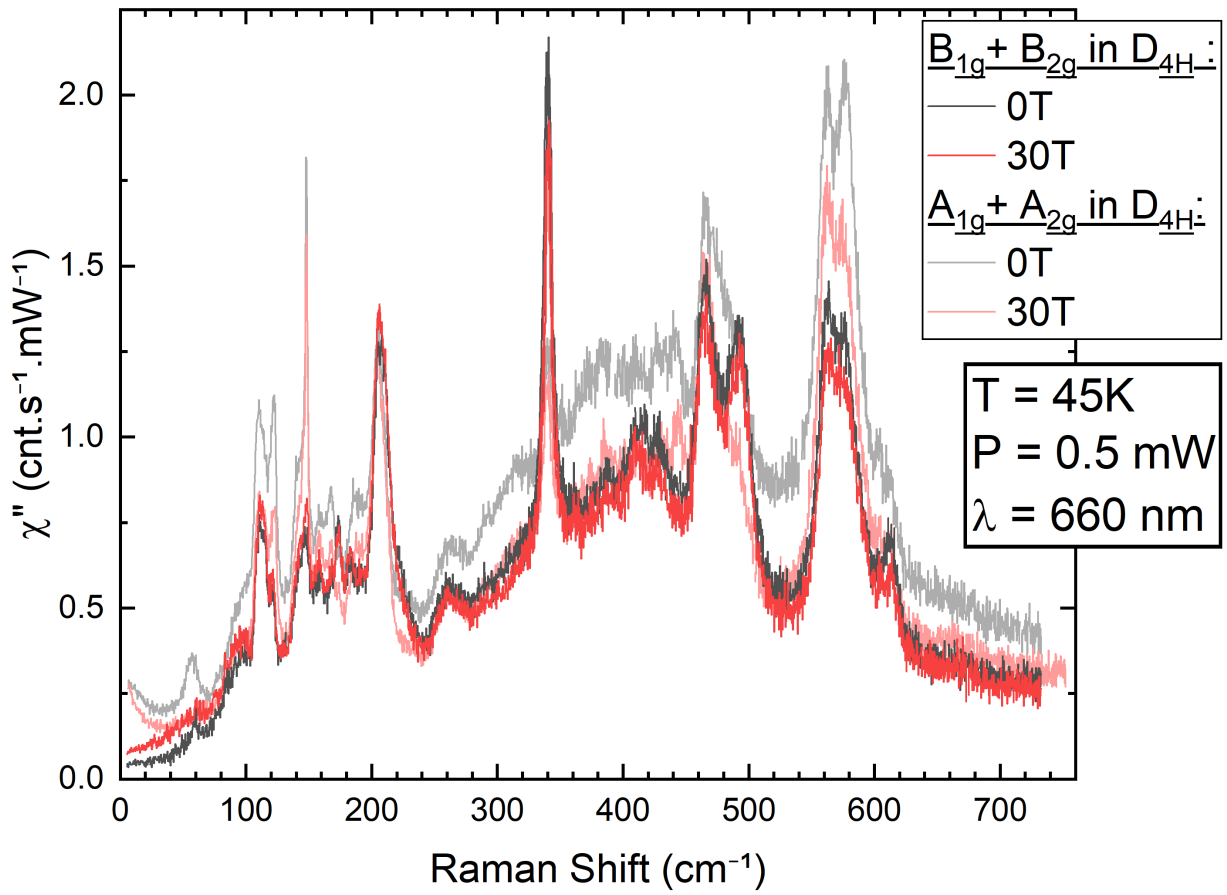
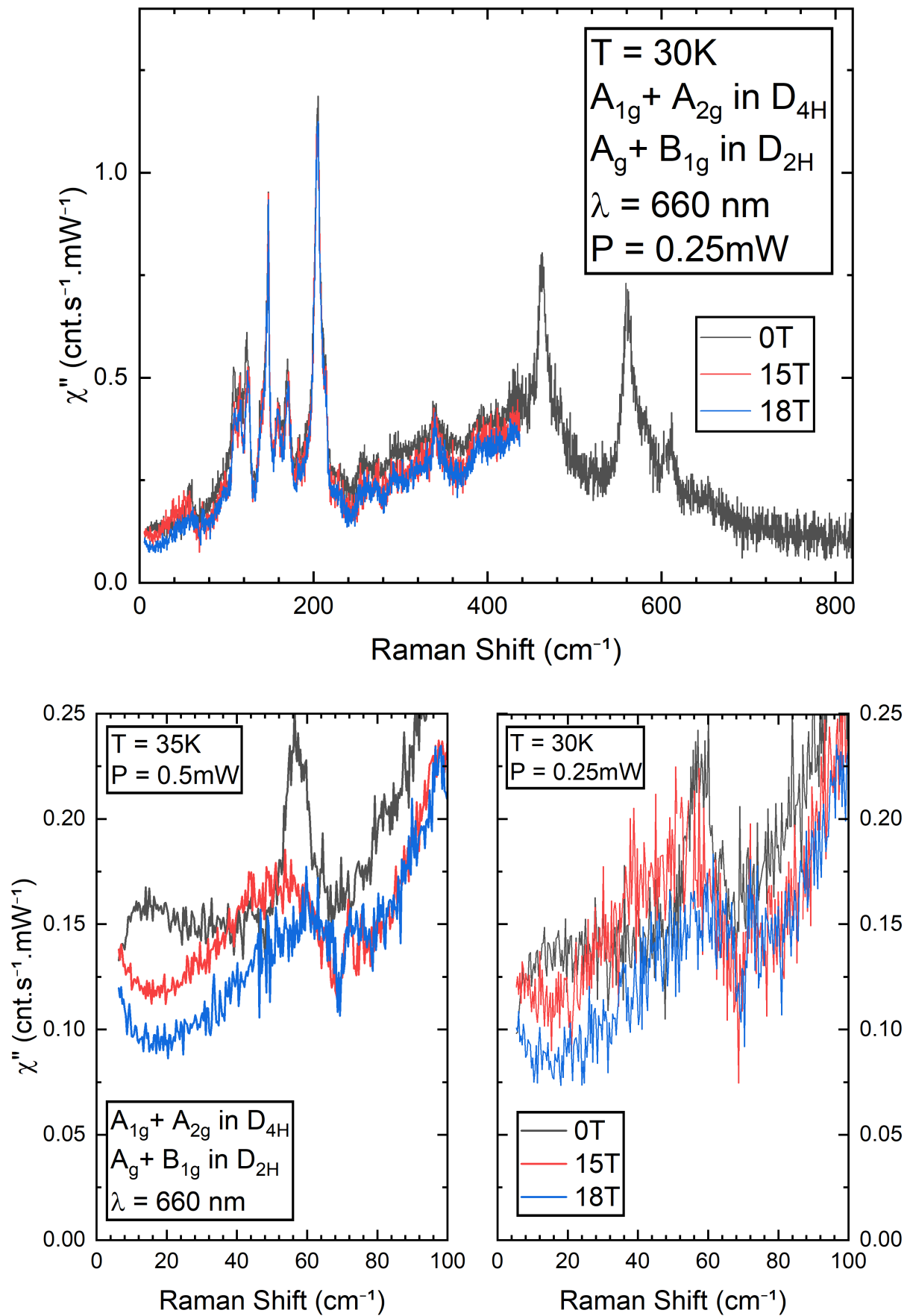


FIGURE IV.31 – Spectre Raman de l'échantillon S<sub>11</sub> ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64$  K) en fonction du champ magnétique.

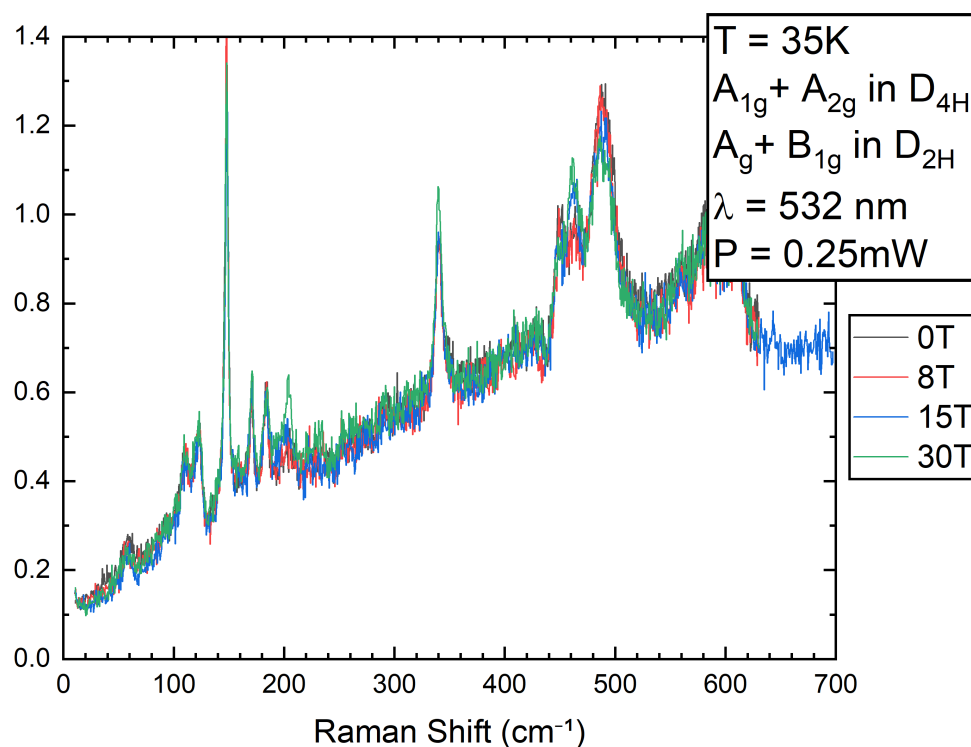


**FIGURE IV.32** – Spectre Raman de l'échantillon  $Be_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K) en fonction du champ magnétique.

Enfin, j'ai pu mesurer l'échantillon  $\text{Be}_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K) avec le champ magnétique parallèle au plan CuO. Les résultats sont donnés sur la Figure IV.34. La température n'a pas été clairement identifiée pour ces données par manque de temps. Cependant, une autre mesure faite avec une longueur d'onde différente et en amont de cette mesure (voir Figure IV.33) montre qu'une puissance de 0,25 mW donne une température de 35 K. On peut donc raisonnablement penser qu'il s'agit pour ces mesures d'une borne inférieure de température. Au vu des travaux précédents (où 0,25 mW correspondait à 30 K et 0,5 mW à 35 K), la température réelle doit être située autour de 45 K/50 K au maximum.

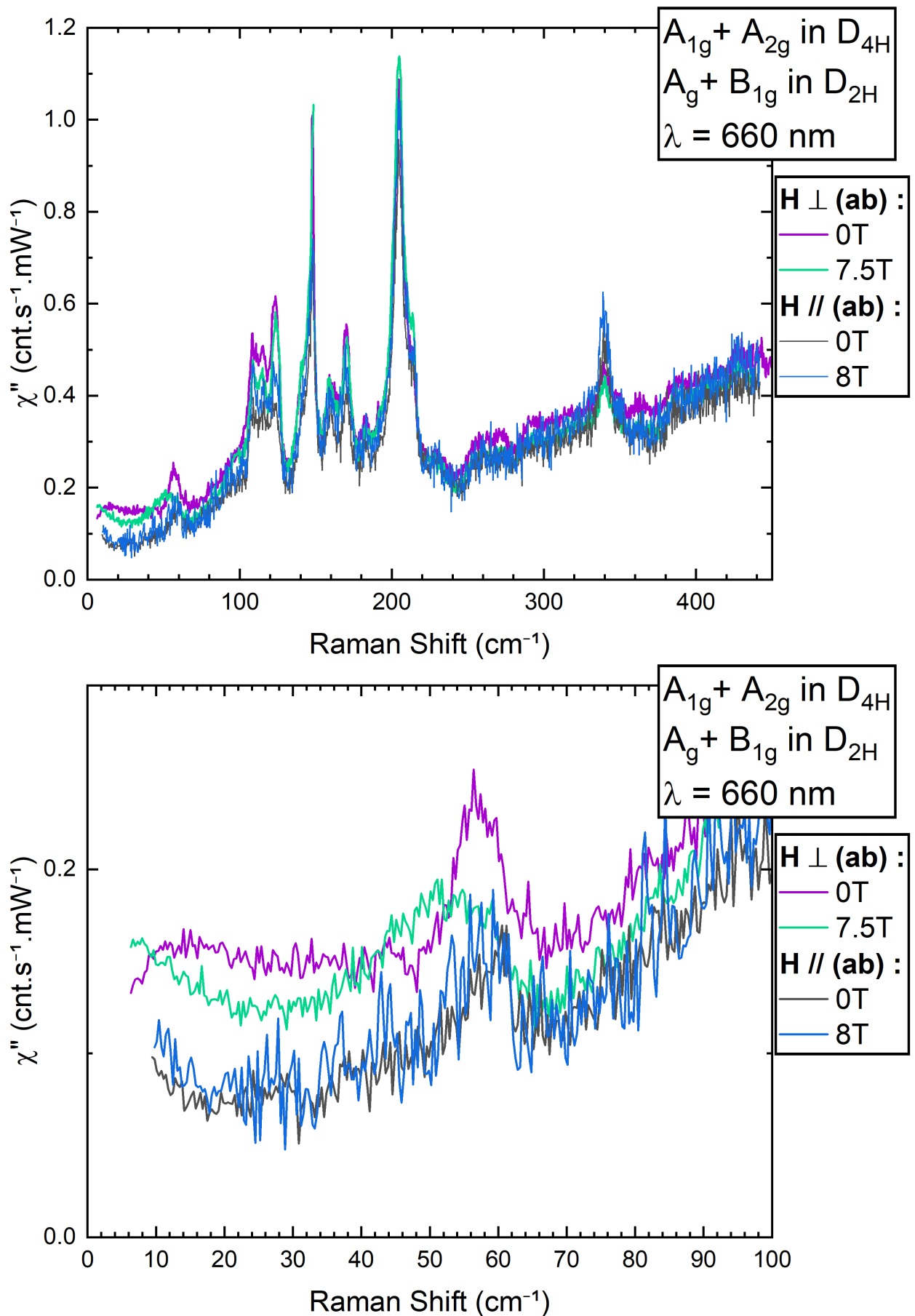
On constate dans un premier temps que l'ensemble des phonons est stable avec l'application du champ magnétique quelle que soit la direction d'application de celui-ci. Ce qui est marquant ici, c'est que même l'excitation située à  $57 \text{ cm}^{-1}$  reste stable en champ lorsque celui-ci est appliqué parallèle au plan (ab).

On peut dans un premier temps considérer que cette différence est due uniquement à la température qui est plus élevée. Dans ce cas, si l'on fait l'hypothèse que les observations faites sur les échantillons  $\text{Be}_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K) et  $\text{S}_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64$  K) sont comparables, au vu de leur dopage proche, alors l'excitation observée ici devrait avoir la même phénoménologie que celle observée pour l'échantillon  $\text{S}_{11}$  (voir Figure IV.25), or ici l'excitation reste entièrement stable. On peut donc conclure que la différence de comportement observée ici relève uniquement de la direction du champ magnétique. Si cette excitation est liée à la supraconductivité, on peut expliquer cette différence de comportement par la très forte anisotropie du champ critique dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . En effet, là où selon l'axe c  $H_{c2} \approx 15$  T pour cette gamme de dopage et température, le champ critique est de l'ordre de la centaine de Tesla. On note également sur la Figure IV.33 que l'excitation à  $57 \text{ cm}^{-1}$  n'évolue également pas avec l'application du champ pour des plus basses températures. La longueur d'onde n'a donc pas l'air d'avoir un effet sur cette excitation.



**FIGURE IV.33** – Spectre Raman des échantillons  $\text{Be}_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K) en fonction du champ magnétique orienté parallèlement au plan (ab).





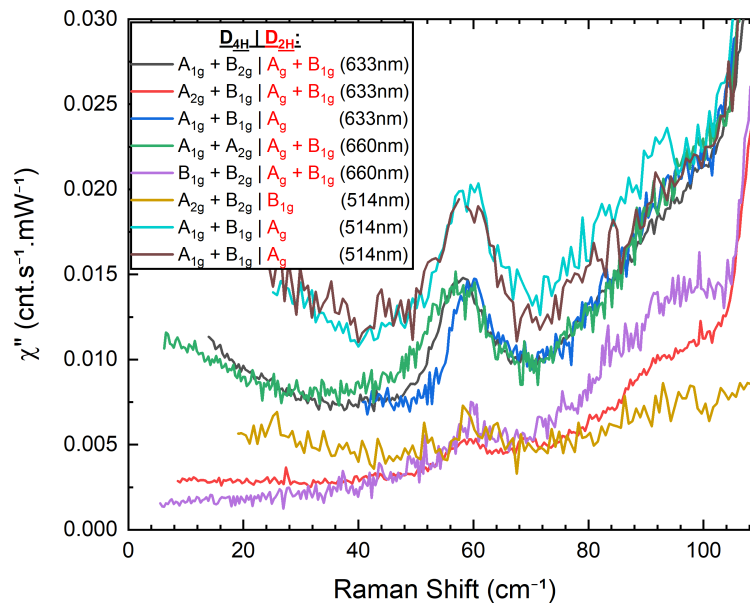
**FIGURE IV.34** – Spectres Raman des échantillons  $Be_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K) en fonction du champ magnétique et de la direction de celui-ci. Les courbes avec un champ perpendiculaire (respectivement parallèle) au plan (ab) ont été obtenues à l'aide d'une puissance de 0,5 mW (0,6 mW) correspondant à une température de 35 K (>35 K). Voir texte pour explications.

## IV.2.2 ...en température & en dopage

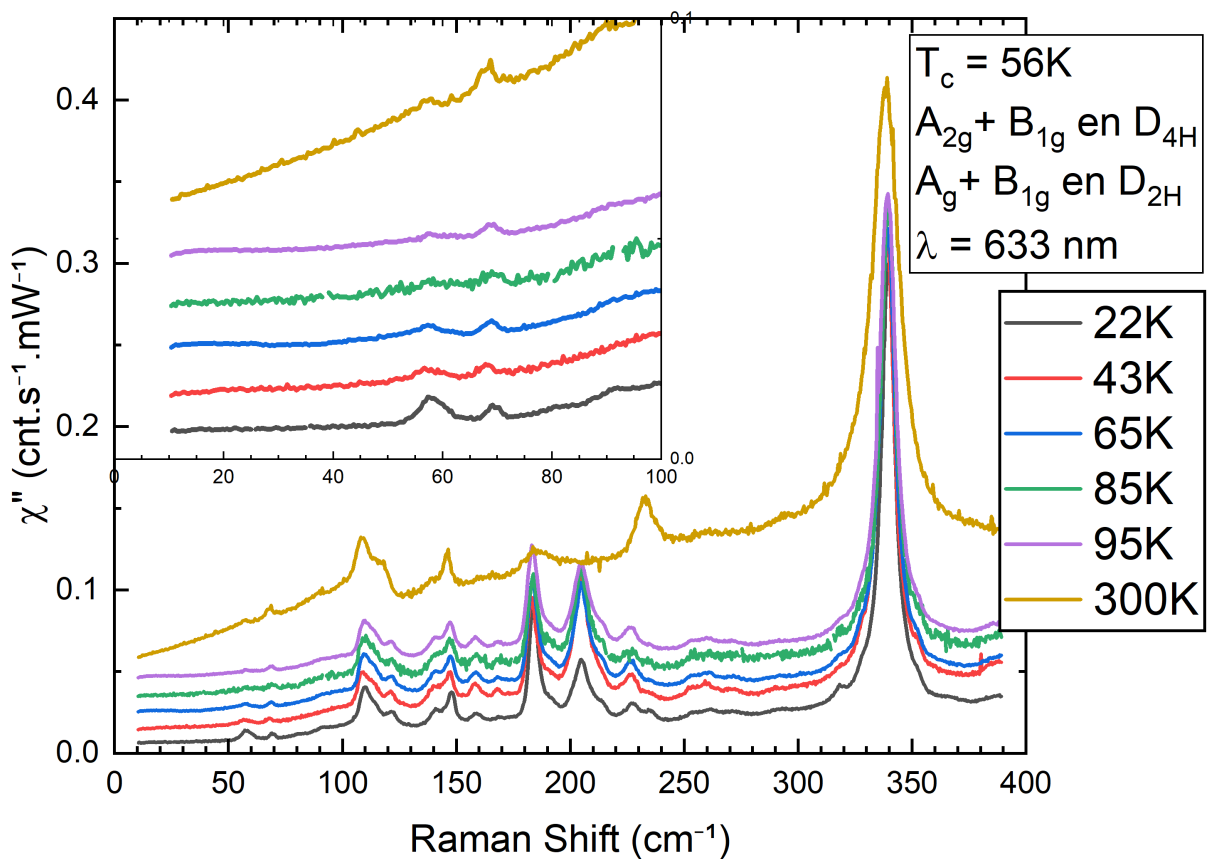
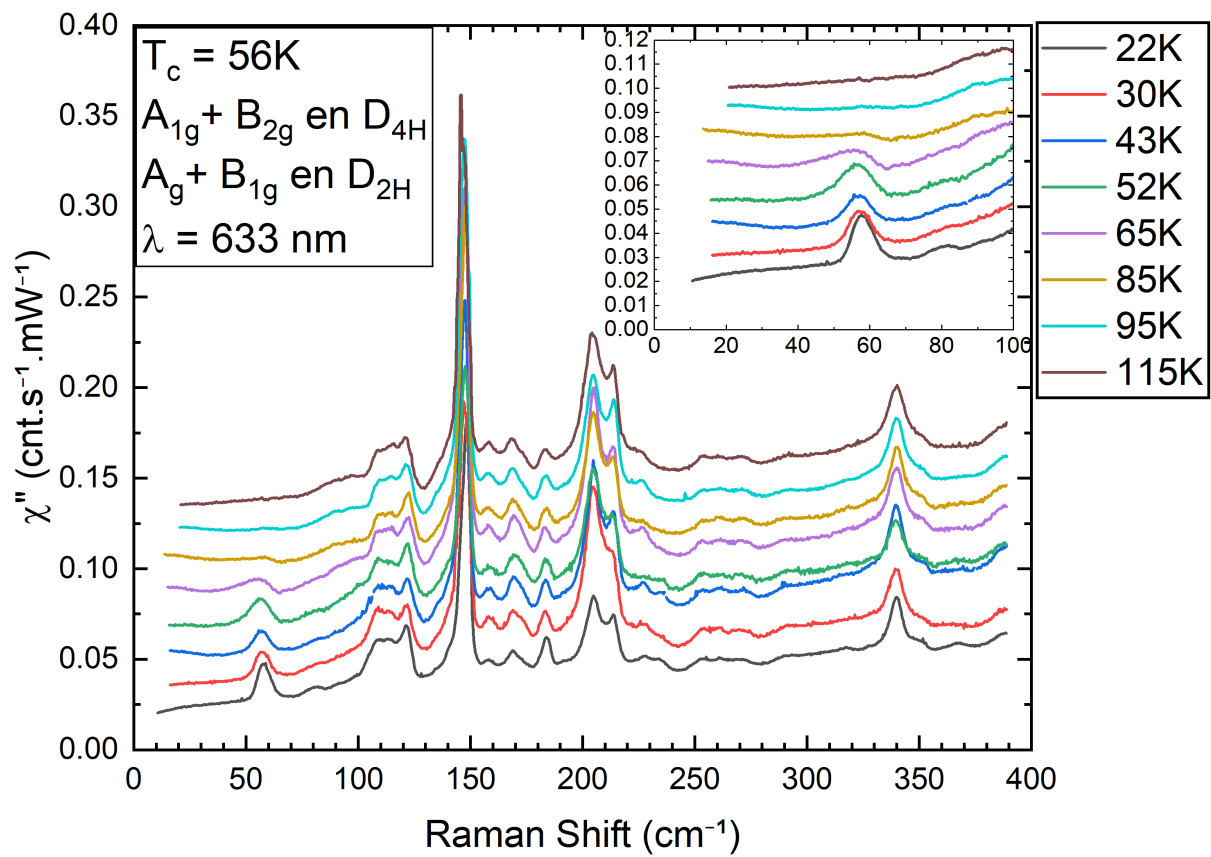
Dans cette partie, je détaillerai les résultats obtenus à l'aide du dispositif expérimental présent à Grenoble III.1.1. L'objectif de ces mesures est d'apporter des précisions sur les observations faites sous champ magnétique, à savoir : déterminer avec précision la symétrie des nouvelles excitations observées, déterminer leurs dépendances en dopage et en température. Mais également s'assurer que ces excitations ne sont pas le produit d'un effet de l'illumination ou de l'orientation des chaînes. Pour cela, j'ai réalisé plusieurs dépendances en température sur l'ensemble des échantillons à ma disposition (voir Tableau IV.1).

J'ai tout d'abord étudié les mêmes échantillons que pour les mesures sous champ magnétique, afin de pouvoir comparer les résultats obtenus dans ces deux configurations. Les Figures IV.36 et IV.37 présentent les résultats sur ces échantillons. Dans un premier temps, on remarque que l'on retrouve l'intégralité des phonons présentés dans la partie dédiée IV.1.2.2. On constate à nouveau l'effet de l'illumination, notamment sur la courbe IV.36, où à 300K les excitations aux énergies 184 et 205  $\text{cm}^{-1}$  sont peu actives, voire absentes, tandis que l'excitation à 233  $\text{cm}^{-1}$  est présente. Les détails quant à ces observations seront donnés dans la partie IV.2.5.

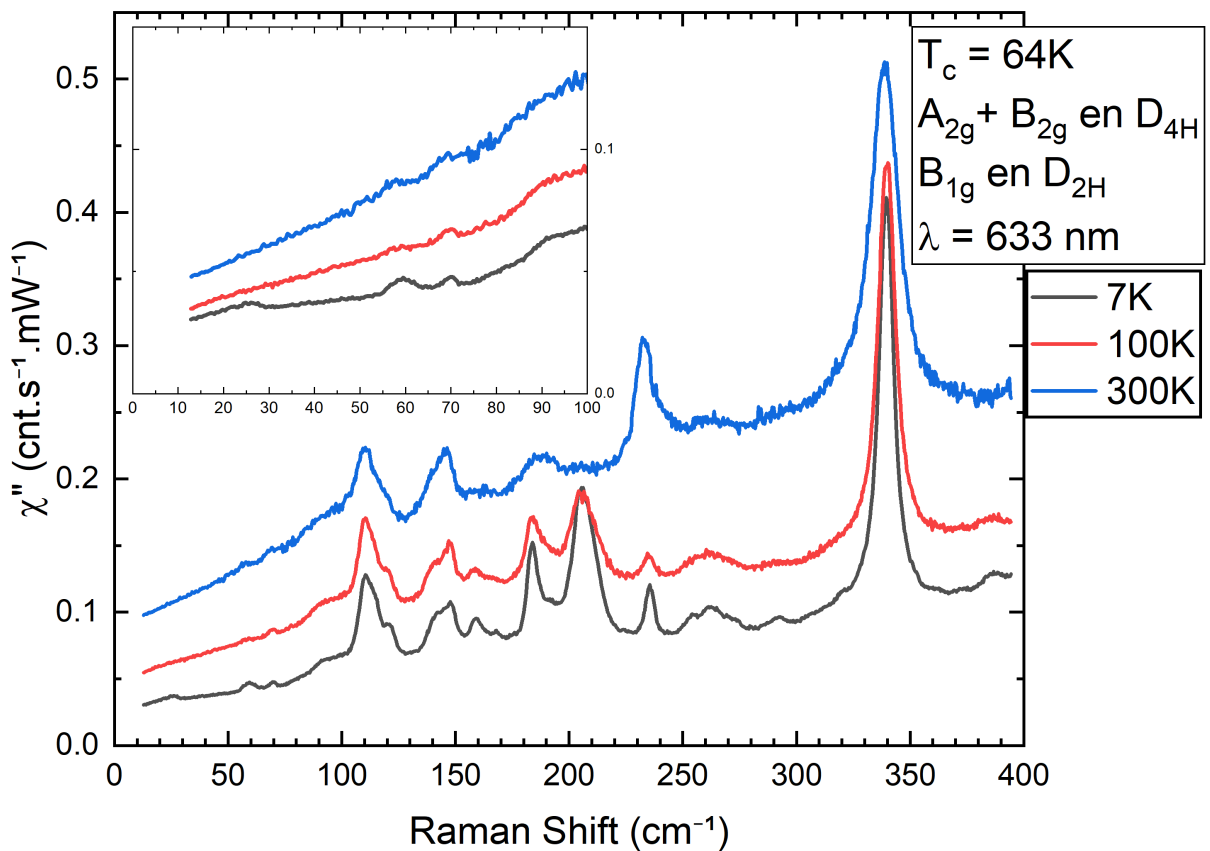
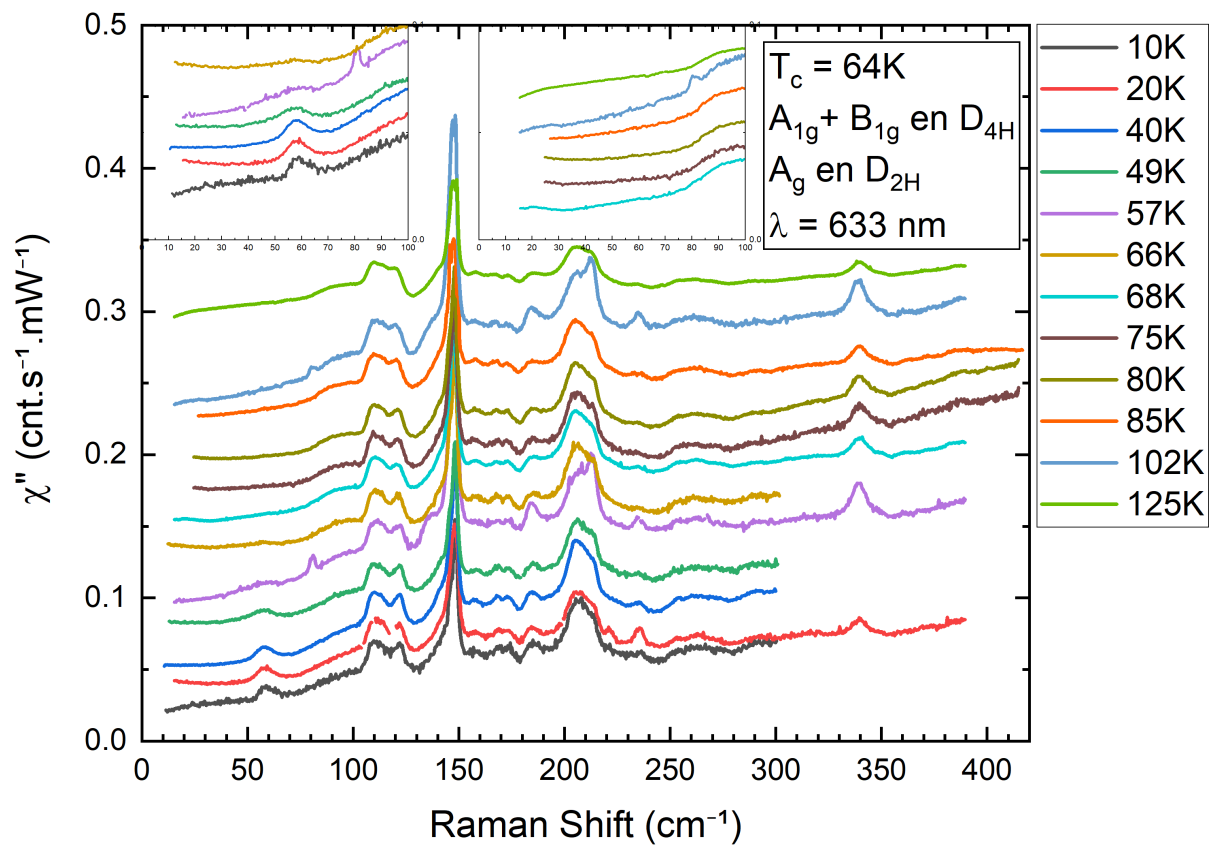
Aux basses énergies, tout comme pour les mesures en champ, on observe qu'il existe deux excitations différentes possédant chacune une symétrie distincte. On voit sur la Figure IV.35 correspondant à l'échantillon  $S_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64$  K) un pic à 58  $\text{cm}^{-1}$  de symétrie  $A_{1g}$  et un de symétrie  $B_{1g}$  à 60  $\text{cm}^{-1}$ . On note que la remontée quasi-élastique est de symétrie  $A_{1g}$  également. La première excitation  $A_{1g}$  correspond à celle vue en champ magnétique (en termes de symétrie et de position) et disparaît entre 90 K et 95 K. D'autre part, on voit que l'excitation  $B_{1g}$  est présente à toutes les températures, bien que celle-ci ait un impact sur l'intensité du pic. On remarque également un autre pic non reporté dans la littérature comme étant actif dans cette symétrie, et non observé en champ à 70  $\text{cm}^{-1}$  qui ne semble pas du tout être affecté par la température. Mêmes constats sur les mesures IV.37 concernant l'échantillon  $S_{11}$ , on remarque cette fois-ci que l'excitation à 58  $\text{cm}^{-1}$  disparaît plus tôt en température, entre 68 K et 75 K.



**FIGURE IV.35** – Spectres Raman sondant l'ensemble des combinaisons possibles de symétries pour l'échantillon  $S_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64$  K) à l'aide de différentes longueurs d'onde d'excitations.



**FIGURE IV.36** – Spectres Raman sondant les symétries  $A_{1g} + B_{2g}$  en haut et  $A_{2g} + B_{1g}$  en bas à différentes températures sur l'échantillon  $\text{Be}_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56\text{ K}$ ). Les températures reportées ici prennent en compte l'échauffement du laser. Les courbes ont été décalées pour plus de clarté.



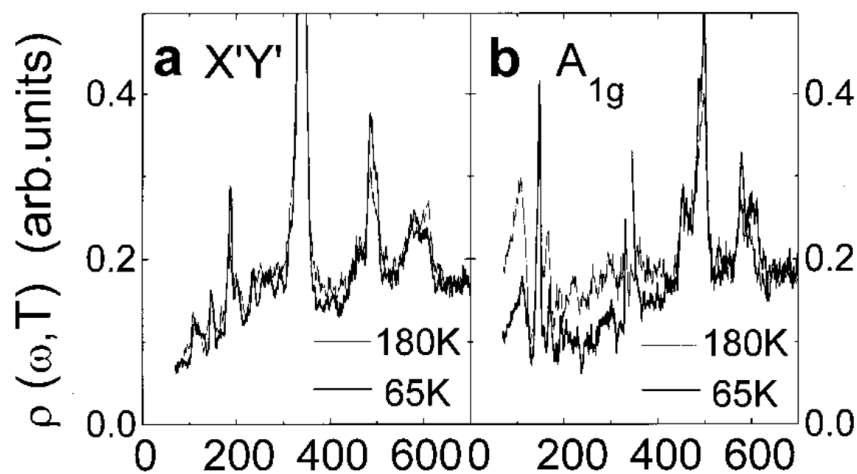
**FIGURE IV.37** – Spectres Raman sondant les symétries  $A_{1g} + B_{1g}$  en haut et  $A_{2g} + B_{2g}$  en bas à différentes températures sur l'échantillon  $S_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64\text{ K}$ ). Les températures reportées ici prennent en compte l'échauffement du laser. Les courbes ont été décalées pour plus de clarté.

Durant nos mesures à Nijmegen, nous avons également pu mesurer l'échantillon  $S_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64$  K) à champ nul en fonction de la puissance (voir Figure IV.39). À nouveau, l'estimation de la température est obtenue à partir de la partie anti-Stokes (non montrée ici). Contrairement à l'étude faite en modifiant directement la température, l'augmentation de la puissance permet de suivre quantitativement l'évolution du fond électronique. On voit qu'entre les courbes correspondant à une température de 45 K et 88 K, le fond électronique chute autour de  $400 \text{ cm}^{-1}$  et augmente en dessous de  $200 \text{ cm}^{-1}$ . Ce comportement rappelle la fermeture du gap supraconducteur (voir Figure IV.23). Il est remarquable ici de noter que le fond continue de chuter au-delà de la transition supraconductrice jusqu'à 88K.

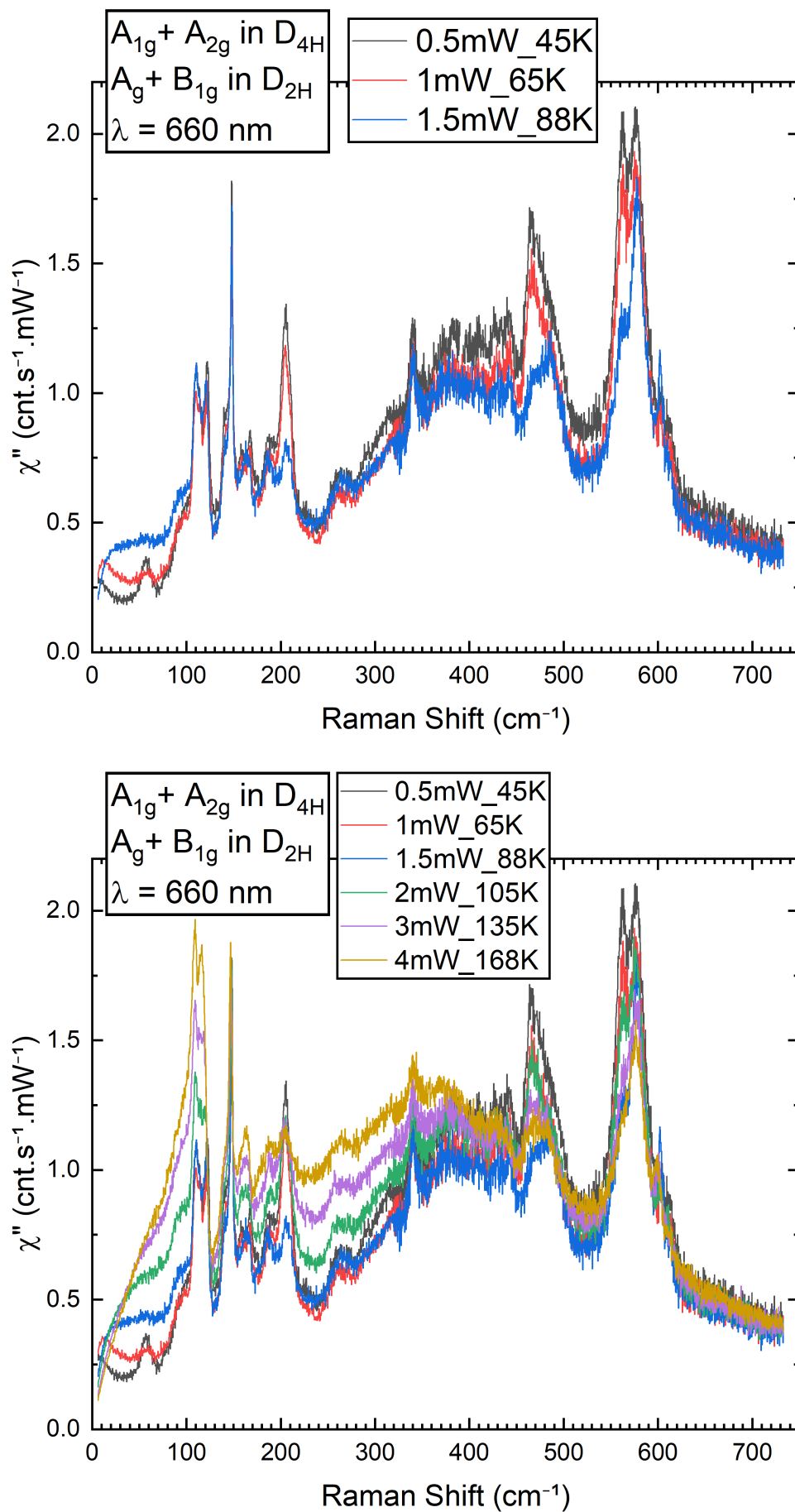
Puis, si l'on continue d'augmenter la puissance, du poids spectral apparaît en dessous de  $500 \text{ cm}^{-1}$ . Ce comportement a déjà été observé dans la littérature et est associé à l'augmentation de la densité de porteurs due à la fermeture progressive du pseudo-gap [LIMONOV *et al.*, 2000; HOMES *et al.*, 1993]. En effet, comme on peut le voir sur la Figure IV.38, pour un échantillon possédant un dopage proche de notre échantillon ( $T_c = 63$ K), la réponse  $A_{1g}$  correspond clairement à mon observation. On remarque cependant que pour une polarisation croisée  $X'Y'$  (*i.e.*  $A_{2g} + B_{1g}$ ), aucun effet de la température n'est observé.

De plus, on remarque que les phonons situés à  $205$ ,  $467$  et  $560 \text{ cm}^{-1}$  perdent en intensité avec l'augmentation de la puissance (et donc de la température). Ces phonons ont été identifiés comme étant dépendants des conditions d'illumination. Leurs intensités sont cependant minimales pour la courbe mesurée avec une puissance de  $1,5 \text{ mW}$ . Ce comportement a priori contradictoire avec les mesures de GRETARSSON *et al.* (2018) (voir partie IV.2.5) trouve une explication avec l'augmentation de la température. En effet, il est connu que la température a pour effet de restaurer les intensités originales de ces pics. Étant donné que ces mesures ont été réalisées par ordre croissant de puissance en terminant par  $1,5 \text{ mW}$ , cela explique que l'intensité soit la plus faible à cette puissance. Ainsi ces mesures reflètent la compétition entre la dose de photons nécessaire pour atteindre l'état saturé et la température qui tend à faire disparaître cet effet.

Enfin, on voit que l'excitation à  $57 \text{ cm}^{-1}$  disparaît entre la courbe à  $65 \text{ K}$  et celle à  $88 \text{ K}$ , ce qui est cohérent avec les mesures en température où la température de disparition du pic était comprise entre  $68 \text{ K}$  et  $75 \text{ K}$ .



**FIGURE IV.38** – Spectres Raman sondant les symétries  $A_{2g} + B_{1g}$  à gauche et  $A_{1g}$  pure à droite (après soustraction) à différentes températures pour un échantillon sous-dopé ( $T_c = 63$  K) [LIMONOV *et al.*, 2000].



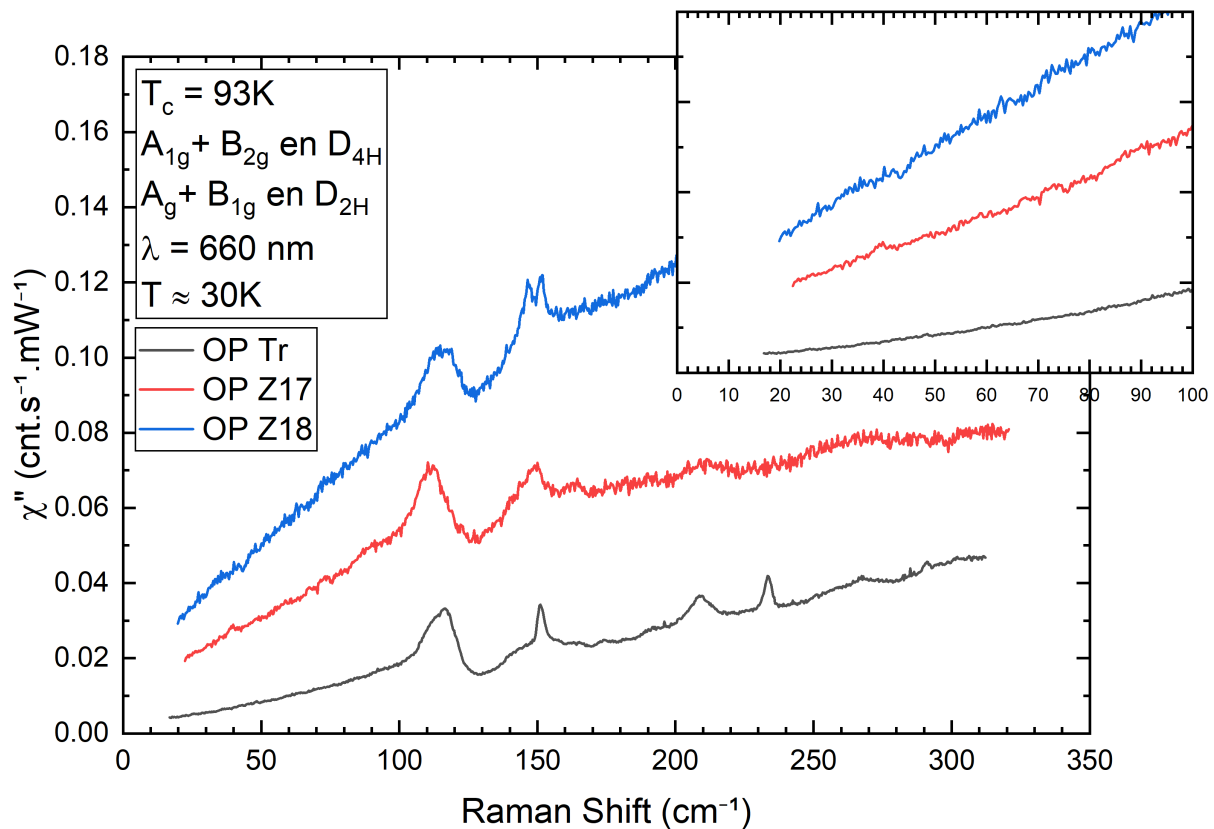
**FIGURE IV.39** – Spectres Raman sondant les symétries  $A_{1g} + B_{1g}$  en haut et  $A_{2g} + B_{2g}$  en bas à différentes températures sur l'échantillon  $S_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64$  K). Les températures reportées ici prennent en compte l'échauffement du laser. Les courbes ont été décalées pour plus de clarté.

L'objectif de ces mesures est de suivre les nouvelles excitations reportées précédemment en fonction du dopage.

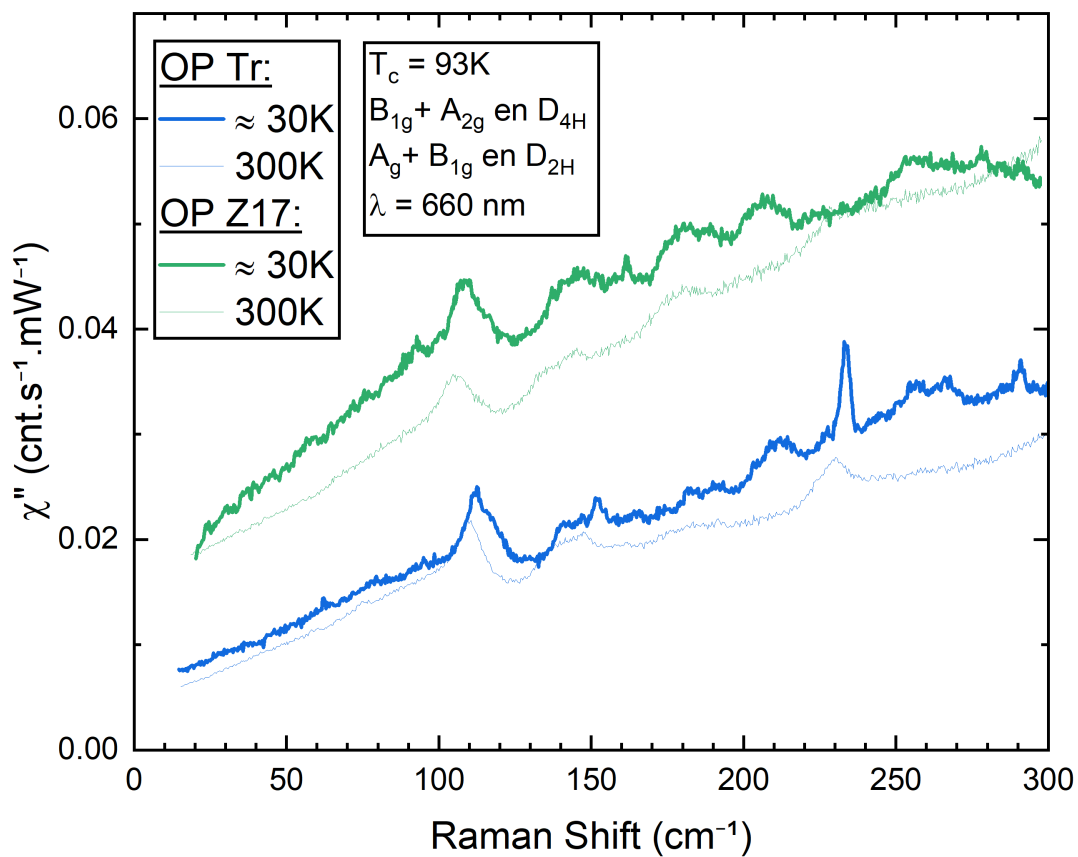
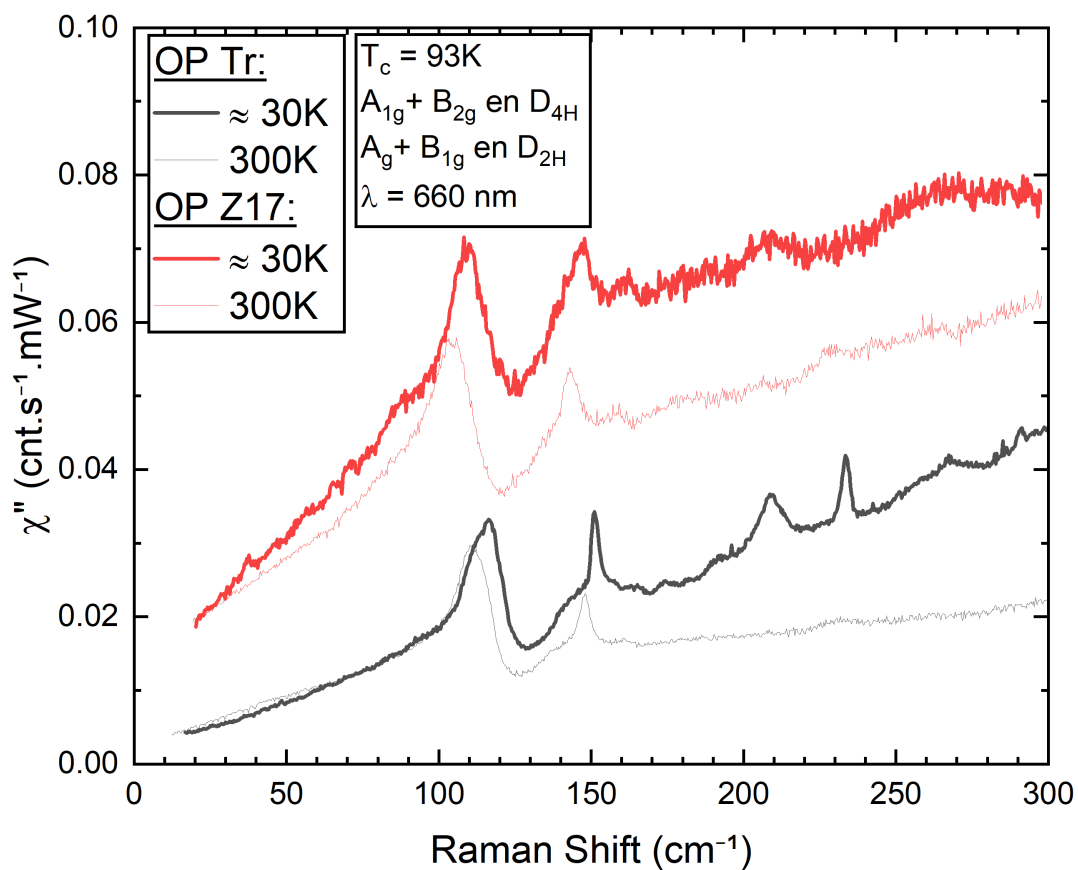
### Dopage Optimal

Pour les échantillons optimalement dopés (voir Figures IV.40 et IV.41), on retrouve les phonons reportés IV.6. On voit que certains phonons sont présents ( $148$  et  $208 \text{ cm}^{-1}$ ) alors qu'ils sont associés à une symétrie non observée ici. Ce phénomène a déjà été observé pour d'autres phonons sur les échantillons sous-dopés  $S_{11}$  et  $Be_5$ . Notre hypothèse était qu'ils représentaient des fuites de symétries, soient qui, comme la littérature le suggère, sont dues aux distorsions orthorhombiques présentes dans cette gamme de dopage. Cette dernière hypothèse semble plus cohérente au vu de mes données. En effet, l'intensité des phonons cités précédemment dépend de l'échantillon, or ces mesures ont été effectuées avec le même montage optique, sans changement de la polarisation. Toutefois, le phonon à  $208 \text{ cm}^{-1}$  étant également recensé comme étant dépendant de l'illumination, une conjugaison d'effets peut être à l'origine des différences observées entre ces échantillons.

La principale surprise concernant ces échantillons se trouve à basse énergie : aucun pic reporté précédemment comme étant nouveau n'est observé, et ce quelles que soient la température et la symétrie. De plus, la forme des spectres et son évolution en température suggèrent qu'il n'existe pas de signature quasi-élastique.



**FIGURE IV.40** – Spectres Raman sur les différents échantillons optimalement dopés à basse température. L'insert est un zoom aux basses énergies.

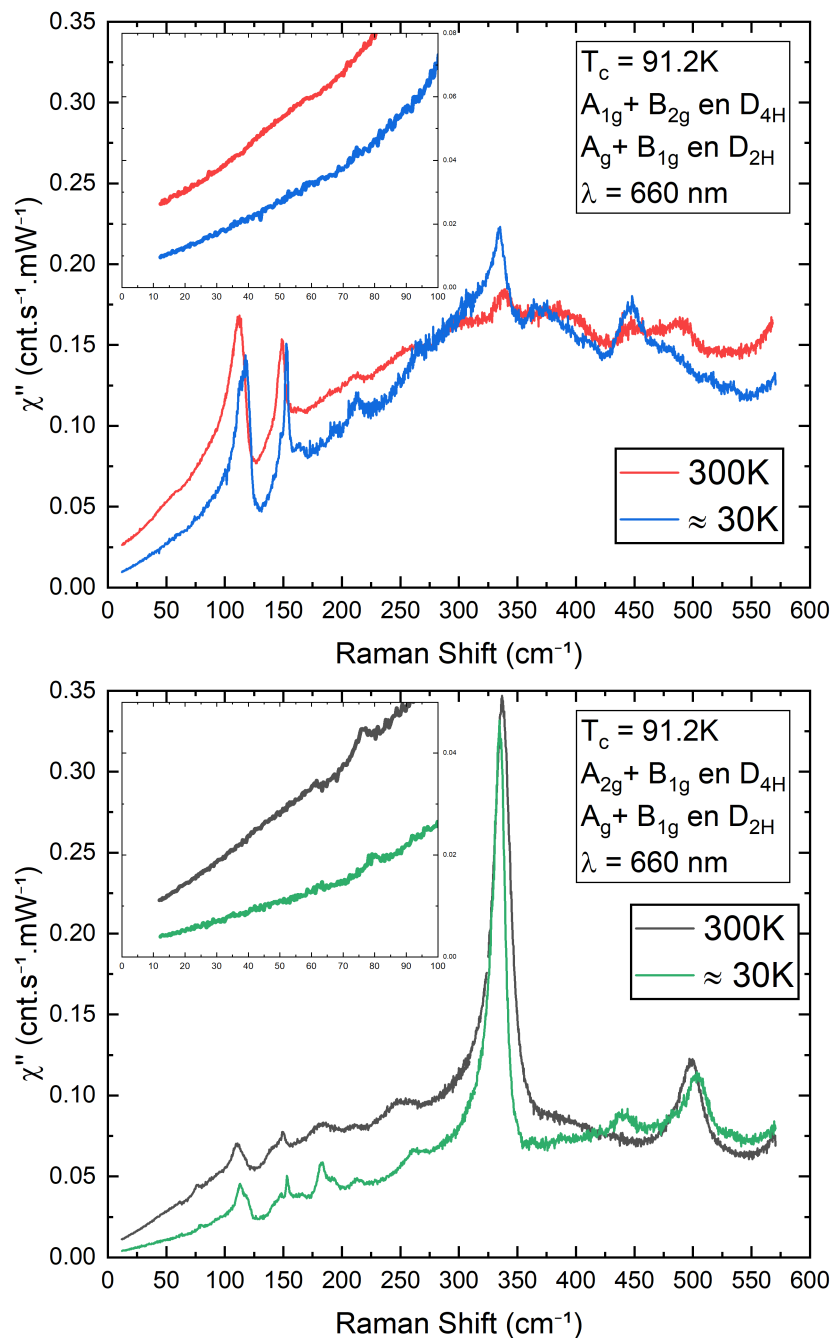


**FIGURE IV.41** – Spectres Raman à différentes températures sur les différents échantillons optimalement dopés en polarisation parallèle en haut et en polarisation croisée en bas.



### Sur-Dopage

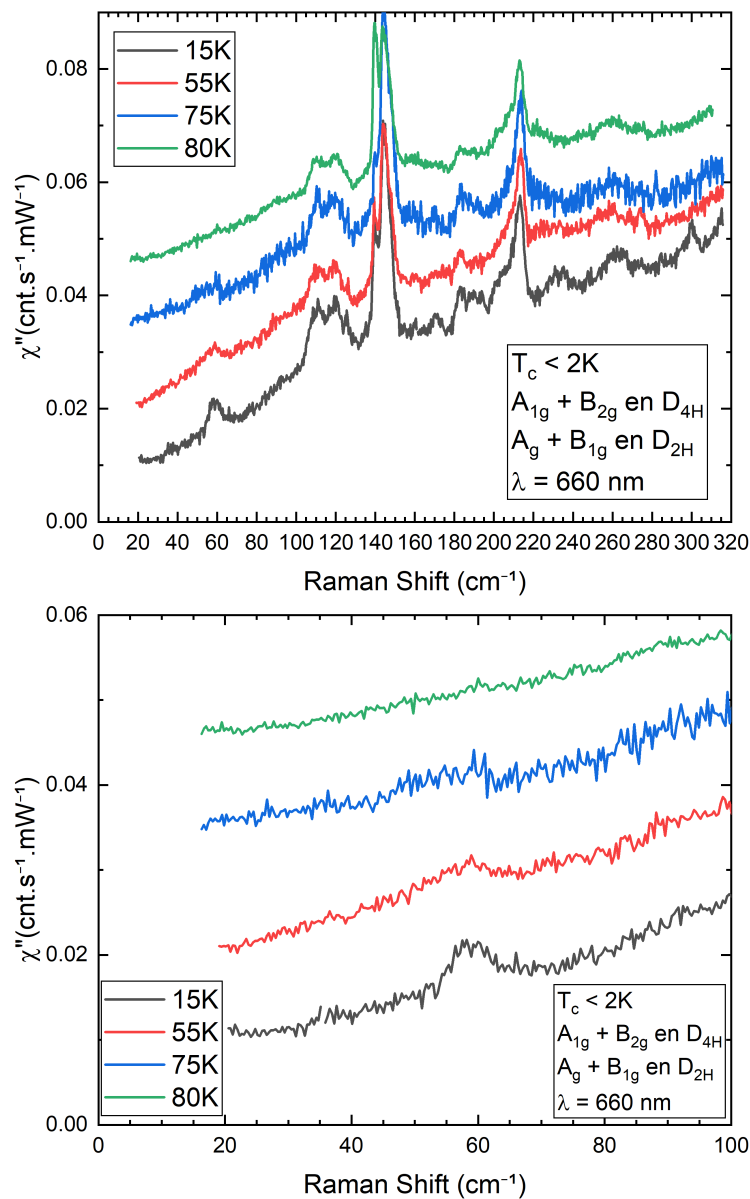
On reporte les mêmes observations quant aux phonons concernant cet échantillon : les phonons sont bien répertoriés dans la Table IV.6, et l'on voit des phonons appartenant à des symétries non sondées ici (209 et  $340\text{ cm}^{-1}$  par exemple) (voir Figure IV.42). On voit également sur le panel du haut de la Figure IV.42, qu'aucune signature  $A_{1g}$  à  $57\text{ cm}^{-1}$  n'est visible. En revanche, en dépit de l'absence des pics  $B_{1g}$  à  $60$  et  $70\text{ cm}^{-1}$ , il existe deux petits pics à  $61.6\text{ cm}^{-1}$  et  $76\text{ cm}^{-1}$ , plus marqués à haute température qu'à basse température. Il s'agit probablement des mêmes excitations que celles observées précédemment. Le décalage en énergie se justifiant par la structure cristalline qui est modifiée par le dopage.



**FIGURE IV.42** – Spectres Raman à différentes températures sur l'échantillon OD ( $x = 6.94$ ,  $T_c = 91,2\text{ K}$ ) et pour différentes symétries (voir légende).

### Sous-Dopage

Pour l'échantillon fortement sous-dopé UD ( $x = 6.26$ ,  $T_c < 2$  K), à nouveau les phonons sont bien identifiés et le pic  $A_{1g}$  autour de  $57 \text{ cm}^{-1}$  est présent. On voit que pour ce dopage, le pic disparaît pour une température comprise entre 55 et 75 K Figure IV.43. On note que le phonon situé à  $168 \text{ cm}^{-1}$  n'est présent qu'à basse température, mais l'on sait qu'il s'agit d'un phonon sensible à l'illumination. Ainsi, malgré mes efforts pour rester sur le même *spot* en changeant la température, l'illumination a pu être légèrement différente selon les spectres. Enfin, on remarque l'absence de signature claire de l'excitation quasi-élastique. Cependant, on note que la pente entre 20 et  $100 \text{ cm}^{-1}$  est différente entre les deux courbes à basse température et les deux autres. Étant donné que la coupure est assez haute en énergie (autour de  $20 \text{ cm}^{-1}$ ), peut-être que l'excitation existe et s'élargit en chauffant, permettant d'expliquer ce poids spectral supplémentaire aux basses énergies des spectres à hautes températures. Des mesures supplémentaires avec une coupure à des énergies plus basses seraient nécessaire pour conclure sur cette question.

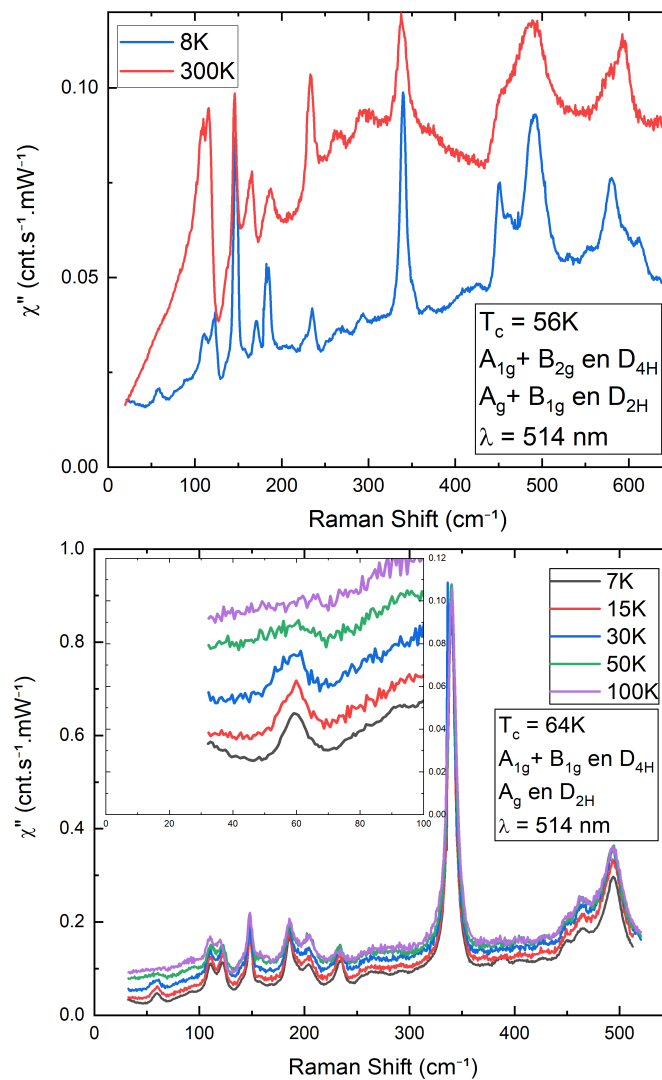


**FIGURE IV.43** – Spectres Raman à différentes températures sur l'échantillon fortement sous-dopé UD ( $x = 6.26$ ,  $T_c < 2$  K). Les courbes ont été décalées par clarté.

### IV.2.3 ...en longueur d'onde

Pour ces travaux, j'ai uniquement étudié les échantillons aux dopages intermédiaires  $\text{Be}_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K) et  $\text{S}_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64$  K). Avec le montage grenoblois III.1.1, j'ai pu étudier ces échantillons avec une longueur d'onde d'excitation de 514 nm (voir Figures IV.45 et IV.44). Globalement la phénoménologie est la même que pour une longueur d'onde d'excitation de 660 nm ou 633 nm. On retrouve une excitation à  $57 \text{ cm}^{-1}$  de symétrie  $A_{1g}$  qui disparaît avec l'augmentation de la température. Ces mesures sont bien moins précises quant à la température de disparition de l'excitation. En revanche, celles-ci ont été effectuées pour une géométrie différente. Aussi, si l'on considère que l'excitation est due au caractère orthorhombique de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (caractère  $D_{2h}$ ), alors l'excitation est de symétrie  $A_g$  pure.

On retrouve également l'excitation à  $60 \text{ cm}^{-1}$  de symétrie  $B_{1g}$ , dont l'intensité décroît avec une température croissante, mais qui reste présente à 300K (voir Figure IV.45). De plus, on constate que le fond électronique n'évolue pas aux basses énergies comme sur la Figure IV.38 discutée précédemment. Pour conclure, la Figure IV.46, représente une comparaison des spectres obtenus pour la température la plus faible pour chaque longueur d'onde étudiée.



**FIGURE IV.44** – Spectres Raman à différentes températures sur les échantillons  $\text{Be}_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K) en haut et  $\text{S}_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64$  K) en bas pour une longueur d'onde d'excitation de 514 nm.

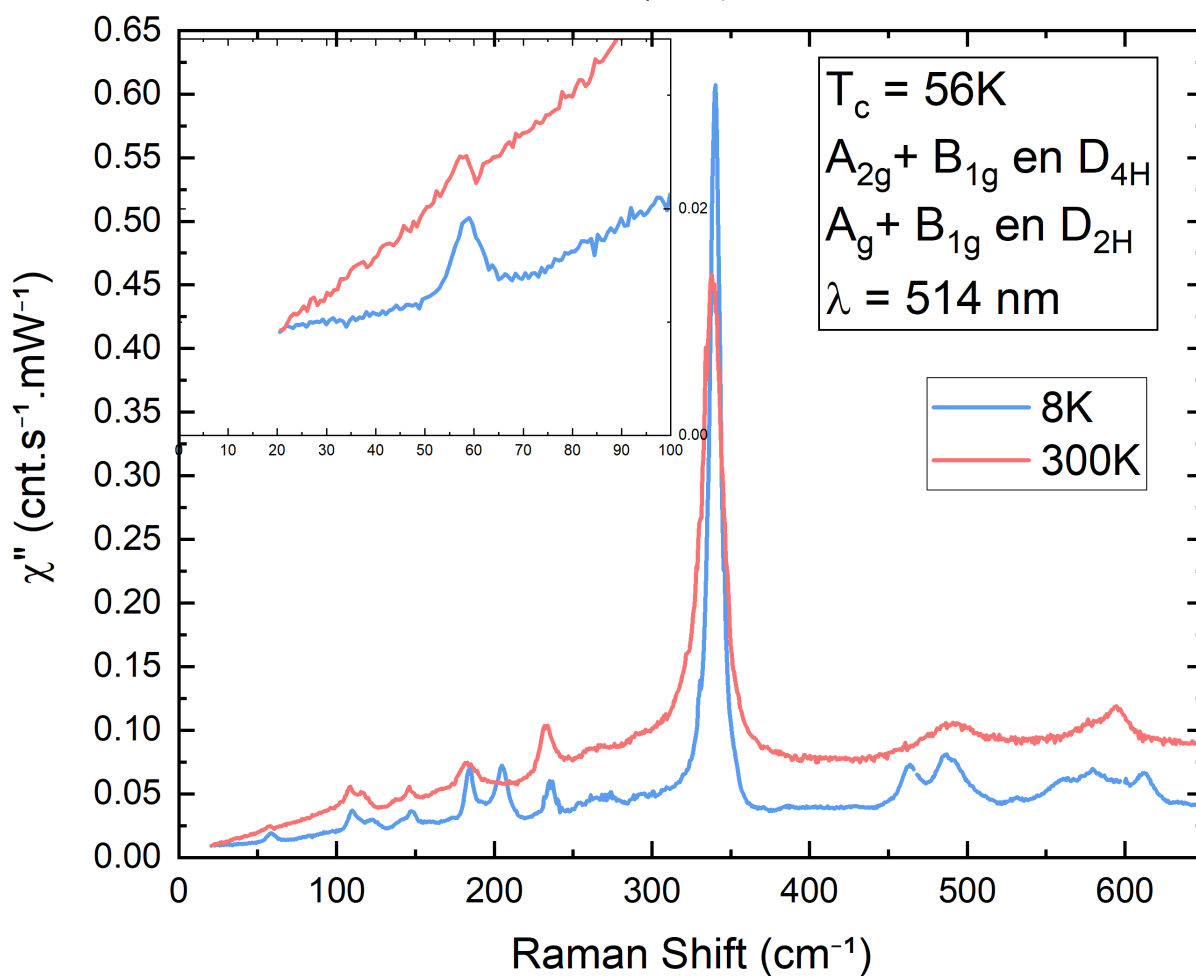
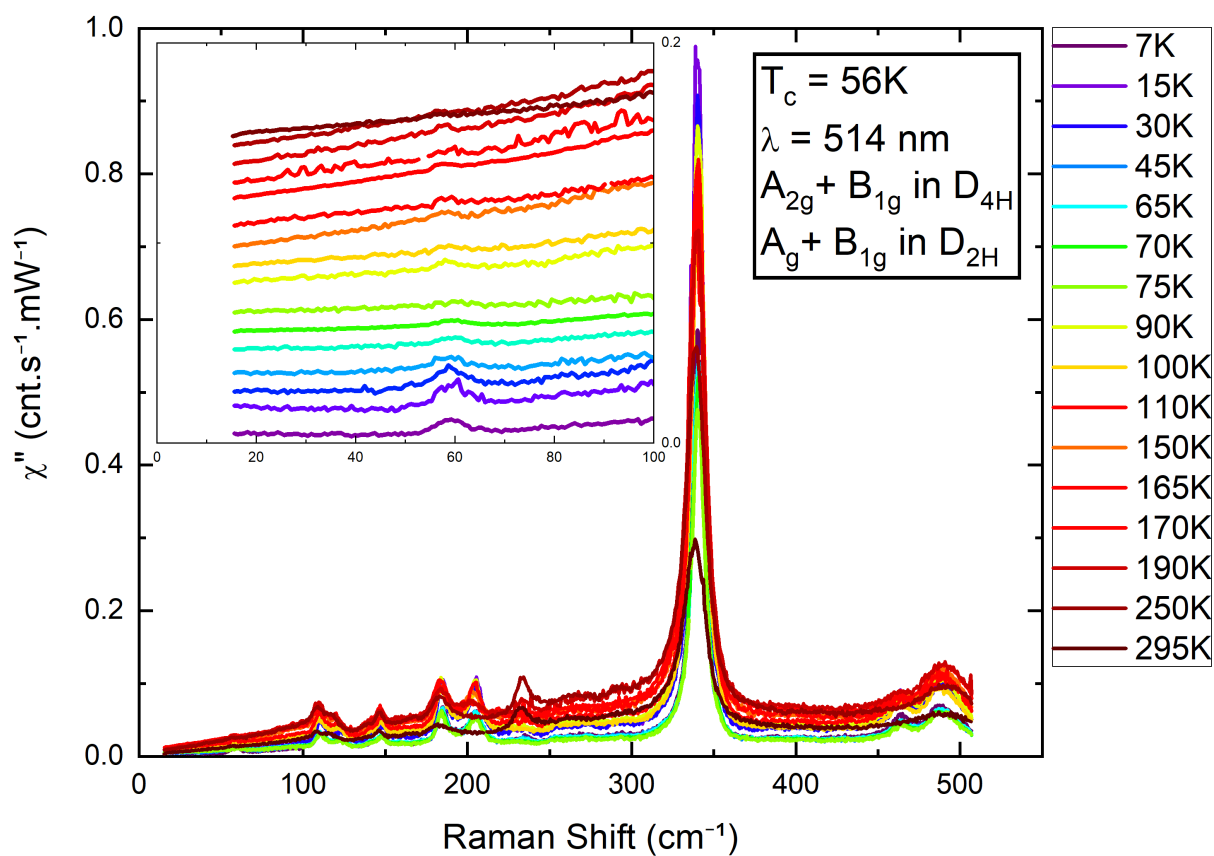
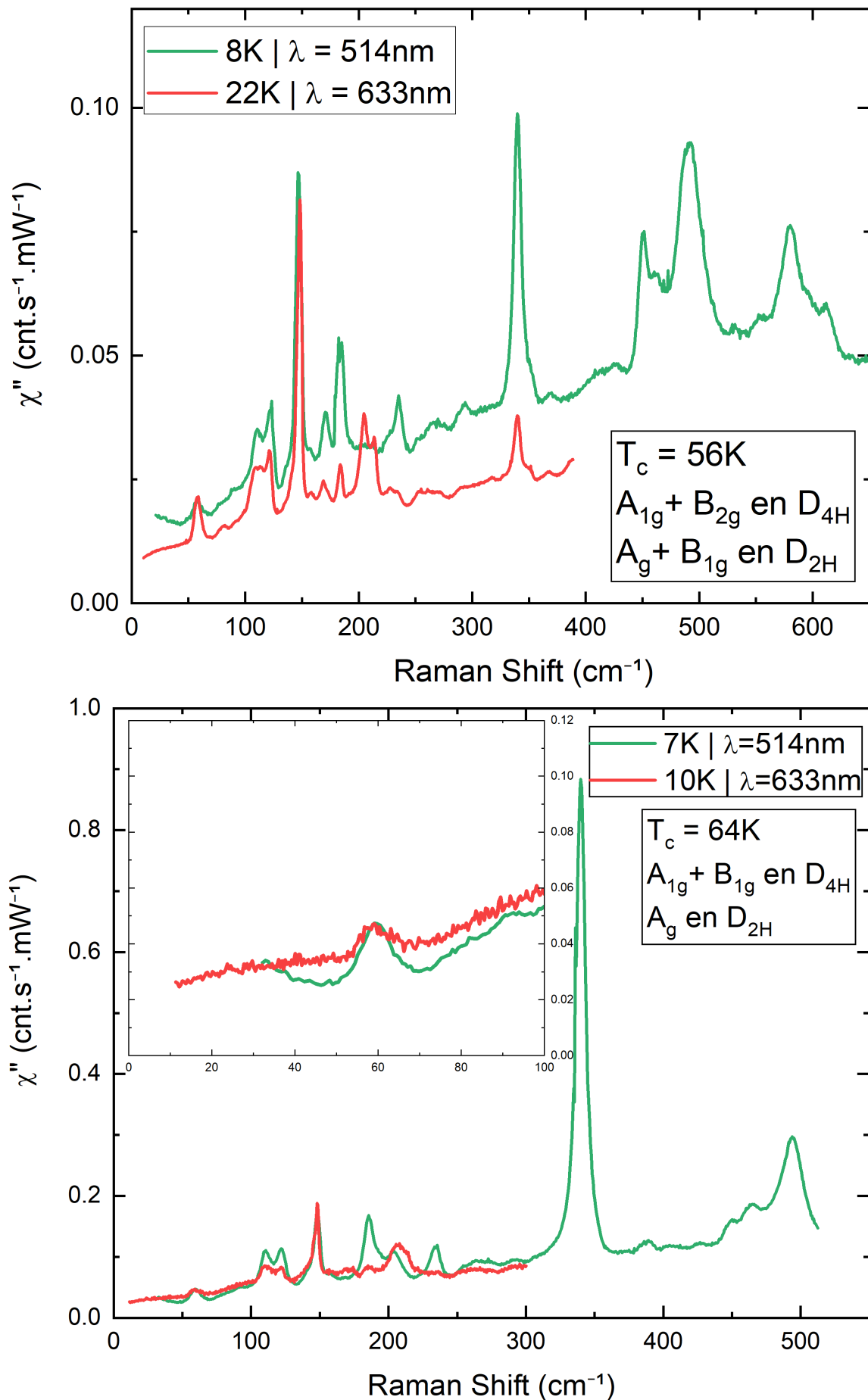


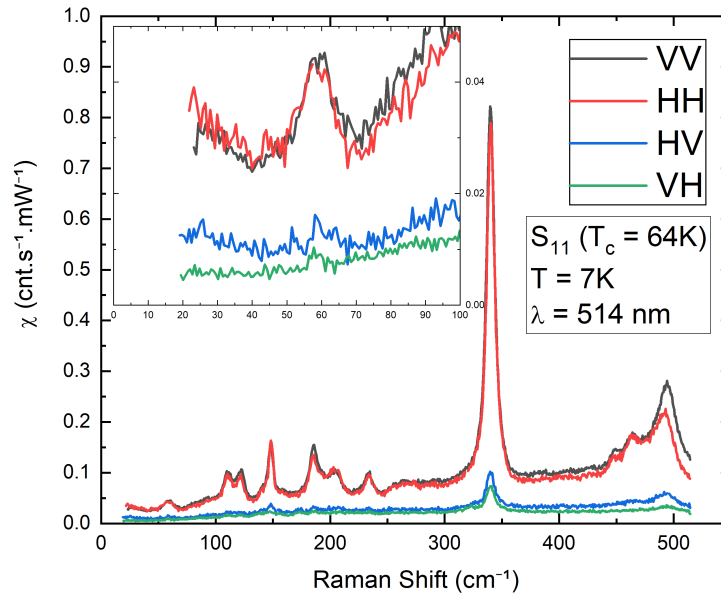
FIGURE IV.45 – Spectres Raman à différentes températures sur l'échantillon  $\text{Be}_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56\text{ K}$ ) dans le vert.



**FIGURE IV.46** – Spectres Raman pour différentes longueurs d'ondes d'excitation sur les échantillons  $\text{Be}_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56\text{K}$ ) en haut et  $\text{S}_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64\text{K}$ ) en bas.

#### IV.2.4 ...de l'orientation du champ électrique incident

Comme le décrit BAKR *et al.* (2013), certaines excitations dépendent de l'orientation du champ électrique par rapport aux chaînes cuivre-oxygène. La courbe IV.47 montre le comportement de l'échantillon  $S_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64$  K) pour une polarisation parallèle ou perpendiculaire selon a ou b. On remarque que l'excitation à  $57 \text{ cm}^{-1}$  de symétrie  $A_{1g}$  est présente à la même énergie avec une intensité comparable quelle que soit l'orientation du champ électrique incident.



**FIGURE IV.47** – Spectres Raman pour différentes orientations du champ électrique incident sur l'échantillon  $S_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64$  K).

#### IV.2.5 ...en illumination

L'étude de GRETARSSON *et al.* (2018) reporte pour la première fois que l'intensité, voire la présence de certaines excitations, est dépendante à la fois du temps d'illumination mais également de la longueur d'onde d'excitation. Les auteurs se sont particulièrement intéressés à 5 excitations (aux énergies suivantes  $205$ ,  $465$ ,  $560$ ,  $593$  et  $610 \text{ cm}^{-1}$ ) qui apparaissent avec le temps d'illumination pour une excitation avec un laser  $633 \text{ nm}$  (voir Figure IV.48). On note également que plus ou moins de poids spectral peut être ajouté autour de  $150 \text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'autour des excitations reportées ci-dessus. Dans le cas d'une illumination avec un laser de longueur d'onde  $514 \text{ nm}$ , les auteurs reportent une baisse d'intensité entre  $200$  et  $350 \text{ cm}^{-1}$  principalement, avec une perte non négligeable entre  $350$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$  pour certains dopages.

Afin de m'assurer que l'excitation à  $57 \text{ cm}^{-1}$  ne soit pas due au même effet, j'ai effectué des mesures de dépendances en illumination sur les échantillons  $Be_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K) et  $S_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64$  K) à l'aide de lasers  $514 \text{ nm}$ ,  $633 \text{ nm}$  et  $660 \text{ nm}$ . Comme on peut le voir sur les Figure IV.51 et IV.50, on retrouve la phénoménologie décrite par GRETARSSON *et al.* (2018), cependant on remarque que pour une longueur d'onde d'excitation dans le rouge, les phénomènes d'augmentation et de réduction de poids spectral peuvent se produire simultanément. On constate également sur ces quatre figures que le pic à  $57 \text{ cm}^{-1}$  est stable en fonction de l'illumination quel que soit l'échantillon ou le laser utilisé. Afin de comparer quantitativement l'illumination des échantillons étudiés dans GRETARSSON *et al.* (2018) (voir Figure IV.49) et celles de mes échantillons, j'ai calculé la dose de photons que mes échantillons ont reçu.

Si l'on considère que le nombre de photons d'un faisceau laser par unité de surface est donné par la formule suivante :

$$n = \frac{2P}{h\nu R^2} \quad (\text{IV.4})$$

avec  $n$  le nombre de photon,  $P$  la puissance laser en  $\text{W}$ ,  $h$  la constante de Planck,  $\nu$  la fréquence du laser et  $R$  le rayon du *spot* laser sur l'échantillon.

Et en partant de l'hypothèse que pour chacune des expériences que j'ai menées le diamètre du *spot* est d'environ  $100 \mu\text{m}$ , j'obtiens les résultats reportés dans la Table IV.10.

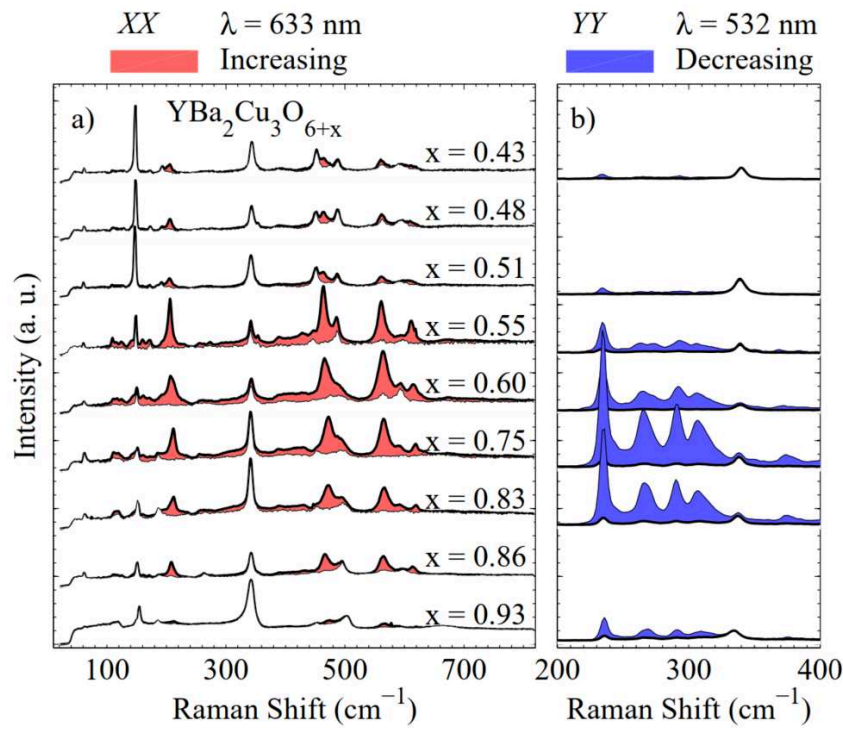
Échantillon	Longueur d'onde (nm)	Puissance de mesure (mW)	Temps de saturation (en minutes)	Dose Photon Cumulative ( photon.cm <sup>-2</sup> )
Be <sub>5</sub> (x = 6.62, T <sub>c</sub> = 56 K)	660	3.7	260	1.53.10 <sup>25</sup>
Be <sub>5</sub> (x = 6.62, T <sub>c</sub> = 56 K)	514	10	400	4.97.10 <sup>25</sup>
S <sub>11</sub> (x = 6.69, T <sub>c</sub> ≈ 64 K)	633	9	240	3.312.10 <sup>25</sup>
S <sub>11</sub> (x = 6.69, T <sub>c</sub> ≈ 64 K)	514	5	690	4.26.10 <sup>25</sup>

**TABLE IV.10** – Tableau récapitulatif des temps de saturation extraits de mes mesures en fonction de l'échantillon et de la longueur d'onde incidente

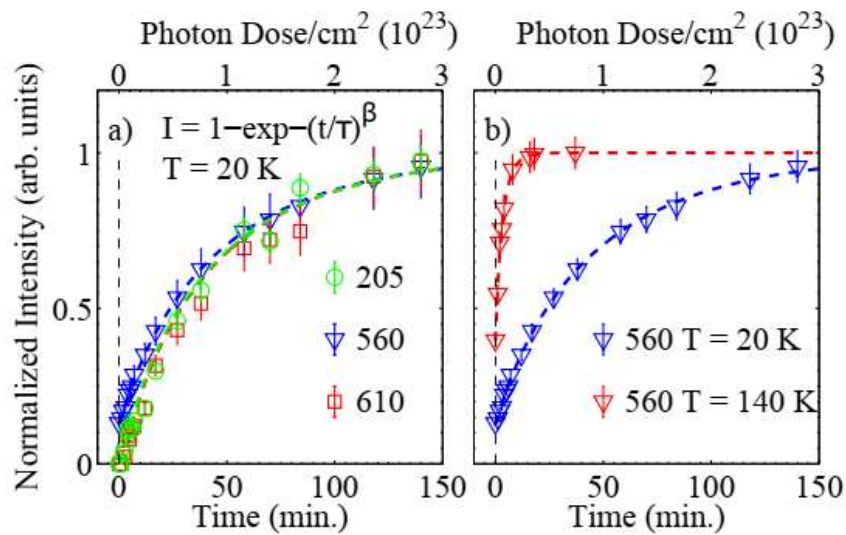
La détermination des temps de saturation est soumise à de fortes incertitudes. En fait, la durée des acquisitions étant souvent longue, la vraie saturation pourrait se produire durant une acquisition. Un autre facteur est tout simplement la lecture graphique. Le bruit de mesures étant important pour certaines d'entre elles, discriminer si la saturation se produit à la courbe  $n$  ou  $n+1$  n'est pas toujours évident et entraîne fatalement une incertitude supplémentaire. Aussi il est raisonnable de considérer que j'ai pu me tromper de  $\pm 60$  minutes pour chacune de mes estimations, ce qui correspond grossièrement à un ordre de grandeur pour chaque estimation. On peut donc conclure que selon mes mesures la saturation apparaît pour une dose de photon de  $\approx 10^{25 \pm 1}$  photon.cm<sup>-2</sup>, soit 2 ordres de grandeur de plus que sur la publication [GRETARSSON *et al.*, 2018].

Les auteurs n'ayant pas donné de marge d'erreur sur leur calcul, et étant donné la nature intrinsèquement dynamique du phénomène, il est raisonnable de s'accorder sur le fait que nos mesures soient compatibles. Il est possible d'imaginer que pour un *spot* laser plus petit, la dose de photons nécessaire soit plus importante pour atteindre la saturation. Une étude intéressante bien que fastidieuse serait de suivre cette saturation en fonction de la taille du *spot* pour trancher sur cette question.

Pour conclure sur la question initiale, à savoir : est-ce que l'excitation à  $57 \text{ cm}^{-1}$  est due à l'illumination? Les différentes mesures nous montrent que pour une dose de photon similaire et pour n'importe quelle longueur d'onde, l'excitation reste stable, ce qui nous montre que l'excitation est intrinsèque et ne dépend pas de l'illumination.

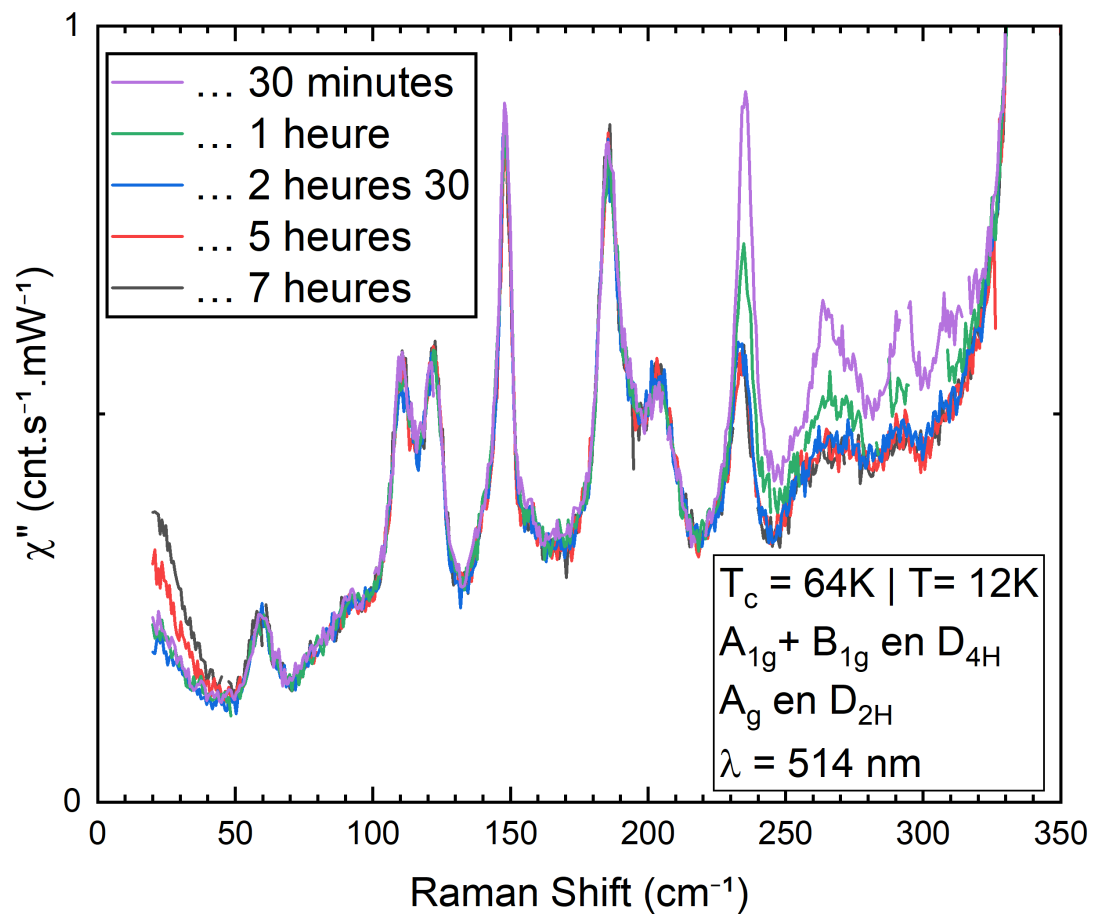
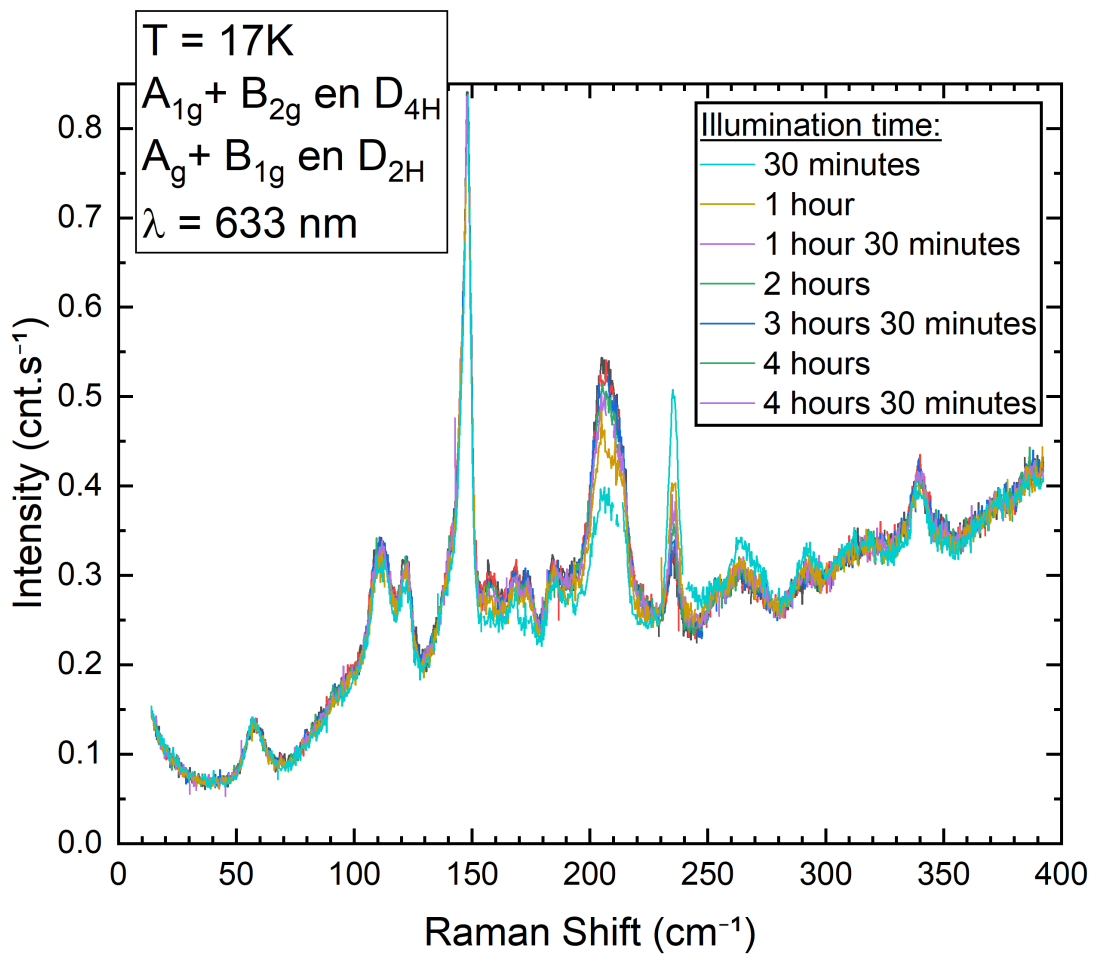


**FIGURE IV.48** – Spectres Raman en fonction du dopage et de la longueur d’onde sur des échantillons de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . Les parties colorées représentent le poids spectral additionnel (en rouge) ou retiré (en bleu) des spectres par rapport aux courbes de référence en noir en fonction du temps d’illumination. Cette figure est tirée des travaux de GRETARSSON *et al.* (2018).



**FIGURE IV.49** – Dose de photons reçue par les échantillons étudiés par GRETARSSON *et al.* (2018). Ces valeurs ont été calculées à partir de la Figure IV.48.





**FIGURE IV.50** – Spectres Raman en fonction du temps d'illumination pour l'échantillon  $S_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64\text{ K}$ ) pour une longueur d'onde d'excitation de 633 nm en haut et 514 nm en bas.

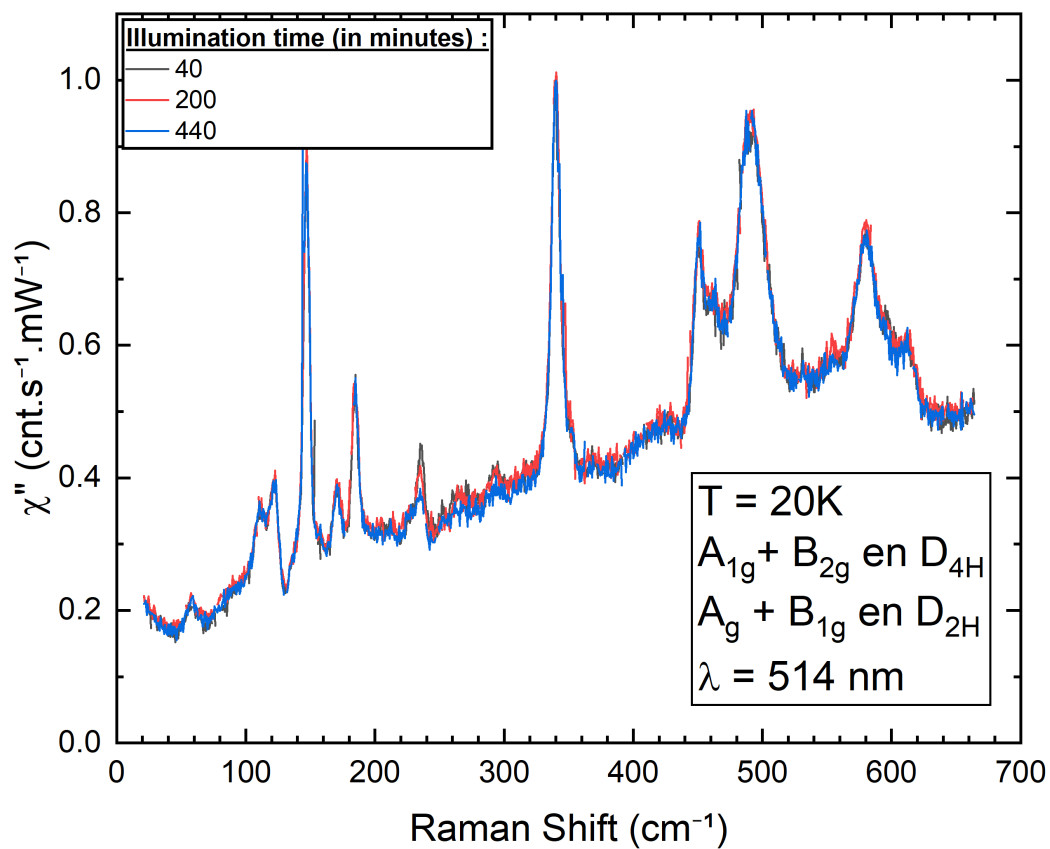
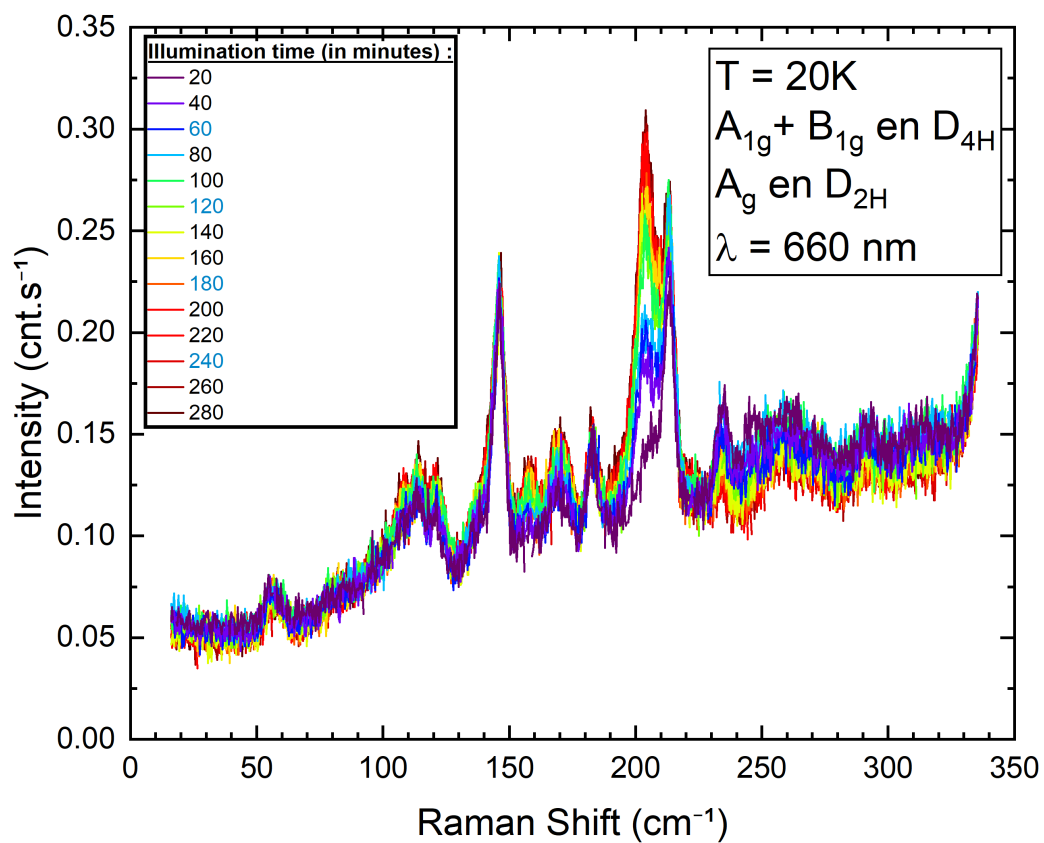


FIGURE IV.51 – Spectres Raman en fonction du temps d'illumination pour l'échantillon  $Be_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K) pour une longueur d'excitation de 660 nm en haut et de 514 nm en bas.

Enfin, si l'on compare les courbes que j'ai réalisées à celles obtenues par GRETARSSON *et al.* (2018), on remarque que la dépendance en longueur d'onde est légèrement différente. On retrouve les mêmes excitations dépendantes pour les deux longueurs d'onde (voir Table IV.11). En revanche, sur les mesures que j'ai réalisées dans le rouge, on constate également la phénoménologie associée par GRETARSSON *et al.* (2018) à l'influence du laser vert. Sur la Figure IV.50 et la Figure IV.51, les phonons aux énergies 235, 265 et 291  $\text{cm}^{-1}$  diminuent en intensité avec le temps tandis que les phonons aux énergies 157, 168, 173, 185 et 206  $\text{cm}^{-1}$  gagnent en intensité avec le temps. La Table IV.11 ci-dessous, centralise les observations faites sur les deux échantillons que j'ai étudiés. Certaines excitations sont

visibles pour seulement l'un des deux échantillons mais la majorité des excitations reportées ici se retrouvent dans tous les cas de figures.

Fréquence $\text{cm}^{-1}$	Comportement	Longueur d'onde (nm)
93	Intensité augmente	633/660
160	Intensité augmente	633/660
168	Intensité augmente	633/660
173	Intensité augmente	633/660
187	Intensité augmente	633/660
206	Intensité augmente	633/660
235	Intensité diminue	633/660/514
265	Intensité diminue	633/660/514
291	Intensité diminue	633/660/514
348	Intensité augmente	633/660

TABLE IV.11 – Tableau récapitulatif des phonons dépendants de l'illumination extraits de mes mesures.

## IV.3 Analyses des résultats

### IV.3.1 Estimation de la température

Avant toute chose, il a fallu estimer la température sous le *spot* laser pour ces mesures. J'ai donc pour cela suivi la procédure exposée dans la partie III.1.3. Pour l'échantillon  $S_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64$  K) les mesures sont assez peu bruitées et la détermination de la température est donc assez précise (voir Figure IV.52). Pour cet échantillon, et pour une puissance de 0,5 mW, j'estime une température de  $(45 \pm 5)$  K.

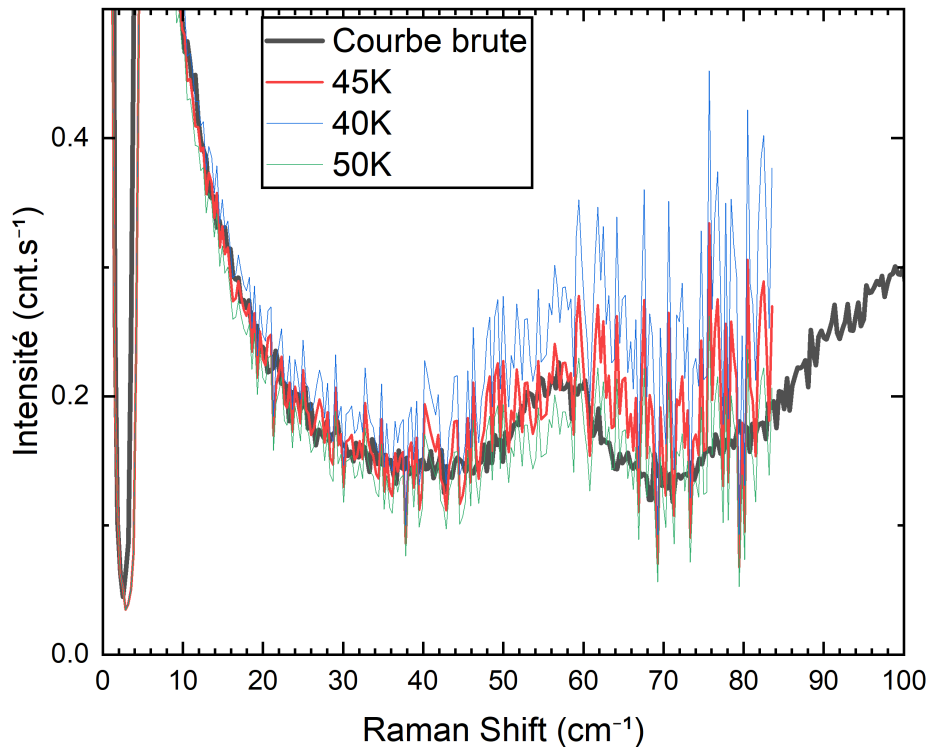
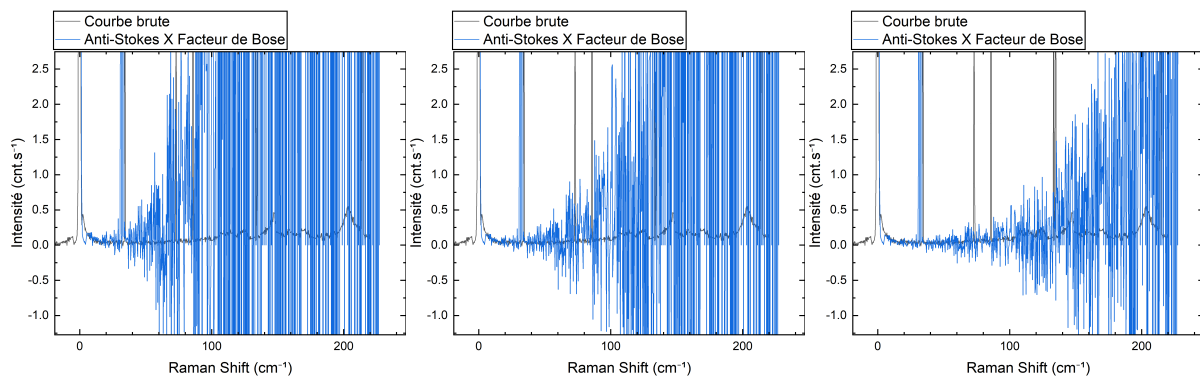
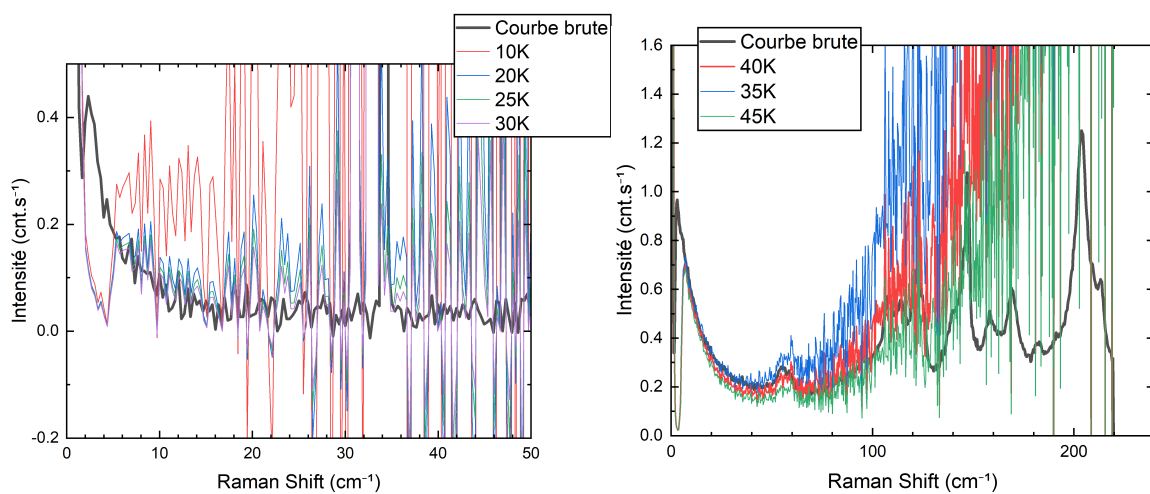


FIGURE IV.52 – Estimation de la température pour l'échantillon  $S_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64$  K) à partir de courbes mesurées avec une puissance de 0.5 mW.

Pour l'échantillon  $\text{Be}_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K) l'estimation est plus délicate. Les mesures à 0,5 mW étant très bruitées il est difficile d'obtenir un résultat précis (voir Figure IV.53). La borne inférieure de température peut s'obtenir en regardant très proche de la raie élastique. En effet, c'est dans cette gamme d'énergie que la température a le plus d'impact (dû à la forme mathématique du facteur de Bose). Comme on le voit sur la courbe de gauche de la Figure IV.54, une température de 10K donne un spectre en franc désaccord avec la courbe brute, ici en noire. On peut estimer qu'à partir de 25K la courbe tend à ajuster correctement les basses énergies, aussi nous prendrons cette valeur pour borne inférieure. Pour la borne supérieure, nous ne pouvons pas suivre cette même démarche car, comme on le voit déjà entre les courbes à 25K et à 30K, l'écart entre l'ajustement et la courbe brute est très faible. En revanche, nous avons mesuré en début et en fin de campagne de mesure ce même échantillon pour une puissance de 1 mW, avec une meilleure statistique (courbe de droite de la Figure IV.54). Cela nous permet d'avoir avec une bonne précision la borne supérieure correspondant aux mesures faites pour une puissance plus faible. J'estime ainsi une température de  $(40 \pm 5)$  K. Ainsi, j'estime que la température pour les courbes mesurées avec une puissance de 0.5 mW doit se trouver entre 25K et 45K, soit  $(35 \pm 10)$  K.



**FIGURE IV.53** – Estimation de la température pour l'échantillon  $\text{Be}_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K) à partir de courbes mesurées avec une puissance de 0.5mW. De gauche à droite la température estimée est de 25K, 35K et 55K.

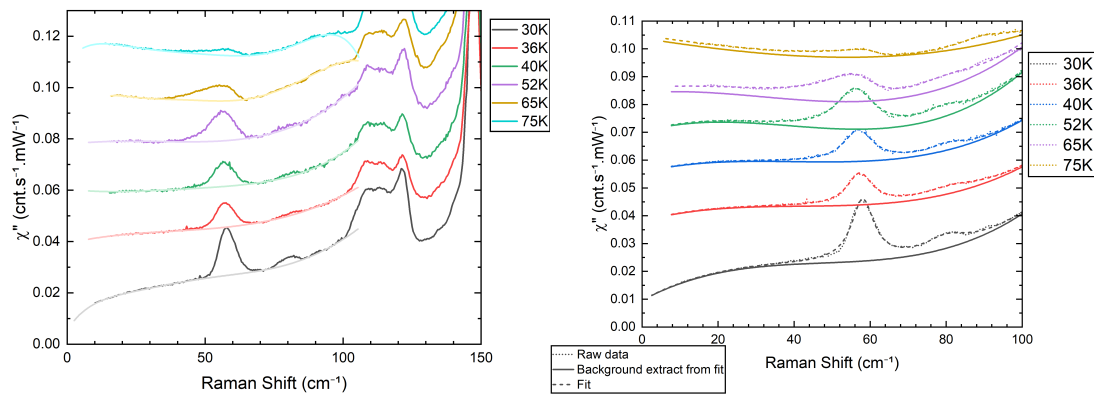


**FIGURE IV.54** – Estimation de la température pour l'échantillon  $\text{Be}_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K) avec une puissance de 0.5mW à gauche et 1mW à droite. De gauche à droite la température estimée est de 25K, 35K et 55K.

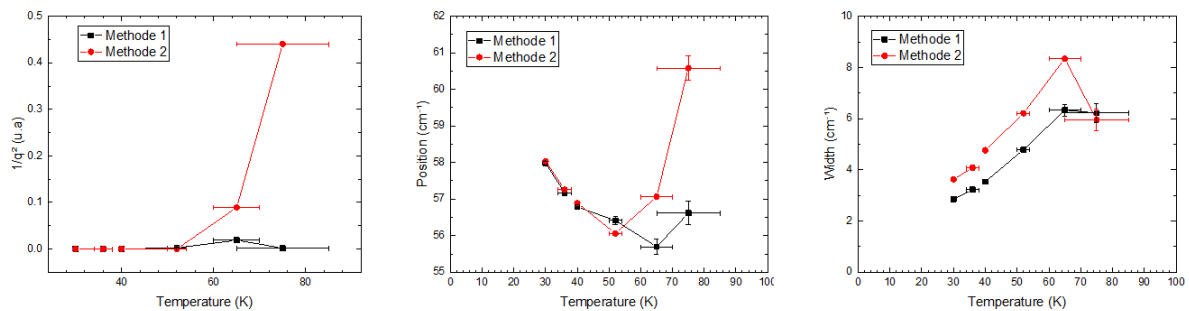
### IV.3.2 Modèle d'ajustement

Tout d'abord, on peut voir sur la Figure IV.25 que l'excitation présente à  $56.6 \text{ cm}^{-1}$  change de forme avec l'augmentation du champ pour devenir fortement asymétrique à fort champ. Une hypothèse pour expliquer ce comportement est que l'excitation interfère avec un continuum électronique, c'est l'effet Fano (voir partie II.4.1).

Afin d'étudier l'excitation située à  $56.6 \text{ cm}^{-1}$  seule, j'ai donc tout d'abord tenté d'ajuster un modèle phénoménologique au pic en ayant préalablement soustrait un fond polynôme le plus plat possible sous le pic. Cette méthode fonctionnait bien lorsque que le pic était quasi-lorentzien, en revanche à haut champ, les résultats dépendaient fortement du polynôme choisi (voir Figures IV.55 et IV.56)



**FIGURE IV.55** – Ajustement pour l'échantillon  $\text{Be}_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56 \text{ K}$ ) en fonction de la température. À gauche à l'aide d'un polynôme et d'un pic Fano. À droite avec 2 pics Fano.

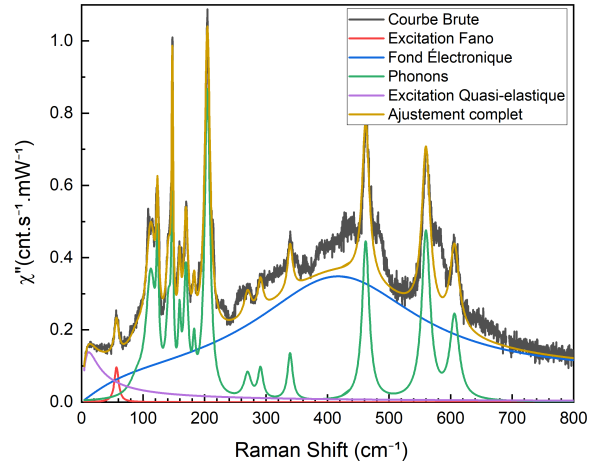


**FIGURE IV.56** – Extraction des paramètres issus des *fits* Figure IV.55. Les méthodes 1 et 2 correspondent respectivement au *fits* avec un et deux pics Fano.

Pour résoudre ce problème, j'ai utilisé un modèle phénoménologique tenant compte de l'intégralité des spectres. Comme le montre la Figure IV.57, un spectre Raman sur ces échantillons peut être décomposé en plusieurs contributions :

- Les phonons
- Le fond électronique
- L'excitation asymétrique que l'on étudie
- La remontée aux très basses énergies

Afin de modéliser les phonons, j'ai utilisé une fonction Lorentzienne pour chaque phonon. Pour contraindre le plus de paramètres, j'ai d'abord effectué un ajustement Lorentzien sur un maximum de ces phonons. Pour l'échantillon  $\text{Be}_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K), je n'ai pas pu inclure toutes les excitations présentes dans la région entre  $300 \text{ cm}^{-1}$  et  $500 \text{ cm}^{-1}$  car ces phonons étant peu intenses et très larges, ils rentraient en compétition avec l'estimation du fond électronique. Le *fit* résultant ne convergait pas vers une solution physiquement acceptable (fond électronique négatif, phonon négatif, ...). Pour modéliser le fond électronique, j'ai utilisé le modèle proposé par BAKR *et al.* (2009) qui permet dans une première approximation d'estimer la contribution de la supraconductivité IV.5.

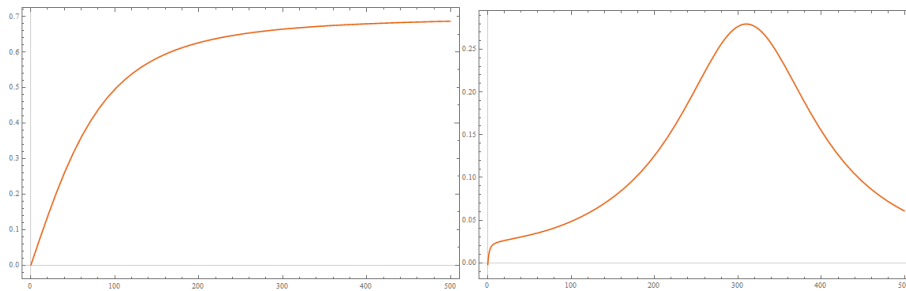


**FIGURE IV.57** – Spectre Raman à 0T, 35K dans les symétries  $A_{1g}$  et  $A_{2g}$  pour le composé  $\text{Be}_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K) sur lequel a été réalisé le *fit* ainsi que la décomposition des différentes contributions de celui-ci.

$$\chi''_{\text{BG}} = C_g \frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 + \omega_T^2}} + \left[ \frac{C_1}{1 + \epsilon_1^2} - (\omega \rightarrow -\omega) \right] - \left[ \frac{C_2}{1 + \epsilon_2^2} - (\omega \rightarrow -\omega) \right] \quad (\text{IV.5})$$

Où  $\epsilon_{1,2} = \frac{\omega - \omega_{1,2}}{\Gamma_{1,2}}$ , et avec  $\omega_2 = \Gamma_2 = \frac{\omega_1 - \Gamma_1}{2}$ .

Le premier terme correspond à la réponse incohérente des électrons, ce terme est dominant dans la phase métallique. Le second et le troisième termes correspondent au pic de brisure des paires de Cooper et donc à la signature Raman de l'ordre supraconducteur. Le troisième terme est là pour supprimer du poids spectral à basse énergie qui est déjà évalué par le premier terme. La Figure IV.58 ci-dessous illustre les termes correspondant à la partie normale et supraconductrice respectivement.

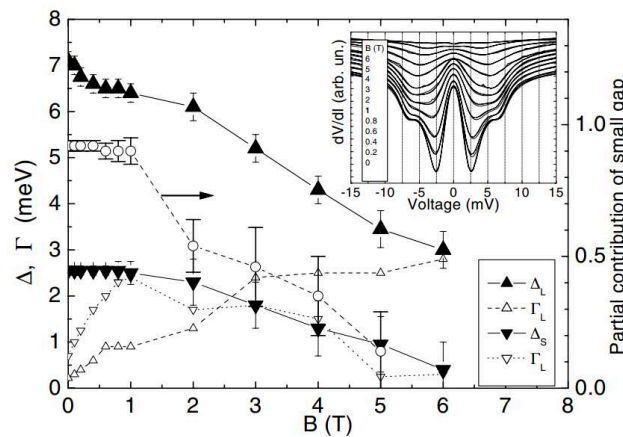


**FIGURE IV.58** – Les figures ci-dessus correspondent aux différents termes de l'équation IV.5 : à gauche la réponse incohérente des électrons, à droite le pic de brisure des paires de Cooper. Les coefficients utilisés ici sont de l'ordre de ceux utilisés à basse température pour le *fit* de l'échantillon  $\text{Be}_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K).

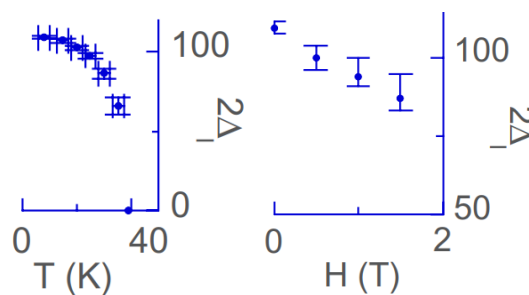
Le gap supraconducteur a été extensivement étudié en Raman pour ce composé [LE TACON, 2006]. On retrouve une réponse  $A_{1g}$  autour de  $330 \text{ cm}^{-1}$  et une réponse  $B_{1g}$  autour de  $570 \text{ cm}^{-1}$  pour une largeur de l'ordre de la centaine de  $\text{cm}^{-1}$  pour les deux, pour des échantillons optimalement dopés.

À ma connaissance, la littérature ne présente pas de consensus quant à l'évolution de l'énergie du gap en champ magnétique pour ce composé. DAGAN *et al.* (2000) reportent que la position du gap n'évolue pas jusqu'à 6 T (soit environ  $H_{c2}/3$  pour un échantillon avec une  $T_c \approx 65 \text{ K}$ ) avec l'application du champ magnétique tandis que BECK *et al.* (2006) observent un faible ramollissement jusqu'à 6T puis un léger durcissement entre 6 et 12 T. À noter que ces derniers attribuent cet effet à la combinaison fort courant/fort champ magnétique. Sachant qu'aucun travail théorique n'a prédit un tel effet.

En revanche, l'étude de l'énergie du gap en fonction du champ magnétique a été correctement menée pour le composé supraconducteur  $\text{MgB}_2$ . La littérature s'accorde à dire que l'énergie du gap diminue lors de l'augmentation du champ de manière linéaire, en contraste avec le comportement en température. On observe une diminution lente à bas champ jusqu'à 1,5 T (soit  $H_{c2}/9$  pour ce composé) puis une décroissance linéaire (voir Figure IV.59) [YANSON & NAIDYUK, 2005]. D'autres travaux plus récents utilisant la spectroscopie Raman semblent confirmer cette phénoménologie (les champs investigués sont plus faibles voir Figure IV.60) [BLUMBERG *et al.*, 2007].



**FIGURE IV.59** – Dépendance en champ magnétique des gaps supraconducteurs de  $\text{MgB}_2$ . Les triangles solides (ouverts) dénotent la position (largeur) des deux gaps obtenus par un *fit* BTK des courbes en insert. Les cercles ouverts correspondent à la contribution du petit gap dans la conductivité  $\frac{dV}{dI}$ . L'insert montre les mesures brutes de *point-contact spectroscopy* sur le composé  $\text{MgB}_2$  [YANSON & NAIDYUK, 2005].



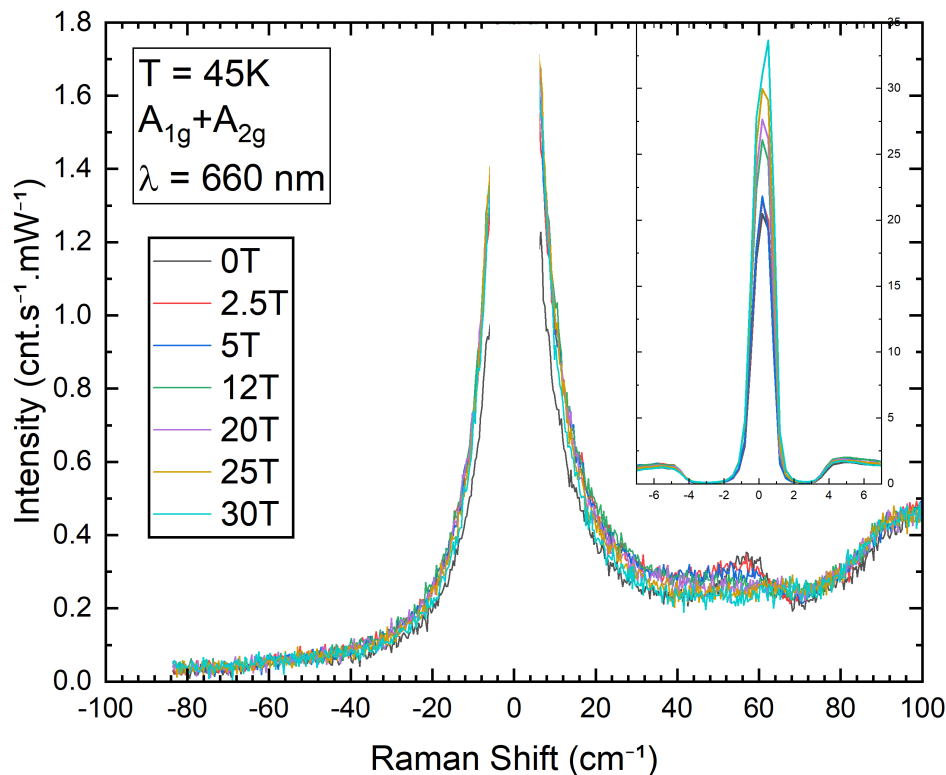
**FIGURE IV.60** – Dépendance en température (à gauche) et en champ (à droite) de la position du grand gap du composé  $\text{MgB}_2$  obtenue par spectroscopie Raman [BLUMBERG *et al.*, 2007].

La partie délicate de ce travail est l'estimation des différents paramètres de l'équation IV.5. Au vu du nombre de paramètres restants à déterminer, il existe une multitude de solutions mathématiques inacceptables physiquement (principalement lié à des intensités négatives compensées par d'autres termes). J'ai tout d'abord étudié le spectre à champ nul, où j'ai contraint les paramètres liés au gap supraconducteur afin qu'ils soient proches des valeurs reportées pour l'échantillon optimalement dopé. Une fois la convergence du *fit* atteinte pour ces valeurs, j'ai relâché les contraintes pour obtenir mon premier *fit*. Pour les champs suivants, j'ai fait l'hypothèse que le gap supraconducteur ne pouvait pas être plus intense en augmentant le champ, j'ai ainsi contraint les paramètres de manière récursive à chaque champ.

Pour modéliser le pic qui nous intéresse ici, j'ai utilisé une fonction Fano II.46a comme décrit précédemment. Il reste donc la remontée autour de  $10 \text{ cm}^{-1}$  à modéliser. Comme on peut le voir sur la Figure IV.58, la modélisation du fond électronique ne donne aucun poids spectral en dessous de  $100 \text{ cm}^{-1}$ , la remontée est donc bien une entité physique indépendante. Il est raisonnable de considérer dans un premier temps qu'il s'agit d'une excitation quasi-élastique qui, par définition, aura pour position  $0 \text{ cm}^{-1}$ . Ainsi, j'ai utilisé une fonction proposée par COOPER *et al.* (1987) dont la forme donnée ci-dessous IV.6, prend en compte l'asymétrie Stokes/anti-Stokes à l'aide du facteur de Bose.

$$S(\omega) \propto [1 + n(\omega)] \times \frac{\omega\Gamma}{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 + \omega^2} \quad (\text{IV.6})$$

Si l'on s'intéresse aux courbes brutes Figure IV.61, on remarque plusieurs choses. Tout d'abord, la largeur de l'excitation augmente jusqu'à 12 T puis diminue pour atteindre une valeur proche de la courbe à 0 T. Deuxièmement, on voit dans l'inset que l'intensité de la Rayleigh stagne jusqu'à 5 T puis augmente progressivement avec l'augmentation du champ magnétique.



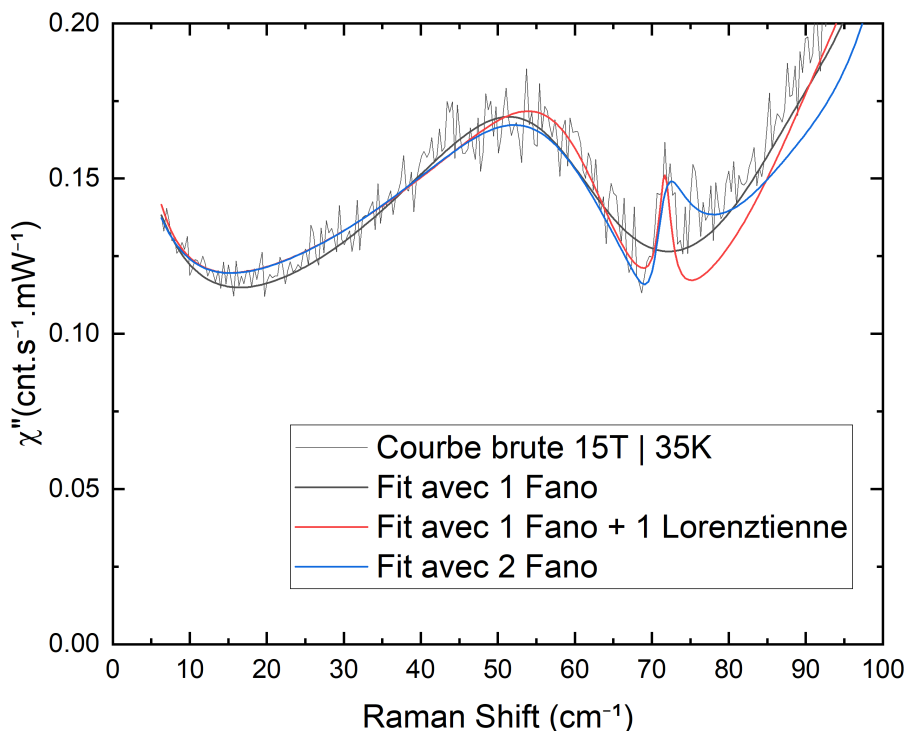
**FIGURE IV.61** – Spectre Raman non corrigé de Bose à 0 T, 45 T dans les symétries  $A_{1g}$  et  $A_{2g}$  pour le composé  $S_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64 \text{ K}$ ). L'inset est un zoom autour de la Rayleigh.

i. L'acronyme signifie Blonder-Tinkham-Klapwijk qui est le nom des trois physiciens à l'origine du modèle de jonctions utilisé ici pour le *fit* [BLONDER *et al.*, 1982].



Après extraction des paramètres de *fits* pour l'excitation quasi-élastique et pour les différents phonons, j'ai pu entreprendre de *fit* mes données. Le résultat de ce *fit* au plus bas champ pour l'échantillon  $S_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64$  K) est donné Figure IV.57. On y retrouve les données brutes en pointillé, le *fit* complet en trait plein ainsi que les différentes contributions décrites précédemment.

Il existe néanmoins une différence capitale entre les deux échantillons pour mener à bien ces *fits* : la présence du creux à  $71 \text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon  $Be_5$  (voir Figure IV.25). En effet, une simple excitation Fano a du mal à tenir compte de cette forme particulière. Après avoir tenté avec un seul pic Fano, j'ai d'abord essayé de rajouter un pic Lorentzien puis un pic Fano autour de  $71 \text{ cm}^{-1}$ . La Figure IV.62 illustre ces différents tests. Cette dernière méthode étant la plus fidèle à mes yeux c'est celle que j'ai gardé.



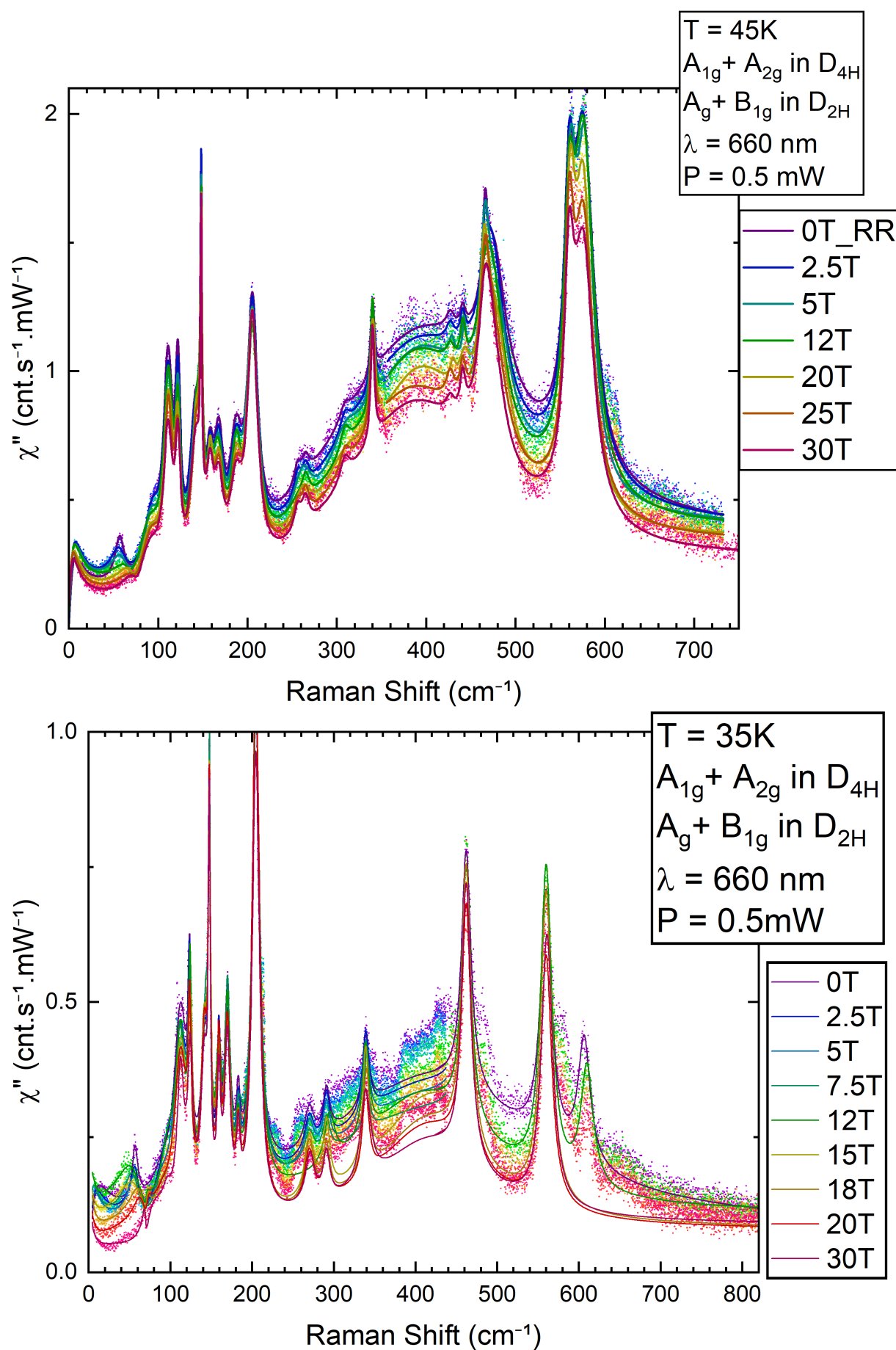
**FIGURE IV.62** – Comparaison des trois méthodes de *fits* utilisées pour le spectre 15 T pour l'échantillon  $Be_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K).

### IV.3.3 Résultats & extraction des paramètres

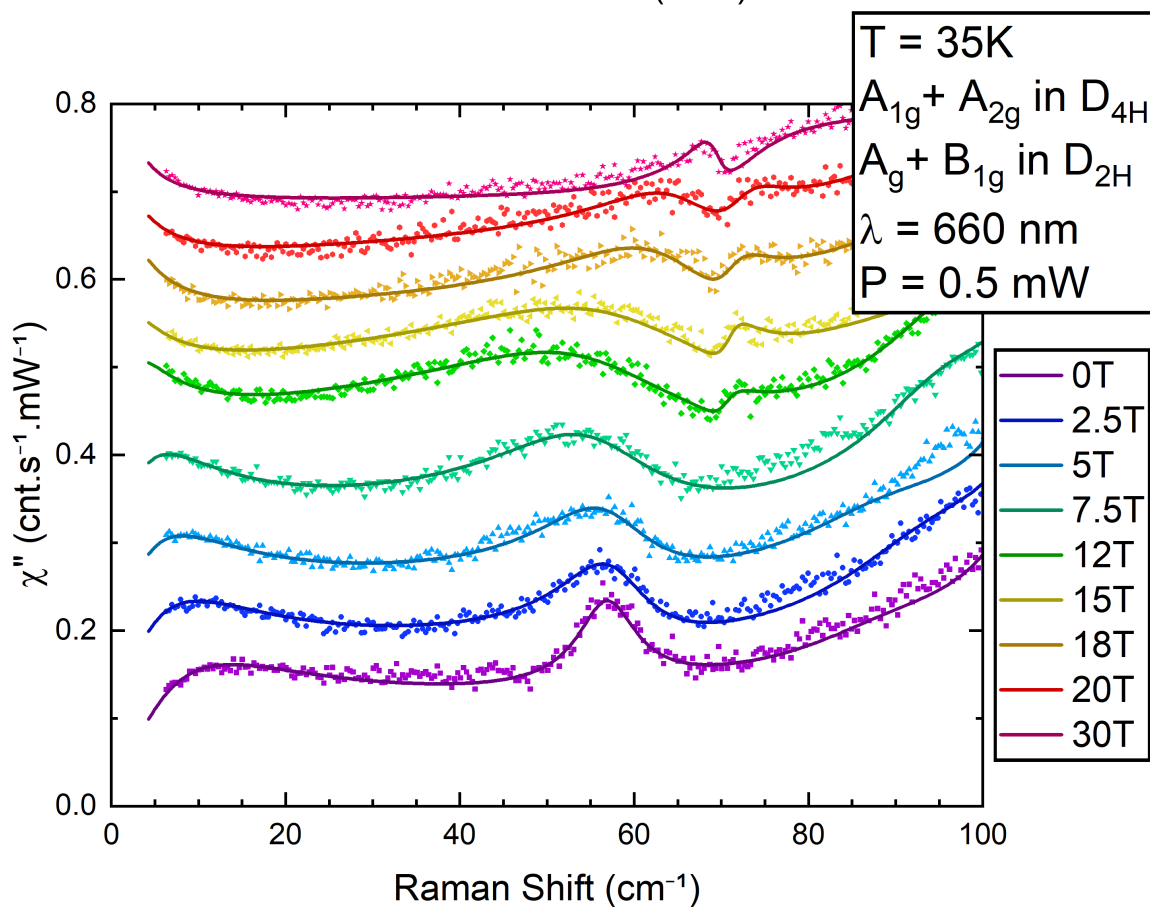
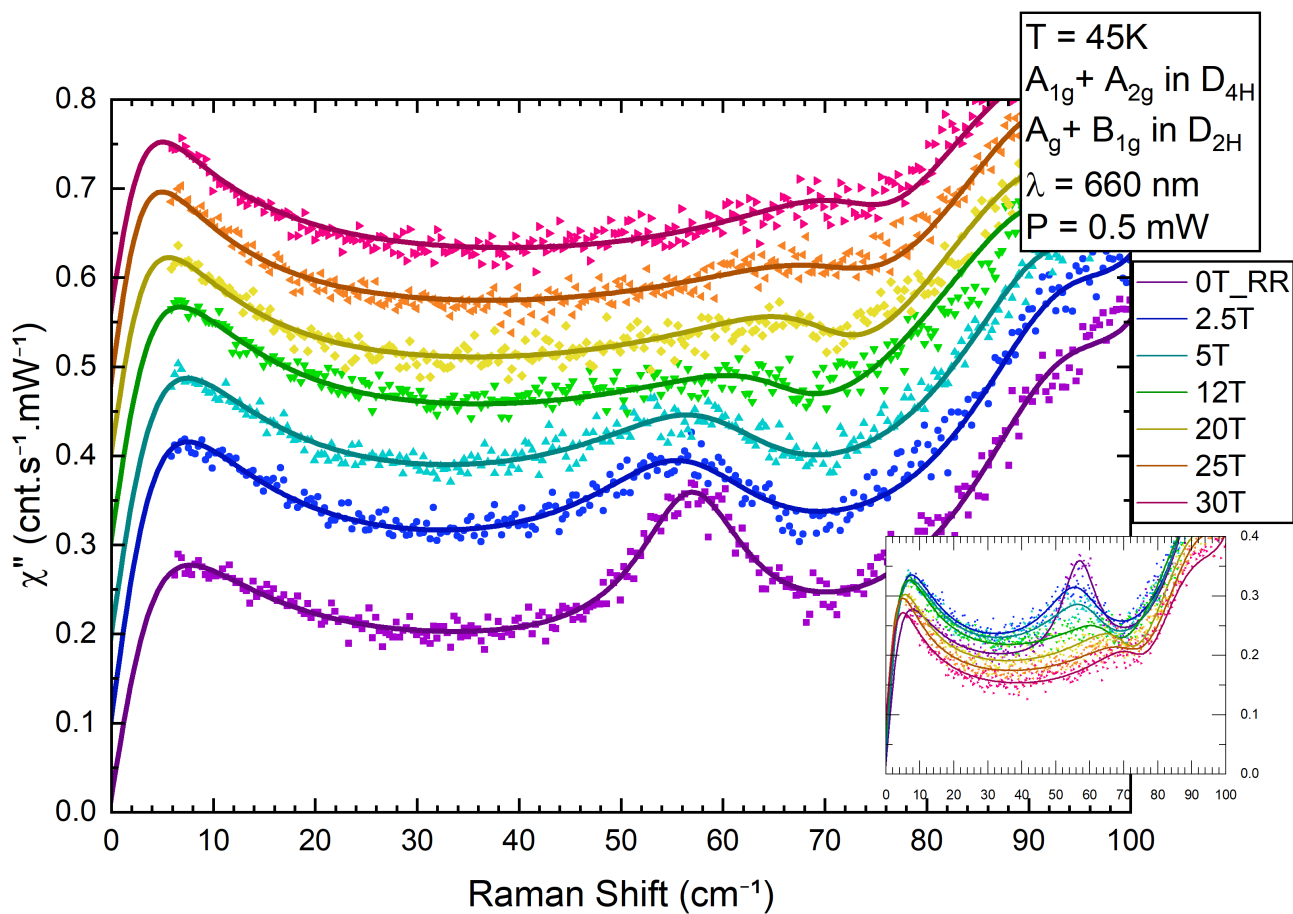
#### IV.3.3.1 Évolution sous champ magnétique

L'intégralité des *fits* pour les deux échantillons sont représentés sur les Figures IV.63 et IV.64. Comme on peut le voir les ajustements sont assez fidèles aux données. Les écarts à haute énergie (autour de  $400$  et  $600 \text{ cm}^{-1}$ ) sont dus à l'absence de phonons dans mon modèle. Les courbes étant assez bruitées à haute énergie<sup>i</sup>, il m'est difficile de discriminer correctement les phonons de cette gamme. On remarque également que la courbe à  $30$  T pour  $Be_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K) s'écarte significativement des données. L'excitation étant très peu intense, il est difficile d'obtenir un bon ajustement, néanmoins sa présence est certaine. En effet, le creux autour de  $71 \text{ cm}^{-1}$  ne peut s'expliquer que par le croisement de deux excitations, en l'occurrence Fano.

i. Ces courbes sont issues de deux mesures consécutives à basse et haute énergie. Les mesures correspondant à la partie haute énergie ont été obtenues avec un temps d'exposition plus court, d'où un bruit plus important uniquement à haute énergie.



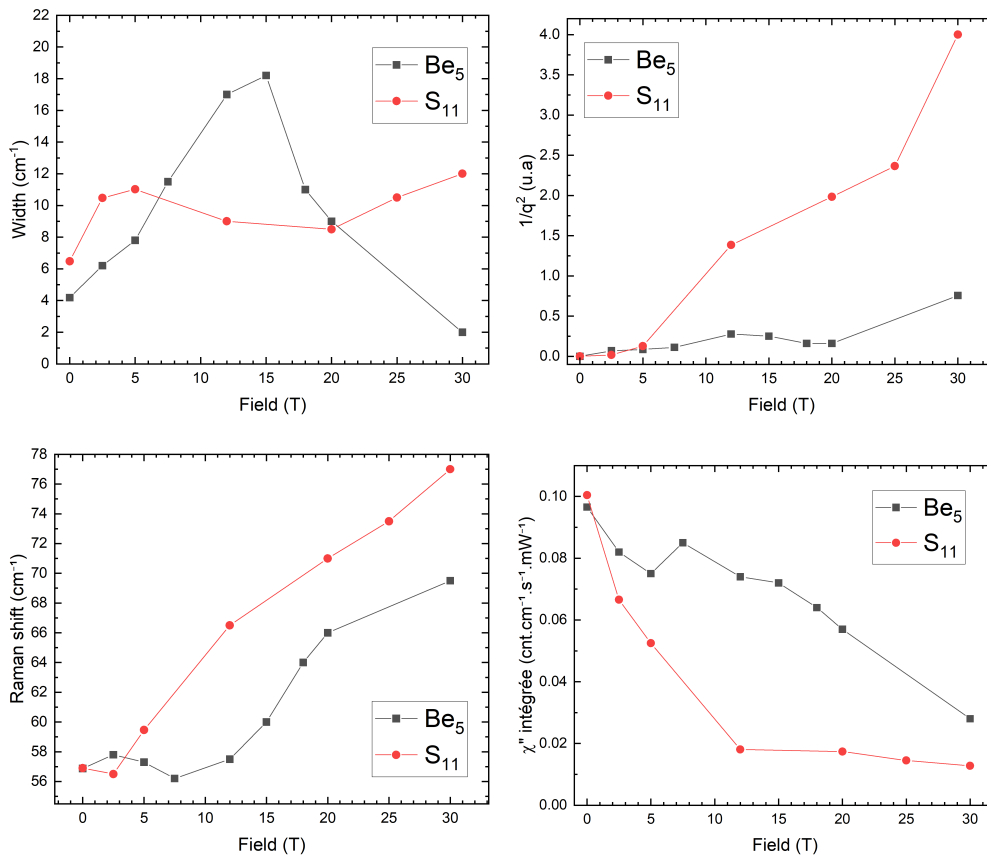
**FIGURE IV.63** – Spectres Raman en fonction du champ magnétique pour les échantillons S<sub>11</sub> (x = 6.69, T<sub>c</sub> ≈ 64 K) (en haut) Be<sub>5</sub> (x = 6.62, T<sub>c</sub> = 56 K) (en bas). Les lignes pleines représentent les *fits*, les points les données brutes.



**FIGURE IV.64** – Spectres Raman en fonction du champ magnétique pour les échantillons  $S_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64\text{ K}$ ) (en haut)  $Be_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56\text{ K}$ ) (en bas). Les lignes pleines représentent les *fits*, les points les données brutes.

### Excitation Fano

À partir de ces *fits*, j'ai extrait les différents paramètres correspondant à l'excitation présente autour de  $57 \text{ cm}^{-1}$ . La Figure IV.65 représente l'évolution de chaque paramètre en fonction du champ magnétique.



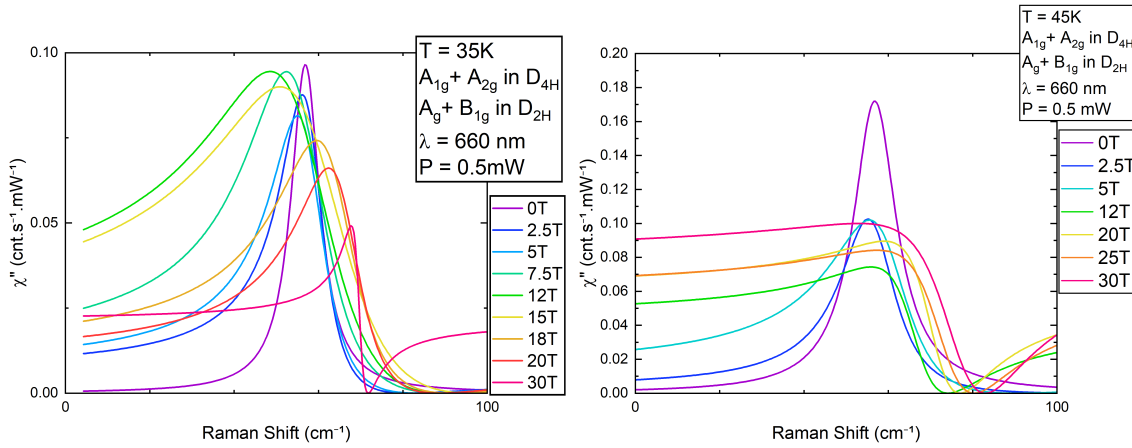
**FIGURE IV.65** – Paramètres concernant l'excitation à  $57 \text{ cm}^{-1}$  issus des *fits* des dépendances en champ magnétique IV.24. De gauche à droite et de bas en haut : largeur, position, facteur BWF et susceptibilité intégrée en fonction du champ magnétique.

À champ nul, on voit que le pic, situé pour les deux échantillons à la même position ( $56.9 \text{ cm}^{-1}$ ), est une Lorentzienne parfaite ( $\frac{1}{q^2} \rightarrow 0$ ). La largeur est légèrement plus importante pour l'échantillon S<sub>11</sub> mais l'intensité intégrée renormalisée<sup>i</sup> est du même ordre de grandeur.

Globalement, la tendance des différents paramètres pour les deux échantillons (à l'exception de la largeur) est la même lors de l'application du champ magnétique : durcissement important du pic, diminution importante de son intensité et forte augmentation du couplage entre le pic et le continuum. À noter que le couplage pour l'échantillon S<sub>11</sub> devient beaucoup plus important que pour l'échantillon Be<sub>5</sub> pour un champ de 12 T, c'est-à-dire à l'apparition du creux à  $71 \text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon Be<sub>5</sub>. Cette observation pourrait trouver son explication dans l'hypothèse du pic Fano supplémentaire, mais il se trouve que les *fits* obtenus sans cette hypothèse donnent des résultats similaires. Encore une fois, cette différence pourrait être le fruit de la compétition entre l'onde de densité de charge et la supraconductivité. En effet, le champ critique  $H_{c2}$  est de l'ordre de 16 T pour des échantillons de dopages équivalents aux échantillons étudiés ici (voir Figure IV.28). De plus, l'échantillon Be<sub>5</sub> a été étudié dans la phase 3D-CDW. On observe notamment une forte diminution de la largeur du pic à partir de l'entrée dans cette phase.

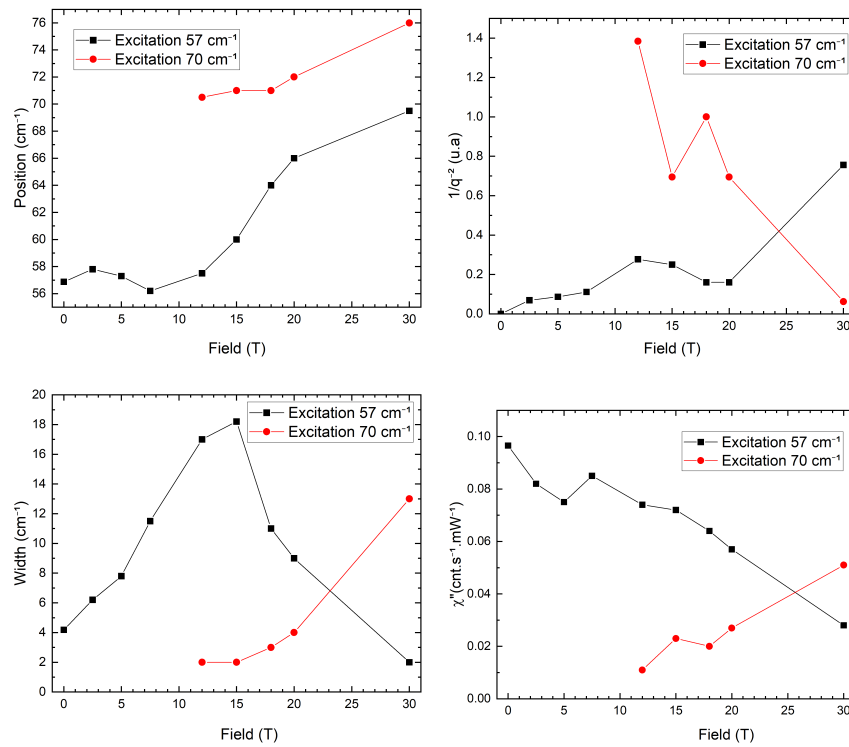
i. Afin de comparer quantitativement l'intensité intégrée entre les deux échantillons, j'ai multiplié celle-ci par le même facteur de renormalisation trouvé pour la Figure IV.29

On note également que le durcissement pour l'échantillon  $\text{Be}_5$  est plus progressif, et devient véritablement important à la sortie de la phase supraconductrice. La Figure IV.66 reproduit les pics obtenus par les *fits*. On remarque qu'on retrouve le comportement observé qualitativement précédemment, à savoir une tendance à ramollir puis durcir à partir de 12 T pour l'échantillon  $\text{Be}_5$ , et une tendance à durcir pour l'échantillon  $\text{S}_{11}$ . Ce qui explique la différence entre ce que l'on voit et la tendance obtenue à partir des paramètres de *fit* est le facteur BWF, qui a pour impact d'excentrer la position absolue du pic.



**FIGURE IV.66** – Pics Fano reproduits à partir des valeurs obtenues par les *fits*, pour l'échantillon  $\text{Be}_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K) à gauche et  $\text{S}_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64$  K) à droite.

### Pic Fano additionnel pour l'échantillon $\text{Be}_5$

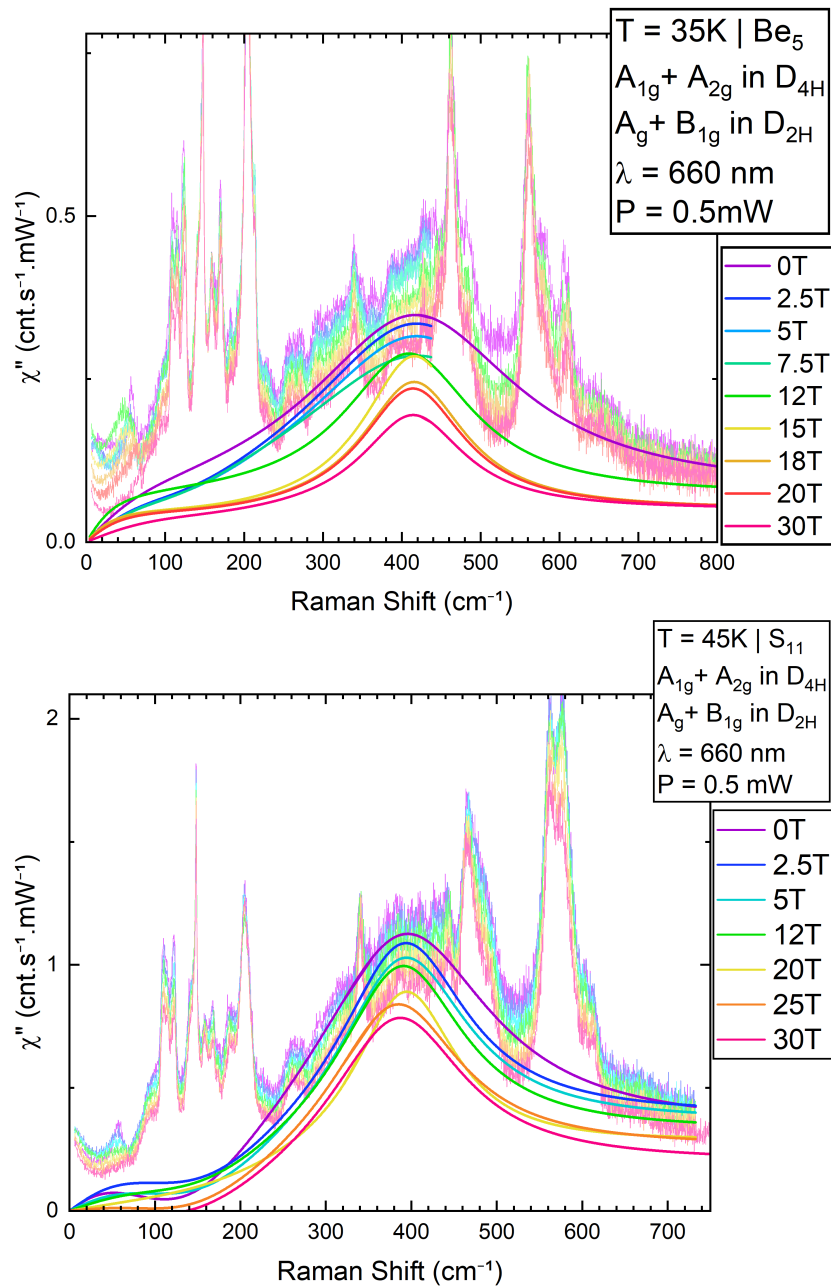


**FIGURE IV.67** – Comparaison des paramètres concernant l'excitation à  $57$  et  $70$   $\text{cm}^{-1}$  issus des *fits* des dépendances en champ magnétique IV.24. De gauche à droite et de bas en haut : position, facteur BWF, largeur et susceptibilité intégrée en fonction du champ magnétique.

Si l'on compare maintenant le comportement des deux excitations nécessaire pour l'ajustement des mesures sur l'échantillon  $\text{Be}_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K) (voir Figure IV.67), on remarque que la tendance quant à l'évolution de la position est la même tandis que pour tous les autres paramètres le comportement est complètement opposé.

### Fond électronique

Tout d'abord, d'un point de vue qualitatif, on remarque que la forme des fonds est différente entre les deux échantillons. Aux basses énergies, le fond électronique pour l'échantillon  $S_{11}$  décrit un plateau entre 0 et environ  $200 \text{ cm}^{-1}$ , tandis que pour l'échantillon  $\text{Be}_5$ , la pente est plus importante. Un point commun cependant est le changement de pente autour de 12 T pour les deux échantillons. Ce changement est néanmoins beaucoup plus marqué pour l'échantillon  $\text{Be}_5$ .



**FIGURE IV.68** – Spectres Raman en fonction du champ magnétique pour les échantillons  $\text{Be}_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K) en haut et  $S_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64$  K) en bas. Les courbes en gras sont les fonds électroniques obtenus suite aux *fits* présentés dans le texte.

Si l'on intègre ce fond afin de regarder l'évolution par rapport au champ, on obtient la Figure IV.69. Comme on peut le constater, l'aire diminue de manière linéaire pour les deux échantillons en fonction du champ magnétique, mais la valeur absolue de l'aire est beaucoup plus grande pour l'échantillon  $S_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64$  K). Le comportement de ce fond électronique, très différent du comportement attendu pour un supraconducteur classique (voir Figure IV.23) pourrait être expliqué par une nature plus complexe des ordres supraconducteurs et onde de densité de charge. Récemment MONTIEL *et al.* (2016) ont proposé que le mode  $A_{1g}$  serait une signature directe de l'interaction entre ces deux ordres.

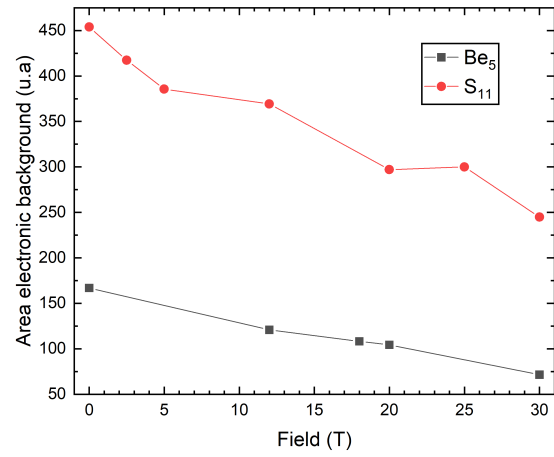


FIGURE IV.69 – Aire intégrée des fonds électroniques issue de la Figure IV.68 en fonction du champ magnétique.

### Remontée Quasi-élastique

Qualitativement, le comportement de cette excitation est assez similaire avec l'augmentation du champ magnétique : réduction de l'intensité et de la largeur de manière graduelle. Si l'on compare maintenant quantitativement les paramètres de cette excitation (voir Figure IV.71), on trouve que l'excitation quasi-élastique conserve une aire relativement constante en champ pour les deux échantillons (à l'exception du point à 30 T pour l'échantillon  $Be_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K), point où l'ajustement différerait en comparaison de la courbe de mesure). On retrouve également le comportement qualitatif, à savoir une diminution de la largeur en fonction du champ, mais cette fois-ci la différence est très grande entre ces échantillons. D'une part l'échantillon  $S_{11}$  voit la largeur de son excitation quasi-élastique divisée par 1.5, tandis que pour  $Be_5$  la largeur est divisée par un facteur 24. Encore une fois, au vu de la proximité en dopage de ces échantillons, l'hypothèse la plus probable est d'attribuer ces différences aux écarts de température entre ces mesures, et par conséquent aux différentes phases explorées.

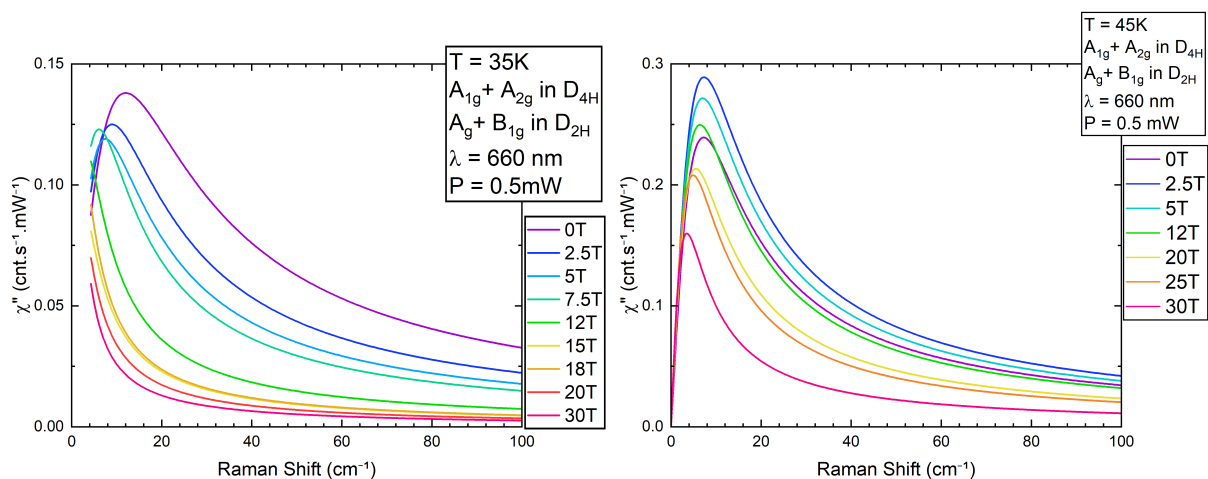


FIGURE IV.70 – Pics quasi-élastique reproduits à partir des valeurs obtenues par les *fits*, pour l'échantillon  $Be_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K) à gauche et  $S_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64$  K) à droite.

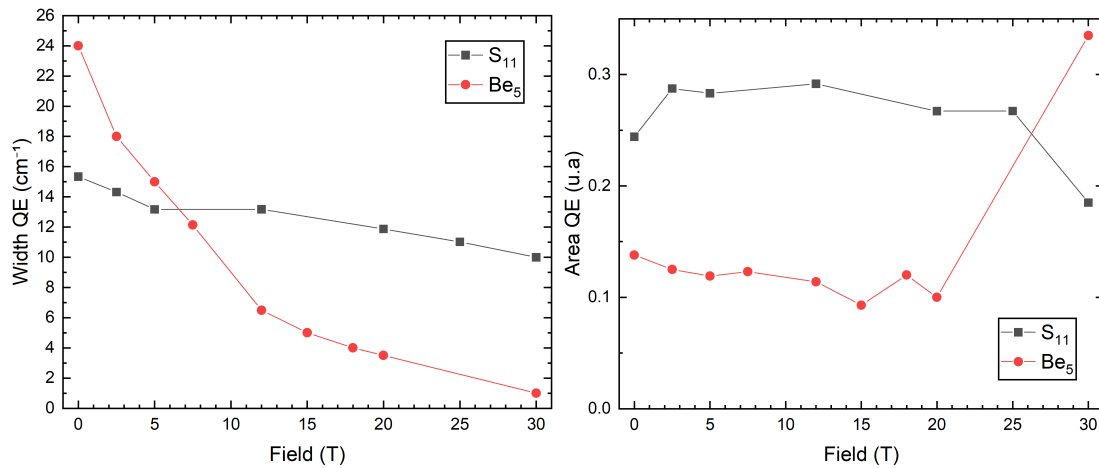


FIGURE IV.71 – Largeur (gauche) et aire (droite) de l'excitation quasi-élastique en fonction du champ magnétique.

Si l'on compare à présent l'évolution du pic quasi-élastique (intégré entre  $-40$  et  $-6$   $\text{cm}^{-1}$  plus entre  $6$  et  $40$   $\text{cm}^{-1}$ ) à celle de la Rayleigh (intégré entre  $-3$  et  $3$   $\text{cm}^{-1}$ ) (voir Figure IV.72) on voit que les deux ont un comportement parfaitement opposé (à l'exception du point à champ nul). À noter que l'augmentation de la raie élastique est purement intrinsèque. En effet, on n'observe aucune perte de signal, ni de dégradation de la coupure au fil des mesures. De plus, les mesures ont été effectuées dans le désordre vis-à-vis des champs magnétiques appliqués consolidant nos résultats. Pour conclure, les comportements observés Figure IV.71, nous permettent de confirmer que l'excitation quasi-élastique n'est pas un artéfact expérimental. De plus, l'évolution de la raie élastique suggère un changement dans le signal élastique qu'il serait intéressant d'explorer. On peut pour cela imaginer des mesures de diffraction élastique des rayons X ou de la spectroscopie Rayleigh.

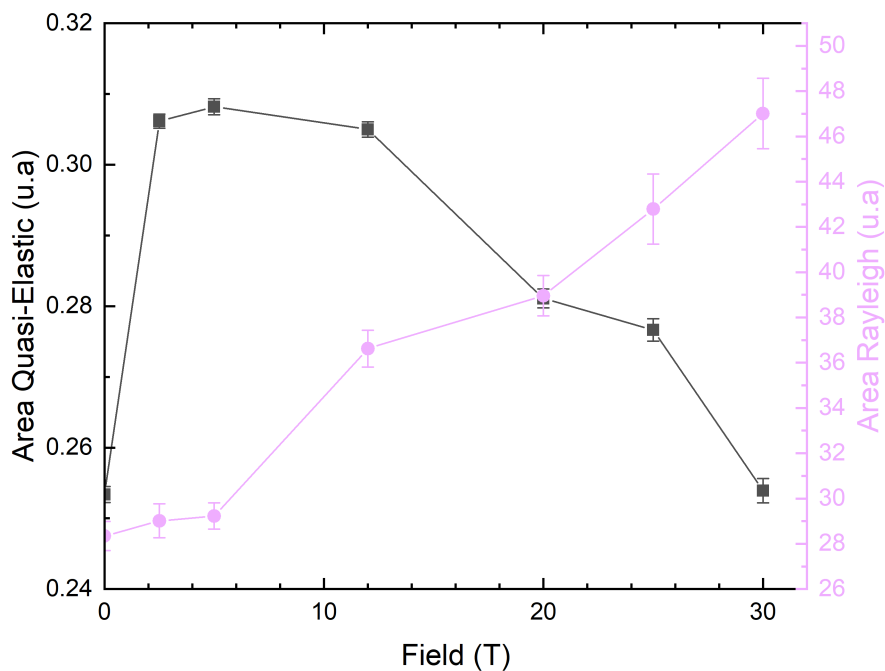


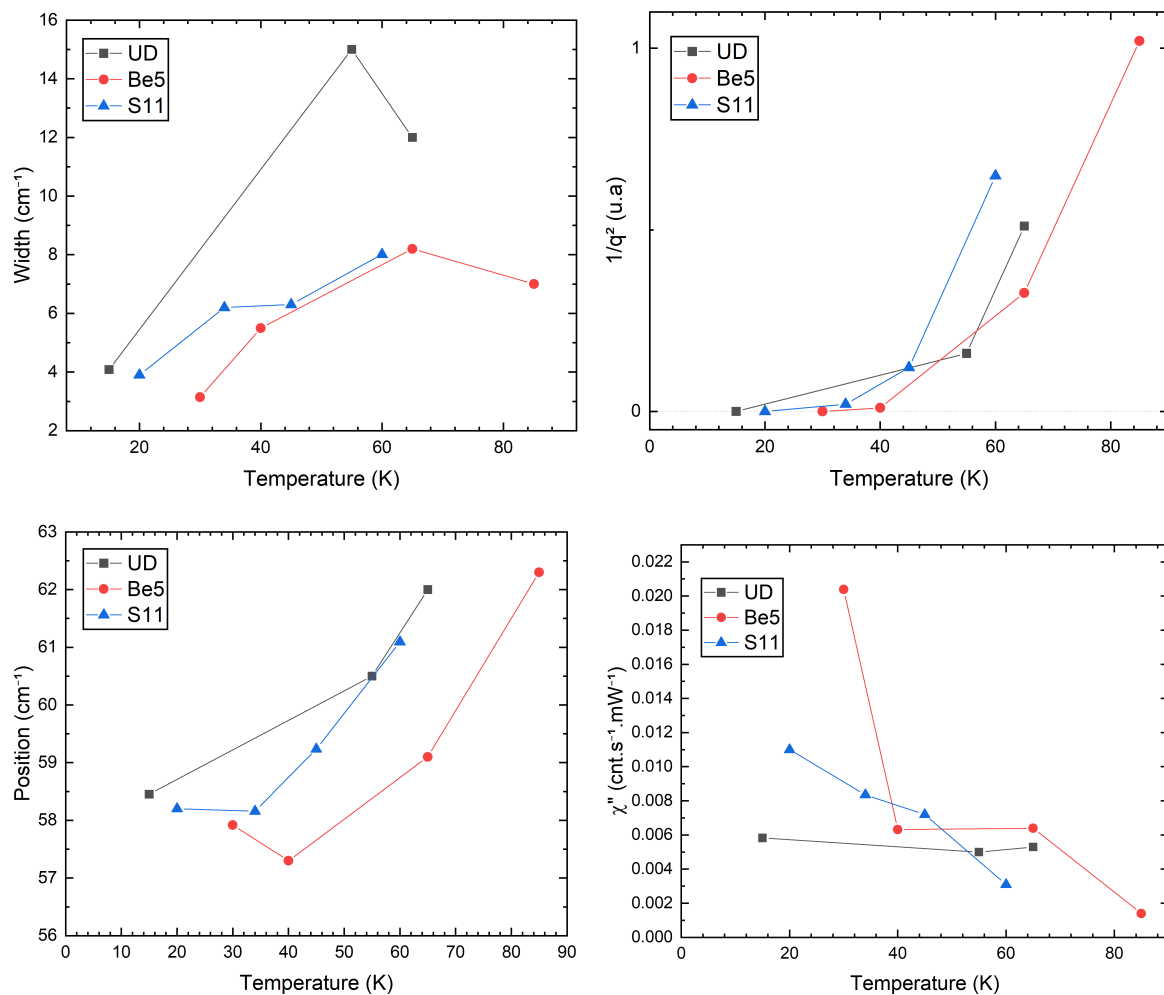
FIGURE IV.72 – Evolution de l'aire du quasi-élastique (noire) et de l'aire de la raie élastique (rose) en fonction du champ magnétique.



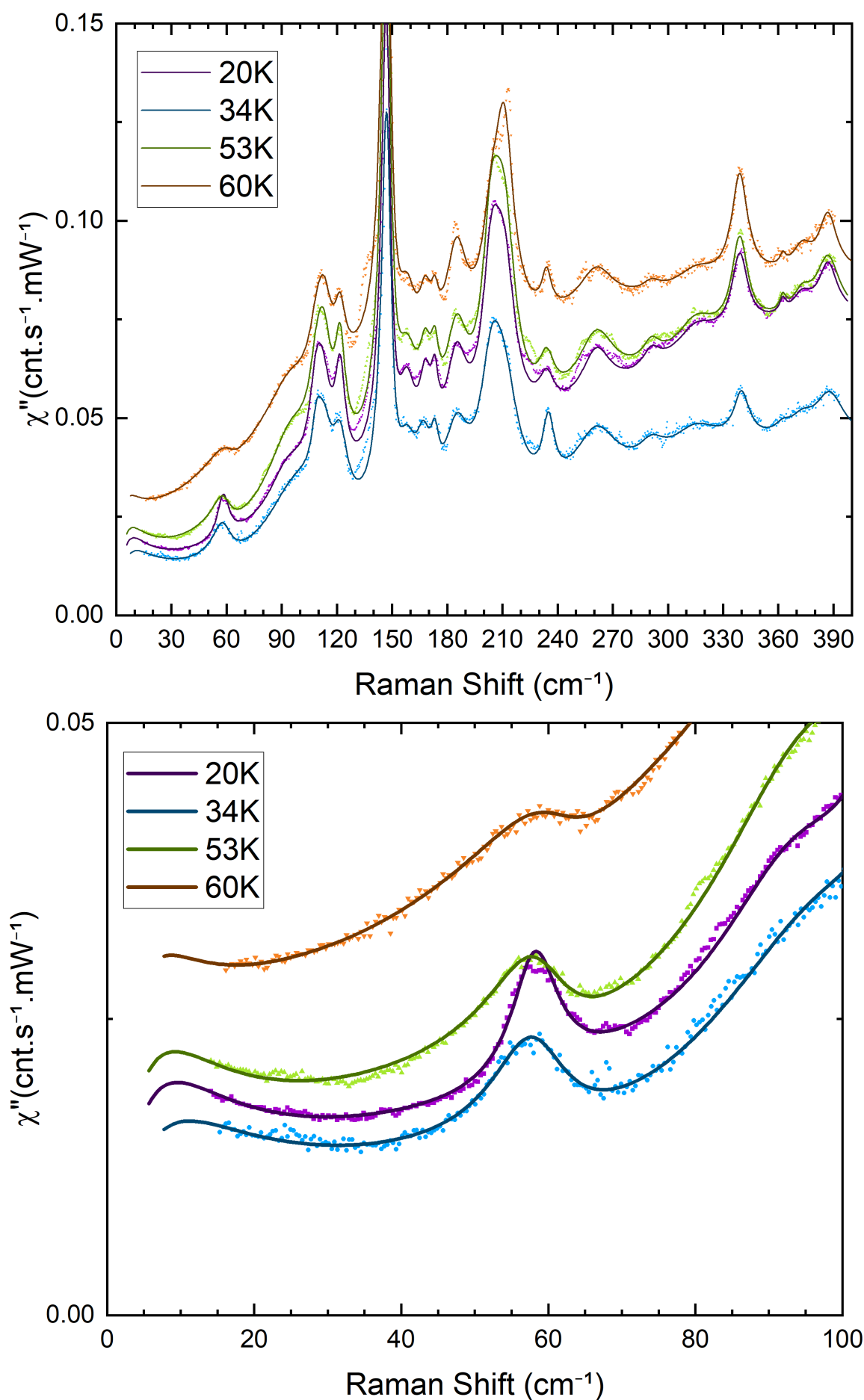
### IV.3.3.2 Évolution en température

Pour ces analyses, j'ai utilisé exactement la même méthode que pour l'étude sous champ présenté précédemment. La difficulté supplémentaire concernant les dépendances en température est le choix de la normalisation des courbes entre elles. En effet, contrairement aux mesures en champ où le montage était extrêmement stable, ici une normalisation est nécessaire. Changer la température a pour effet de contracter/dilater le porte-échantillon, modifiant ainsi l'emplacement du *spot* laser sur l'échantillon. À l'aide d'un système d'imagerie placé à l'intérieur du spectromètre, j'ai minutieusement suivi ce *spot* à chaque changement de température, néanmoins des écarts entre les courbes sont tout de même présents. La principale conséquence est que l'étude précise de l'évolution du fond électronique n'est pas possible.

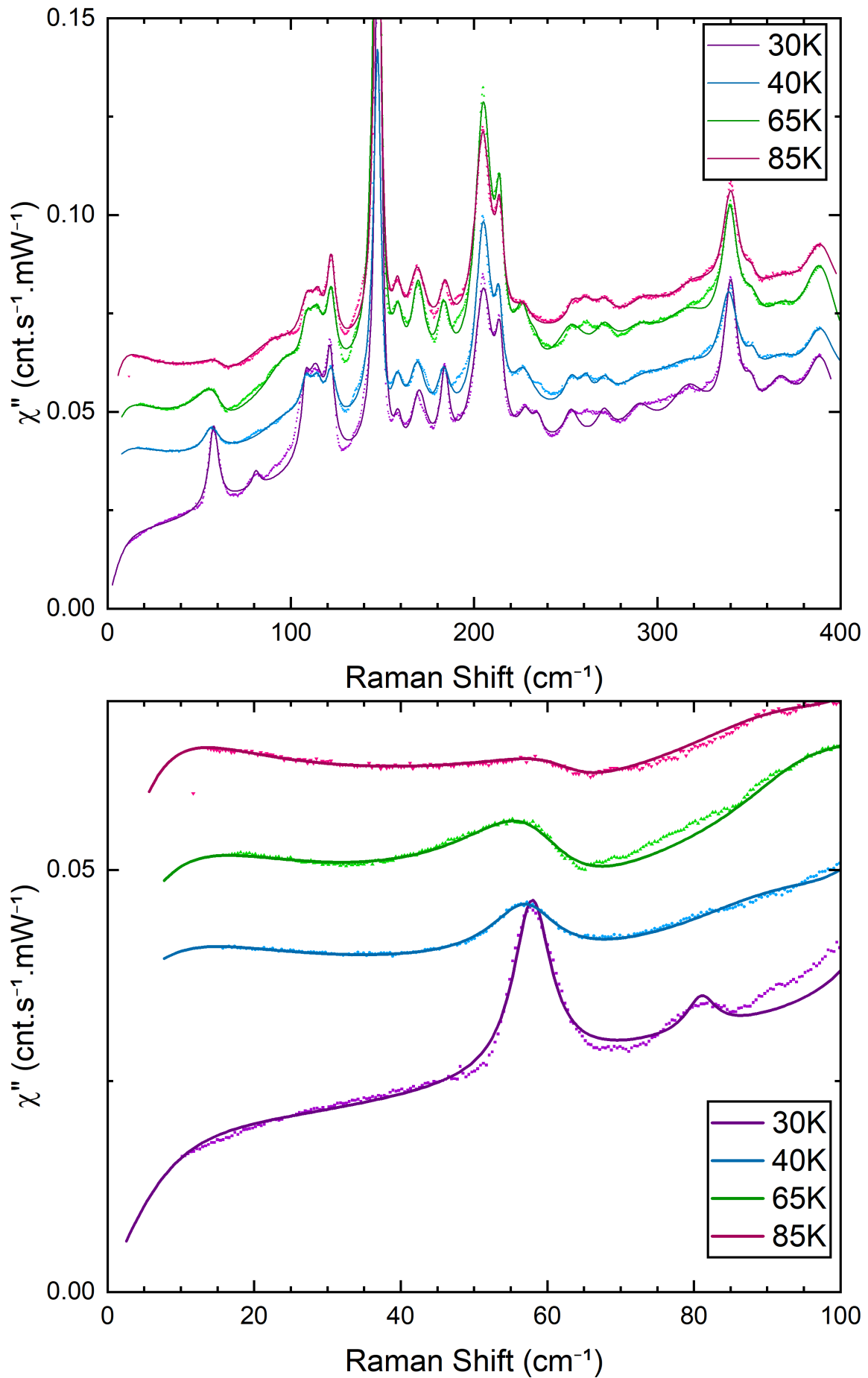
À nouveau, on remarque que les ajustements sont assez fidèles aux courbes de mesures (voir Figures IV.74, IV.75 et IV.76). Comme on peut le voir Figure IV.73 l'évolution de chaque paramètre sur l'ensemble des échantillons est proche. Nous observons une augmentation de la largeur, du paramètre BWF, et de l'énergie ainsi qu'une diminution de l'intensité vis-à-vis de l'augmentation de la température. Globalement on retrouve qualitativement les tendances observées par l'augmentation du champ magnétique. Toutefois, je n'ai pas eu à rajouter de pic autour de  $70 \text{ cm}^{-1}$  pour cette analyse. Ce comportement est unique à l'échantillon  $\text{Be}_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56 \text{ K}$ ) à partir de  $12 \text{ T}$ .



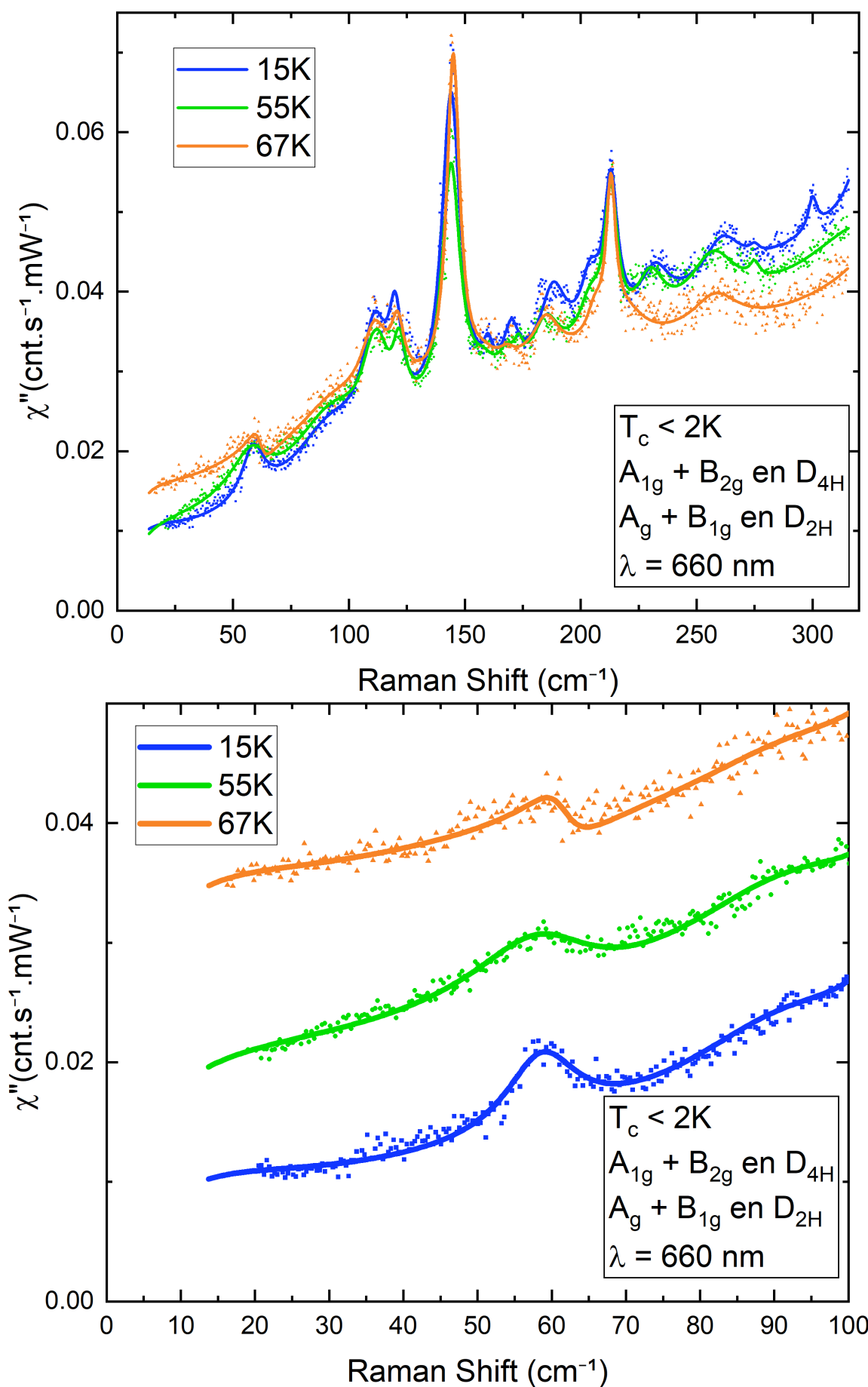
**FIGURE IV.73** – Paramètres concernant l'excitation à  $57 \text{ cm}^{-1}$  issus des *fits* des dépendances en température. De gauche à droite et de bas en haut : largeur, position, facteur BWF et susceptibilité intégrée en fonction de la température.



**FIGURE IV.74** – Spectres Raman en fonction de la température pour l'échantillon  $S_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64$  K). Les lignes pleines représentent les *fits*, les points les données brutes.



**FIGURE IV.75** – Spectres Raman en fonction de la température pour l'échantillon  $\text{Be}_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K). Les lignes pleines représentent les *fits*, les points les données brutes.

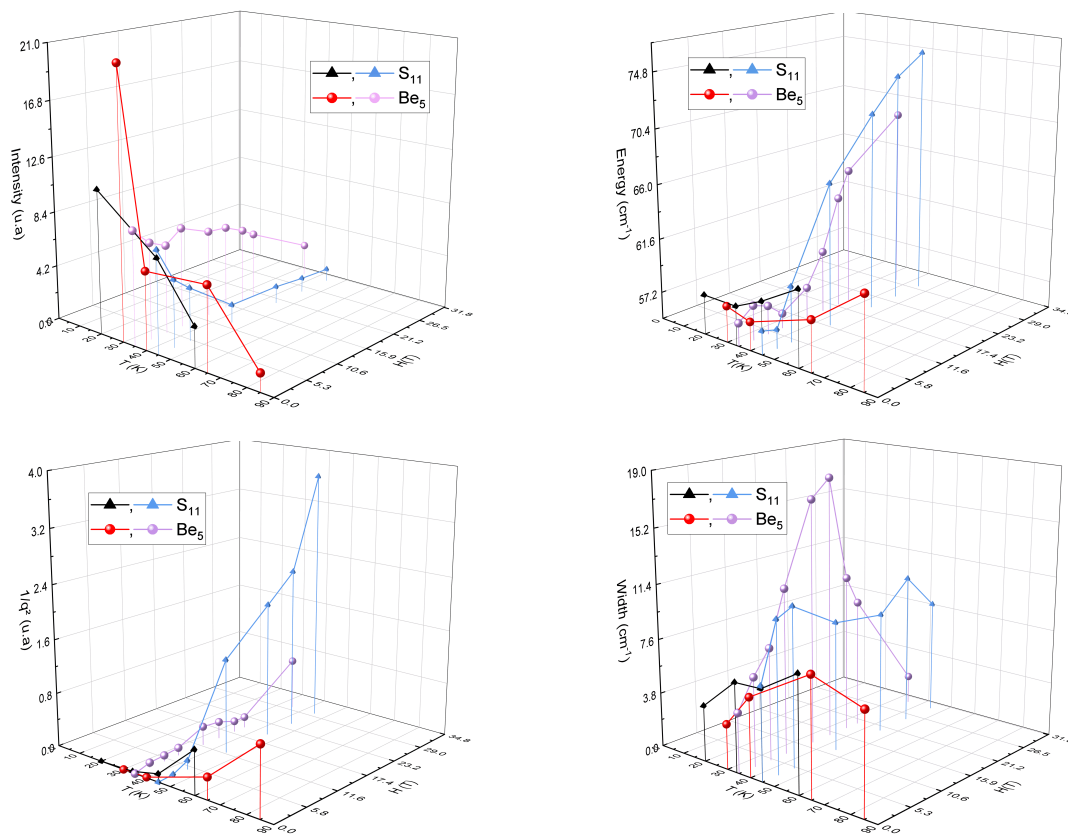


**FIGURE IV.76** – Spectres Raman en fonction de la température pour l'échantillon UD ( $x = 6.26$ ,  $T_c < 2\text{ K}$ ). Les lignes pleines représentent les *fits*, les points les données brutes.

## IV.3.3.3 Comparaisons &amp; visualisations des paramètres d'ajustement

Comparaison des résultats obtenus en champ magnétique et en température

Afin de comparer les résultats issus des différents *fits* en température et en champ magnétique, j'ai tracé l'évolution de ces paramètres en trois dimensions (voir Figure IV.77) (d'où l'absence de l'échantillon UD ( $x = 6.26$ ,  $T_c < 2$  K) pour cette comparaison). À noter que l'intensité des mesures en champ a été grossièrement normalisée pour voir les données en champ et en température sur la même échelle.



**FIGURE IV.77** – Paramètres concernant l'excitation à  $57 \text{ cm}^{-1}$  issus des *fits* des dépendances en température et en champ. De gauche à droite et de bas en haut : intensité, position, facteur BWF et largeur en fonction de la température et du champ.

Tout d'abord, on voit que l'évolution relative de l'intensité est très similaire : une diminution monotone avec l'augmentation de la température ou du champ. En ce qui concerne l'énergie de l'excitation, on retrouve une croissance monotone avec l'augmentation du champ ou de la température, cependant l'augmentation est bien plus importante sous champ passant de  $57 \text{ cm}^{-1}$  à champ nul jusqu'à près de  $75 \text{ cm}^{-1}$  à 30 T, soit une augmentation de 31%, tandis qu'elle n'est que de 10% en température. Une autre différence majeure est que l'excitation cesse d'être observable autour de  $1.5 \times T_c$  tandis qu'elle est toujours visible jusqu'à 30 T. L'évolution du facteur BWF est assez similaire à celle de la position avec à nouveau une croissance monotone pour les deux échantillons et en fonction de l'augmentation des deux paramètres de contrôle. On retrouve également une valeur quantitative du paramètre BWF bien plus importante à haut champ qu'à haute température uniquement pour l'échantillon S<sub>11</sub>. Concernant la largeur on observe une augmentation en champ et en température jusqu'aux paramètres critiques correspondants puis une diminution. Ces dernières sont beaucoup plus marquées avec l'augmentation du champ magnétique.

Ces courbes permettent également de mettre en lumière le fait qu'à champ nul les analyses des deux campagnes de mesures soient consistantes.

Enfin, comme on peut le voir sur la Figure IV.78, il existe une tendance à la diminution de la largeur du pic quasi-élastique avec les paramètres de contrôle.

Afin de comparer quantitativement l'évolution des différents paramètres pour chaque échantillon, j'ai tracé leur comportement en divisant la température par la température de disparition du pic. Les résultats sont donnés Figure IV.79.

Comme on peut le voir, les paramètres concernant l'excitation Fano suivent une seule courbe aux incertitudes près en fonction de cette température réduite. Le comportement en température de cette excitation semble donc être universel en fonction du dopage. Cette température de disparition est représentée dans le diagramme de phase Figure IV.86.

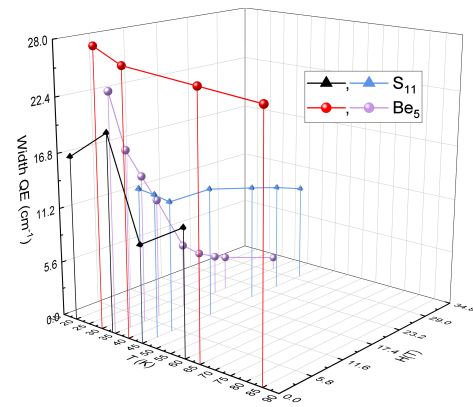


FIGURE IV.78 – Largeur du pic quasi-élastique issue des *fits* des dépendances en température et en champ.

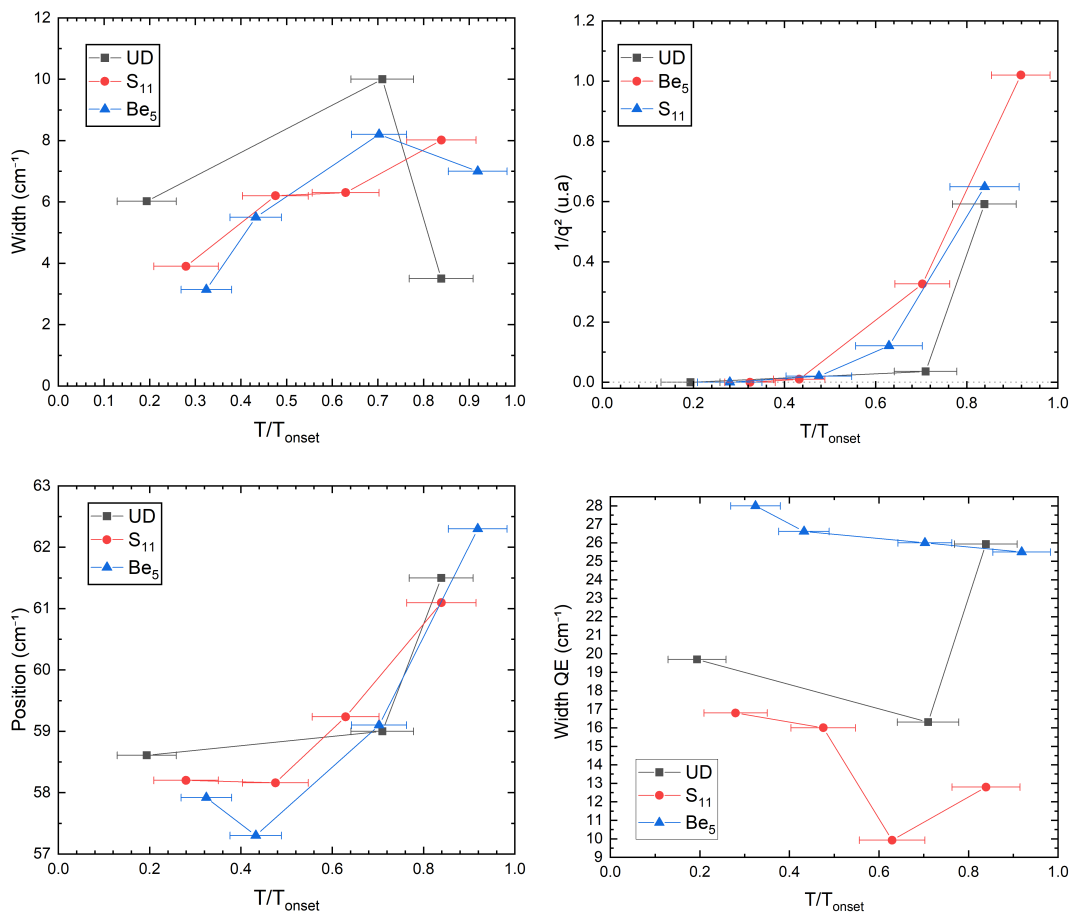


FIGURE IV.79 – Paramètres concernant l'excitation à  $57 \text{ cm}^{-1}$  issus des *fits* des dépendances en température. De gauche à droite et de bas en haut : largeur, position, facteur BWF et largeur du pic quasi-élastique en fonction de la température réduite ( $T/T_{\text{Onset}}$ ).

Concernant l'excitation quasi-élastique en revanche, il est difficile de tirer des conclusions. En effet, si l'on regarde les spectres bruts d'où proviennent ces ajustements, on note que la coupure à basse énergie est comprise entre 10 et 20  $\text{cm}^{-1}$  selon les mesures et les échantillons. Typiquement, les mesures sur l'échantillon UD ( $x = 6.26$ ,  $T_c < 2$  K) ont été rendues plus complexe par un échantillon de petite taille présente une coupure autour de 20  $\text{cm}^{-1}$ . Ainsi, il est délicat d'extraire un pic quasi-élastique. Néanmoins, sa présence est nécessaire afin d'ajuster les courbes. Qualitativement, les courbes tendent vers une décroissance lente de la largeur quel que soit l'échantillon. On note également que la valeur de la largeur pour une même température entre les échantillons ne suit pas de tendance précise vis-à-vis du dopage : les échantillons  $\text{Be}_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K) et  $\text{S}_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64$  K) sont les plus proches en dopage et présentent une différence de largeur la plus grande. Afin d'affiner cette analyse, il est nécessaire d'une part de faire des mesures comprenant les parties Stokes et anti-Stokes sur le même spectre afin d'ajuster le pic quasi-élastique seul, et d'autre part explorer plus de dopage. Étant donné qu'aucun pic quasi-élastique n'est visible pour les échantillons optimalement dopés, il est possible que la largeur continue de diminuer pour des dopages supérieurs à  $\text{S}_{11}$ .

### Comparaison entre l'excitation à 57 $\text{cm}^{-1}$ et la littérature

Il est connu que pour ces composés, les phonons situés à 340, 440 et 501  $\text{cm}^{-1}$  ont un profil Fano [ALTENDORF *et al.*, 1993 ; BAKR *et al.*, 2009]. Les Figures IV.80 et IV.81 retracent les différents paramètres d'ajustement pour le phonon situé à 340  $\text{cm}^{-1}$  issus de ces derniers travaux. Comme on le voit, l'effet Fano est le plus important autour de la transition supraconductrice pour la majorité des échantillons étudiés par ces auteurs. Il est également plus prononcé à haut dopage et tend à disparaître pour les dopages les plus faibles. On note que pour le dopage le plus bas (qui se rapproche des échantillons  $\text{Be}_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K) et  $\text{S}_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64$  K)), le phonon situé à 340  $\text{cm}^{-1}$  n'est presque plus Fano quelle que soit la température, et ne présente pas d'anomalie à  $T_c$ . Comme on peut le voir sur les courbes Figure IV.82, l'analyse de mes données concernant le phonon situé à 340  $\text{cm}^{-1}$  sont en parfait accord avec ces auteurs.

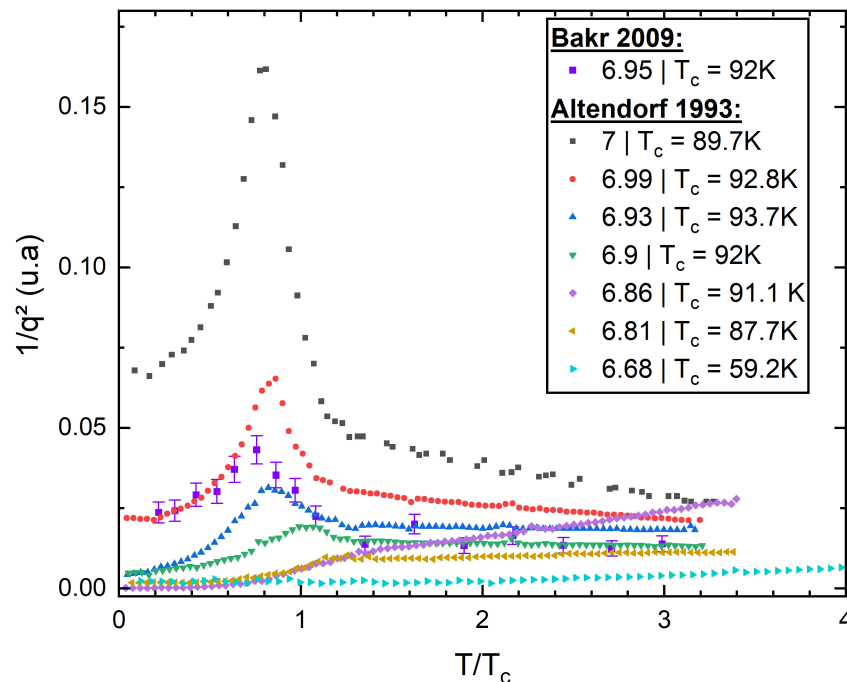


FIGURE IV.80 – Facteur BWF en fonction de la température réduite pour le phonon à 340  $\text{cm}^{-1}$  d'après ALTENDORF *et al.* (1993) et BAKR *et al.* (2009).

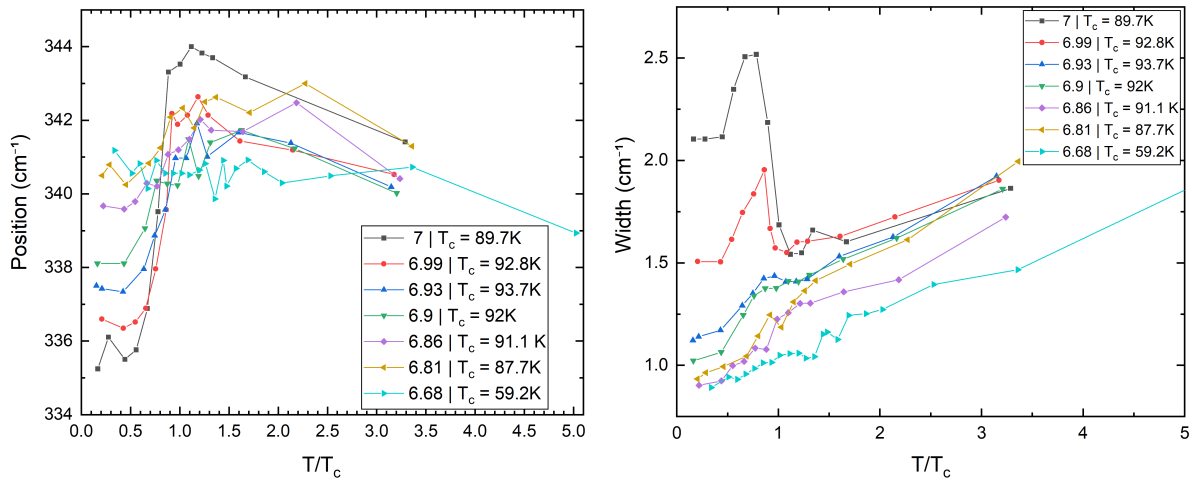


FIGURE IV.81 – Paramètres concernant le phonon à  $340 \text{ cm}^{-1}$  d'après ALTENDORF *et al.* (1993) et BAKR *et al.* (2009). À gauche la position et à droite la largeur en fonction de la température réduite.

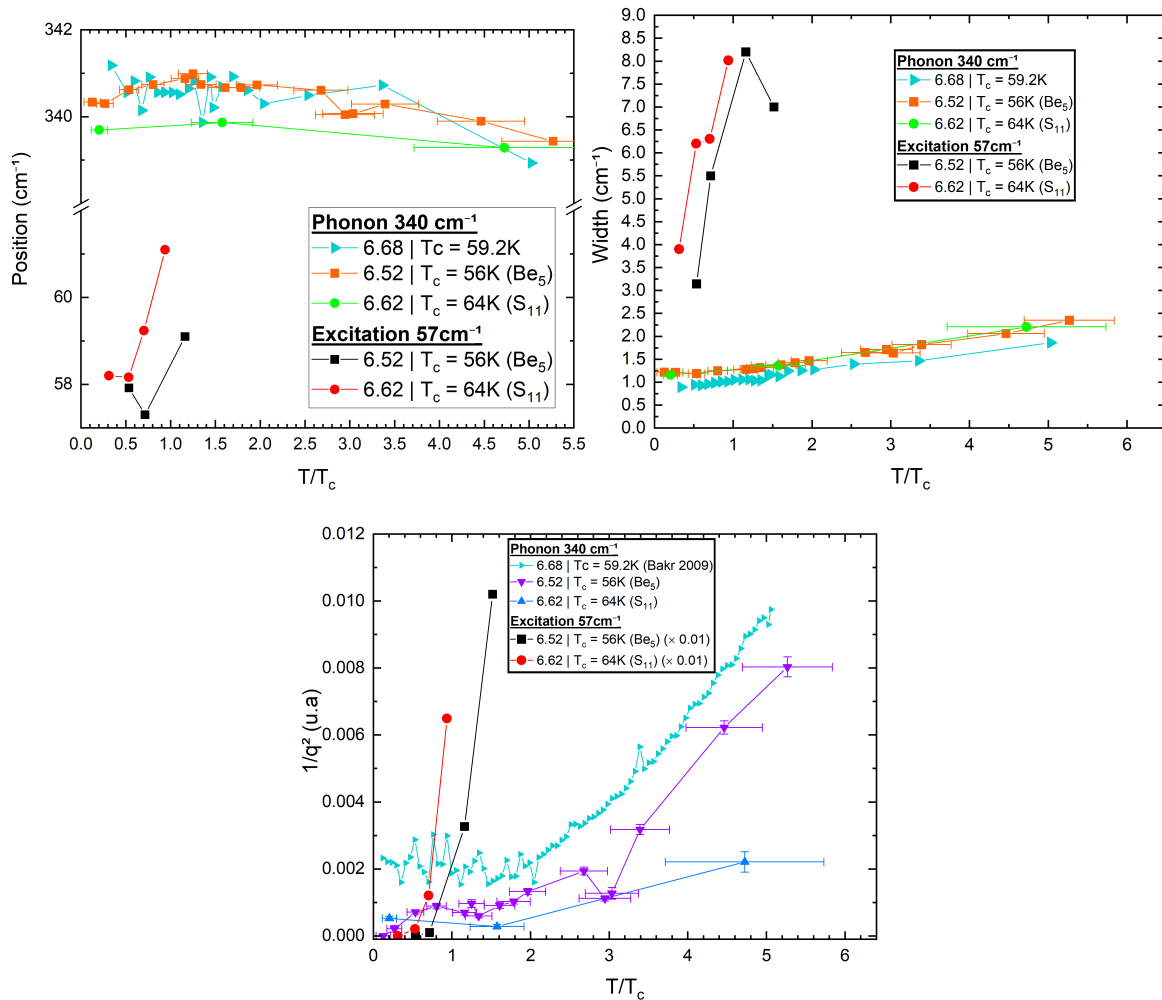


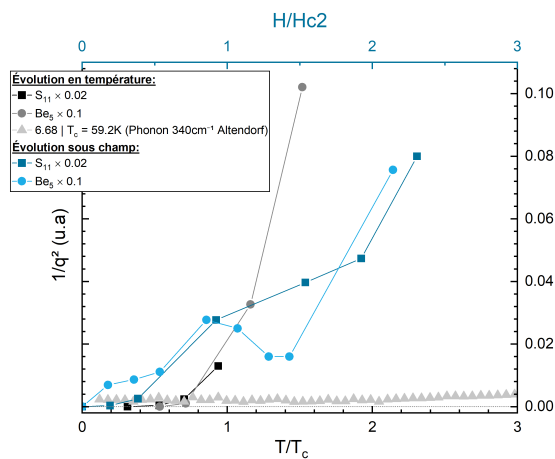
FIGURE IV.82 – Paramètres concernant le phonon à  $340 \text{ cm}^{-1}$  comparé à ceux extraits des ajustements en température pour l'excitation à  $57 \text{ cm}^{-1}$  d'après ALTENDORF *et al.* (1993) et BAKR *et al.* (2009). De bas en haut : position, largeur, facteur BWF en fonction de la température réduite.



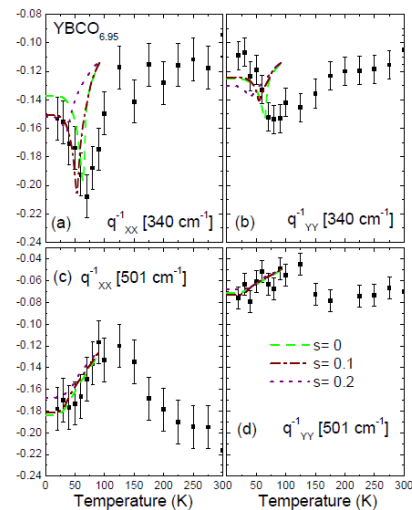
Si l'on compare maintenant le comportement de l'excitation située à  $57 \text{ cm}^{-1}$  et le phonon à  $340 \text{ cm}^{-1}$ , on remarque que l'évolution des différents paramètres en fonction de la température est très différente. Tout d'abord, l'excitation à  $57 \text{ cm}^{-1}$  voit sa largeur et son énergie augmenter fortement avec la température avant de disparaître complètement au-dessus de la température critique. De plus, le facteur BWF de cette dernière augmente également très fortement, et possède une valeur absolue plus de cent fois plus grande à température équivalente! Enfin, la dépendance en dopage est également très différente étant donné que l'effet est maximal pour le phonon à  $340 \text{ cm}^{-1}$ , là où l'excitation à  $57 \text{ cm}^{-1}$  n'est même pas présente.

La Figure IV.83 montre une comparaison entre les facteurs BWF extraits de mes *fits* comparé au facteur BWF extrait des *fits* du pic à  $340 \text{ cm}^{-1}$  de la référence [ALTENDORF *et al.*, 1993] en intégrant la variable champ magnétique. Les échelles en température et en champ ont été alignées sur les valeurs critiques caractérisant la transition supraconductrice. On remarque que l'évolution de ce paramètre  $q$  est très différente entre les travaux de ALTENDORF *et al.* (1993) et les miens, sous champ magnétique ou en température. Premièrement, pour le phonon à  $340 \text{ cm}^{-1}$ , le facteur BWF est non nul pour toutes les températures, et croît très légèrement avec l'augmentation de cette dernière, tandis que l'excitation à  $57 \text{ cm}^{-1}$  augmente fortement à la fois sous champ et en température. À nouveau on retrouve une différence très importante de la valeur absolue du facteur BWF, avec jusqu'à trois ordres de grandeur d'écart entre les facteurs BWF des deux excitations.

Enfin, les travaux de ALTENDORF *et al.* (1993) et BAKR *et al.* (2009) s'accordent sur le fait que les phonons présents à  $340$  et  $501 \text{ cm}^{-1}$  ont le même comportement (voir Figure IV.84) reflétant une possible origine commune de ces phénomènes. À noter que BAKR *et al.* (2009) précisent que le phonon  $A_g$  situé à  $115 \text{ cm}^{-1}$  est également Fano, et que la tendance en température est monotone et croissante avec celle-ci. Cependant si l'on regarde de près les courbes IV.24 on note la présence d'un phonon dépendant de l'illumination à une énergie tout juste inférieure à ce phonon présumé Fano. Il est possible que faute d'attention à ce paramètre les auteurs aient pu *fit*ter le phonon à  $115 \text{ cm}^{-1}$  et le phonon à  $93 \text{ cm}^{-1}$  par une seule courbe Fano ne tenant pas compte de cette structure (les travaux reportant la dépendance en illumination étant postérieurs à cette étude).



**FIGURE IV.83** – Comparaison des paramètres BWF concernant l'excitation à  $57 \text{ cm}^{-1}$  sous champ (en bleu) et en température (en noir) avec l'évolution du paramètre BWF du phonon  $340 \text{ cm}^{-1}$  en température [ALTENDORF *et al.*, 1993].



**FIGURE IV.84** – Paramètre BWF pour les excitations  $340 \text{ cm}^{-1}$  et  $501 \text{ cm}^{-1}$  en fonction de la température et de l'orientation du champ électrique incident vis-à-vis des chaînes CuO [BAKR *et al.*, 2009].

Pour finir, j'en conclue que les phénomènes d'interactions excitation-continuum mis en jeu pour ces différentes excitations et pour l'excitation située à  $57 \text{ cm}^{-1}$  sont de natures différentes. Plusieurs *scenarii* émergent alors : les excitations sont de même nature (dans ce cas un phonon) mais ils se couplent à un continuum différent, ou le mécanisme d'interaction est différent, ou les excitations sont de nature différente, ou toute combinaison linéaire des facteurs précédents.

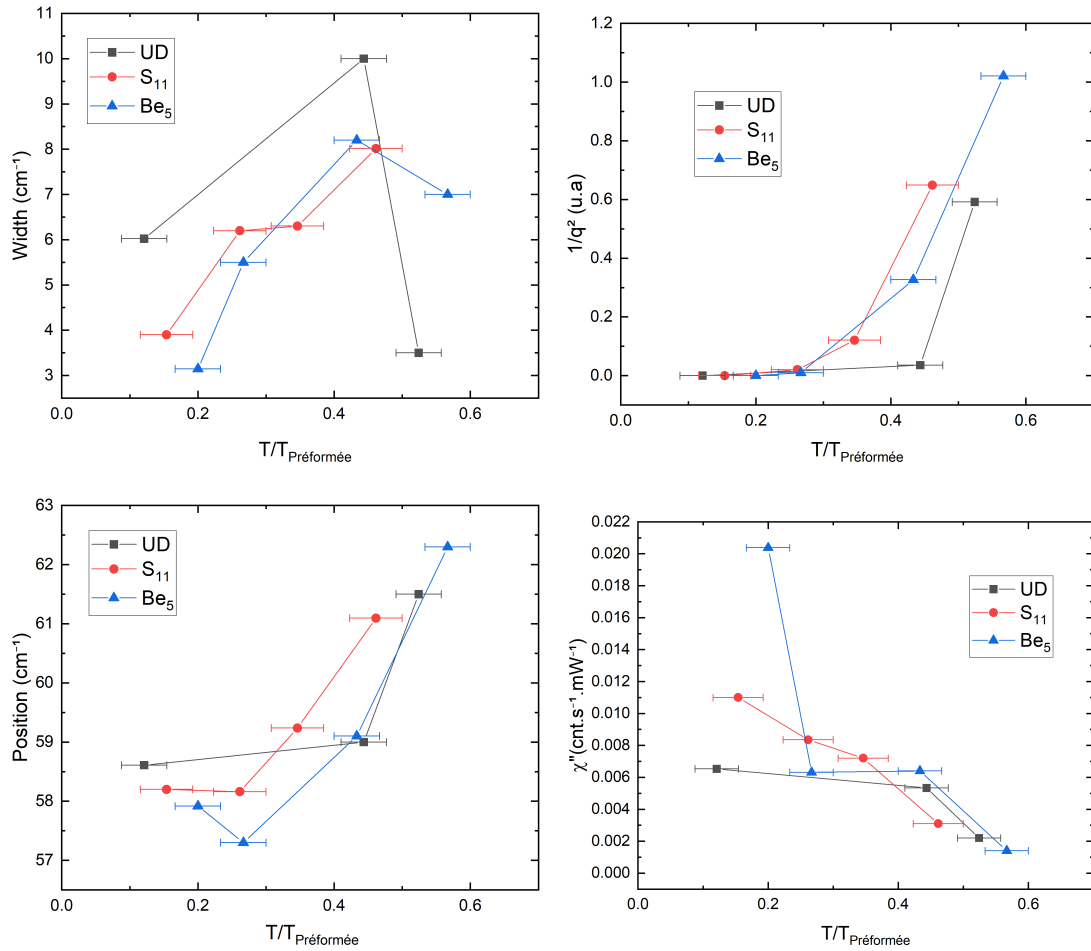
#### IV.3.4 Récapitulatif des observations & analyses

Dans ce chapitre, j'ai reporté l'ensemble des observations que j'ai pu faire sur le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . J'ai mesuré cet échantillon sous champ magnétique (allant jusqu'à 30 T) selon les axes  $c$  et  $a/b$  pour différentes températures. J'ai également étudié ces échantillons selon leur dopage (couvrant une large partie du diagramme de phase), la température, l'orientation des échantillons, le temps d'illumination et enfin la polarisation. Ces mesures ont permis de révéler l'existence de plusieurs excitations. Celles-ci, ainsi que leurs symétries, sont reportées dans la Table IV.12. En ce qui concerne l'excitation située à  $57 \text{ cm}^{-1}$ , j'ai montré que celle-ci disparaissait avec l'augmentation de la température. Cette température est reportée en violet sur la Figure IV.86. Comme on peut le voir, cette excitation ne semble pas suivre une phase électronique en particulier. En revanche, on retrouve qualitativement le comportement observé par DUBROKA *et al.* (2011) pour une échelle de température inférieure. Ce comportement est attribué à l'existence de paires de Cooper pré-formées au sein des matériaux atteignant des températures très élevées même en l'absence de phase supraconductrice à plus basse température. Cette observation tend à confirmer que cette excitation est liée ou affectée par la supraconductivité, que cela soit direct (excitation d'origine supraconductrice) ou indirect (par biais du continuum électronique).

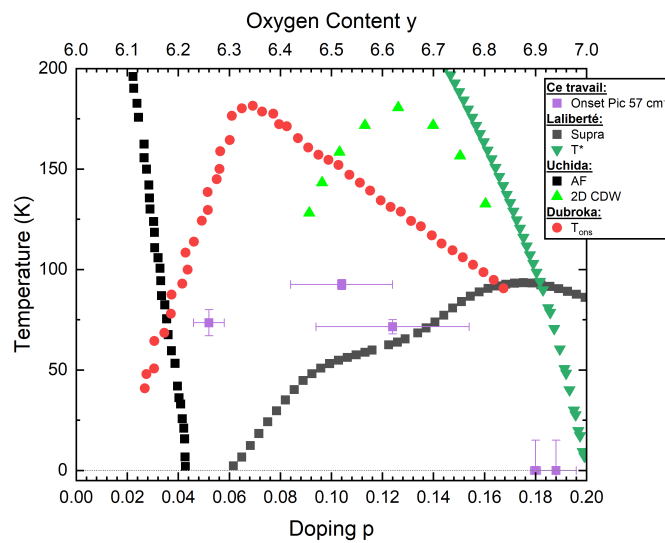
Fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ )	Symétrie ( $D_{4h}$ )	Comportements observés
0	$A_{1g}$	Cette excitation quasi-élastique s'affine avec l'augmentation du champ ou de la température caractérisant une augmentation de son temps de vie. L'effet est plus important en champ magnétique.
57	$A_{1g}$	Effet Fano observé lors de l'augmentation du champ magnétique ou de la température. Cet effet est maximal aux plus hautes valeurs de champ et de température où l'excitation est visible. Celle-ci disparaît pour une température comprise entre $T_c$ et $T_{CDW}$ (voir Figure IV.86), mais reste visible jusqu'à 30 T (soit environ $2 \times H_{c2}$ ). Elle durcit fortement et perd en intensité avec le champ et la température. Sa largeur semble être maximale autour de la transition supraconductrice. Enfin, elle est visible pour un échantillon non supraconducteur mais n'est pas visible pour les échantillons optimalement et sur-dopés.
60	$B_{1g}$	Cette excitation est visible à toute température mais perd légèrement en intensité à haute température. Elle n'est pas visible pour les échantillons optimalement et sur-dopés.
71	$A_{1g}$	Cette excitation n'apparaît qu'autour de 12 T pour l'échantillon $\text{Be}_5$ ( $x = 6.62$ , $T_c = 56 \text{ K}$ ). Elle présente également une forme Fano, évoluant dans le sens contraire de l'excitation à $57 \text{ cm}^{-1}$ . L'effet Fano est minimal pour cette excitation lorsqu'il est maximal pour celle à $57 \text{ cm}^{-1}$ .

**TABLE IV.12** – Tableau récapitulatif des nouvelles excitations reportées dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  dans ce chapitre.

De plus, si l'on compare désormais les paramètres d'ajustement précédemment présentés en normalisant la température à la température d'apparition de ces paires pré-formées (voir Figure IV.85), on retrouve la phénoménologie observée IV.3.3.3 en prenant la température où l'excitation disparaît comme paramètre de normalisation.



**FIGURE IV.85** – Paramètres concernant l'excitation à  $57 \text{ cm}^{-1}$  issus des *fits* des dépendances en température. De gauche à droite et de bas en haut : largeur, position, facteur BWF et susceptibilité Raman en fonction de la température réduite ( $T/T^{\text{Ons}}$ ) extraite des travaux de DUBROKA *et al.* (2011).



**FIGURE IV.86** – Diagramme de phase représentant les différentes phases présentes dans le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  dans la gamme de dopage étudiée. L'onset de température de l'excitation  $A_{1g}$  à  $57 \text{ cm}^{-1}$  est reporté en violet. Les points de mesures pour les phases sont tirés de [DUBROKA *et al.*, 2011 ; LALIBERTÉ *et al.*, 2018 ; UCHIDA, 2021].

## IV.4 $\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_x\text{O}_{6+d}$

### IV.4.1 Présentation du composé

Tout comme  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , ce composé appartient à la famille des cuprates et partage un grand nombre de propriétés avec  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . Ainsi, on retrouve un diagramme de phase comprenant un grand nombre de phases électroniques (voir Figure IV.87), ainsi qu'une structure orthorhombique composée de plan  $\text{CuO}_2$  servant de réservoir de charge. La particularité de ce composé est qu'il est possible de rajouter des plans cuivres oxygènes. Tout comme pour  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , de nombreuses études Raman se sont penchées sur les excitations présentes dans ce composé. La Table IV.13 récapitule l'ensemble de ces dernières. Les modes situés à 20 et 42  $\text{cm}^{-1}$  ont été attribués à deux différentes origines issues des travaux de LIU *et al.* (1992) et HEWITT *et al.* (1995). À ma connaissance aucun consensus n'a été reporté.

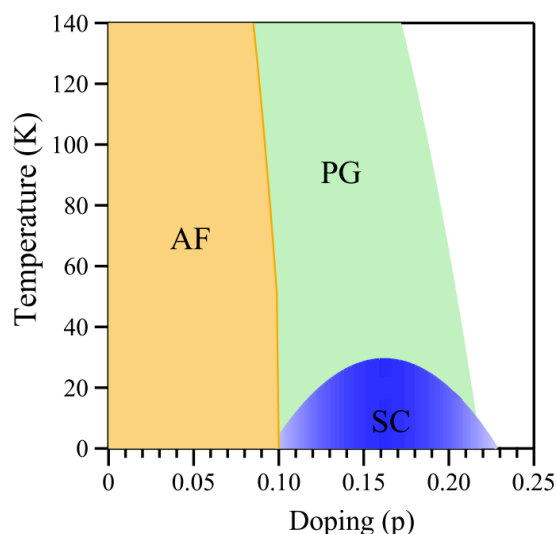


FIGURE IV.87 – Diagramme de phase schématisé du composé  $\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_x\text{O}_{6+d}$  [PENG *et al.*, 2018].

Fréquence $\text{cm}^{-1}$	Symétrie ( $D_{2H}$ )	Association
20	$B_{1g}$	amplitudon ou <i>quasi-<math>B_{1g}</math> rigid layer lattice</i>
42	$B_{1g}$	amplitudon (second ordre) ou <i>quasi-<math>B_{1g}</math> rigid layer lattice</i>
67	$A_g$	Bi
106	$B_{1g}$	Bi
120	$A_g$	Sr
155	$B_{1g}$	Bi + O(3)
200	$B_{1g}$	Sr + O(2)
300	$A_g$	$O_{\text{Bi}}$
325	$A_g$	$O_{\text{Cu}}$
386	$A_g$	.
460	$A_g$	$O_{\text{Sr}}$
630	$A_g$	$O_{\text{Bi}}$
660	$A_g$	$O_{\delta}$ mode

TABLE IV.13 – Tableau récapitulatif des phonons observés dans  $\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_x\text{O}_{6+d}$  [HEWITT *et al.*, 1995].

### IV.4.2 Échantillons

Durant ma thèse, j'ai également travaillé sur le composé  $\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_x\text{O}_{6+d}$ . Pour ce travail, j'ai eu accès à des échantillons couvrant toute la gamme de dopage. Les données qui m'ont été transmises quant à ces échantillons sont reportées dans la Table IV.14. Pour des raisons de temps principalement, je n'ai pas pu refaire des mesures de caractérisation pour vérifier les températures critiques ou les dopages précis de ces échantillons. Au vu de la proximité des températures

des échantillons étudiés, il n'est pas à exclure que les dopages de ces échantillons soient très proches voire identiques. Des caractérisations de vérification vont être entreprises à l'Institut Néel.

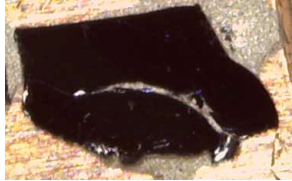
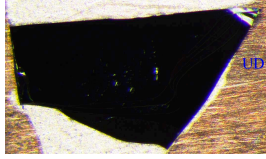
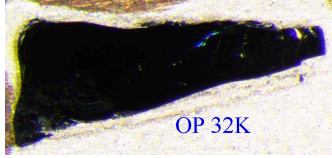

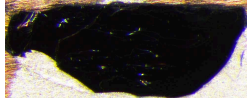
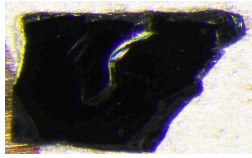
Échantillon	Composition chimique	$T_c$	Photographie de l'échantillon
UD28	$\text{Bi}_{1.2}\text{Pb}_{0.9}\text{Sr}_{1.3}\text{La}_{0.55}\text{CuO}_{6+d}$	28 K	
UD30	$\text{Bi}_{1.2}\text{Pb}_{0.9}\text{Sr}_{1.3}\text{La}_{0.55}\text{CuO}_{6+d}$	30 K	
OP32	$\text{Bi}_{1.35}\text{Pb}_{0.85}\text{Sr}_{1.47}\text{La}_{0.38}\text{CuO}_{6+d}$	32 K	
OD30	$\text{Bi}_{1.35}\text{Pb}_{0.85}\text{Sr}_{1.47}\text{La}_{0.38}\text{CuO}_{6+d}$	30 K	
OD30	$\text{Bi}_{1.35}\text{Pb}_{0.85}\text{Sr}_{1.47}\text{La}_{0.38}\text{CuO}_{6+d}$	30 K	
OD16	$\text{Bi}_{1.35}\text{Pb}_{0.85}\text{Sr}_{1.47}\text{La}_{0.38}\text{CuO}_{6+d}$	16 K	

TABLE IV.14 – Tableau récapitulatif des échantillons étudiés ainsi que leurs caractéristiques.

### IV.4.3 Résultats

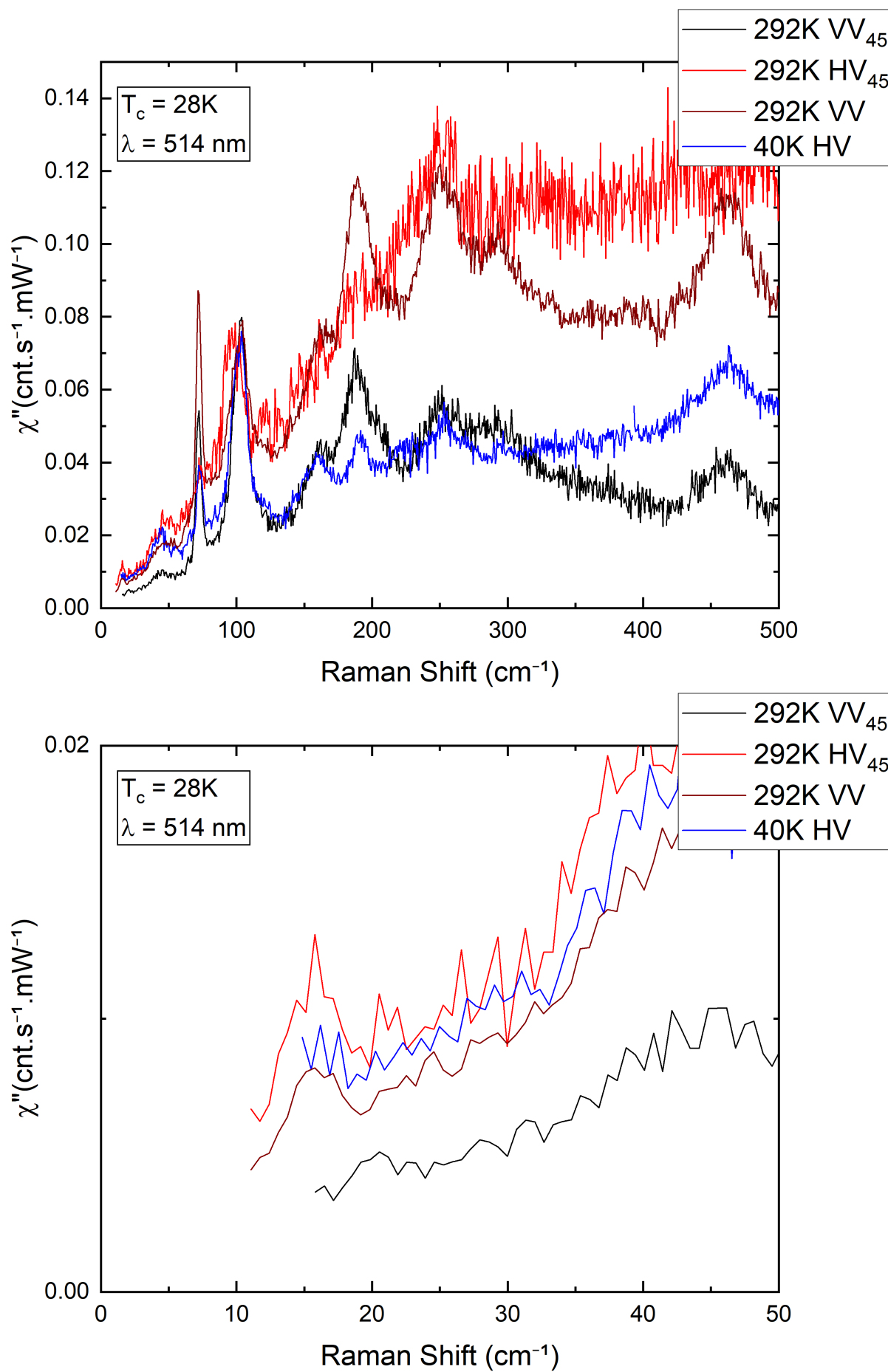
Cette partie regroupe l'ensemble des résultats que j'ai obtenu sur le composé  $\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+d}$ . Ces mesures ont été faites sur les différents montages du HFML et de Grenoble, mais toutes à champ nul. Les mesures faites au HFML ont permis la détermination de la température, déduite des mesures anti-Stokes comme je l'ai montré précédemment III.1.3. En revanche, je n'ai pas pu extraire de température des mesures grenobloises. Afin de corriger mes spectres, j'ai utilisé une température égale à la température du *setpoint* plus autant de Kelvin que de milliwatt de puissance. Les températures données en légende sur les mesures grenobloises sont les *setpoint*. La coupure en énergie est variable selon les mesures, allant de  $\approx 5 \text{ cm}^{-1}$  à  $\approx 20 \text{ cm}^{-1}$ . N'ayant pas mesuré l'orientation des échantillons, cette dernière a été déterminé à partir de la réponse Raman et des règles de selection.

Comme on le voit sur la Figure IV.88 de nombreux phonons sont présents. On retrouve une grande majorité des excitations reportées dans la littérature (voir Table IV.13) à quelques  $\text{cm}^{-1}$  près, justifié par l'écart en dopage ou en substitutions. On remarque qu'il existe quelques différences. Tout d'abord, le phonon à  $251 \text{ cm}^{-1}$  n'a pas été observé dans cette étude. À ma connaissance, aucune étude de ce composé n'a été faite avec la même composition chimique que pour mon étude. Néanmoins,

le papier de HEWITT *et al.* (1993) montre que la substitution en Plomb des atomes de Bismuth a pour impact le déplacement de phonons, mais également l'apparition d'un phonon à  $520 \text{ cm}^{-1}$ . On voit également qu'il existe une excitation autour de  $250 \text{ cm}^{-1}$  pour ces échantillons. Il est donc fort probable que la différence concernant ce pic, entre l'étude de HEWITT *et al.* (1995) qui me sert de base et mon étude, soit d'origine chimique.

Il est notable également de remarquer la présence d'un phonon de très faible énergie ( $\approx 15 \text{ cm}^{-1}$ ). Il est tentant d'associer cette excitation à celle reportée à  $20 \text{ cm}^{-1}$ , mais comme on peut le voir sur la Figure IV.90, ces échantillons présentent une excitation à  $20 \text{ cm}^{-1}$  également. L'absence de cette excitation sur la Figure IV.89 peut s'expliquer par des raisons de symétrie. Si l'on considère que le groupe de symétrie approprié est  $D_{4h}$  au lieu de  $D_{2h}$ , alors l'excitation à  $20 \text{ cm}^{-1}$  est de symétrie  $B_{2g}$  et donc non visible en polarisations parallèles, mais visible en polarisations circulaires croisées IV.1.2.1. Si l'on se concentre maintenant sur l'excitation à  $15 \text{ cm}^{-1}$ , la Figure IV.88 permet de conclure quant à la symétrie de cette excitation :  $B_{1g}$ . On voit que l'excitation est présente à tous les dopages étudiés mais également pour toutes les températures utilisées. On note cependant que l'intensité de celle-ci diminue pour l'échantillon très fortement sur-dopé. Je discuterai de cette dernière observation dans la partie IV.5.2.

Enfin, on voit sur la Figure IV.91 que les spectres des échantillons UD30, OP32, et OD30 sont très similaires (à l'intensité près). Cette observation peut corroborer l'hypothèse faite en introduction de cette partie concernant le dopage respectif de ces échantillons. Une autre hypothèse est que les dopages soient corrects mais que la différence soit peu visible due à leur proximité en dopage dans une zone du diagramme de phase où il y a peu de changement de la température critique en fonction du dopage.



**FIGURE IV.88** – Spectres Raman d'un échantillon sous-dopé  $\text{Bi}_{1.2}\text{Pb}_{0.9}\text{Sr}_{1.3}\text{La}_{0.55}\text{CuO}_{6+d}$  en fonction des polarisations incident et sortante.

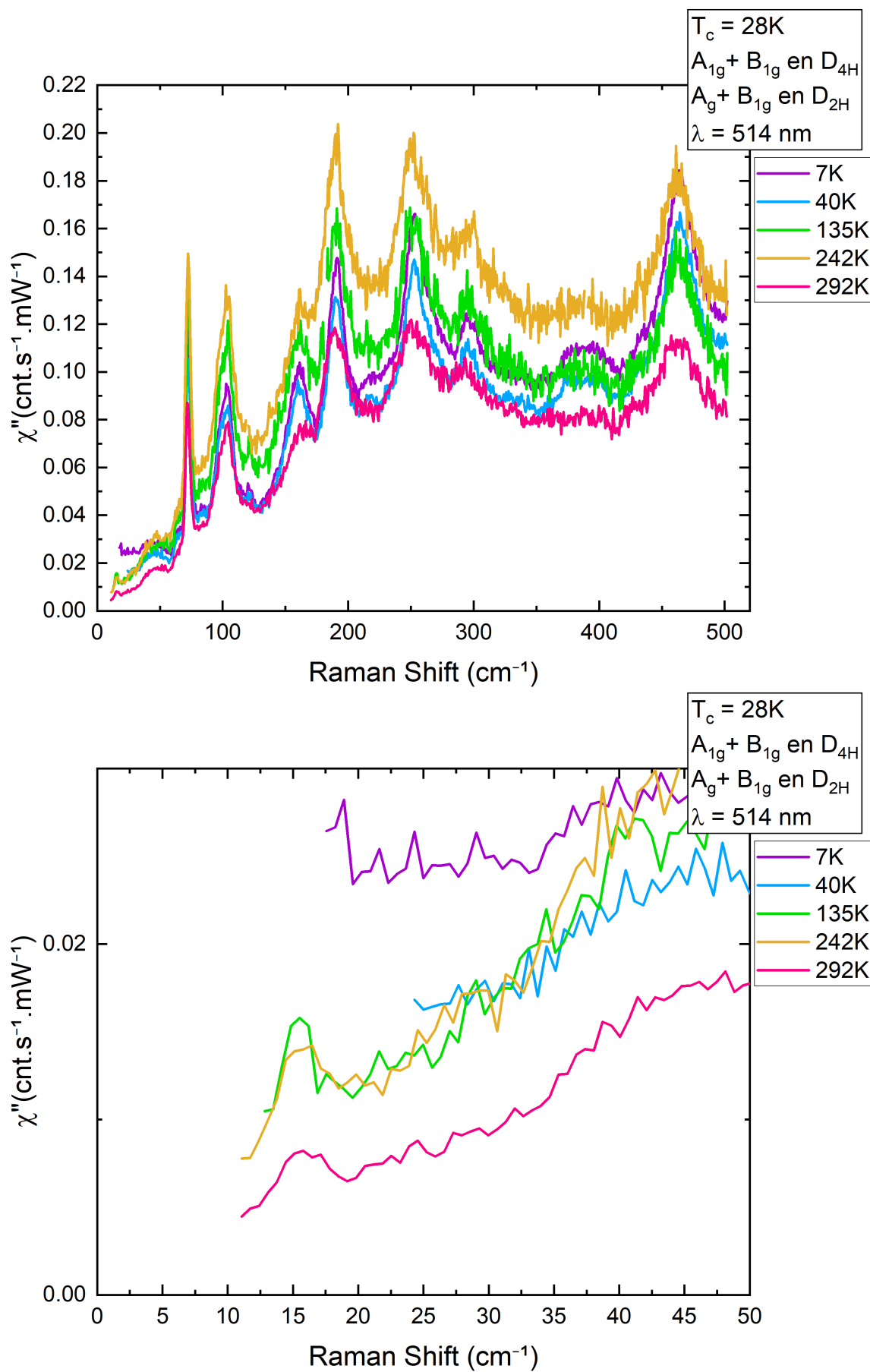


FIGURE IV.89 – Spectres Raman en fonction de la température pour l'échantillon sous-dopé  $\text{Bi}_{1.2}\text{Pb}_{0.9}\text{Sr}_{1.3}\text{La}_{0.55}\text{CuO}_{6+d}$ .



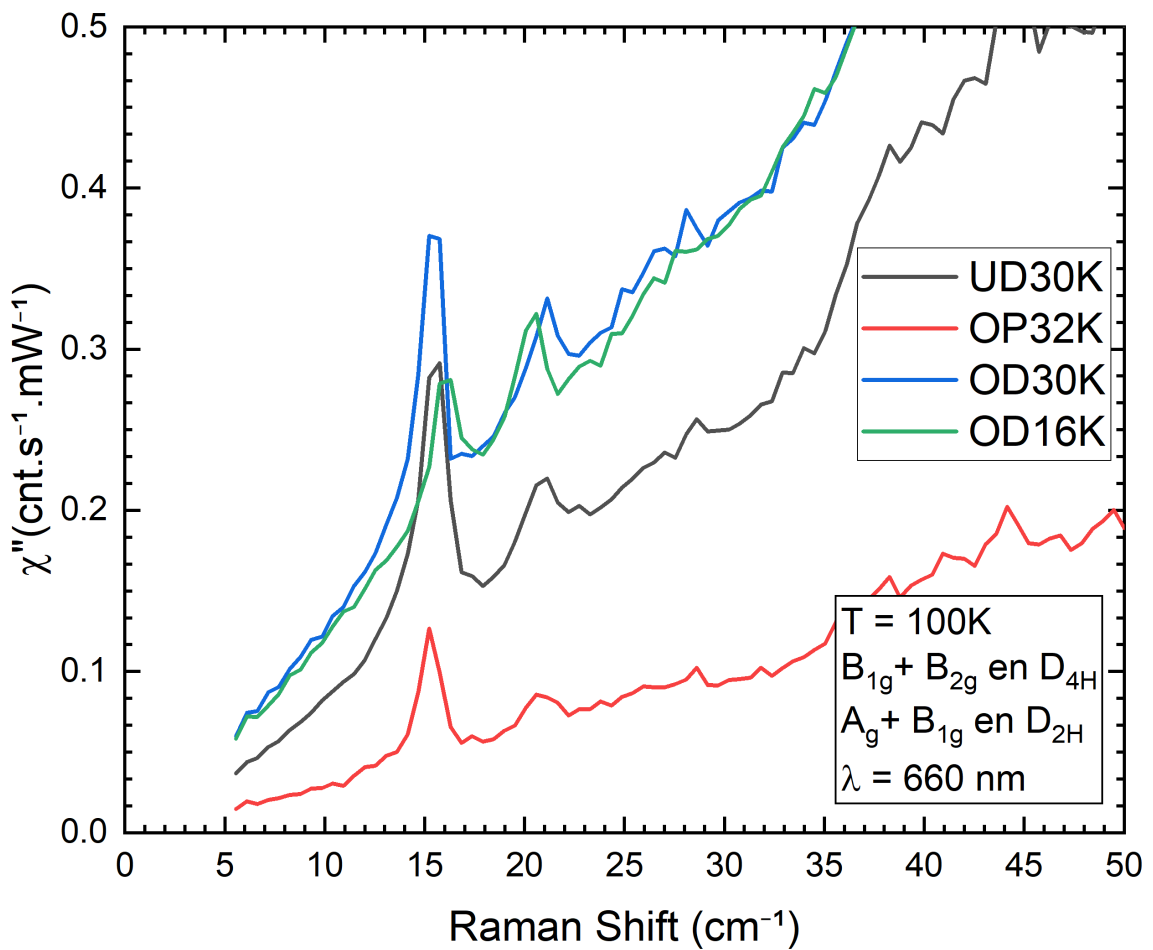
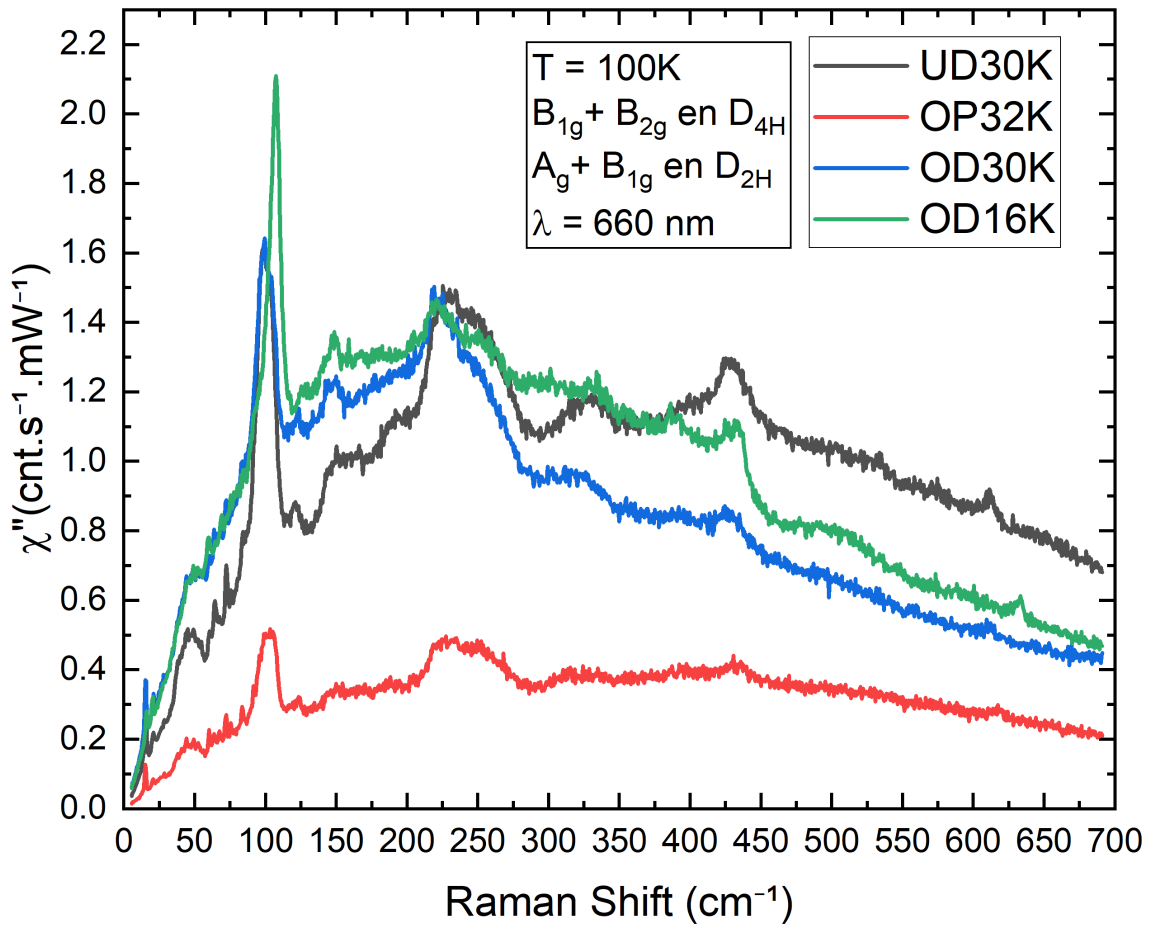


FIGURE IV.90 – Spectres Raman en fonction du dopage  $\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+d}$ .

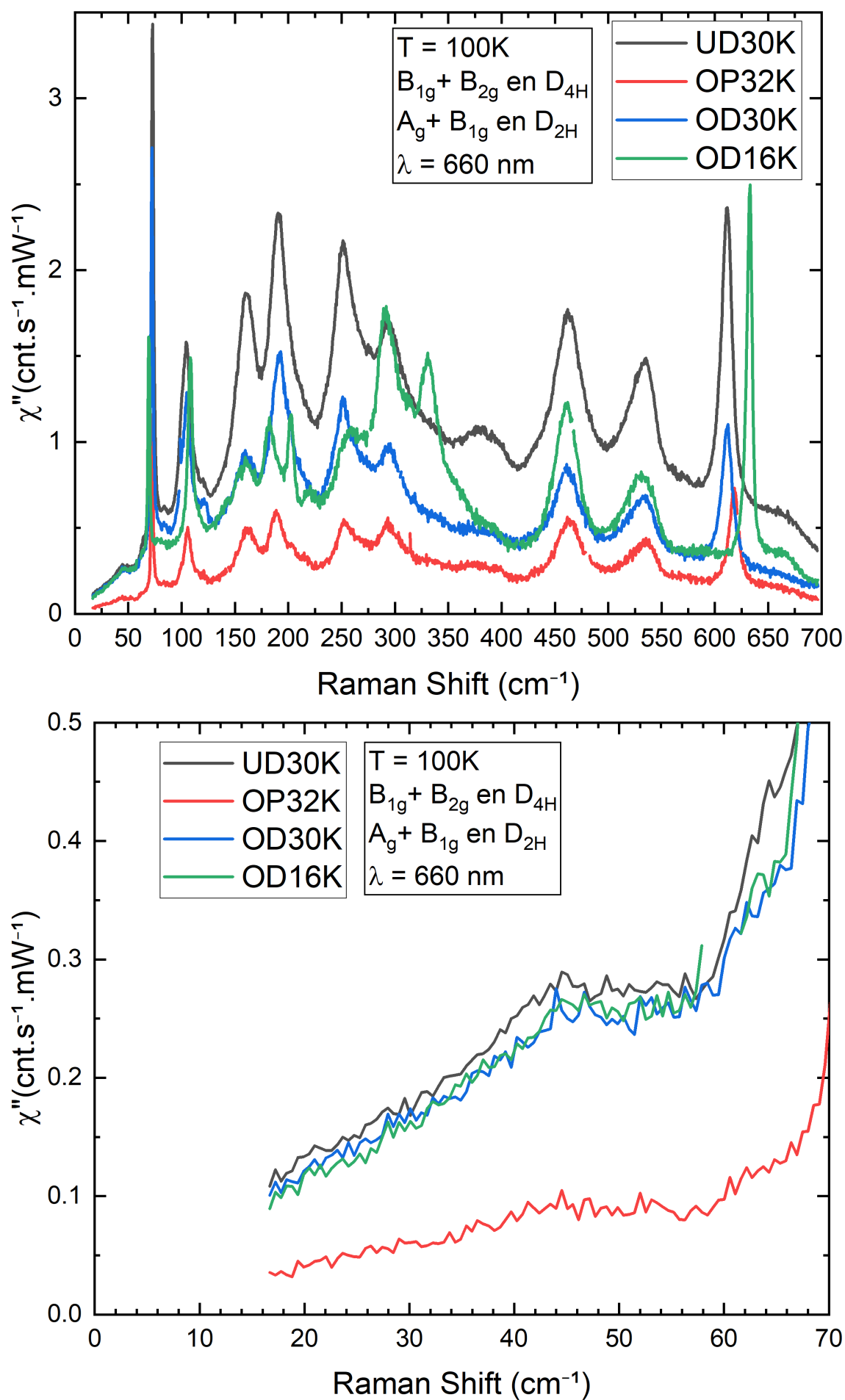


FIGURE IV.91 – Spectres Raman en fonction du dopage  $\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+d}$ .

## IV.5 Discussions et perspectives

Comme le montrent les résultats présentés précédemment, la spectroscopie Raman est un outil puissant pour l'observation d'excitations en matière condensée. Outre le challenge expérimental que de telles mesures représentent, l'une des grandes difficultés est d'associer aux observations un phénomène physique, quand il ne s'agit pas de cas bien établis comme les phonons. Dans cette partie, je vais dans un premier temps tirer des conclusions sur l'excitation  $A_{1g}$  située à  $57 \text{ cm}^{-1}$  ainsi que sur l'excitation quasi-élastique que l'on observe dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , puis je traiterai l'ensemble des excitations  $B_{1g}$  observées dans les deux composés étudiés dans cette thèse.

### IV.5.1 Conclusions sur les excitations $A_{1g}$

Au vu du comportement unique de l'excitation  $A_{1g}$  située à  $57 \text{ cm}^{-1}$  vis-à-vis de tous les paramètres que j'ai pu utiliser, aucune piste évidente ne semble se dessiner pour l'interpréter. Je vais donc dans cette partie décrire tous les phénomènes reportés dans la littérature qui pourraient se rapprocher de cette excitation, ou qui pourraient expliquer son comportement. Les *scenarii* étant nombreux, je les ai regroupés par phases électroniques. En effet, parmi les nombreuses études faites sur les cuprates, plusieurs d'entre elles reportent des excitations pour des gammes d'énergies similaires à celles que j'ai observé.

#### Supraconductivité :

A priori, il est possible d'exclure complètement tous les *scenarii* offrant pour origine la supraconductivité au pic à  $57 \text{ cm}^{-1}$ , car nous observons ce dernier pour un échantillon non-supraconducteur. Toutefois, il a été montré récemment que certaines excitations supraconductrices survivent au-delà de la température critique [CHU *et al.*, 2020]. Un tel comportement est, selon les auteurs, signe qu'il existe, en amont de la phase supraconductrice, des fluctuations de cette phase ou encore des paires pré-formées. Dans ce sens, DUBROKA *et al.* (2011) affirment observer un état précurseur de la supraconductivité pour des températures  $T^{\text{onset}}$  beaucoup plus élevées que  $T_c$  (voir Figure IV.92). D'un point de vue théorique, PÉPIN *et al.* (2020) prévoient l'existence de paires pré-formées apparaissant à l'ouverture du pseudo-gap.

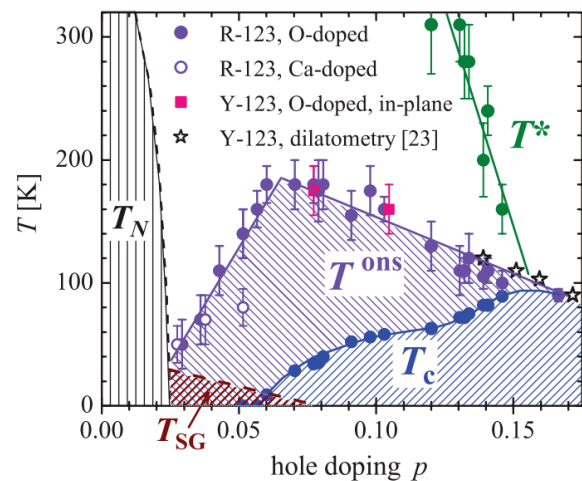


FIGURE IV.92 – Diagramme de phase illustrant l'état précurseur de la supraconductivité [DUBROKA *et al.*, 2011].

Il est intéressant de remarquer que la température de disparition de notre pic suit l'évolution de  $T^{\text{onset}}$  proposée par DUBROKA *et al.* (2011) (voir partie IV.3.4).

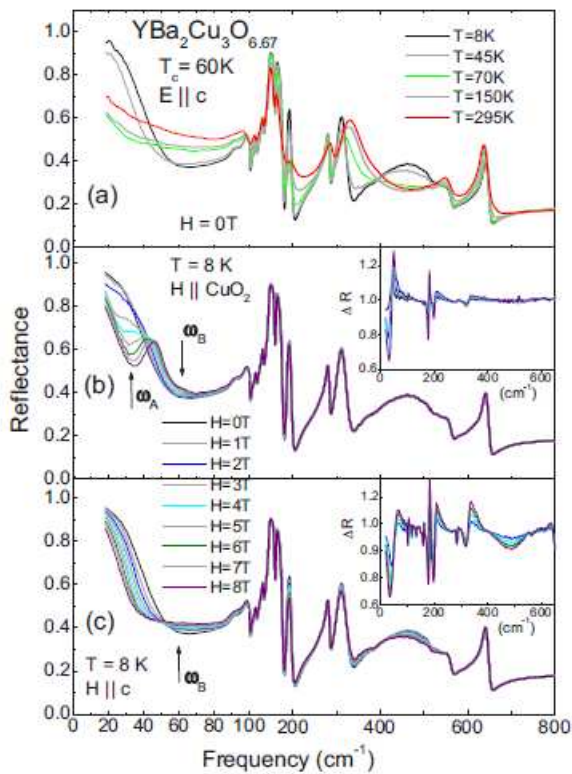
Deux grandes hypothèses émergent alors quant à l'interprétation de cette excitation, si l'on considère qu'elle est liée à la supraconductivité :

- Plasmon Josephson
- Mode de Higgs

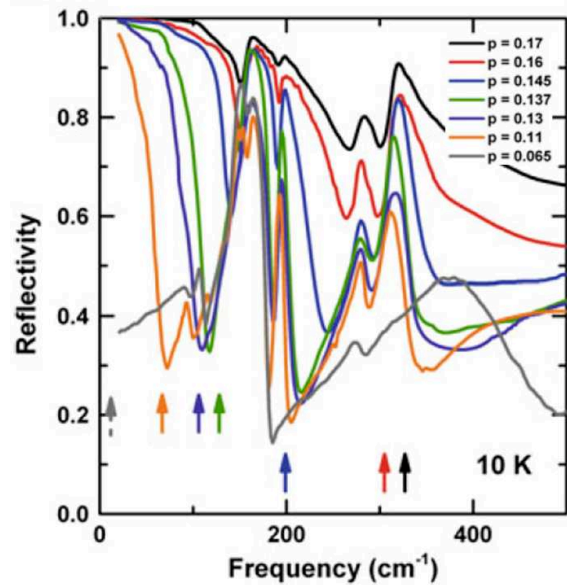
Plasmon Josephson :

Un plasmon Josephson est une excitation caractéristique des composés quasi-2D. Il est connu que l'on peut modéliser une jonction Josephson par un circuit RLC. De fait, il existe une fréquence pour laquelle la jonction entre en résonance, et la radiation émise par un tel oscillateur est nommée plasmon Josephson [LAPLACE & CAVALLERI, 2016]. De plus, dans le cas des cuprates, certains composés de cette famille (dont  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  et  $\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+d}$ ) possèdent plusieurs couches différentes, et donc plusieurs types de jonctions Josephson peuvent coexister donnant naissance à différents plasmons [MUNZAR & CARDONA, 2003]. Les plasmons Josephson sont reliés à la densité superfluide, ainsi ils sont soumis à la grande anisotropie présente dans les cuprates. Par conséquent, il existe différents types de plasmons Josephson suivant la direction de propagation de ceux-ci. La littérature parle ainsi de plasmons longitudinaux, souvent situés à haute énergie, et dont le comportement a été largement étudié [KOJIMA *et al.*, 2002], mais également de plasmons transversaux, beaucoup plus mous, et dont l'observation est beaucoup plus récente. Ces derniers sont ceux qui nous intéressent ici, car la gamme d'énergie qu'ils recouvrent est très proche de notre excitation. SHIBATA & YAMADA (1996) montrent par exemple qu'il existe une excitation autour de  $57 \text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  et que cette excitation est observable dans un grand nombre de composés de la famille des cuprates.

Plus récemment, LAFORGE *et al.* (2007) reportent une excitation située à  $50(77) \text{ cm}^{-1}$  pour des dopages de 6.67(6.75) respectivement. En plus de celle-ci une nouvelle signature apparaît lorsque le champ est parallèle aux plans  $\text{CuO}_2$ , à  $30(40) \text{ cm}^{-1}$ . Ce mode est attribué aux vortex Josephson présents dans les plans [LAPLACE & CAVALLERI, 2016]. Plusieurs indices montrent que cette hypothèse n'est pas consistante avec notre étude. Premièrement, ces plasmons sont excités lorsque la direction du champ électrique est perpendiculaire au plan (ab), or nous avons observé nos pics avec le champ électrique dans le plan (ab). Deuxièmement, la dépendance en champ est très différente : on observe un fort durcissement de l'excitation, là où LAFORGE *et al.* (2007) observent un fort ramollissement et cela dès des valeurs de champ comparativement faibles. Enfin, la position absolue du pic est à la fois différente et évolue fortement avec le dopage. En effet, mes mesures montrent que la position est indépendante du dopage, et que celle-ci n'est pas présente à haut dopage. À l'inverse, plusieurs auteurs ont étudié la dépendance en dopage de cette excitation [LAFORGE *et al.*, 2009; UYKUR, 2015] montrant que l'excitation durcit fortement en augmentant le dopage (voir Figure IV.94). LAFORGE *et al.* (2009) reportent par exemple que le plasmon Josephson se trouve à  $250 \text{ cm}^{-1}$  dans un échantillon optimalement dopé, or aucune excitation n'est visible sur mes données à cette énergie, ou encore UYKUR (2015) relève une position de  $100 \text{ cm}^{-1}$  pour un échantillon proche en dopage de l'échantillon  $S_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64 \text{ K}$ ), contre  $57 \text{ cm}^{-1}$  sur mes mesures.



**FIGURE IV.93** – Mesures de réflectivité infrarouge mettant en évidence plusieurs signatures de plasmons Josephson au sein de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  en fonction du champ magnétique [LAFORGE *et al.*, 2007].



**FIGURE IV.94** – Mesures de réflectivité infrarouge mettant en évidence plusieurs signatures de plasmons Josephson au sein de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  en fonction du dopage [UYKUR, 2015].

D'autres auteurs reportent des excitations qu'ils identifient à des plasmons Josephson. KOJIMA *et al.* (2002) observent l'existence de nombreuses excitations respectivement aux énergies 23.6, 44.4, 54.0 et  $400 \text{ cm}^{-1}$  au sein d'un échantillon de dopage 6.6. L'excitation à  $54 \text{ cm}^{-1}$  correspond à celle observée par LAFORGE *et al.* (2007) et est interprétée comme un plasmon longitudinal. Les modes à 44.4 et  $400 \text{ cm}^{-1}$  (qui correspondent également aux observations de LAFORGE *et al.* (2007)) sont quant à eux expliqués en termes de plasmons transverses. Enfin, les auteurs reportent que le dernier mode serait dû au *pinning* des vortex Josephson. En effet, l'évolution de ce mode est différente en situation de *Field Cool (FC)* où l'excitation est distinctement visible à  $23.6 \text{ cm}^{-1}$  et a tendance à ramollir avec l'augmentation du champ, et en situation de *Zero Field Cooling (ZFC)* où l'excitation est de nature quasi-élastique. Un transfert de poids spectral et un repoussement mutuel vers les hautes (basses) énergies entre les excitations quasi-élastiques à celle à  $44.4 \text{ cm}^{-1}$  ( $23.6 \text{ cm}^{-1}$ ) est également observé.

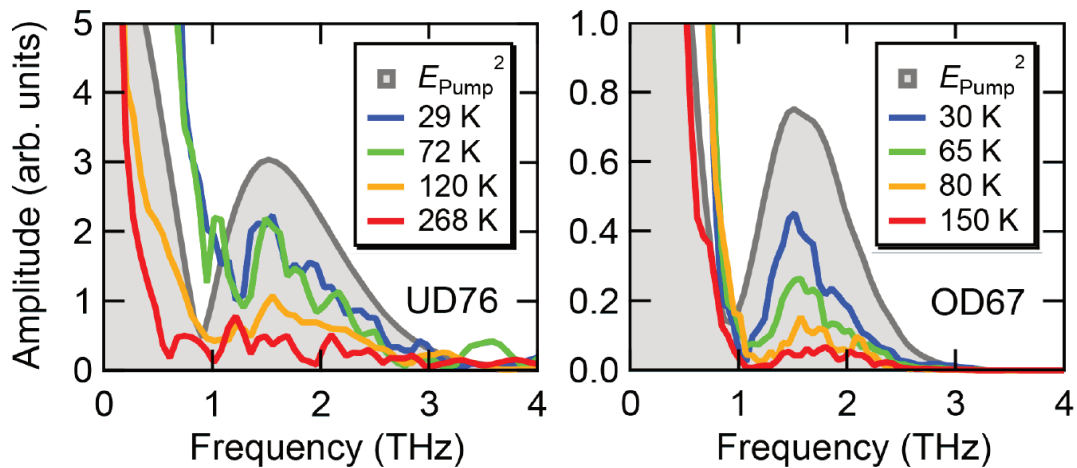
Enfin, HUNT *et al.* (2016) ont observé un mode plasmon en fonction du dopage, et ils reportent la même dépendance que pour mes mesures, à savoir : présent pour tous les échantillons sous-dopés y compris l'échantillon non supraconducteur, mais absent pour l'échantillon optimalement dopé. Cependant, l'évolution en dopage de l'énergie du mode est différente, allant de  $\approx 33 \text{ cm}^{-1}$  à  $\approx 66 \text{ cm}^{-1}$  entre les dopages 6.3 et 6.6. Il faut cependant noter que ces observations ont été faites pour des systèmes hors équilibre.

Pour conclure sur ces hypothèses, au vu des nombreuses différences phénoménologiques, il est raisonnable d'exclure ces *scenarii*.

Mode de Higgs :

L'autre piste majeure en lien avec la supraconductivité, est celle du mode de Higgs. Récemment, de nombreuses études se sont penchées sur cette question. Avec l'apparition de nouvelles techniques basées sur la génération de troisième harmonique, MATSUNAGA *et al.* (2013) ont montré qu'il est possible d'observer directement le mode de Higgs, et de se servir de cette signature comme sonde de la supraconductivité.

KATSUMI *et al.* (2020) ont mené de telles études sur deux échantillons de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCa}_2\text{O}_{8+x}$  (sous dopé et sur dopé) révélant la présence d'un mode de Higgs pour une énergie  $\approx 1,7$  THz soit  $\approx 57 \text{ cm}^{-1}$  dans les deux échantillons, disparaissant autour de 30 K au-dessus de la température critique (voir Figure IV.95). CHU *et al.* (2020) ont également étudié ce mode de Higgs dans différents composés de la famille des cuprates ( $\text{La}_{1.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ ,  $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  et  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ ) suggérant une universalité du phénomène au sein de cette dernière. D'autre part, CHU *et al.* (2020) montrent qu'il existe une excitation qui serait liée à l'ordre supraconducteur qui survit jusqu'à  $1.5 \times T_c$  soit de l'ordre de la centaine de K pour  $\text{Be}_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56 \text{ K}$ ) et  $\text{S}_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64 \text{ K}$ ).



**FIGURE IV.95** – Mesures de spectroscopie THz (*pump-probe*) mettant en évidence le mode de Higgs, à gauche (respectivement à droite) pour un échantillon sous-dopé (sur-dopé) de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCa}_2\text{O}_{8+x}$  de température critique  $T_c = 76\text{K}$  ( $67\text{K}$ ) [KATSUMI *et al.*, 2020].

D'un point de vue théorique, SCHWARZ *et al.* (2020) montrent qu'il existe plusieurs modes de Higgs dans les supraconducteurs *d-wave* : un à  $2\Delta$  comme les supraconducteurs classiques et un à plus basse énergie. Il prédit un mode  $A_{1g} + B_{1g}$  ( $D_{4h}$ ) qui pour  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  serait à une énergie de  $0.375 \times 2\Delta$ . Si l'on calcul la valeur du gap à partir de l'énergie de notre excitation (qui est de  $57 \text{ cm}^{-1}$  et invariante selon le dopage), on obtient  $2\Delta = 37,71 \text{ meV}$ . Cette valeur est à comparer avec les mesures directes du gap, comme notamment les mesures d'ARPES de OKAWA *et al.* (2010) qui trouvent une variante de 20 à 60 meV en fonction de l'angle d'émission, pour un échantillon de dopage maximal. Abaisser le dopage tend à faire diminuer la valeur du gap, néanmoins l'ordre de grandeur semble correct entre le gap extrait de l'énergie de notre excitation et le gap mesuré.

La disparition du pic pour les échantillons optimalement et sur-dopés pourrait trouver son explication dans la nature de notre observation. Il est connu que le mode de Higgs ne se couple directement à aucune sonde de manière linéaire. En revanche, des études récentes [MÉASSON *et al.*, 2014; GRASSET *et al.*, 2018b; GRASSET *et al.*, 2018a] ont montré qu'il était possible d'observer une signature du mode de Higgs par l'intermédiaire de son interaction avec le mode d'amplitude de

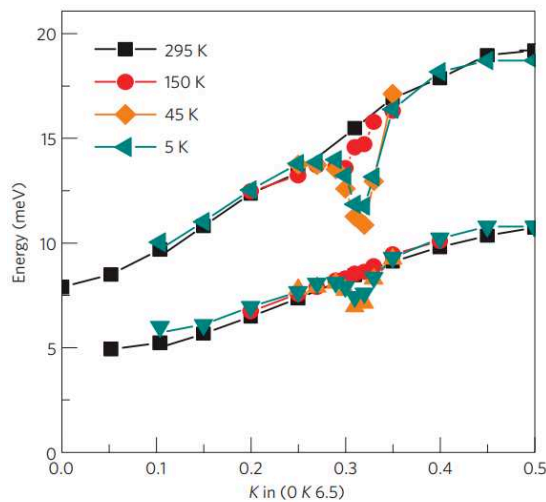
l'onde de densité de charge : l'amplitude. Étant donné que pour cette gamme de dopage l'onde de densité de charge n'est plus présente, cela pourrait corroborer cette hypothèse [LALIBERTÉ *et al.*, 2018]. Ce mode serait donc un mode associé à l'onde de densité de charge, et en interaction avec la supraconductivité. Pour continuer les investigations, l'étude d'échantillons de dopage supplémentaire, inférieur et intermédiaire à ceux que j'ai étudié, est nécessaire.

### Onde de densité de charge :

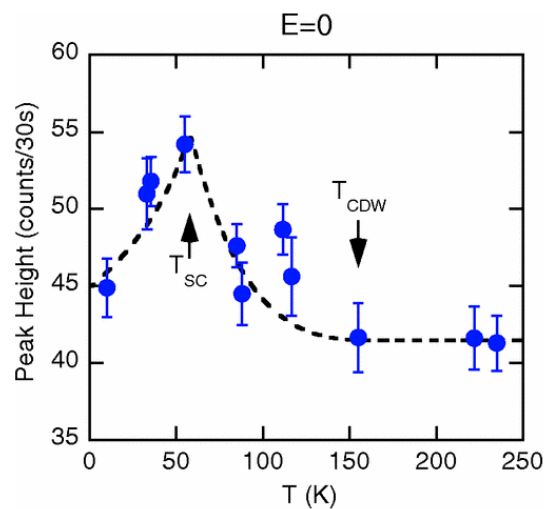
Une autre hypothèse est liée à l'ordre onde de densité de charge uniquement. Une fois encore le fait que le pic disparaisse pour les dopages élevés justifierait une telle hypothèse. On note cependant que la température de disparition du pic ne suit pas la température de transition de l'onde de densité de charge. Toujours est-il que plusieurs observations d'excitations liées à cet ordre ont été reportées dans la littérature à des énergies similaires.

Tout d'abord, HINTON *et al.* (2013) reportent l'existence d'une excitation située à  $62 \text{ cm}^{-1}$  observée à l'aide d'une technique de réflectivité optique résolue en temps. Cette excitation apparaît autour de 105 K pour un échantillon de dopage 6.67 et autour de 130 K pour un dopage de 6.75, et se renforce brutalement à la transition supraconductrice. Cette excitation est d'après les auteurs reliée à l'onde de densité de charge étant donné qu'elle apparaît pour ces gammes de températures. Les auteurs expliquent ce phénomène en termes de couplage onde de densité de charge-supraconductivité. Plus tard, DAKOVSKI *et al.* (2015) ont poursuivi ce travail en étudiant uniquement l'échantillon avec un dopage de 6.75 mais en faisant une dépendance en polarisation du champ électrique THz utilisé comme sonde. Les auteurs observent à nouveau un pic autour de  $60 \text{ cm}^{-1}$  lorsque la polarisation est parallèle à l'axe b, cependant lorsque celle-ci est parallèle à l'axe a deux autres pics émergent à 20 et  $90 \text{ cm}^{-1}$ . Tandis que le mode à  $20 \text{ cm}^{-1}$  n'est pas expliqué, les deux autres modes sont associés aux anomalies reportées par LE TACON *et al.* (2014). Ces anomalies ont d'ailleurs été reportées indépendamment pour un autre dopage par BLACKBURN *et al.* (2013a,2013b). Les travaux précédemment cités observent, pour des échantillons sous-dopés supraconducteurs ( $T_c = 58$  et  $61 \text{ K}$ , et  $T_{CDW} = 148$  et  $150 \text{ K}$  respectivement), un fort ramollissement de deux phonons dans la direction du vecteur d'onde associé à l'onde de densité de charge (voir Figure IV.96). On constate que si ces phonons à  $q = q_{CDW}$  se retrouvent repliés en  $q = 0$ , par un processus qui reste à déterminer, leurs énergies respectives seraient de  $\approx 11,5 \text{ meV}$  et  $\approx 7,5 \text{ meV}$ , soit  $\approx 93 \text{ cm}^{-1}$  et  $\approx 60,5 \text{ cm}^{-1}$ . On note la proximité en énergies de ces phonons comparée à mes résultats d'une part, mais également à ceux observés par DAKOVSKI *et al.* (2015) et HINTON *et al.* (2013) comme discuté précédemment.

LE TACON *et al.* (2014) reportent également la présence d'une excitation élastique de  $100 \mu\text{eV}$  de largeur dans la direction (0 1.627 6.5) au comportement très particulier. En effet, celle-ci apparaît avec la formation de l'onde de densité de charge et est quasiment supprimée par l'apparition de la supraconductivité. La largeur ainsi que le comportement de cette excitation rappelle mes observations concernant la Rayleigh sous champ. En effet, on observait que l'intensité de cette dernière augmentait fortement à partir de 12 T soit approximativement à partir de  $H_{c2}$ . Cette excitation a été attribuée à la présence de nanodomains d'onde de densité de charge au sein des échantillons. Enfin, les suppléments de l'article [LE TACON *et al.*, 2014] nous apprennent que ni les anomalies phononiques ni l'excitation quasi-élastique ne sont observés pour un échantillon dopé optimalement, où l'onde de densité de charge n'a pas été observée.

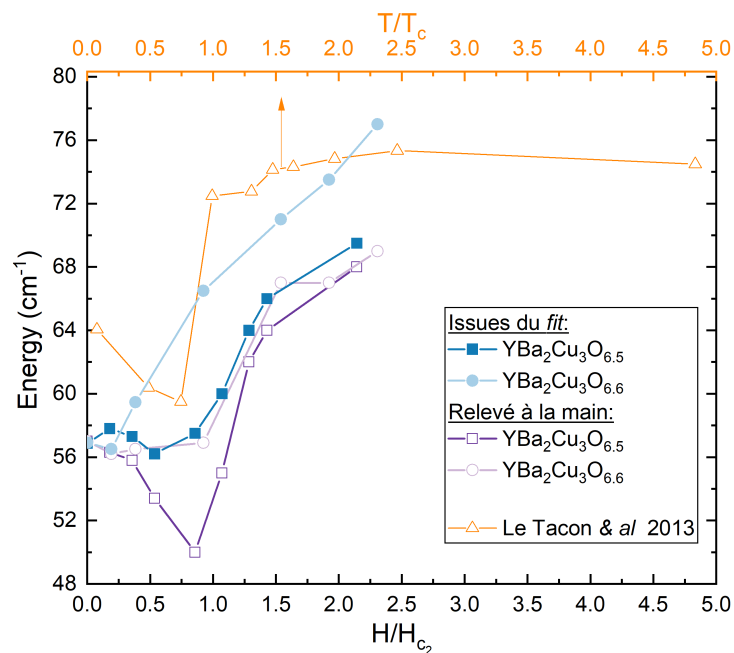


**FIGURE IV.96** – Dépendance en température de la dispersion de deux phonons dans la direction Z-T de l'espace réciproque [LE TACON *et al.*, 2014].



**FIGURE IV.97** – Dépendance en température de l'intensité du pic relié à l'onde de densité de charge au vecteur  $q$  (0 0.327 6.5) [BLACKBURN *et al.*, 2013a].

LE TACON *et al.* (2014) ont également relevé la position en énergie des phonons en fonction de la température. Les auteurs n'ont pas relevé de comportement Fano de ces phonons, mais dû à la technique expérimentale employée, il est possible que cela soit dû à un manque de résolution. C'est pourquoi afin de comparer leurs données aux miennes, j'ai relevé à la main le maximum du pic Fano plutôt que la position absolue trouvée à l'aide de mes ajustements. Comme on peut le voir sur la Figure IV.98 les données sous champ magnétique pour l'échantillon  $\text{Be}_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K) suivent assez bien la dépendance obtenue par LE TACON *et al.* (2014), cependant que ce soit en température ou sous champ pour l'échantillon  $\text{S}_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64$  K), je n'observe pas un fort ramollissement avant un durcissement autour de  $T_c/H_{c2}$ .



**FIGURE IV.98** – Comparaison de l'évolution en température et en champ magnétique des excitations observées dans cette thèse et dans les travaux de LE TACON *et al.* (2014).

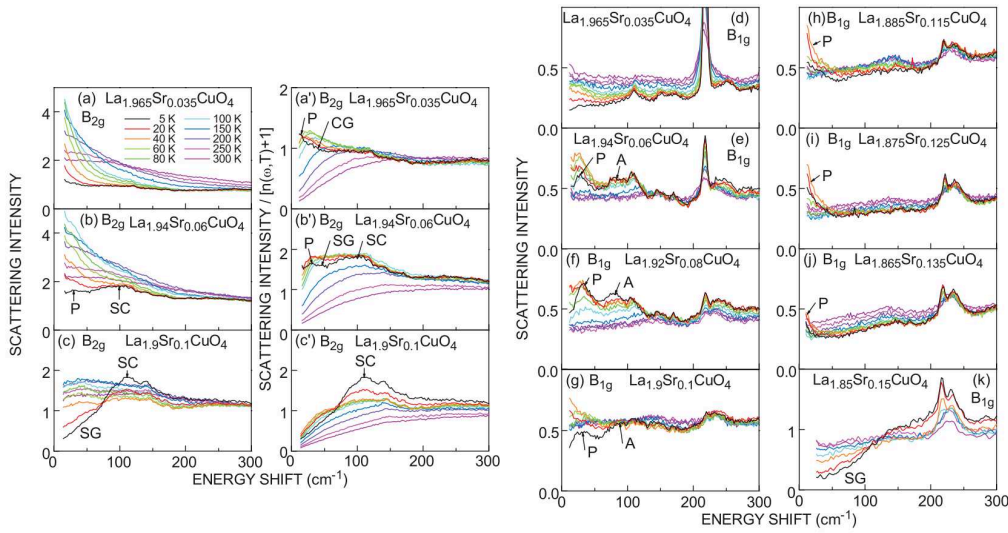


Toutefois, en dépit de la forte proximité entre l'ensemble des travaux mentionnés dans cette partie jusqu'à maintenant, plusieurs arguments sont à prendre en considération. Tout d'abord, la température de disparition des modes reportés dans HINTON *et al.* (2013) ne suit pas la même tendance que l'excitation que j'ai observée. En effet, entre l'échantillon  $\text{Be}_5$  ( $x = 6.62$ ,  $T_c = 56$  K) et  $S_{11}$  ( $x = 6.69$ ,  $T_c \approx 64$  K), la température de disparition du pic chutait (suivant la température d'apparition des paires de Cooper pré-formées) tandis que pour HINTON *et al.* (2013) entre les échantillons de dopages 6.67 et 6.75 la température augmente (suivant le dôme de l'onde de densité de charge). De plus, afin de pouvoir observer de tels phonons en Raman, il est nécessaire que les phonons soient repliés au niveau du centre de la zone de Brillouin. Cette condition n'est pas anodine, et elle est en réalité difficile à comprendre dans ce contexte. En effet, usuellement il est nécessaire d'avoir des corrélations longue portée pour observer un repliement, ce qui n'est pas le cas de l'onde de densité de charge 2D présente dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . On peut en revanche imaginer que ce repliement est possible en rentrant dans la phase 3D suite à l'application d'un champ magnétique. Enfin, je n'ai pas observé de mode additionnel aux énergies 20 et 90  $\text{cm}^{-1}$ , et ce quelle que soit la polarisation incidente (voir Figure IV.35).

D'autres auteurs ont discuté d'un lien entre l'onde de densité de charge et une excitation. Récemment, LEE *et al.* (2021) ont relevé le comportement Fano d'un phonon situé entre 36 et 58 meV, soit entre 290 et 467  $\text{cm}^{-1}$ . Ce mode est attribué au phonon de *bond stretching* situé à 340  $\text{cm}^{-1}$  dont le comportement Fano est connu (voir IV.3.3.3). Ici l'effet Fano est expliqué par le biais de l'interaction du phonon avec les fluctuations quantiques provenant de l'onde de densité de charge. Ainsi, plus la température augmente, moins les fluctuations quantiques sont importantes résultant en un effet Fano moins important. Cette phénoménologie est cohérente avec les résultats Raman présentés précédemment (voir IV.3.3.3), où l'on voit qu'à haute température le comportement Fano diminue fortement, mais sont totalement opposés à ceux que j'ai observés pour l'excitation  $A_{1g}$  à 57  $\text{cm}^{-1}$ .

Toutefois, cet article met en lumière l'origine de l'effet Fano, en proposant un modèle basé sur les fluctuations quantiques associées à l'onde de densité de charge. Les auteurs observent également un mode quasi-élastique dans la direction de l'espace réciproque correspondant à l'ordre de charge. Ce dernier voit son intensité maximisée au niveau de la température de transition supraconductrice, et sa largeur (en unité du réseau réciproque) continuellement augmentée, avec un saut à  $T_c$  lorsque la température augmente.

Enfin, SUGAI *et al.* (2006) reportent, à l'aide de la spectroscopie Raman, l'existence de modes de faibles énergies que les auteurs associent à des signatures de l'onde de densité de charge, le phason et l'amplitudon. Les auteurs ont travaillé sur le composé  $\text{LaSrCuO}_4$  dans une large gamme de dopage. Le mode associé à un phason se situe à très basse énergie (autour de 30  $\text{cm}^{-1}$ ) et devient même quasi-élastique selon le dopage. Ce dernier pourrait correspondre à la remontée quasi-élastique que j'ai observé. Le mode associé à un amplitudon est un pic légèrement plus dur (ici aux alentours de 90  $\text{cm}^{-1}$ ) (voir Figure IV.99). MIAO *et al.* (2018) observent également, à l'aide de la diffraction inélastique des rayons X, deux anomalies phononiques aux énergies respectivement de  $\approx 6$  meV et  $\approx 10$  (soit  $\approx 48.5$   $\text{cm}^{-1}$  et  $\approx 80.6$   $\text{cm}^{-1}$ ) pour le composé  $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$ . Au vu de la proximité des compositions des échantillons étudiés par MIAO *et al.* (2018) et SUGAI *et al.* (2006) mais également la proximité en énergie des excitations reportées, il est possible que ces excitations soient dues à la même physique. Il se pourrait donc que les excitations que j'ai observées dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  soient également un phason et un amplitudon. Toutefois, quel que soit le scénario, le mécanisme de repliement des phonons en centre de zone est indispensable pour permettre de telles observations. Cette question demeure ouverte.



**FIGURE IV.99** – Mesures Raman mettant en évidence différents modes collectifs associés à l’onde de densité de charge et à la supraconductivité au sein de composés de la famille de  $\text{LaSrCuO}_4$  en fonction de la température. Ici P correspond au phason, et A à l’amplitudon. La figure est tirée de SUGAI *et al.* (2006).

### Magnétisme :

Il existe plusieurs *scenarii* permettant de relier nos observations au magnétisme dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . Tout d’abord, BENFATTO *et al.* (2006) ont observé dans  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  un magnon à très faible énergie ( $\approx 17 \text{ cm}^{-1}$ ) ayant une forte dépendance en champ magnétique. Les auteurs relèvent un ramollissement puis un durcissement de l’excitation sans effet Fano associé. Toutefois, pour observer un simple magnon en Raman il faut le sonder en polarisation croisée, or nous observons notre pic à l’aide de polarisations parallèles. De plus, afin d’observer un magnon il faut que l’ordre anti-ferromagnétique associé soit correctement établi (*i.e.* que les corrélations soient de longue portée) or nous observons le pic à  $57 \text{ cm}^{-1}$  dans des échantillons possédant un dopage très lointain de l’ordre anti-ferromagnétique. Au vu des éléments dont nous disposons, il est raisonnable d’exclure le scénario d’un simple magnon.

À ma connaissance, aucune autre excitation de basse énergie n’a été associée aux magnétismes présents dans ces matériaux. Cependant, les éléments que j’ai observés ne peuvent pas exclure totalement un mode collectif d’origine magnétique. La comparaison de nos résultats à des mesures de diffraction inélastique des neutrons polarisés est ainsi nécessaire afin de conclure sur cette question.

### Continuum électronique :

Comme je l’ai montré dans cette thèse, l’excitation  $A_{1g}$  à  $57 \text{ cm}^{-1}$  est correctement expliquée par l’effet Fano, c’est-à-dire que l’excitation interagit avec un continuum électronique. Je n’ai pas discuté de l’origine de ce dernier jusqu’à présent mais il est possible que celui-ci soit de nature différente de l’excitation. Étant donné que l’effet Fano semble être maximal lorsque l’excitation disparaît, et donc suit la température d’apparition des paires pré-formées, il est possible que le continuum électronique soit relié à ces dernières, et non l’excitation. Le continuum électronique se viderait à l’ouverture du gap supraconducteur, même en l’absence d’un condensat cohérent, et interagirait avec l’excitation par le biais de l’effet Fano. Récemment il a été mis en évidence que des fluctuations de charges sont présentes sur l’intégralité du diagramme de phase [ARPAIA & GHIRINGHELLI, 2021]. On pourrait imaginer que ces dernières soient couplées à notre excitation donnant cet effet Fano. Ainsi, sortir de l’état supraconducteur aurait pour effet d’accroître ces fluctuations, et ainsi amplifier l’effet Fano sur l’excitation.

### IV.5.2 Conclusions sur l'excitation $B_{1g}$

Dans le cadre de mes mesures, j'ai également relevé l'existence de nouvelles excitations de très basse énergie dans la symétrie  $B_{1g}$ , pour les composés  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  ( $60 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $Bi_{2-y}Pb_ySr_{2-x}La_xCuO_{6+d}$  ( $14 \text{ cm}^{-1}$ ). Il est important de noter, qu'à ma connaissance, aucun phonon n'a été prédit théoriquement pour ces énergies. Ainsi, il est nécessaire de chercher une explication plus exotique. Ces excitations ont un comportement similaire pour les deux composés : diminution de l'intensité avec l'augmentation de la température et diminution de l'intensité, voire disparition, des excitations avec l'augmentation du dopage. Il est donc raisonnable de regrouper l'ensemble de ces signatures sous l'égide d'un seul phénomène physique. Très récemment, PENG *et al.* (2021) ont observé des phonons de très faible énergie ( $\approx 32 \text{ cm}^{-1}$ ) dans  $Bi_{2-y}Pb_ySr_{2-x}La_xCuO_{6+d}$  à  $q$  non nul. Ces phonons ont été associés aux interactions van der Waals. À l'instar d'autres matériaux 2D tel le graphène [TAN *et al.*, 2012] ou les dichalcogénures à métaux de transition [ZHAO *et al.*, 2013], ces modes sont caractérisés par une très faible énergie et une dépendance en fonction de la distance inter-plans. Or, nous savons qu'augmenter le dopage pour les cuprates signifie augmenter la distance inter-plan. Il est également naturel d'imaginer que la température, de par l'agitation thermique, peut avoir une incidence plus ou moins grande sur cette distance. J'en conclus que ces excitations ont le même statut, à savoir : des excitations van der Waals. Mes mesures ont également permis la mise en évidence d'une excitation  $B_{1g}$  située à  $70 \text{ cm}^{-1}$ . Contrairement aux excitations citées précédemment, aucune dépendance en température n'est observée. De plus, l'excitation n'est pas présente pour les échantillons optimalement dopés, mais une excitation à  $76 \text{ cm}^{-1}$  est visible sur l'échantillon sur-dopé. Des mesures supplémentaires sont nécessaires afin de tirer une conclusion sur ces observations. Le niveau de bruit sur mes mesures dans cette symétrie étant très inégal selon les mesures, il est difficile de conclure avec certitude quant à l'absence de l'excitation pour les échantillons optimalement dopés. De plus, l'étude de dopage intermédiaire, et d'échantillons fortement sur-dopés (à l'aide de substitutions) pourrait nous donner des informations complémentaires.

### IV.5.3 Conclusions générales et perspectives

Nous avons vu dans cette partie que de nombreux *scenarii* permettent de comprendre un peu mieux mes observations. Deux d'entre eux se démarquent, le mode de Higgs et un mode relié à l'onde de densité de charge. À noter que dans les deux cas, le lien entre l'excitation et l'onde de densité de charge est nécessaire. On peut naturellement conclure que le mode  $A_{1g}$  que j'ai observé a un très probable lien avec cet ordre. Cependant, des éléments supplémentaires, et particulier théoriques sont nécessaires pour comprendre complètement ces deux hypothèses. De plus, nous avons relevé que la disparition de l'excitation suit l'évolution de l'apparition des paires de Cooper pré-formées dans ces composés. Cet élément nous laisse penser que l'excitation ou le continuum électronique relié à cette dernière *via* l'effet Fano est d'origine supraconductrice. Afin de conclure sur ces questions, de nombreuses expérimentations sont envisageables.

Tout d'abord, une étude complète de l'ensemble du diagramme de phase nous apporterait de précieuses informations, en particulier des échantillons de très faible dopage ou de dopage intermédiaire (qui représentent les zones non couvertes par ce travail de thèse). D'autre part, des études complémentaires en champ magnétique seraient les bienvenues. Le but serait de sonder les très hauts champs à très basse température, afin de conclure quant à l'impact de l'ordre  $3D\text{-}CDW$ .

Finalement, mes travaux de thèse auront montré qu'une fois encore la complexité des cuprates ne cessera de nous étonner... du moins pour l'instant.

# À LA RECHERCHE D'UN NOUVEAU MODE DE HIGGS : LA FAMILLE DES A15

## Sommaire

---

<b>V.1</b>	<b>Présentation &amp; état de l'art</b> . . . . .	143
V.1.1	Spectroscopie Raman dans les A15 . . . . .	145
<b>V.2</b>	<b>Échantillons &amp; caractérisations</b> . . . . .	147
V.2.1	Revue de la littérature . . . . .	147
V.2.2	Caractérisations . . . . .	148
V.2.2.1	Synthèses & recuits . . . . .	148
V.2.2.2	Échantillons transformants . . . . .	151
<b>V.3</b>	<b>Résultats à pression ambiante</b> . . . . .	153
V.3.1	Préparation des échantillons & clivage . . . . .	153
V.3.2	Résultats . . . . .	154
V.3.3	Extraction des symétries pures . . . . .	156
V.3.4	Dépendance en longueur d'onde . . . . .	159
<b>V.4</b>	<b>Discussions et perspectives</b> . . . . .	160

---

*Dans ce chapitre, je parlerai des travaux préliminaires que j'ai menés sur les composés  $V_3Si$  et  $Nb_3Sn$ . Suite à de nombreux contretemps, les mesures sous pression qui représentent le cœur de cette étude n'ont pas encore été réalisées. Après une introduction aux phénomènes physiques présents dans les matériaux de cette famille, je détaillerai les enjeux de cette étude puis présenterai les résultats que j'ai pu obtenir au cours de ma thèse.*

La famille des A15 fut la première famille de matériaux supraconducteurs à hautes températures critiques (atteignant 23 K pour  $Nb_3Ge$ ) découverte en 1953 [HARDY & HULM, 1953]. L'étude de ces matériaux a fortement ralenti depuis la découverte des cuprates en 1986. Malgré 30 ans de recherche active, certaines questions sont alors restées en suspens, rendant la revisite de ces matériaux particulièrement intéressante. Mes travaux se sont concentrés sur les composés  $V_3Si$  et  $Nb_3Sn$ .

## V.1 Présentation & état de l'art

Ces composés sont supraconducteurs avec une température critique de  $T_C \approx 17$  K pour  $V_3Si$  et de  $\approx 20$  K pour  $Nb_3Sn$ . Le champ magnétique critique ( $H_{c2}$ ) pour ces composés a une valeur comprise entre 16 et 30 T selon CLOGSTON (1962) et cette valeur serait dépendante de la qualité de l'échantillon [ORLANDO *et al.*, 1979]. Ces composés présentent également la particularité de pouvoir posséder<sup>i</sup> une transition martensitique.

---

i. Nous verrons que cette transition n'est pas systématique.

Largement étudiée en métallurgie, une transition martensitique est une transition structurale, qui dans le cas des A15 se traduit par la transition d'une phase cubique (caractérisée par le groupe de symétrie  $O_H$ ) à haute température, à une phase tétragonale (caractérisée par le groupe  $D_{4h}$ ) à basse température. Cela correspond à l'élongation de l'axe cristallographique noté « a » (respectivement « c ») associée à la compression de l'axe noté « c » (« a ») pour  $V_3Si$  ( $Nb_3Sn$ ) (Figure V.2). En effet, comme on peut le voir sur la Figure V.2, la direction de la distorsion n'est pas la même pour ces deux composés. D'après les études de KING *et al.* (1967) et BATTERMAN & BARRETT (1966), une autre différence réside dans l'ordre de cette transition qui serait d'ordre 1 pour  $Nb_3Sn$  et 2 pour  $V_3Si$ .

D'un point de vue théorique, la littérature s'accorde pour dire que cette transition est liée à un ordre électronique sans pour autant qu'il y ait de consensus sur la nature de celui-ci. LABBÉ & FRIEDEL (1966) proposent ainsi que la transition martensitique s'accompagne d'une transition Jahn-Teller du second ordre, tandis que GOR'KOV (1973) parle plutôt d'une triple instabilité de Peierls (une pour chaque chaîne). Récemment, ce sujet fut exploré à nouveau et une évidence de l'onde de densité de charge a été reportée [ESCUDERO & MORALES, 2010].

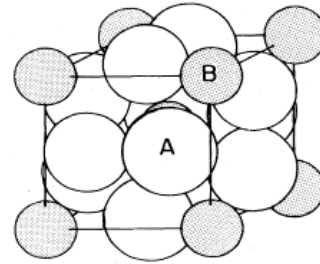


FIGURE V.1 – Schéma illustrant la structure de la maille élémentaire d'un composé A15, de formule  $A_3B$ .

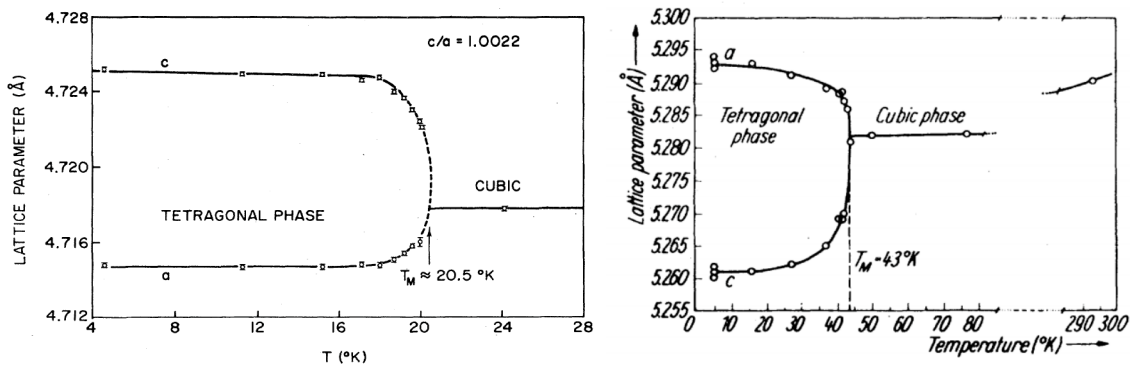
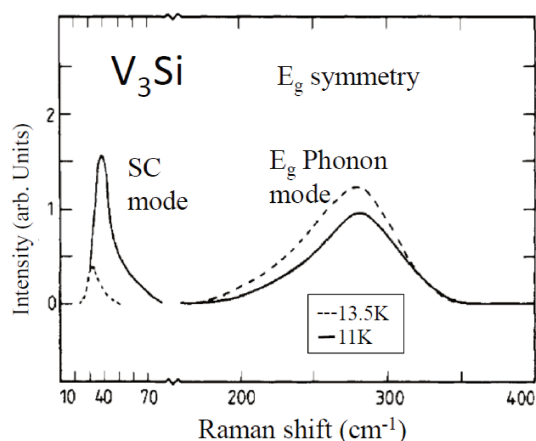
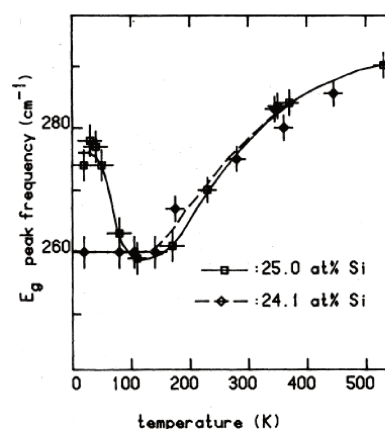


FIGURE V.2 – Mesures de diffraction X montrant l'apparition d'une transition structurale en baissant la température pour le composé  $V_3Si$  [BATTERMAN & BARRETT, 1966] à gauche, et pour le composé  $Nb_3Sn$  [TESTARDI, 1975] à droite.

Cette transition est également fortement liée à la supraconductivité. Comme on le voit sur la Figure V.2, la transition martensitique est interrompue par l'apparition de la supraconductivité. Enfin, de nombreuses études utilisant la spectroscopie Raman se sont intéressées à l'état supraconducteur. On peut citer notamment l'ensemble des travaux de HACKL *et al.* (1988, 1989, 1983) sur ce sujet, qui ont réalisé une étude complète des excitations Raman présentes dans ces matériaux. On y apprend qu'il existe de nombreuses signatures Raman de l'état supraconducteur dont une de symétrie  $E_g$  (voir Figure V.3).



**FIGURE V.3** – Mode supraconducteur et phonon  $E_g$  dans  $V_3Si$  pour deux températures. Courbe pleine :  $T = 11K$ ; courbe en pointillée :  $T = 13.5K$  [HACKL *et al.*, 1983].



**FIGURE V.4** – Position du phonon  $E_g$  dans  $V_3Si$  transformant (25%) et non-transformant (24.1%) en fonction de la température [SCHICKTANZ *et al.*, 1980].

On constate sur ces résultats que le comportement en température du phonon  $E_g$  dans  $V_3Si$  ressemble à celui de l'amplitudon associé à l'onde de densité de charge dans  $NbSe_2$  (voir Figure I.10). En effet, ce phonon est également relié à un ordre électronique à basse température : la transition martensitique. Comme on peut le voir sur la Figure V.4, la position du phonon est fortement impactée par la présence (ou non) de la déformation structurale. De plus, on retrouve un apparent transfert de poids spectral entre l'excitation supraconductrice et son mode associé (phonon ou amplitudon) ainsi qu'un durcissement de ce mode dans la phase supraconductrice.

Toutefois, il est important de noter la différence de nature du mode associé à l'excitation supraconductrice. Dans le cas de  $V_3Si$ , il s'agit d'un phonon simple et non d'un amplitudon. Ces deux modes se comportent très différemment en dehors de la supraconductivité. En effet, l'amplitudon ramollit tout en observant son intensité diminuée avec l'augmentation de la température, jusqu'à sa disparition complète à la transition onde de densité de charge. Dans le cas de  $V_3Si$ , il s'agit d'un phonon qui durcit avec l'augmentation de la température.

C'est l'ensemble de ces arguments qui a motivé la revisite de cette famille. On voit à travers les phénomènes physiques en jeu dans ces matériaux que ceux-ci sont de bons candidats à l'observation d'une signature du mode de Higgs.

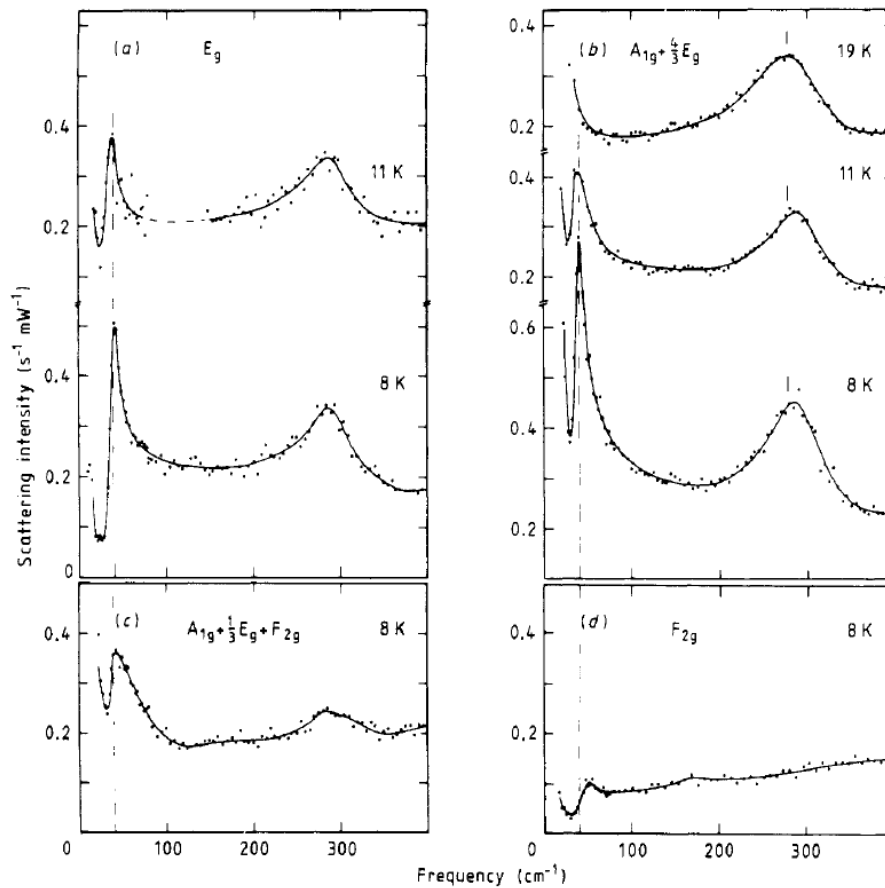
### V.1.1 Spectroscopie Raman dans les A15

En plus d'une signature de l'état supraconducteur dans la symétrie  $E_g$ , la littérature reporte deux autres signatures beaucoup moins intenses dans les symétries  $A_{1g}$  et  $T_{2g}$ . Le tableau V.1 récapitule l'ensemble des phonons et signatures supraconductrices reportés dans  $V_3Si$  et  $Nb_3Sn$  (voir Figures V.5 et V.6). Comme on peut le voir, aucun phonon n'a été reporté pour les symétries  $T_{1g}$ . Ce résultat est attendu, et servira de méthode de vérification pour l'extraction des symétries pures. Afin de prédire l'activité Raman d'un phonon, nous pouvons nous référer à la base de données Bilbao. Les positions de Wyckoff<sup>i</sup> pour les A15 de formules  $A_3B$  sont les suivantes :  $(1/4 \ 0 \ 1/2)$  (ou 6c) pour les atomes A et  $(0 \ 0 \ 0)$  (ou 2a) pour les atomes B (voir Figure V.1). L'analyse de Bilbao nous donne un phonon  $E_g$  et un phonon  $T_{2g}$ . De plus, pour ce groupe d'espace, les symétries  $E_g$ ,  $A_{1g}$  et  $T_{2g}$  sont actives Raman, et nous verrons qu'il existe un mode supraconducteur Raman actif pour chacune de ces symétries. Ces résultats ont également été donnés en détails dans la référence suivante : [TÜTÜNCÜ *et al.*, 2018].

i. Si l'on place les atomes du composé étudié à ces positions et que l'on applique l'ensemble des opérations de symétrie du cristal, on retrouve le cristal complet. Ces positions dénombrent ainsi le nombre minimal d'atome à placer dans la maille pour couvrir le réseau.

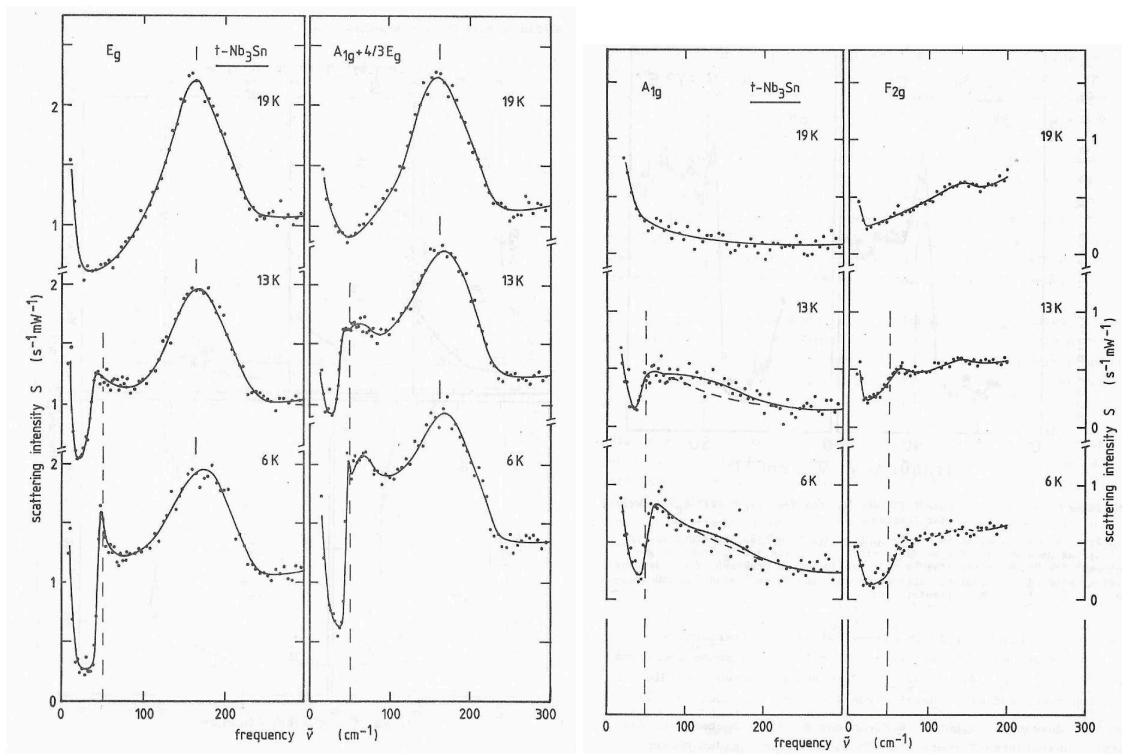
Composé	Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Symétrie (O <sub>H</sub> )
Nb <sub>3</sub> Sn	48	E <sub>g</sub>
	67	A <sub>1g</sub>
	89	T <sub>2g</sub> <sup>ii</sup>
	134	T <sub>2g</sub>
	186	E <sub>g</sub>
V <sub>3</sub> Si	42	E <sub>g</sub>
	52	A <sub>1g</sub>
	55	T <sub>2g</sub>
	175	T <sub>2g</sub>
	277	E <sub>g</sub>

**TABLE V.1** – Tableau récapitulatif des phonons observés dans Nb<sub>3</sub>Sn et V<sub>3</sub>Si. Les modes relevés en couleur bleue sont ceux actifs dans la phase supraconductrice (pour une température ≈ 10 K) tandis que ceux en noir correspondent aux phonons (pour une température ≈ 300 K). Tous ont été extraits de la référence [HACKL, 1987].



**FIGURE V.5** – Spectre Raman à basse température pour le composé V<sub>3</sub>Si sondant différentes symétries [HACKL & KAISER, 1988].

ii. Les modes « T » sont également notés « F » dans la littérature.



**FIGURE V.6** – Spectre Raman à basse température pour le composé  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  sondant différentes symétries [HACKL, 1987].

## V.2 Échantillons & caractérisations

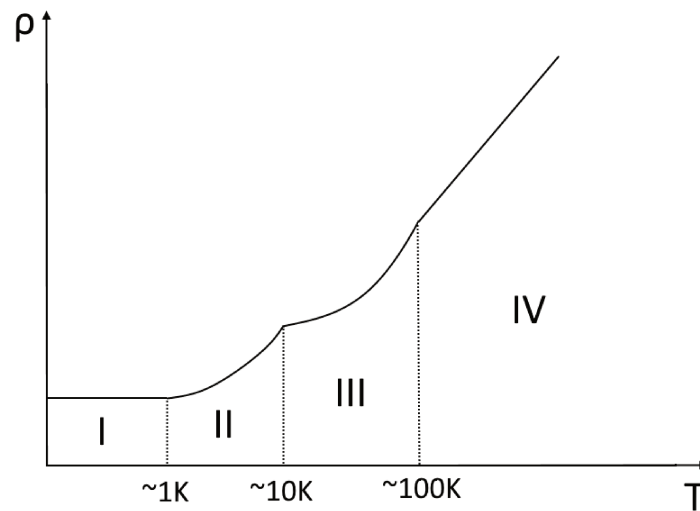
Comme je l'ai abordé en introduction de ce chapitre, la transition martensitique n'est pas toujours présente selon les échantillons. Ainsi, avant de commencer l'étude Raman de ces derniers, il est capital de correctement les caractériser, et de comprendre quel est le facteur qui rend l'échantillon transformant ou non.

### V.2.1 Revue de la littérature

Pour cela, j'ai tout d'abord effectué une revue de la littérature concernant principalement le composé  $\text{V}_3\text{Si}$ . Cette dernière s'accorde à dire que la présence de la transition martensitique dépend de la qualité des échantillons et de la stœchiométrie de ces derniers.

La qualité d'un échantillon s'évalue à l'aide du *Residual Resistivity Ratio* (RRR). Il s'agit du rapport entre la résistivité à température ambiante et à température nulle (pour notre cas juste au-dessus de la transition supraconductrice). La Figure V.7 présente les différents régimes de conduction en fonction de la température. La zone I correspond à l'interaction électron-impuretés,  $\rho_{\text{el-imp}} \approx c_{\text{imp}}$  (où  $c_{\text{imp}}$  est la concentration d'impuretés dans le métal), la zone II à l'interaction électron-électron,  $\rho_{\text{el-el}} \approx \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2$ , et les zones III et IV à la diffusion électron-phonon selon le régime de température, pour  $kT \ll \hbar\omega_D$ ,  $\rho_{\text{el-ph}} \approx \left(\frac{kT}{\mu}\right) \left(\frac{kT}{\hbar\omega_D}\right)$  et pour  $kT \gg \hbar\omega_D$ ,  $\rho_{\text{el-ph}} \approx \left(\frac{kT}{\mu}\right)$ . Ainsi, sachant que la résistivité à basse (haute) température est due aux impuretés (interaction électron-phonon), plus la contribution des impuretés est faible, plus le RRR sera grand, caractérisant un échantillon de bonne qualité.





**FIGURE V.7** – Schéma de comportement de la résistivité en fonction de la température (voir texte).

Le second paramètre important pour déterminer la nature de ces échantillons est la stœchiométrie. D'après la littérature [MILANESE *et al.*, 2002], celle-ci est telle que le pourcentage de Si varie entre 19 et 25.5% selon les méthodes de fabrication des échantillons mais que seuls les échantillons proches de la stœchiométrie exacte (soit 25%) sont transformants [SCHICKTANZ *et al.*, 1980].

La Table V.2 présente un grand nombre d'échantillons étudiés par la littérature en fonction de leur RRR et de leurs stœchiométries.

RRR	$T_c$ (en K)	Type d'échantillon ( $T_M$ en K)	$\Delta T$	Stœchiométrie	Référence
60	16.8	Single crystal T(21)			[MILEWITS & WILLIAMSON, 1978]
40	16.9	T(21.7)			[CALLAGHAN <i>et al.</i> , 1978]
40	16.9	Single crystal T (20.2)	0.2		[TAUB & WILLIAMSON, 1974]
36	16.9	T (22)		25%Si	[SCHICKTANZ <i>et al.</i> , 1980]
29.4	16.98	T	0.07		[ZOTOS <i>et al.</i> , 1984] <sup>i</sup>
25	16.6	T(21.5)			[CHU & DIATSCHENKO, 1978]
20	17.1			15%	[TANAKA <i>et al.</i> , 2011]
15	16.84	NT	0.16		[ZOTOS <i>et al.</i> , 1984] <sup>ii</sup>
11.3	16.2	NT		24.1%Si	[SCHICKTANZ <i>et al.</i> , 1980]
10	16.3			25%	[TANAKA <i>et al.</i> , 2011]
8	16.1	Single crystal NT			[MILEWITS & WILLIAMSON, 1978]
5	15	NT			[TAUB & WILLIAMSON, 1974]

**TABLE V.2** – Valeur du RRR en fonction de la  $T_c$  et du type d'échantillon; la notation T signifie « Transformant », tandis que NT vaut pour « Non-Transformant »; les températures critique et martensitique sont données à partir des mesures de résistivité; la largeur de transition  $\Delta T$  est calculée en prenant l'écart entre 10% et 90% de la valeur de résistivité avant la transition.

## V.2.2 Caractérisations

### V.2.2.1 Synthèses & recuits

Durant cette thèse, j'ai étudié de nombreux cristaux, dont une partie conçue à l'institut Néel pour l'occasion. Nous avons donc dans un premier temps cherché à affiner le processus de fabrication afin d'obtenir un échantillon transformant. ZOTOS *et al.* (1984) ont montré qu'un recuit à

i. Échantillon recuit

ii. Échantillon non-recuit

1200 °C durant 24h avec un refroidissement de  $15\text{ °C h}^{-1}$  de l'échantillon permettait d'améliorer significativement la qualité des échantillons (passant d'un RRR de 15 à 29.4 sur leur échantillon) et ainsi permettre l'apparition de la transition martensitique. Nous avons donc suivi la même recette, avec la Figure V.8 présentant la dépendance en température de la résistance, et la Figure V.9 la chaleur spécifique. Comme on le constate, l'effet du recuit est très faible, passant d'un RRR  $\approx 9$  à  $\approx 12$ .

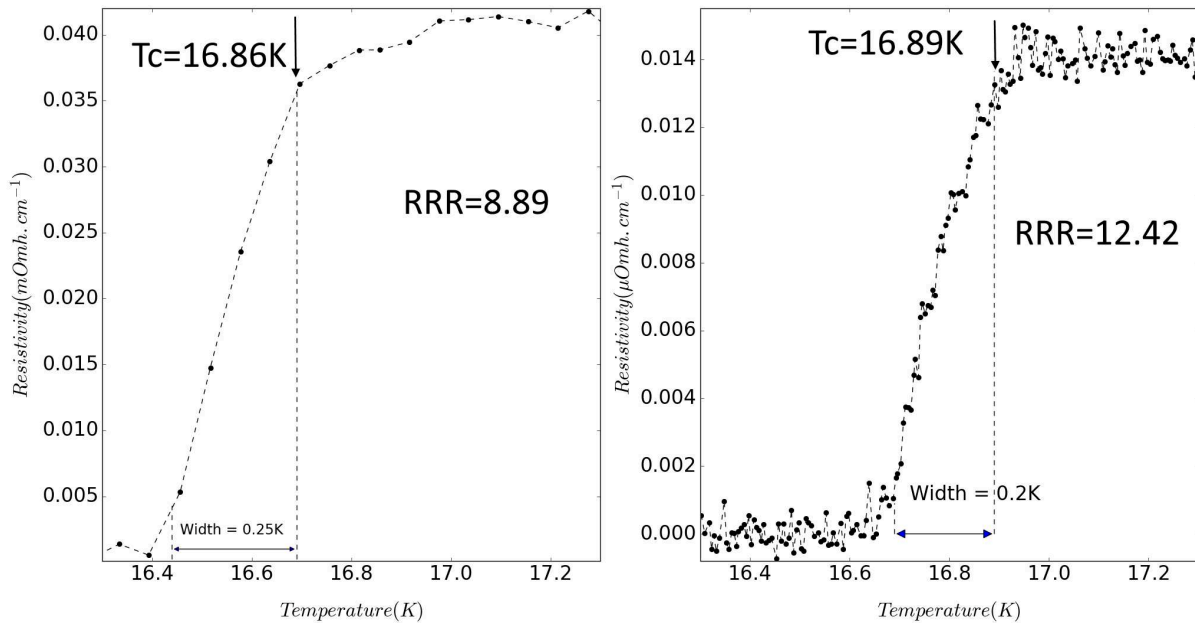


FIGURE V.8 – Résistivité en fonction de la température – Gauche : Avant recuit; Droit : Après recuit.

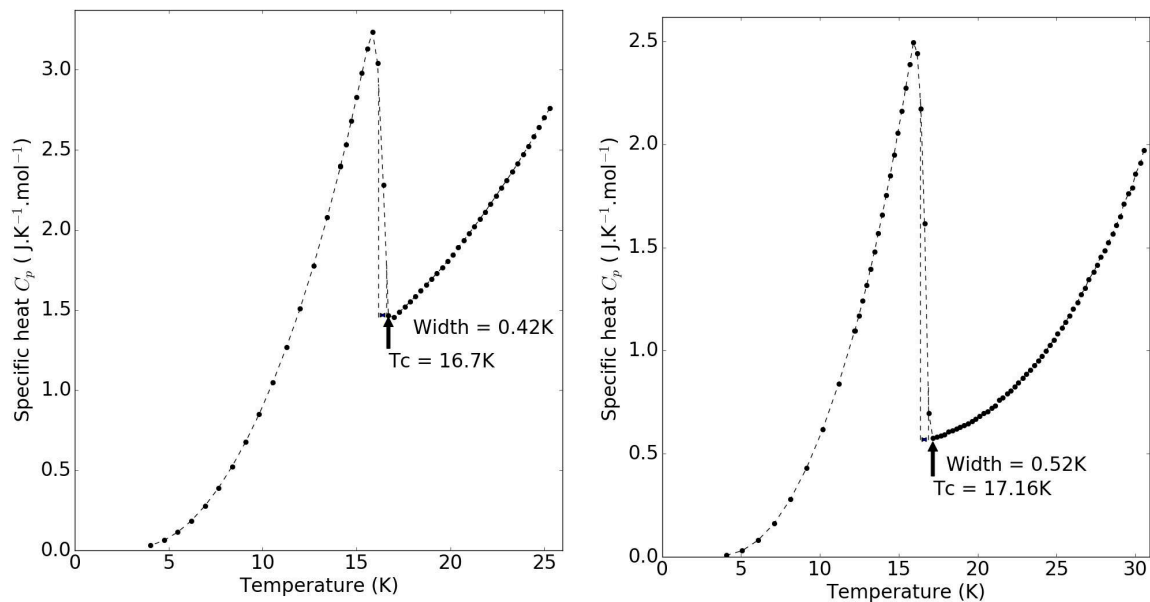
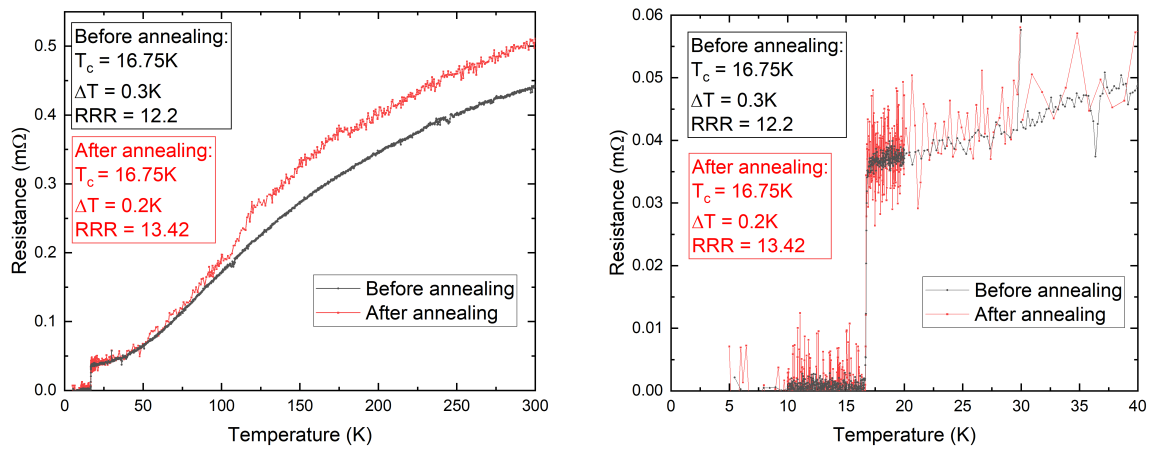
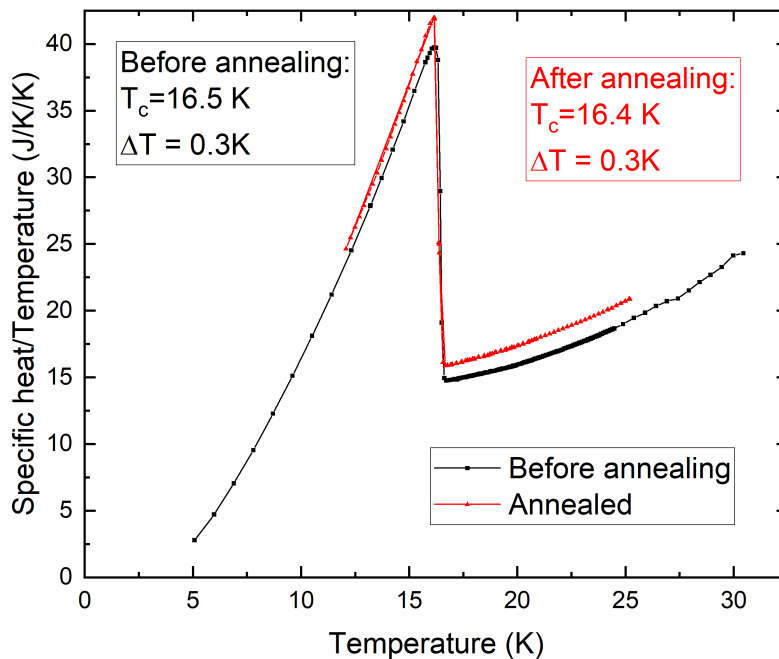


FIGURE V.9 – Chaleur spécifique en fonction de la température – Gauche : Avant recuit; Droit : Après recuit.

Toujours dans l'objectif d'améliorer nos échantillons, nous avons tenter de recuire ces derniers plus longtemps (pour un total de 140 h). Ces résultats sont visibles sur les Figure V.10 et V.11.



**FIGURE V.10** – Résistivité en fonction de la température – Échantillon  $V_3Si$  II 18072019 - Avant et après recuit 140 h à 1200 °C. À droite zoom à basse température.



**FIGURE V.11** – Chaleur spécifique/Température en fonction de la température – Échantillon  $V_3Si$  II 18072019 - Avant et après recuit 140 h à 1200 °C

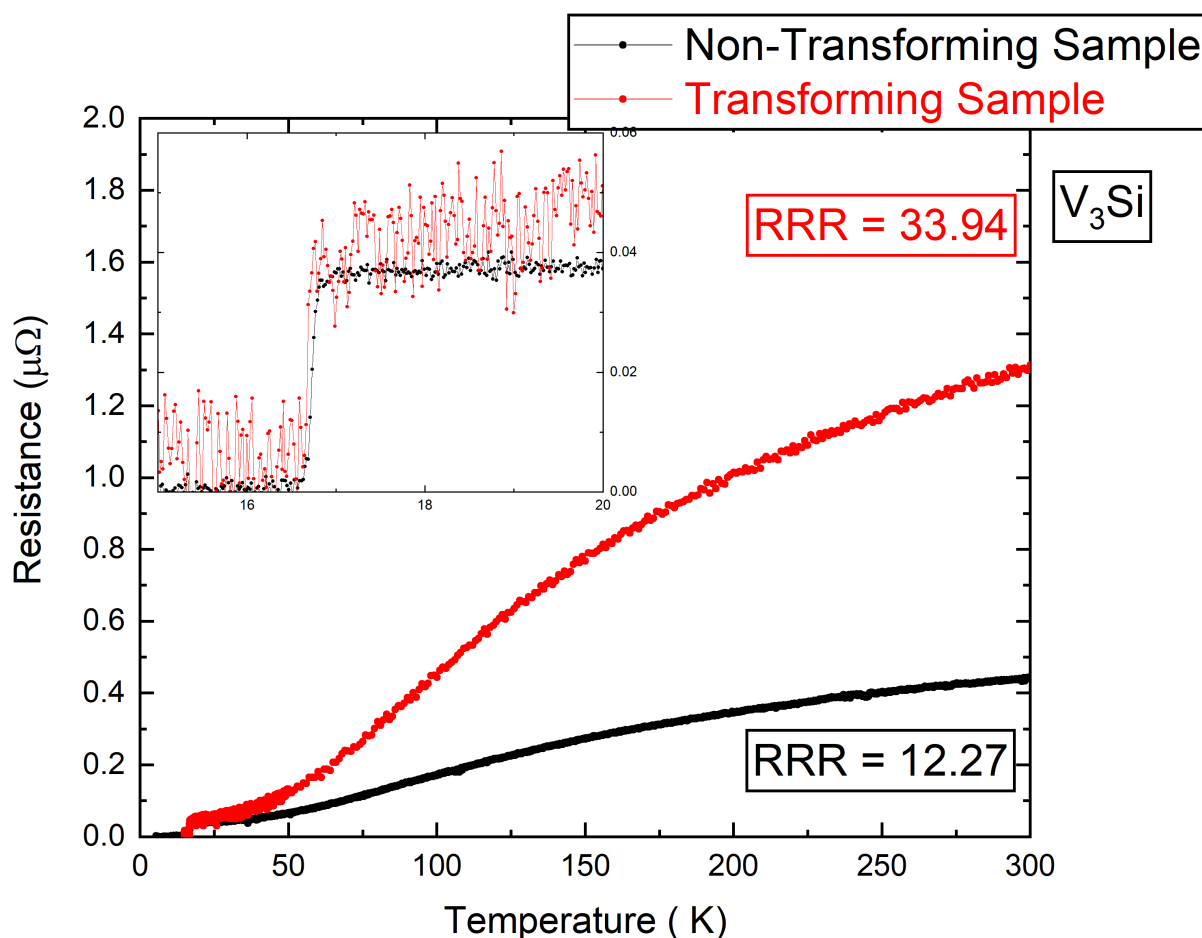
Comme on peut le voir, à nouveau l'impact du recuit est totalement négligeable pour les deux échantillons. Notre objectif était d'étudier les échantillons transformants de  $V_3Si$  (et  $Nb_3Sn$ ), et après toutes nos synthèses et recuits aucun d'entre eux ne présentait cette caractéristique. De plus, à ce stade, nous n'avons toujours pas d'échantillons de  $Nb_3Sn$ . À ces fins, nous sommes entrés en contact avec F.WEBER ainsi que R.ESCUADERO qui ont étudié respectivement  $V_3Si$  et  $Nb_3Sn$  et qui nous ont transmis leurs échantillons, déjà caractérisés comme possédant la transition martensitique. Toutefois, l'étude que j'ai réalisée permet de souligner la difficulté de fabriquer un échantillon possédant cette transition. Il serait intéressant de se pencher sur les raisons de cette difficulté. Pour cela, il faudrait réaliser une étude systématique du RRR des échantillons en fonction de la composition de ces derniers (à l'aide d'une sonde de Castaing par exemple) afin de s'assurer des effets de stœchiométrie. L'étude de l'effet du recuit est aussi importante afin de mieux comprendre l'origine de la transition martensitique.

## V.2.2.2 Échantillons transformants

Suite à la réception des échantillons de nos collaborateurs, nous avons commencé par les caractériser afin de connaître avec précision leur(s) différent(s) température(s) de transitions ainsi que leurs RRR. Certains de ces résultats sont reportés dans les Figures V.14 et V.12 pour  $V_3Si$  et Figures V.15 et V.13 pour  $Nb_3Sn$ . La transition martensitique est caractérisée par une légère cassure de la pente sur les mesures de la résistivité (très marquée pour l'échantillon de  $Nb_3Sn$ ) et par un petit saut dans la chaleur spécifique. Comme on peut le voir, les échantillons transformants ont un RRR plus élevé. Les valeurs des transitions extraites de ces mesures sont récapitulées dans la Table V.3.

Composé	Échantillon	Température critique supraconductrice (K)	Transition martensitique (K)
$Nb_3Sn$	n°6	$17.5 \pm 0.2$ - $17.75 \pm 0.50$	$49.6 - 49.5 \pm 0.8$
	n°9	$17.9 \pm 0.2$	$47.5 \pm 0.5$
$V_3Si$	Non Transformant	$16.72 \pm 0.30$ - $16.5 \pm 0.2$	.
	Transformant	$16.7 \pm 0.1$ - $16.62 \pm 0.20$	$20.2 \pm 0.8$

**TABLE V.3** – Tableau récapitulatif des caractérisations des échantillons étudiés dans cette thèse. En rouge sont représentées les données extraites des mesures de chaleur spécifique et en noir celles issues des mesures de résistivité.



**FIGURE V.12** – Résistance en fonction de la température de deux échantillons de  $V_3Si$ .

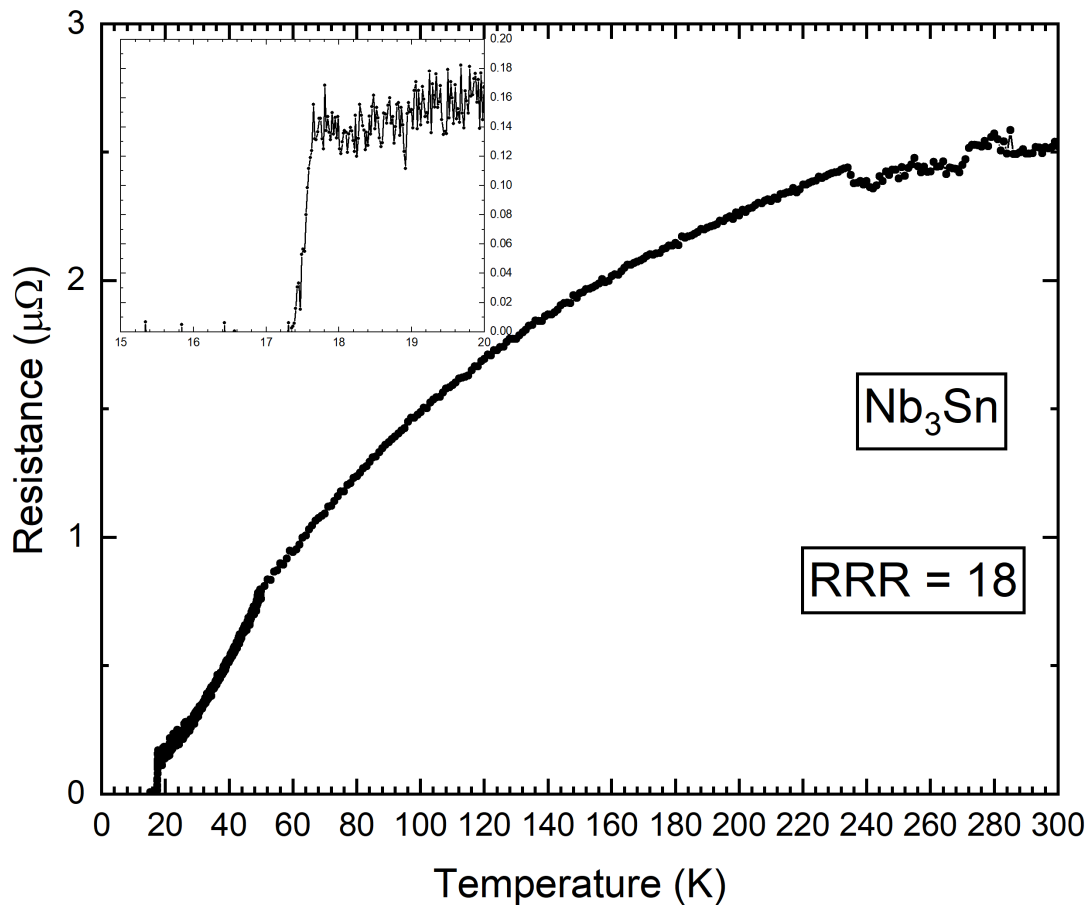


FIGURE V.13 – Résistance en fonction de la température pour l'échantillon n°6 de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ .

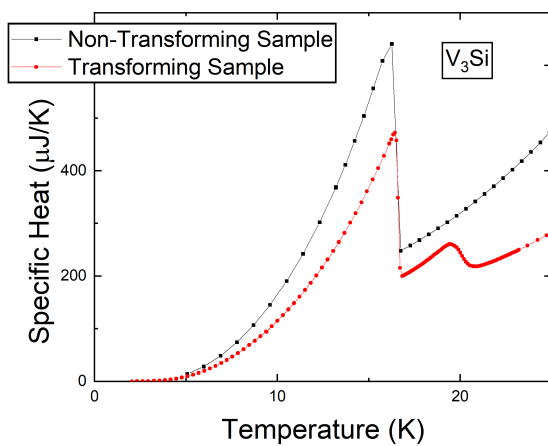


FIGURE V.14 – Chaleur spécifique en fonction de la température de deux échantillons de  $\text{V}_3\text{Si}$ .

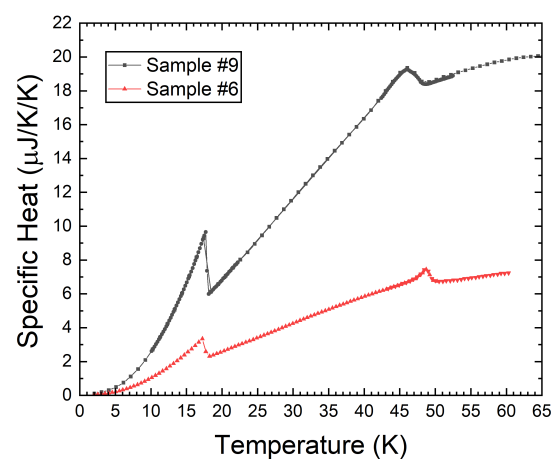


FIGURE V.15 – Chaleur spécifique en fonction de la température de deux échantillons de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ .

Enfin, afin de pouvoir extraire les symétries pures des excitations que l'on étudie, tout comme pour les cuprates, nous avons besoin de connaître l'orientation des échantillons. Pour cela, à l'aide de J. DEBRAY, nous avons utilisé la diffraction Laué, pour coller les échantillons préalablement orientés (voir Figure V.16).

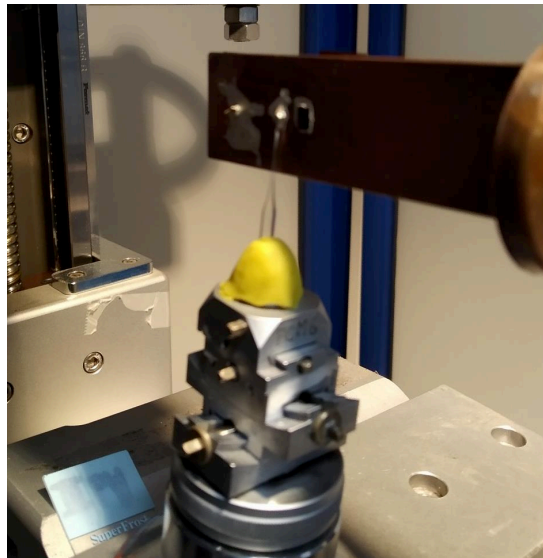


FIGURE V.16 – Photo illustrant le montage utilisé pour la diffraction Laue et le collage des échantillons.

## V.3 Résultats à pression ambiante

### V.3.1 Préparation des échantillons & clivage

Afin de disposer d'une surface de qualité optique, nous avons entrepris de cliver les échantillons avant chaque mesure Raman. Contrairement à des matériaux 2D, tel le graphite, où il est facile d'arracher les plans, les matériaux de la famille des A15 sont particulièrement robustes. Ainsi, nous avons établi un protocole permettant de cliver les échantillons. Tout d'abord, nous avons creusé des entailles colinéaires à l'un des axes cristallographique du cristal, en utilisant une scie munie d'un fil de tungstène d'une largeur de  $60\ \mu\text{m}$ . L'idéal est d'avoir un maximum de surface optique exploitable, et donc une entaille de faible profondeur. Cependant, une entaille trop fine ne permet pas de casser l'échantillon. Cette étape est donc très approximative, l'expérience montra qu'une entaille comprise entre  $200$  et  $300\ \mu\text{m}$  donnait de bonnes surfaces optiques. Néanmoins, le contrôle précis de la profondeur est délicat. La colle permettant de maintenir l'échantillon étant beaucoup plus molle que la lame de la scie, le temps de découpe de la colle est très long, tandis que l'échantillon, plus dur, est facilement découpé. Il faut donc être particulièrement vigilant lors de la coupe. De plus, l'appréciation de la profondeur peut être biaisé par l'épaisse couche de lubrifiant nécessaire pour ne pas briser le fil.

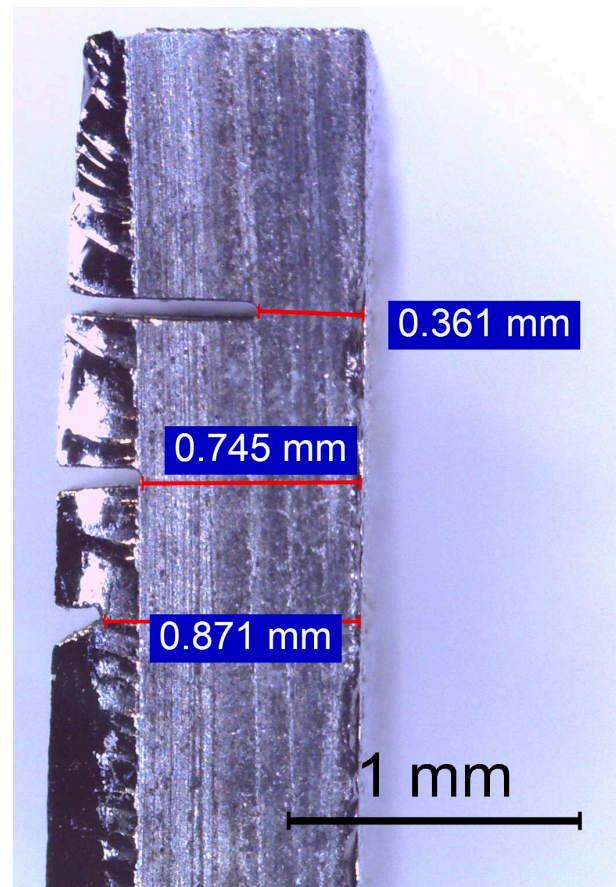


FIGURE V.17 – Photo illustrant différentes entailles creusées dans l'échantillon transformant de  $\text{V}_3\text{Si}$ .

Une fois l'entaille préparée, la suite du protocole est beaucoup plus archaïque bien que fonctionnelle. Pendant qu'une personne maintient une lame de scalpel glissée dans l'entaille à la perpendiculaire de l'échantillon, tout en maintenant fermement ce dernier, une autre personne vient frapper d'un coup sec la lame dans le but de casser l'échantillon. Cette opération bien qu'un peu barbare reste délicate, et toute la difficulté réside dans réussir à briser l'échantillon sans le perdre sous le choc. La Figure V.18 illustre la surface obtenue suite à un tel clivage.

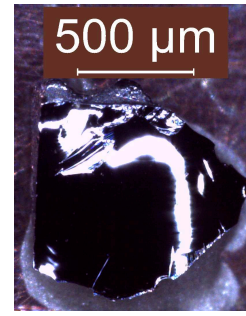


FIGURE V.18 – Photo illustrant la surface obtenue après le clivage de l'échantillon transformant de  $V_3Si$ .

### V.3.2 Résultats

Afin de pouvoir comparer mes résultats à la littérature, j'ai tout d'abord commencé par utiliser une longueur d'excitation de 532 nm. La coupure pour l'ensemble des spectres présentés dans cette partie est de  $15 \text{ cm}^{-1}$ . L'objectif était à la fois de vérifier les observations reportées dans la littérature V.1.1. Les Figures V.19 et V.20 présentent les résultats obtenus pour les échantillons  $V_3Si$  et  $Nb_3Sn$ . Comme on peut le voir, on retrouve l'ensemble des signatures reportées dans la littérature V.1. L'énergie du gap supraconducteur notée ici a été estimée à partir de la relation  $\Delta(T \rightarrow 0) = 1.764 k_B T_c$  issue de la théorie BCS, en prenant pour  $T_c$  la valeur extraite de mes mesures de chaleur spécifique sur ces échantillons.

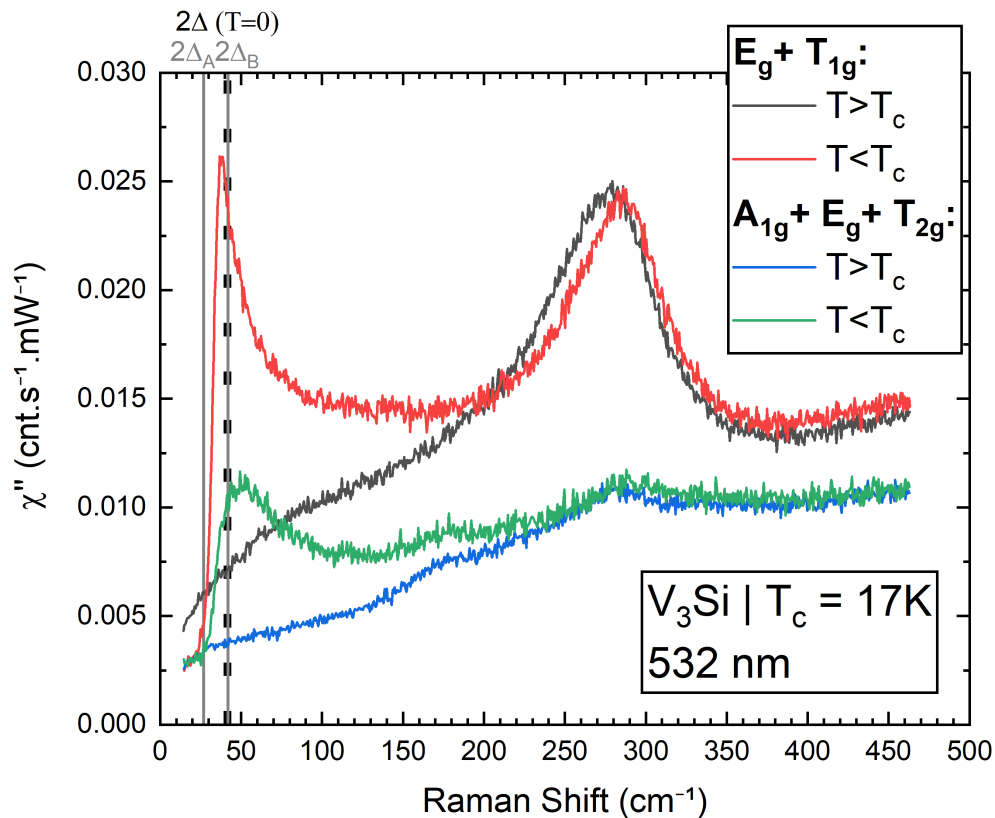
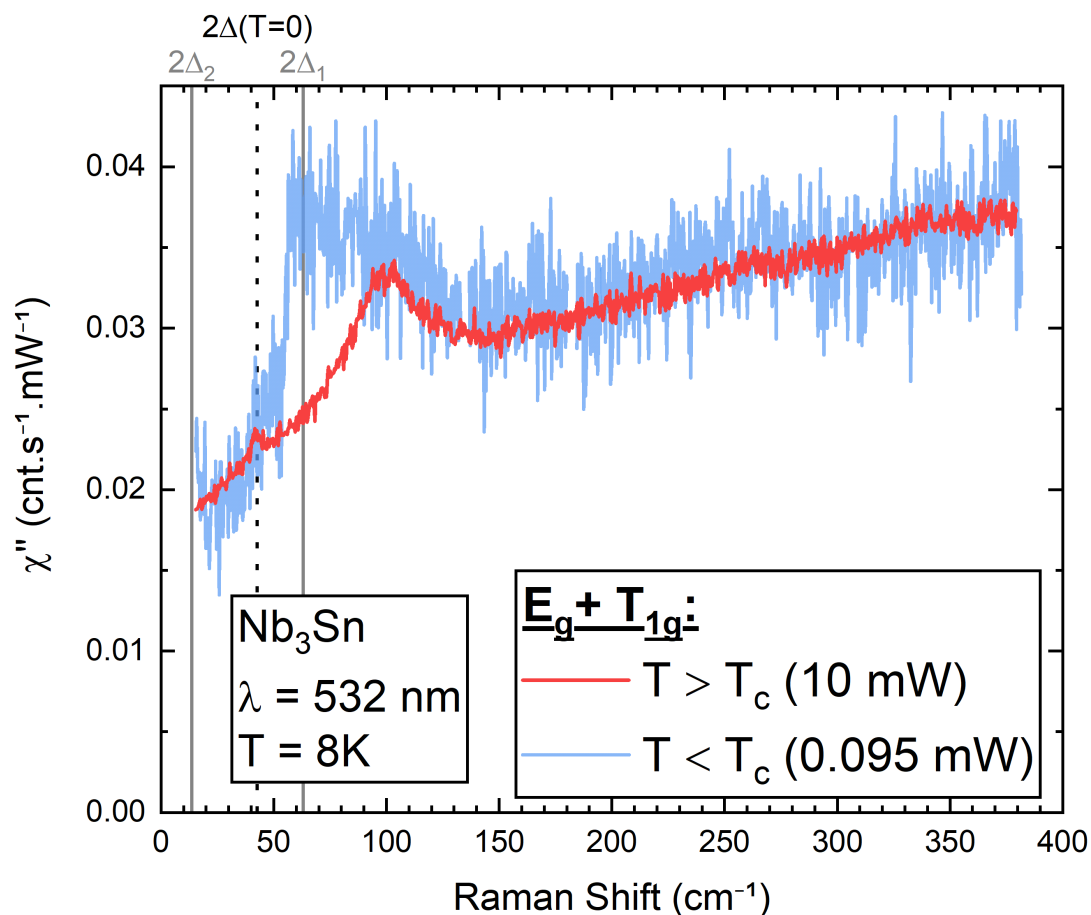
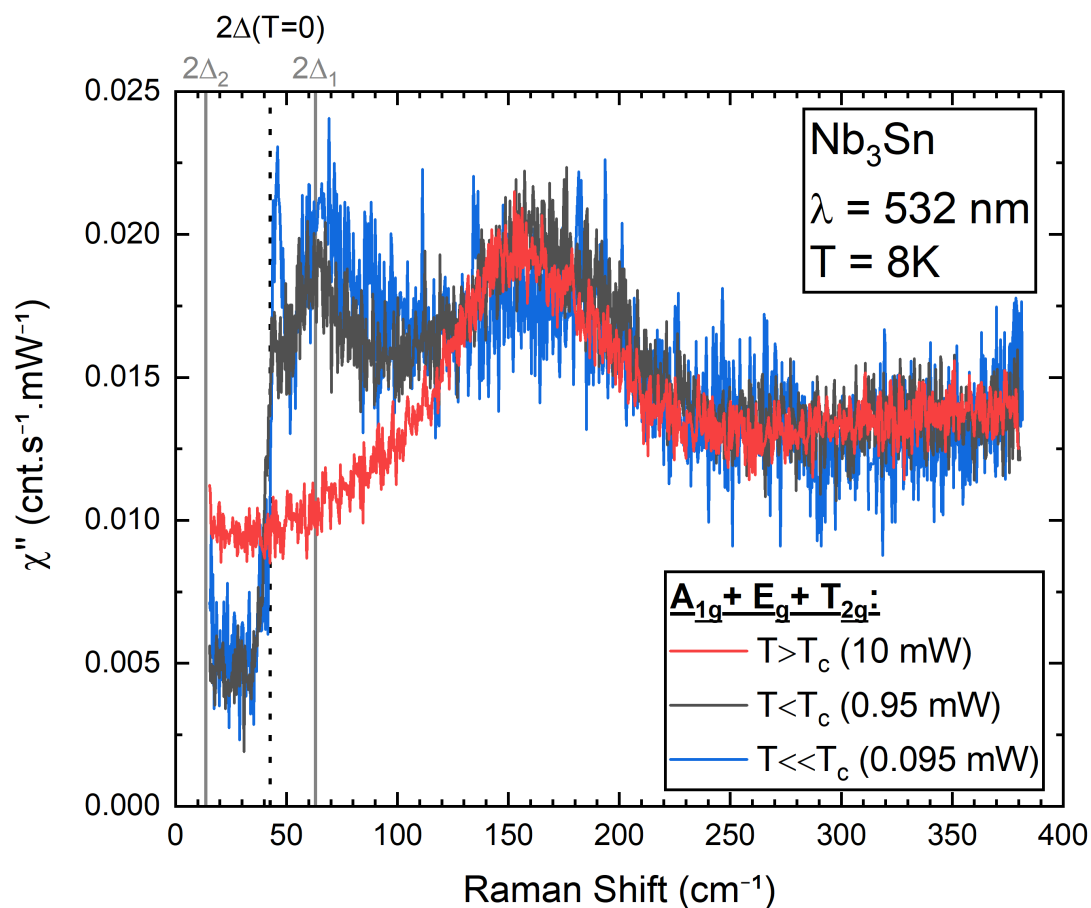


FIGURE V.19 – Spectres Raman pour un échantillon transformant de  $V_3Si$  à 8 K à l'aide d'un laser 532 nm. La température est contrôlée par l'augmentation de la puissance. Les valeurs de  $2\Delta_{A/B}$  sont tirées de PERUCCHI *et al.* (2010) tandis que  $2\Delta(T = 0)$  correspond à la valeur BCS (voir texte).



**FIGURE V.20** – Spectres Raman pour un échantillon transformant de Nb<sub>3</sub>Sn à 8 K à l'aide d'un laser 532 nm. La température est contrôlée par l'augmentation de la puissance. Les valeurs de  $2\Delta_{1/2}$  sont tirées de MARZ *et al.* (2010), tandis que  $2\Delta(T = 0)$  correspond à la valeur BCS (voir texte).



Toutefois, il est important de noter que les mesures récentes du gap supraconducteur, donnent des valeurs qui peuvent diverger de la théorie BCS. Dans le cas de  $V_3Si$  plusieurs *scenarii* sont envisagés, et il n'existe à ma connaissance pas de consensus sur la question. Certains auteurs reportent que  $V_3Si$  est un composé à gap simple *s-wave* correctement décrit par la théorie BCS comme SATO *et al.* (2016). Ces derniers ont mesuré directement le gap par spectroscopie par photo-émission et estiment un gap à température nulle d'énergie 2,55 meV soit  $1.86 k_B T_c$  ou  $20.55 \text{ cm}^{-1}$ , légèrement supérieure à la valeur donnée par la théorie BCS. Au contraire, l'étude de PERUCCHI *et al.* (2010) révèle que la présence de deux gaps est nécessaire à l'explication de leurs données, avec des valeurs  $\Delta_A = 13.5 \pm 2.5 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Delta_B = 21 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ . Ce second gap correspond bien aux valeurs BCS, tandis que le premier gap est bien plus bas en énergie. Dans tout les cas, on retrouve une signature supraconductrice en dessous du gap.

Dans le cas de  $Nb_3Sn$ , les récentes mesures de *point-contact spectroscopy* de MARZ *et al.* (2010) donnent deux gaps aux énergies  $(3,92 \pm 0,16) \text{ meV}$  et  $(0,86 \pm 0,05) \text{ meV}$ . Nous retrouvons ainsi une signature supraconductrice au niveau du premier gap, et une autre largement en dessous.

### V.3.3 Extraction des symétries pures

Afin d'identifier à quelle symétrie ces signatures appartiennent, il est nécessaire d'isoler la contribution de chaque symétrie, en combinant différents spectres. Pour ce composé appartenant au groupe  $O_H$ , les règles de sélection sont les suivantes :

Configurations	$A_{1g}$	$1E_g$	$2E_g$	$1T_{1g}$	$2T_{1g}$	$3T_{1g}$	$1T_{2g}$	$2T_{2g}$	$3T_{2g}$
$c(V,V)-c$	$ a ^2$	$ b ^2$	$3.0  b ^2$	0	0	0	0	0	0
$c(H,V)-c$	0	0	0	0	0	$ c ^2$	0	0	$ d ^2$
$c(V_{45},V_{45})-c$	$ a ^2$	$ b ^2$	0	0	0	0	0	0	$ d ^2$
$c(H_{45},V_{45})-c$	0	0	$3.0  b ^2$	0	0	$ c ^2$	0	0	0
$c(R,R)-c$	$ a ^2$	$ b ^2$	0	0	0	$ c ^2$	0	0	0
$c(L,R)-c$	0	0	$3.0  b ^2$	0	0	0	0	0	$ d ^2$

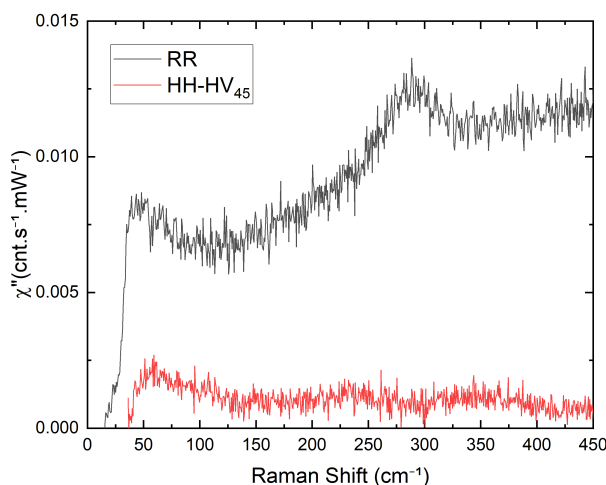
TABLE V.4 – Règles de sélection associées au groupe de symétrie  $O_H$  pour un vecteur de Poynting colinéaire à l'axe c du cristal.

D'après les règles de sélection, et étant donné qu'il n'existe pas de signature de symétrie  $T_{1g}$ , les spectres mesurés avec les polarisations croisées, avec l'échantillon collé droit ou à  $45^\circ$ , correspondent directement aux symétries pures  $T_{2g}$  et  $E_g$ . Au vu des règles de sélection, il n'existe aucune combinaison linéaire des différentes configurations possibles permettant l'extraction de la contribution  $A_{1g}$  seule. En revanche, on remarque que la combinaison  $VV-HV_{45}$  devrait être égale à la configuration  $RR$ . La courbe V.21 présente une comparaison de ces dernières. Comme on peut le voir, aucun phonon n'est visible autour de  $290 \text{ cm}^{-1}$  sur le spectre  $VV-HV_{45}$  contrairement au spectre en  $RR$ . L'explication la plus simple est qu'il n'existe pas de signature Raman de la symétrie  $1E_g$  et que le spectre  $RR$  comporte une fuite des symétries sondées en  $RL$ .

Ainsi, si l'on considère que la symétrie  $1E_g$  est muette, il devient possible d'extraire l'excitation  $A_{1g}$  pure en utilisant la combinaison suivante :

$$A_{1g} = VV - HV_{45} \quad (V.1)$$

À noter que d'autres combinaisons comme  $VV_{45}$  - LR ou  $VV_{45}$  - HV sont possibles. J'ai privilégié l'équation V.1 pour des raisons de bruits de mesures plus faibles, et car n'utilisant pas de polarisations circulaires, les fuites de symétries mises en évidence Figure V.21 ne posent pas problème.

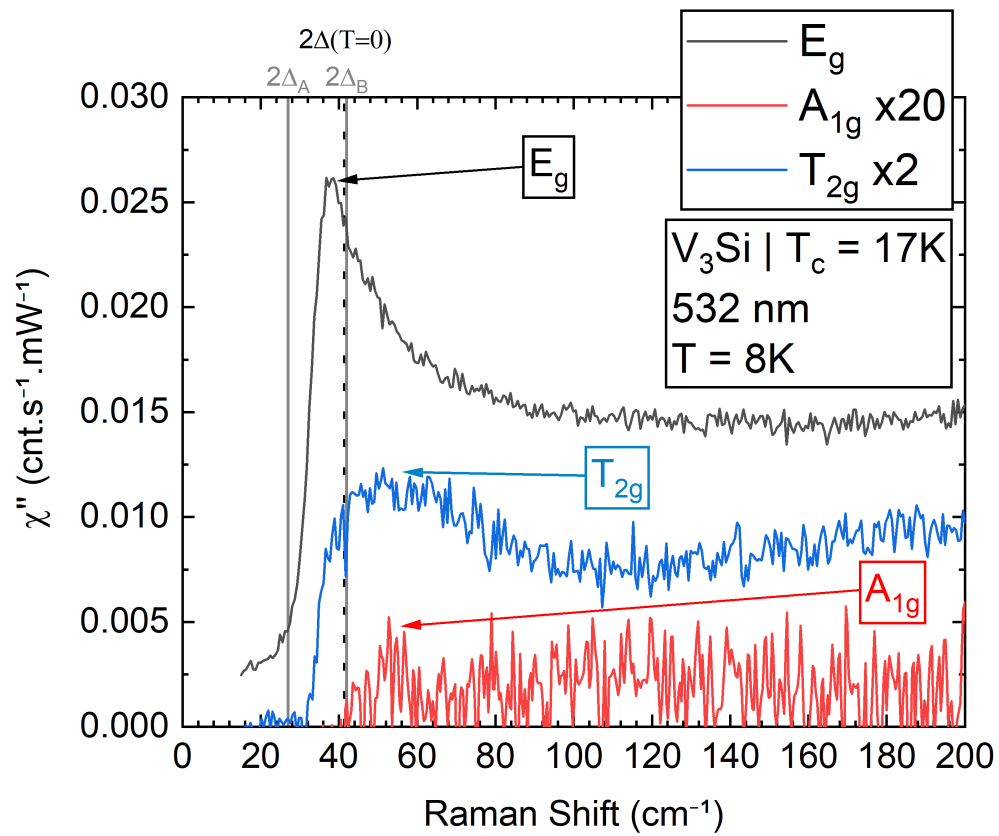


**FIGURE V.21** – Spectres Raman pour un échantillon transformant de  $V_3Si$  pour les configurations RR et  $HH-HV_{45}$  à 8 K à l'aide d'un laser 532 nm.

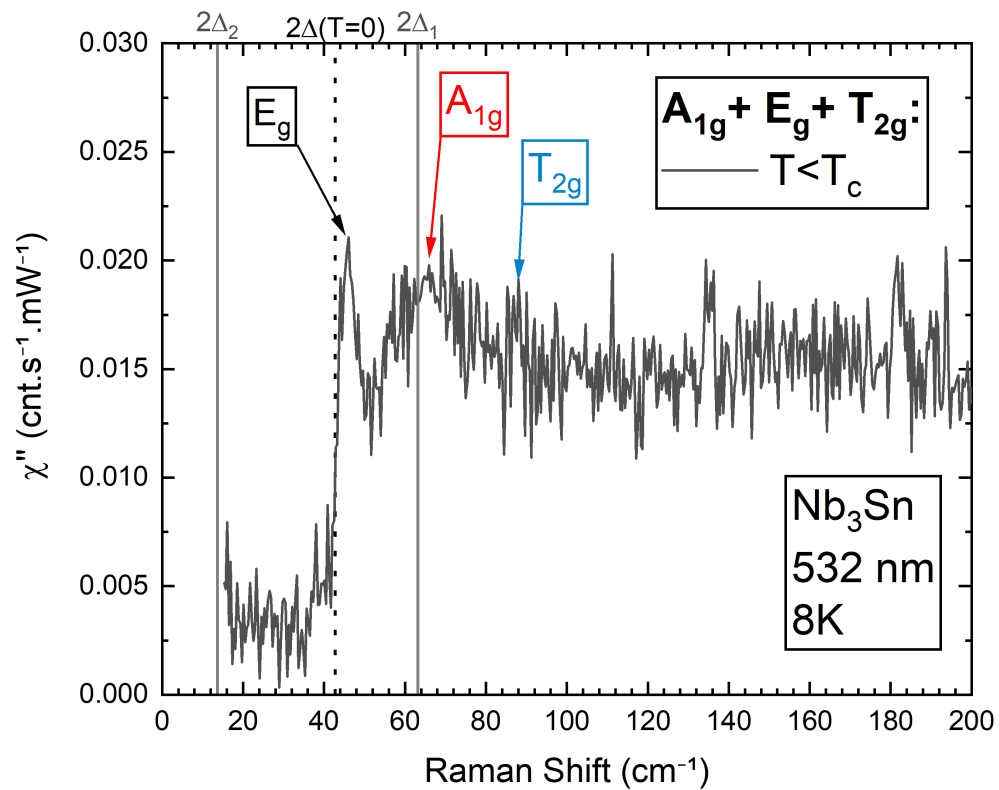
La Figure V.22 récapitule l'ensemble des signatures supraconductrices pour chaque symétrie pour le composé  $V_3Si$ . On constate que la signature  $E_g$  est la plus intense, et qu'il s'agit de la seule située en dessous de l'énergie correspondant au gap supraconducteur dans cet échantillon (et ce quelle que soit la méthode d'estimation du gap). N'ayant pas mesuré  $Nb_3Sn$  dans toutes les configurations, je n'ai pas pu appliquer la même méthode d'analyse. La Figure V.23 est un spectre sondant toutes les symétries sur lequel ont été ajoutées des flèches indiquant la position théorique des signatures supraconductrices. On observe à nouveau que seule la signature de symétrie  $E_g$  se trouve sous le gap. La Table V.5 récapitule les observations faites sur ces composés en les comparant aux valeurs de la littérature. On constate que mes observations sont en raisonnable accord avec ceux de HACKL (1987).

On note que dans le cas où  $V_3Si$  possède plusieurs gaps, le mode se situe entre les deux gaps à une énergie plus proche du grand gap. Cette phénoménologie rappelle celle des modes de Leggett dans le cas d'un couplage fort [CEA & BENFATTO, 2016]. À ma connaissance, aucune évidence d'observation de ce mode n'a été reportée dans ce composé. Récemment, MUKHERJEE & AGTERBERG (2011) ont proposé qu'un canal d'appariement *d-wave* existe proche du canal *s-wave*, et que ce dernier est facilement activable par l'application d'un champ magnétique. Cette théorie pourrait ainsi supporter l'hypothèse de mode de Bardasis-Schrieffer dans ces composés. On voit également que pour la symétrie  $E_g$ , le fond électronique ne retombe pas à 0 aux basses énergies contrairement aux autres symétries. La coupure expérimentale ne permet pas de conclure, mais il serait intéressant d'observer ce qu'il se passe en dessous du second gap. On voit notamment un plateau pour  $Nb_3Sn$ , est-ce qu'une seconde cassure serait observée en dessous du second gap?

On observe également que les modes des symétries  $A_{1g}$  et  $T_{2g}$  se situent au-dessus du gap dans les deux composés. Ce comportement n'est pas celui d'un mode de brisure de paires de Cooper classique, attendu à l'énergie du gap. Étant donné que le Raman sonde la distribution du gap dans certaines parties de la surface de Fermi, il est possible que l'on observe un gap plus grand que par d'autres techniques qui moyenneraient la valeur de ce dernier sur l'ensemble de la surface de Fermi. On peut également imaginer que ces pics sont de nature plus complexe qui reste à déterminer.



**FIGURE V.22** – Spectres Raman pour un échantillon transformant de  $V_3Si$  dans chaque symétrie pure  $A_{1g}$ ,  $E_g$  et  $T_{2g}$  à 8 K à l'aide d'un laser 532 nm



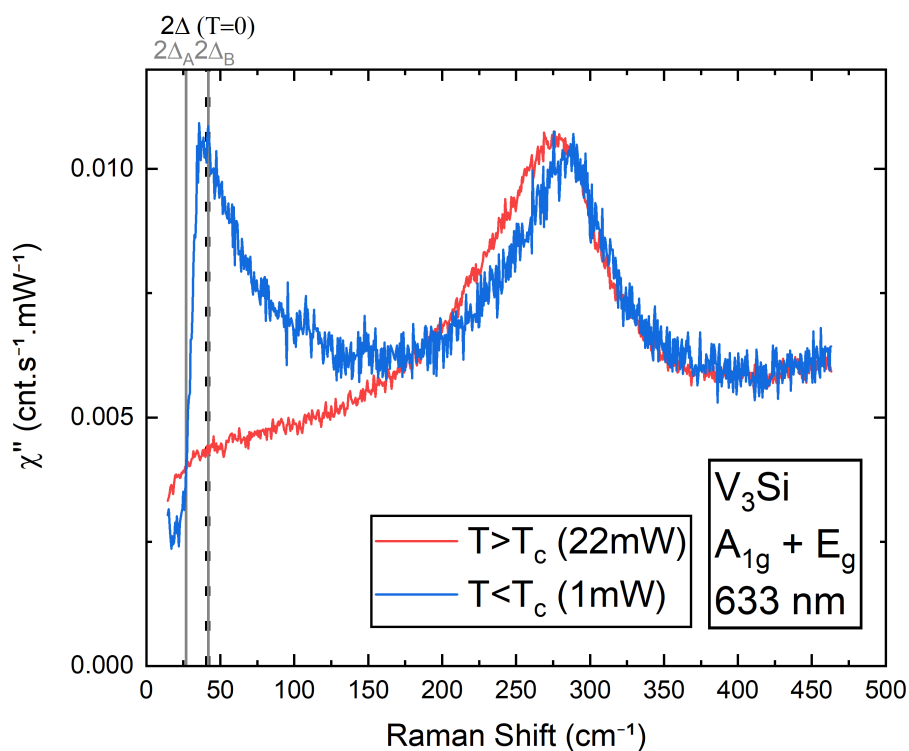
**FIGURE V.23** – Spectre Raman pour un échantillon transformant de  $Nb_3Sn$  pour les symétries  $A_{1g}$ ,  $E_g$  et  $T_{2g}$  à 8 K à l'aide d'un laser 532 nm.

Composé	Fréquence littérature ( cm <sup>-1</sup> )	Fréquence ( cm <sup>-1</sup> )	Symétrie (O <sub>H</sub> )
Nb <sub>3</sub> Sn	48	45.9	E <sub>g</sub>
	67	65.8	A <sub>1g</sub>
	89	87.5	T <sub>2g</sub> <sup>ii</sup>
	134	100	T <sub>2g</sub>
	186	162	E <sub>g</sub>
V <sub>3</sub> Si	42	38	E <sub>g</sub>
	52	52	A <sub>1g</sub>
	55	55	T <sub>2g</sub>
	175	178	T <sub>2g</sub>
	277	287	E <sub>g</sub>

**TABLE V.5** – Tableau récapitulatif des phonons observés dans Nb<sub>3</sub>Sn et V<sub>3</sub>Si. Les modes relevés en couleur bleue sont ceux actifs dans la phase supraconductrice (pour une température ≈ 10 K) tandis que ceux en noir correspondent aux phonons (pour une température ≈ 300 K). Les fréquences extraites de la littérature proviennent de la référence [HACKL, 1987], tandis que les fréquences relevées proviennent de mes mesures.

### V.3.4 Dépendance en longueur d'onde

À ma connaissance, la littérature ne présentait aucun résultat utilisant une longueur d'onde d'excitation différente de 514 nm. Ainsi, j'ai entrepris d'explorer la réponse Raman de V<sub>3</sub>Si en utilisant un laser centré autour de 633 nm. La courbe V.24 illustre les résultats que j'ai obtenu. On voit que pour V<sub>3</sub>Si, la réponse est totalement identique à ce que l'on obtient dans le vert (voir Figure V.19), avec un phonon E<sub>g</sub> situé à 276 cm<sup>-1</sup> à haute température et une signature supraconductrice à 37 cm<sup>-1</sup>.

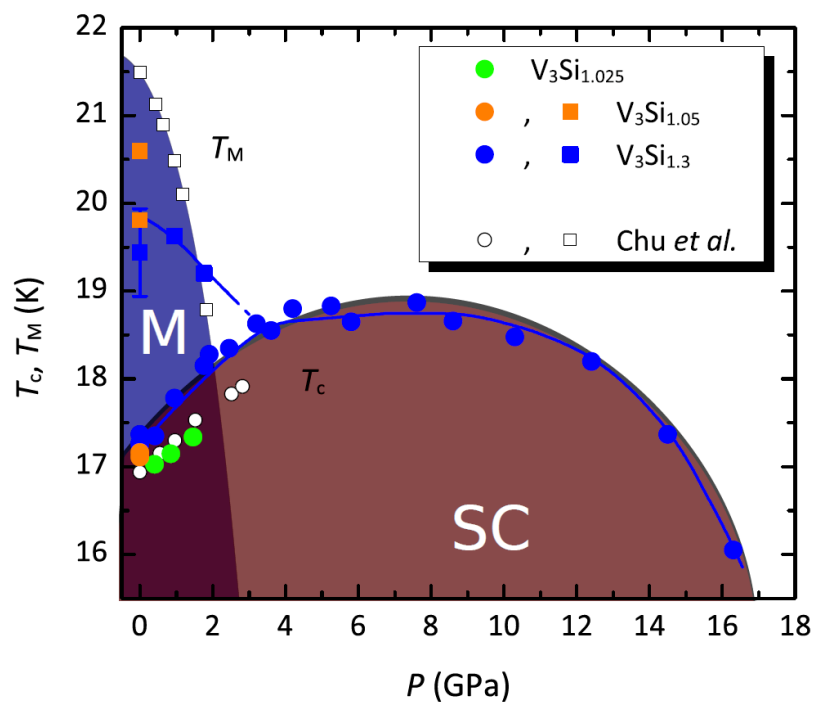


**FIGURE V.24** – Spectres Raman pour un échantillon transformant de V<sub>3</sub>Si dans les symétries A<sub>1g</sub> et E<sub>g</sub> à 8 K à l'aide d'un laser 633 nm. La courbe en dessous de T<sub>c</sub> a été réalisée à 1 mW.

## V.4 Discussions et perspectives

L'objectif principal de cette étude est de connaître la vraie nature des signatures supraconductrices que l'on observe en Raman dans ces échantillons et notamment, pouvons-nous réinterpréter la signature  $E_g$  comme un mode de Higgs?

Pour cela nous avons besoin d'un nouveau paramètre de contrôle dans notre expérimentation afin de pouvoir se placer dans la phase ou coexistence de phases de notre choix : la pression. Comme on peut le voir dans le diagramme V.25, lorsque que l'on augmente la pression à basse température, la transition structurale est supprimée, laissant  $V_3Si$  dans une phase purement supraconductrice. Par analogie avec les travaux sur les dichalcogénures [GRASSET *et al.*, 2018a; CEA & BENFATTO, 2014], la signature du mode de Higgs disparaissait avec la pression. Il n'était alors plus possible de voir la déformation (due à la supraconductivité) du phonon associé à l'onde de densité charge, en l'absence de cette dernière. C'est cet argument qui a permis de discriminer une excitation liée à la supraconductivité et le mode de Higgs en particulier. En effet, un mode supraconducteur pur (comme la brisure des paires de Cooper par exemple) est présent avec ou sans transition martensitique [GRASSET *et al.*, 2018a].



**FIGURE V.25** – Diagramme de phase représentant la température en fonction de la pression pour le composé  $V_3Si$  [TANAKA *et al.*, 2012].

L'objectif est de suivre sous pression les excitations supraconductrices et de voir leurs comportements. Pour ce travail, j'ai préparé la cellule pression en suivant le protocole détaillé dans la partie III.3, et les mesures Raman sont prévues après la rédaction de ce manuscrit. À ce jour, nous ne pouvons donc que spéculer sur les résultats que l'on pourra obtenir suite à de telles mesures.

Ainsi, si l'on observe la disparition d'une signature supraconductrice en rentrant dans la phase supraconductrice pure, nous pourrions identifier ces signatures à une nouvelle évidence de l'interaction entre le mode de Higgs et un phonon (ici associé à la transition martensitique).

Toutefois, d'autres interprétations existent pour expliquer ce mode  $E_g$  et son comportement. Si la présence de deux gaps dans  $V_3Si$  se confirme, l'hypothèse du mode de Leggett pourrait être envisagée. De plus, les travaux théoriques de MUKHERJEE & AGTERBERG (2011) suggèrent la proximité entre les canaux des symétries *s-wave* et *d-wave* offrant donc la possibilité d'observation d'un mode de Bardasis-Schrieffer.

Enfin, la nature des autres modes est également intrigante car, comme on a pu le voir dans ce chapitre, ils ont une énergie supérieure à celle du gap, et ce quelle que soit l'estimation de ce dernier. La physique de ces matériaux restant plus complexe (plus d'une signature supraconductrice, et transition structurale encore pas complètement comprise), il est possible qu'on observe de nouveaux comportements qui nous aideront à mieux comprendre les mécanismes en jeu pour l'observation d'une signature du mode de Higgs.



## CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Pour conclure, l'objectif de cette thèse était, comme le titre de ce manuscrit l'indique, de chercher de nouveaux exemples d'observation du mode de Higgs, en explorant des matériaux aux diagrammes de phase riches. J'ai ainsi durant cette thèse, étudié deux grandes familles de matériaux supraconducteurs : les cuprates et les A15. À l'aide de plusieurs dispositifs de spectroscopie Raman polarisée, j'ai pu mesurer les excitations se trouvant aux très basses énergies et caractériser leurs symétries. J'ai ainsi réalisé une étude exhaustive du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  pour un ensemble d'échantillons couvrant une large gamme en dopage du diagramme de phase dans des conditions extrêmes de température et de champ magnétique.

J'ai mis en évidence plusieurs signatures dont les symétries ont été bien identifiées : une excitation située à  $57 \text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'une excitation quasi-élastique de symétrie  $A_{1g}$ , et une excitation de symétrie  $B_{1g}$  située à  $60 \text{ cm}^{-1}$ . Ces signatures ont été suivies à travers le diagramme de phase des cuprates en fonction d'un grand nombre de paramètres (dopage, température, champ magnétique, longueur d'onde, ...). Cette étude a montré que l'excitation à  $57 \text{ cm}^{-1}$  possède un comportement Fano exalté par l'augmentation de la température ou du champ magnétique. D'autres excitations présentent un tel comportement au sein de ces composés (notamment le phonon  $B_{1g}$  situé à  $340 \text{ cm}^{-1}$ ), et j'ai pu montrer que l'effet Fano était plus de 100 fois plus intense pour l'excitation à  $57 \text{ cm}^{-1}$  que pour celles précédemment observées. Ainsi, l'excitation qui présente une largeur typique d'environ  $5 \text{ cm}^{-1}$  à champ nul et à basse température voit sa largeur ainsi que son énergie fortement augmenter avec l'augmentation de ces deux paramètres. De plus, l'excitation perd progressivement de l'intensité avec l'augmentation de la température, jusqu'à sa disparition complète au-dessus de la température critique (jusqu'à  $1.5 \times T_c$ ) tandis qu'elle persiste jusqu'à 30 T (soit environ  $2 \times H_{c2}$ ). J'ai également observé l'émergence au-dessus de 12 T d'une nouvelle excitation à  $70 \text{ cm}^{-1}$  de symétrie  $A_{1g}$ , et ce uniquement pour l'échantillon  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.62}$  ( $T_c = 56 \text{ K}$ ). Cette dernière présente également une forme Fano, évoluant dans le sens contraire de l'excitation à  $57 \text{ cm}^{-1}$ , c'est-à-dire que l'effet Fano est minimal pour cette excitation lorsqu'il est maximal pour celle à  $57 \text{ cm}^{-1}$ . Cet échantillon a été mesuré à une température permettant la formation de l'onde de densité de charge 3D sous champ magnétique, qui s'établit autour de 18 T pour cet échantillon, à cette température.

J'ai pu montrer que l'excitation quasi-élastique a tendance à s'affiner avec l'augmentation du champ magnétique ou de la température, caractérisant une augmentation de son temps de vie. Enfin, l'excitation à  $57 \text{ cm}^{-1}$  ainsi que le pic quasi-élastique sont absents dans les échantillons optimalement et sur-dopés. L'excitation  $B_{1g}$  à  $60 \text{ cm}^{-1}$  quant à elle a le comportement d'un phonon classique, mais est également absente dans les échantillons optimalement et sur-dopés.

Mon travail a été de chercher une origine à ces excitations. Dans le cas de l'excitation  $A_{1g}$  située à  $57 \text{ cm}^{-1}$ , j'ai relevé plusieurs *scenarii* qui pourraient expliquer nos observations. Nous avons tout d'abord exclu l'hypothèse selon laquelle ce mode pourrait être attribué à un plasmon Josephson. En effet, pour observer de tels modes, le champ électrique incident doit être perpendiculaire au plan (ab) tandis que nos mesures ont été effectuées pour un champ électrique parallèle à ce plan. De plus,



la dépendance en dopage des plasmons Josephson est très différente de mes observations. En effet, les plasmons Josephson subissent un très fort durcissement avec l'augmentation du dopage (passant de  $50 \text{ cm}^{-1}$  pour un échantillon sous-dopé 6.67 à  $250 \text{ cm}^{-1}$  pour un échantillon proche du dopage optimal) tandis qu'aucune évolution n'est observée entre les échantillons où l'excitation est présente. L'hypothèse d'un simple magnon a également été exclue pour des raisons d'observabilité. Dans ce cas, l'excitation d'un tel mode requiert que les polarisations entrante et sortante soient croisées, or j'ai observé mon excitation à l'aide de polarisations parallèles. Ainsi, trois *scenarii* restent à explorer : l'excitation correspond à un mode de Higgs, à un mode relié à l'onde de densité de charge (phonon replié, amplitudon) ou à une excitation magnétique dont la nature reste à déterminer.

Dans le premier cas, plusieurs études ont établi l'existence de tels modes à basse énergie qui pourraient être assimilés à notre pic. Un argument en faveur d'un tel scénario est la dépendance en température de la disparition du pic, qui suit la température d'apparition des paires de Cooper pré-formées. Cela permettrait de justifier la présence du mode même en l'absence d'un état cohérent supraconducteur. Toutefois, le comportement Fano pourrait également trouver son origine dans ces paires pré-formées sans pour autant que l'excitation elle-même soit d'origine supraconductrice. On peut en effet imaginer que le continuum électronique responsable de l'effet Fano est détruit par l'ouverture du gap supraconducteur, et donc l'apparition de paires de Cooper.

Le second scénario est également prometteur. En effet, plusieurs anomalies ou excitations ont été reportées à des énergies très proches de notre excitation. De plus, au vu de la disparition de notre pic à haut dopage où l'onde de densité de charge a été reportée absente. Néanmoins, la dépendance en dopage de disparition des pics observés dans la littérature diffère de mes observations soulignant la nécessité d'explorer plus de dopage. Notons que cette comparaison est obtenue à partir de seulement deux points en dopage. De plus, un mécanisme de repliement est nécessaire afin d'observer un quelconque mode en centre de zone de Brillouin, et donc visible en spectroscopie Raman. Enfin, concernant le troisième scénario, à ma connaissance aucun mode collectif associé au magnétisme n'a été reporté. La comparaison de nos résultats à des mesures de diffraction inélastique des neutrons polarisés est ainsi nécessaire afin de conclure sur cette question.

Grâce aux dépendances en dopage et en température que j'ai réalisées, j'ai pu faire le lien entre les nouvelles excitations de symétrie  $B_{1g}$  que j'ai observées avec la littérature. En effet, la phénoménologie observée dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  et  $\text{Bi}_{2-y}\text{Pb}_y\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+d}$  est très proche de celle reportée récemment par PENG *et al.* (2021). Ces modes pourraient donc être attribués à des excitations interplans de type van der Waals comme le reportent ces auteurs.

Afin de conclure quant à l'origine de l'excitation  $A_{1g}$  à  $57 \text{ cm}^{-1}$  ainsi que l'origine de l'effet Fano, de nombreuses investigations sont à prévoir. Tout d'abord, on peut envisager de poursuivre les mesures de spectroscopie Raman sur ce composé pour des dopages différents. Il serait intéressant de voir si l'excitation disparaîtrait à dopage nul, comme attendu si cette dernière est liée à la présence de paires de Cooper pré-formées. Dans le même esprit, l'étude d'échantillons supraconducteurs ayant un dopage complémentaire de ceux que j'ai étudiés durant cette thèse pourrait nous permettre d'être plus affirmatif quant au lien avec les paires pré-formées. Il est aussi nécessaire d'étudier à nouveau les échantillons que j'ai présenté, et en particulier l'échantillon non supraconducteur, sous haut champ magnétique, à très basses températures. Ces mesures permettraient d'en savoir plus sur l'impact de l'onde de densité de charge, et en particulier lorsque celle-ci voit sa longueur de corrélation augmenter sous champ pour devenir un ordre 3D. Cela permettrait également de voir si l'excitation à  $70 \text{ cm}^{-1}$  est reliée à l'ordre 3D ou non.

Concernant les composés de la famille des A15, j'ai pu mettre en évidence, au travers d'une étude de la qualité des échantillons par des mesures de transports et de chaleur spécifique, que la transition martensitique n'était présente que pour des échantillons de bonne qualité (donc pour les RRR les plus élevés). Mon travail ouvre donc sur une étude rigoureuse de cette transition structurale, nécessaire pour comprendre pourquoi cette dernière est présente ou non.

Mes travaux préliminaires en spectroscopie Raman ont permis de confirmer la présence de trois signatures supraconductrices au sein de  $V_3Si$  et  $Nb_3Sn$ . Pour les deux composés, les signatures  $A_{1g}$  et  $T_{2g}$  sont situées au-dessus du gap supraconducteur tandis que la signature  $E_g$  se situe à une énergie inférieure à celle du gap supraconducteur. Le lien déjà établi par SCHICKTANZ *et al.* (1980) entre le phonon  $E_g$  et la transition martensitique, ainsi que le transfert de poids spectral observé dans le passé par HACKL *et al.* (1983) et confirmé par mes travaux laissent penser que la signature supraconductrice pourrait être réinterprétée comme étant la signature d'un mode de Higgs. Pour cela, l'étude sous pression de l'évolution de ce mode est nécessaire, afin de placer les échantillons dans la phase supraconductrice seule, en contraste avec une étude précédente sur les dichalcogénures [GRASSET *et al.*, 2018b]. Toutefois, d'autres hypothèses sont également envisageables. En effet, il a été montré [MARZ *et al.*, 2010] que  $Nb_3Sn$  possède deux gaps supraconducteurs. Ces modes pourraient donc être interprétés comme des modes de Leggett. Enfin, les travaux théoriques de MUKHERJEE & AGTERBERG (2011) suggèrent la proximité entre les canaux des symétries *s-wave* et *d-wave* offrant donc la possibilité d'observation d'un mode de Bardasis-Schrieffer.



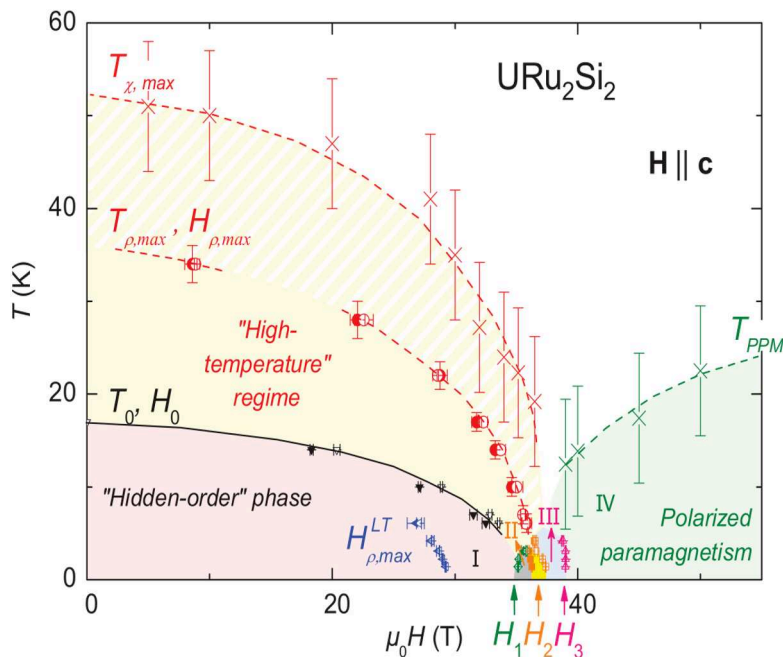
# ANNEXES



TRAVAUX ANNEXES SUR URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>

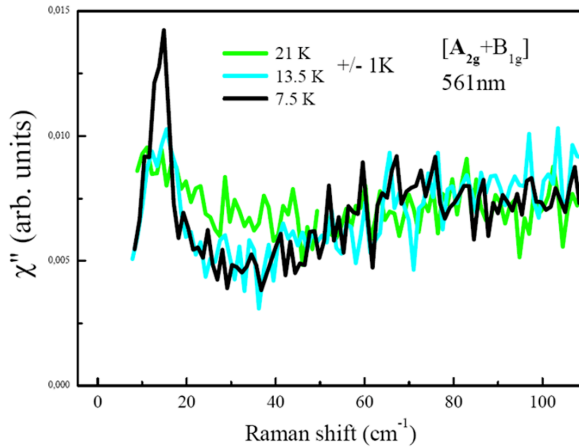
Ce travail a été effectué suite à l'opportunité qui m'a été donnée de mesurer le fermion lourd URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> sous fort champ magnétique. Bien que non relié directement à mon sujet de thèse, ce travail m'a permis d'acquérir une plus grande assurance expérimentale, des outils d'analyse de données qui se sont retrouvés être indispensables par la suite, mais également une ouverture essentielle au travail d'un chercheur. Je vais présenter dans cette annexe les principaux résultats issus de ce travail. Pour plus d'informations quant à la physique présentée dans cette annexe, j'invite le lecteur intéressé à consulter la thèse de BUHOT (2015).

URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> est un composé issu de la famille des fermions lourds. Ces systèmes possèdent des électrons appartenant aux couches 4f ou 5f incomplètes. Cette particularité donne lieu à une physique riche : moment magnétique localisé, effet Kondo, compétition entre localisation et délocalisation des électrons de cœur, ... En plus de toute cette richesse, URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> présente la particularité de posséder ce que les physiciens ont appelé un « ordre caché » (voir Figure A.1). Cette dénomination provient de l'absence de connaissance du paramètre d'ordre associé à cette transition de phase, bien établi depuis 1985 [PALSTRA *et al.*, 1985].

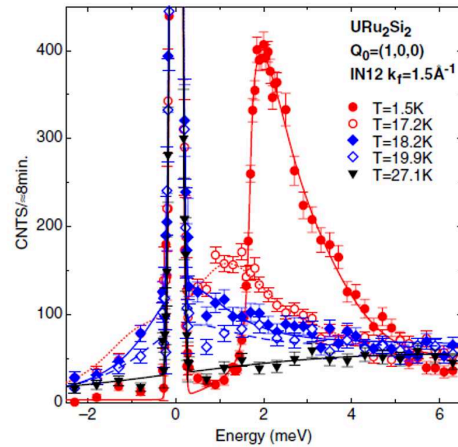


**FIGURE A.1** – Diagramme de phase du composé URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> en température en fonction du champ magnétique [W. SCHEERER *et al.*, 2012; KIM *et al.*, 2003].

Les principales signatures associées à cet ordre sont un pic de symétrie  $A_{2g}$  observable en spectroscopie Raman [BUHOT *et al.*, 2014] et un pic observable en diffusion inélastique des neutrons [BOURDAROT *et al.*, 2010] (voir Figures A.2 et A.3)



**FIGURE A.2** – Spectre Raman du composé URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> dans la symétrie  $A_{2g}+B_{1g}$  illustrant la transition de phase vers l'ordre caché [BUHOT *et al.*, 2014].

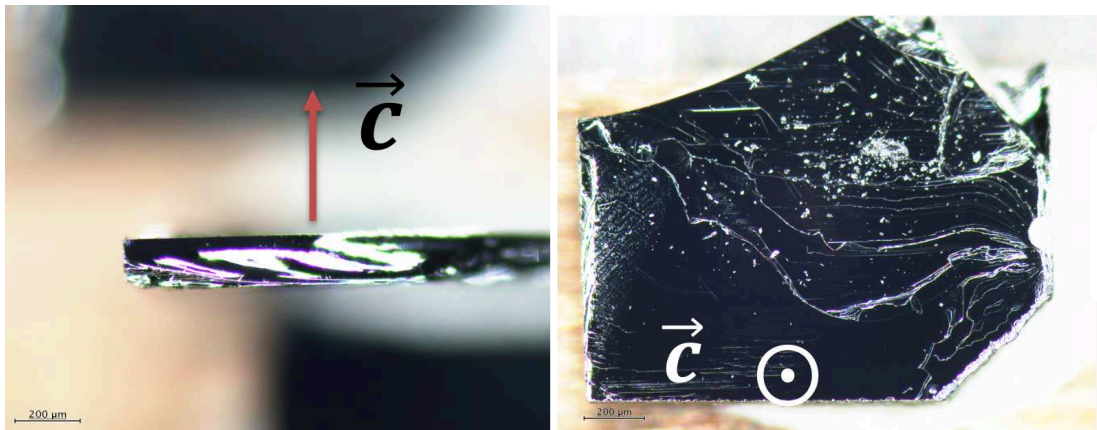


**FIGURE A.3** – Spectre de diffusion inélastique des neutrons illustrant la transition vers l'ordre caché [BOURDAROT *et al.*, 2010].

Nous avons cherché à répondre aux questions suivantes :

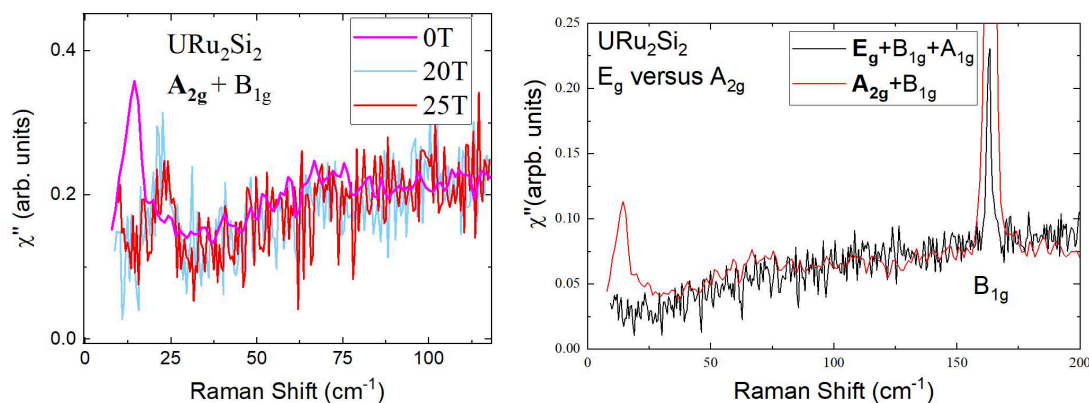
- Quel est le degré de dégénérescence de la signature de symétrie  $A_{2g}$  ?
- Existe-t-il une autre signature de l'ordre caché dans la symétrie  $E_g$  ?

Pour répondre à la première question, nous avons effectué des mesures de spectroscopie Raman sous haut champ magnétique à l'aide du montage précédemment décrit III.11. Pour la seconde question, la difficulté de cette mesure provient des échantillons. En effet, afin de sonder la symétrie  $E_g$ , il faut étudier la tranche. Or, il est difficile d'obtenir une surface optique assez large pour pouvoir étudier les très basses énergies. Le montage à Nijmegen étant doté d'un objectif afin de focaliser sur l'échantillon et permettant la mesure des très basses énergies, s'avérait parfait pour cette mesure. Nous avons donc fraîchement clivé deux échantillons pour nos deux mesures (voir Figure A.4).



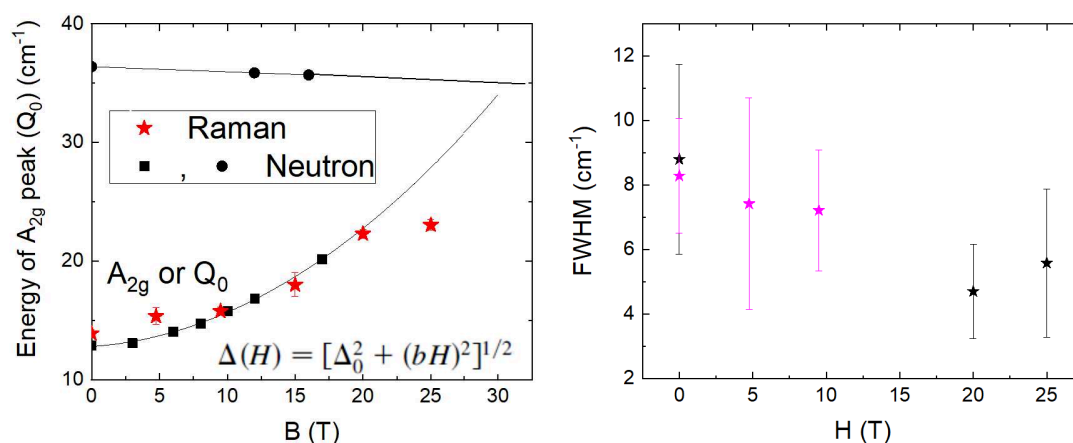
**FIGURE A.4** – Photos des échantillons après clivage.

Les résultats de nos mesures sont présentés dans la Figure A.5. On voit que jusqu'à 25T la signature  $A_{2g}$  de l'ordre caché durcit mais ne se sépare pas en plusieurs pics. Cette signature est donc non dégénérée, répondant à la première question. Sur la Figure de droite est présentée une comparaison des signaux obtenus dans la configuration  $E_g + B_{1g} + A_{1g}$  et  $A_{2g} + B_{1g}$ . Sachant qu'il est connu qu'il n'existe aucun signal Raman correspondant à la symétrie  $A_{1g}$ , les courbes ont été normalisées par rapport aux coefficients correspondant aux règles de sélection de  $URu_2Si_2$ . Ainsi, on voit clairement qu'aucune signature de l'ordre caché n'est visible à basse énergie.



**FIGURE A.5** – Spectres Raman illustrant les résultats obtenus sous champ magnétique pour la symétrie  $A_{2g}$  à gauche et à champ nul pour la symétrie  $E_g$  à droite.

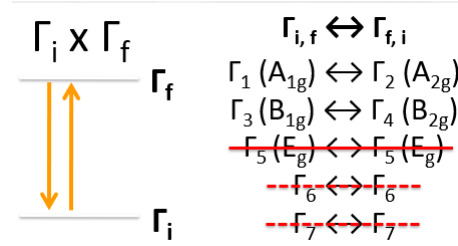
À partir de ces résultats, nous avons pu extraire la position et la largeur du pic, et étudier son comportement en fonction du champ magnétique (voir Figure A.6). On constate que la position suit bien les résultats obtenus par la diffusion inélastique des neutrons jusqu'à 17 T. Les points à 20 et 25 T s'écartant significativement de la courbe phénoménologique proposée par les auteurs BOURDAROT *et al.* (2010). De plus, bien que les barres d'erreurs soient conséquentes, il semblerait que la largeur du pic diminue pour ces deux derniers champs. Ces résultats représentent une nouvelle contrainte pour les modèles théoriques qui cherchent à comprendre cet ordre caché. En effet, la tendance observée de non croisement des branches  $Q_0$  (observé en Raman) et  $Q_1$  est une indication supplémentaire et importante.



**FIGURE A.6** – Position et largeur de la signature  $A_{2g}$  de l'ordre caché en fonction du champ magnétique. La position est comparée aux résultats obtenus à l'aide de la diffusion inélastique des neutrons [BOURDAROT *et al.*, 2010].

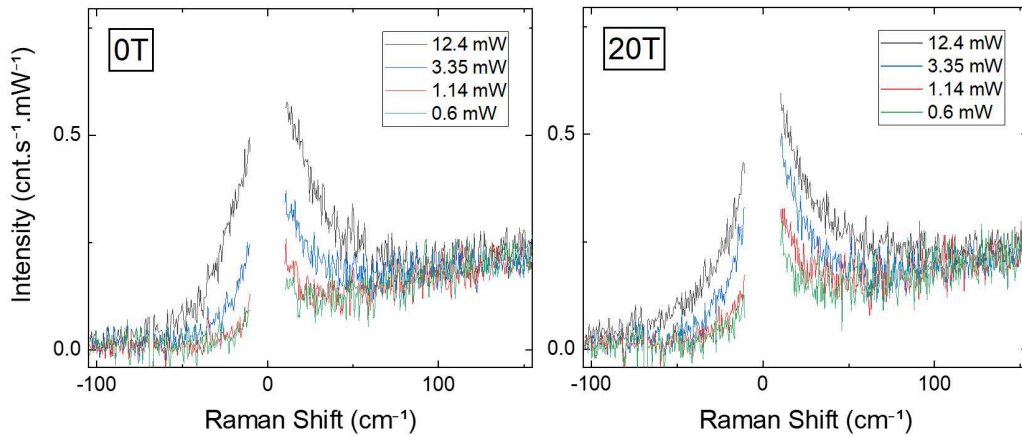


De plus, parmi les modèles théoriques proposés, certains préconisent que le pic  $A_{2g}$  est associé à une excitation du champ cristallin. Le fait qu'aucune signature ne soit reportée dans la symétrie  $E_g$  et que l'excitation  $A_{2g}$  n'est pas dégénérée permet de réduire le nombre d'excitations de champ cristallin possible (voir Figure A.7). Au travers de nos mesures, nous nous sommes également intéressés à l'effet Kondo présent dans ce composé. Il est connu [BUHOT, 2015] qu'il existe une excitation quasi-élastique dans la symétrie  $A_{2g}$ , et que cette dernière est associée à la physique Kondo.

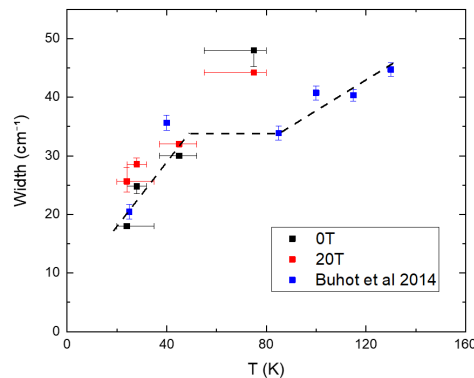


**FIGURE A.7** – À gauche : Schéma illustrant une excitation du champ cristallin. À droite : Possibilité théorique d'excitations de champ cristallin pour le pic  $A_{2g}$ .

Afin de vérifier cette proposition, nous avons mesuré à champ nul et sous 20 T cette signature en fonction de la température, par l'intermédiaire de l'augmentation de la puissance laser (afin de sonder exactement la même partie de l'échantillon). Les courbes brutes sont présentées dans la Figure A.8 tandis que la largeur extraite des *fits* associés sont donnés dans la Figure A.9. Ces derniers ont été effectués en suivant la procédure décrite par COOPER *et al.* (1987), comme pour l'excitation quasi-élastique observée pour les cuprates (voir IV.3.2).



**FIGURE A.8** – Spectre Raman illustrant le pic quasi-élastique de symétrie  $A_{2g}$  pour différentes puissances de laser incident, et différents champs magnétiques.



**FIGURE A.9** – Largeur du pic quasi-élastique de symétrie  $A_{2g}$  en fonction de la température estimée. La ligne pointillée est un guide pour les yeux.

Comme on peut le voir, la largeur a tendance à se réduire en diminuant la température, correspondant à ce qui est attendu pour l'effet Kondo. Cependant, la largeur est systématiquement plus grande à 20 T, ce qui correspond à une réduction de l'effet Kondo, également attendu.

De plus, il est également connu que le phonon de symétrie  $B_{1g}$  situé autour de  $162 \text{ cm}^{-1}$  a tendance à ramollir en refroidissant. Ce comportement est également dû à la présence de l'effet Kondo dans ce composé, et comme on peut le voir sur la Figure A.10, à haut champ, le ramollissement est plus faible. Cela témoigne à nouveau d'une réduction de l'effet Kondo avec l'application du champ magnétique.

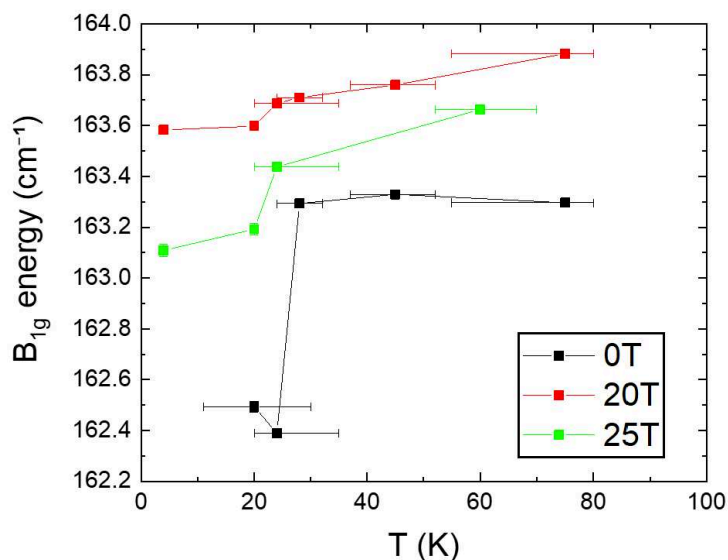


FIGURE A.10 – Position du phonon de symétrie  $B_{1g}$  en fonction de la température estimée.

Pour conclure, ces mesures auront permis de faire avancer la réflexion concernant l'ordre caché dans  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ , ainsi que de confirmer une nouvelle fois la présence d'un effet Kondo dans ce composé.



## BIBLIOGRAPHIE

- G. AAD, T. ABAJYAN *et al.* *Observation of a New Particle in the Search for the Standard Model Higgs Boson with the ATLAS Detector at the LHC. Physics Letters B*, **716**(1) :1–29 (2012).  
URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.physletb.2012.08.020>
- A. ABRIKOSOV & L. FAL'KOVSKII. *Raman Scattering of Light in Superconductors. Sov. Phys.—JETP*, **13**(1) :179–184 (1961).
- H. ALLOUL, T. OHNO & P. MENDELS.  *$Y 89$  NMR Evidence for a Fermi-Liquid Behavior in  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . Physical Review Letters*, **63**(16) :1700–1703 (1989).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.63.1700>
- E. ALTENDORF, X. K. CHEN, J. C. IRWIN, R. LIANG & W. N. HARDY. *Temperature Dependences of the 340-, 440-, and 500-  $Cm - 1$  Raman Modes of  $YBa_2Cu_3O_y$  for 6.7  $Y7.0$ . Physical Review B*, **47**(13) :8140–8150 (1993).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.47.8140>
- P. W. ANDERSON. *Plasmons, Gauge Invariance, and Mass. Physical Review*, **130**(1) :439–442 (1963).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.130.439>
- R. ARPAIA & G. GHIRINGHELLI. *Charge Order at High Temperature in Cuprate Superconductors. Journal of the Physical Society of Japan*, **90**(11) :111 005 (2021).  
URL <http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.90.111005>
- M. BAKR, A. P. SCHNYDER, L. KLAM, D. MANSKE, C. T. LIN, B. KEIMER, M. CARDONA & C. ULRICH. *Electronic and Phononic Raman Scattering in Detwinned  $YBa_2Cu_3O_{6.95}$  and  $Y_{0.85}Ca_{0.15}Ba_2Cu_3O_{6.95}$  :  $s$ -Wave Admixture to the  $dx^2 - y^2$ -Wave Order Parameter. Physical Review B*, **80**(6) :064 505 (2009).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.80.064505>
- M. BAKR, S. M. SOULIOU, S. BLANCO-CANOSA, I. ZEGKINOLOU, H. GRETARSSON, J. STREMPFER, T. LOEW, C. T. LIN, R. LIANG, D. A. BONN, W. N. HARDY, B. KEIMER & M. LE TACON. *Lattice Dynamical Signature of Charge Density Wave Formation in Underdoped  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . Physical Review B*, **88**(21) (2013).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.88.214517>
- C. A. BALSEIRO & L. M. FALICOV. *Phonon Raman Scattering in Superconductors. Physical Review Letters*, **45**(8) :662–665 (1980).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.662>
- A. BARDASIS & J. R. SCHRIEFFER. *Excitons and Plasmons in Superconductors. Physical Review*, **121**(4) :1050–1062 (1961).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.121.1050>

- J. BARDEEN, L. N. COOPER & J. R. SCHRIEFFER. *Theory of Superconductivity*. *Physical Review*, **108**(5) :1175–1204 (1957).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.108.1175>
- B. W. BATTERMAN & C. S. BARRETT. *Low-Temperature Structural Transformation in V3Si*. *Physical Review*, **145**(1) :296–301 (1966).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.145.296>
- C. M. BECCHI & G. RIDOLFI. *An Introduction to Relativistic Processes and the Standard Model of Electroweak Interactions*. Springer (2014).
- R. BECK, Y. DAGANA, G. LEIBOVITCH, G. ELHALEL & G. DEUTSCHER. *Tunneling into YBCO Superconductor at High Magnetic Field*. Dans *AIP Conference Proceedings*, tome 850, pages 469–470. AIP, Orlando, Florida (USA) (2006).  
URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.2354788>
- J. G. BEDNORZ & K. A. MÜLLER. *Possible high  $T_c$  Superconductivity in the Ba-La-Cu-o System*. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, **64**(2) :189–193 (1986).
- B. BENDOW. *Theory of Light Scattering in Condensed Matter : Proceedings of the First Joint USA-USSR Symposium*. Springer Science & Business Media (2012).
- L. BENFATTO, M. B. SILVA NETO, A. GOZAR, B. S. DENNIS, G. BLUMBERG, L. L. MILLER, S. KOMIYA & Y. ANDO. *Field Dependence of the Magnetic Spectrum in Anisotropic and Dzyaloshinskii-Moriya Antiferromagnets. II. Raman Spectroscopy*. *Physical Review B*, **74**(2) :024 416 (2006).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.74.024416>
- S. BENHABIB. *Vie et Mort Du Pseudogap Dans l'état Normal Du Cuprate Bi2Sr2CaCu2O8+ $\delta$* . Theses, Université Paris 7 - Denis Diderot (2016).  
URL <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-01493464>
- P. BENZI, E. BOTTIZZO & N. RIZZI. *Oxygen Determination from Cell Dimensions in YBCO Superconductors*. *Journal of Crystal Growth*, **269**(2-4) :625–629 (2004).  
URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.05.082>
- E. BLACKBURN, J. CHANG, M. HÜCKER, A. T. HOLMES, N. B. CHRISTENSEN, R. LIANG, D. A. BONN, W. N. HARDY, U. RÜTT, O. GUTOWSKI, M. v. ZIMMERMANN, E. M. FORGAN & S. M. HAYDEN. *X-Ray Diffraction Observations of a Charge-Density-Wave Order in Superconducting Ortho-II YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.54</sub> Single Crystals in Zero Magnetic Field*. *Physical Review Letters*, **110**(13) :137 004 (2013a).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.137004>
- E. BLACKBURN, J. CHANG, A. H. SAID, B. M. LEU, R. LIANG, D. A. BONN, W. N. HARDY, E. M. FORGAN & S. M. HAYDEN. *Inelastic X-Ray Study of Phonon Broadening and Charge-Density Wave Formation in Ortho-II-ordered YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.54</sub>*. *Physical Review B*, **88**(5) :054 506 (2013b).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.88.054506>
- G. E. BLONDER, M. TINKHAM & T. M. Klapwijk. *Transition from Metallic to Tunneling Regimes in Superconducting Microconstrictions : Excess Current, Charge Imbalance, and Supercurrent Conversion*. *Physical Review B*, **25**(7) :4515–4532 (1982).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.25.4515>

- G. BLUMBERG, A. MIALITSIN, B. DENNIS, N. ZHIGADLO & J. KARPINSKI. *Multi-Gap Superconductivity in MgB<sub>2</sub> : Magneto-Raman Spectroscopy*. *Physica C : Superconductivity*, **456(1-2)** :75–82 (2007).  
URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.physc.2007.02.011>
- T. BÖHM, A. F. KEMPER, B. MORITZ, F. KRETZSCHMAR, B. MUSCHLER, H.-M. EITER, R. HACKL, T. P. DEVEREAUX, D. J. SCALAPINO & H.-H. WEN. *Balancing Act : Evidence for a Strong Subdominant d-Wave Pairing Channel in Ba<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>*. *Physical Review X*, **4(4)** :041 046 (2014).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevX.4.041046>
- K.-P. BOHNEN, R. HEID & M. KRAUSS. *Phonon Dispersion and Electron-Phonon Interaction for YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> from First-Principles Calculations*. *Europhysics Letters (EPL)*, **64(1)** :104–110 (2003).  
URL <http://dx.doi.org/10.1209/epl/i2003-00143-x>
- F. BOURDAROT, E. HASSINGER, S. RAYMOND, D. AOKI, V. TAUFOR, L.-P. REGNAULT & J. FLOUQUET. *Precise Study of the Resonance at Q<sub>0</sub>=(1,0,0) in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>*. *Journal of the Physical Society of Japan*, **79(6)** :064 719 (2010).  
URL <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.79.064719>
- J. BUHOT. *Ordres Cachés et Magnétisme Étudiés Par Spectroscopie Raman En Conditions Extrêmes*. Theses, Université Paris Diderot-Paris 7 Sorbonne Paris Cité (2015).  
URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01188925>
- J. BUHOT, M.-A. MÉASSON, Y. GALLAIS, M. CAZAYOUS, A. SACUTO, G. LAPERTOT & D. AOKI. *Symmetry of the Excitations in the Hidden Order State of URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>*. *Physical Review Letters*, **113(26)** :266 405 (2014).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.266405>
- G. CALESTANI, P. MANCA, S. SANNA & A. MIGLIORI. *T-O, OII-OIII and OIII-OI Phase Boundary in Oxygen-Chain-Equalised and Order-Stabilised Polycrystalline Pair Samples of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>*. *International Journal of Modern Physics B*, **13(09n10)** :1073–1078 (1999).  
URL <http://dx.doi.org/10.1142/S0217979299000977>
- T. CALLAGHAN, J. SCHWANEBECK, L. TOTH, M. DAYAN & A. M. GOLDMAN. *A Simple Method for Growing V<sub>3</sub>Si Single Crystals*. *Journal of Applied Physics*, **49(4)** :2523 (1978).  
URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.325104>
- H. CASTRO & G. DEUTSCHER. *Transport Measurements in Overdoped YBCO Thin Films*. *Physica C : Superconductivity*, **388–389** :339–340 (2003).  
URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4534\(02\)02490-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4534(02)02490-5)
- R. CAVA, A. HEWAT, E. HEWAT, B. BATLOGG, M. MAREZIO, K. RABE, J. KRAJEWSKI, W. PECK & L. RUPP. *Structural Anomalies, Oxygen Ordering and Superconductivity in Oxygen Deficient Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>*. *Physica C : Superconductivity*, **165(5-6)** :419–433 (1990).  
URL [http://dx.doi.org/10.1016/0921-4534\(90\)90376-P](http://dx.doi.org/10.1016/0921-4534(90)90376-P)
- T. CEA & L. BENFATTO. *Nature and Raman Signatures of the Higgs Amplitude Mode in the Coexisting Superconducting and Charge-Density-Wave State*. *Physical Review B*, **90(22)** :224 515 (2014).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.90.224515>
- T. CEA & L. BENFATTO. *Signature of the Leggett Mode in the A<sub>1g</sub> Raman Response : From MgB<sub>2</sub> to Iron-Based Superconductors*. *Physical Review B*, **94(6)** :064 512 (2016).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.94.064512>

- T. CEA, C. CASTELLANI & L. BENFATTO. *Nonlinear Optical Effects and Third-Harmonic Generation in Superconductors : Cooper Pairs versus Higgs Mode Contribution*. *Physical Review B*, **93**(18) :180 507 (2016).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.93.180507>
- J. CHANG, E. BLACKBURN, A. T. HOLMES, N. B. CHRISTENSEN, J. LARSEN, J. MESOT, R. LIANG, D. A. BONN, W. N. HARDY, A. WATENPHUL, M. V. ZIMMERMANN, E. M. FORGAN & S. M. HAYDEN. *Direct Observation of Competition between Superconductivity and Charge Density Wave Order in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.67</sub>*. *Nature Physics*, **8**(12) :871–876 (2012).  
URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphys2456>
- L. CHAUVIERE. *Magnétisme et Supraconductivité Dans Les Pnictures de Fer Étudiés Par Diffusion Raman*. Theses, Université Paris-Diderot - Paris VII (2011).  
URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00643775>
- C. W. CHU & V. DIATSCHENKO. *Study of Transforming and Nontransforming V<sub>3</sub>Si up to 29 Kbar*. *Physical Review Letters*, **41**(8) :572–575 (1978).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.41.572>
- H. CHU, M.-J. KIM, K. KATSUMI, S. KOVALEV, R. D. DAWSON, L. SCHWARZ, N. YOSHIKAWA, G. KIM, D. PUTZKY, Z. Z. LI, H. RAFFY, S. GERMANSKIY, J.-C. DEINERT, N. AWARI, I. ILYAKOV, B. GREEN, M. CHEN, M. BAWATNA, G. CRISTIANI, G. LOGVENOV, Y. GALLAIS, A. V. BORIS, B. KEIMER, A. P. SCHNYDER, D. MANSKE, M. GENSCH, Z. WANG, R. SHIMANO & S. KAISER. *Phase-Resolved Higgs Response in Superconducting Cuprates*. *Nature Communications*, **11**(1) :1793 (2020).  
URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-020-15613-1>
- B. CLÉMENT. *Physique Des Particules-2e Éd. : Cours, 30 Exercices Corrigés*. Dunod (2017).
- A. M. CLOGSTON. *Upper Limit for the Critical Field in Hard Superconductors*. *Physical Review Letters*, **9**(6) :266–267 (1962).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.9.266>
- S. L. COOPER, M. V. KLEIN, M. B. MAPLE & M. S. TORIKACHVILI. *Magnetic Excitations and Phonon Anomalies in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>*. *Physical Review B*, **36**(10) :5743–5746 (1987).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.36.5743>
- Y. DAGAN, R. KRUPKE & G. DEUTSCHER. *Determination of the Superconducting Gap in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> by Tunneling Experiments under Magnetic Fields*. *Physical Review B*, **62**(1) :146–149 (2000).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.62.146>
- G. L. DAKOVSKI, W.-S. LEE, D. G. HAWTHORN, N. GARNER, D. BONN, W. HARDY, R. LIANG, M. C. HOFFMANN & J. J. TURNER. *Enhanced Coherent Oscillations in the Superconducting State of Underdoped YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> Induced via Ultrafast Terahertz Excitation*. *Physical Review B*, **91**(22) :220 506 (2015).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.91.220506>
- H. DING, M. R. NORMAN, J. C. CAMPUZANO, M. RANDEIRA, A. F. BELLMAN, T. YOKOYA, T. TAKAHASHI, T. MOCHIKU & K. KADOWAKI. *Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy Study of the Superconducting Gap Anisotropy in Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+x</sub>*. *Physical Review B*, **54**(14) :R9678–R9681 (1996).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.R9678>
- B. DOUÇOT. *Une Invitation à La Supraconductivité*. (2006).  
URL <https://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00092943/document>

- A. DUBROKA, M. RÖSSLE, K. W. KIM, V. K. MALIK, D. MUNZAR, D. N. BASOV, A. A. SCHAFGANS, S. J. MOON, C. T. LIN, D. HAUG, V. HINKOV, B. KEIMER, T. WOLF, J. G. STOREY, J. L. TALLON & C. BERNHARD. *Evidence of a Precursor Superconducting Phase at Temperatures as High as 180 K in  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $R = Y, \text{Gd}, \text{Eu}$ ) Superconducting Crystals from Infrared Spectroscopy*. *Physical Review Letters*, **106**(4) :047 006 (2011).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.047006>
- F. ENGLERT & R. BROUT. *Broken Symmetry and the Mass of Gauge Vector Mesons*. *Physical Review Letters*, **13**(9) :321–323 (1964).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.13.321>
- R. ESCUDERO & F. MORALES. *Point Contact Spectroscopy of Crystals : Evidence of a CDW Gap Related to the Martensitic Transition*. *Solid State Communications*, **150**(15-16) :715–719 (2010).  
URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2010.01.038>
- D. ESTÈVE, J. M. MARTINIS, C. URBINA, M. H. DEVORET, G. COLLIN, P. MONOD, M. RIBAUT & A. REVCOLEVSKI. *Observation of the a.c. Josephson Effect Inside Copper-Oxide-Based Superconductors*. *Europhysics Letters (EPL)*, **3**(11) :1237–1242 (1987).  
URL <http://dx.doi.org/10.1209/0295-5075/3/11/014>
- G. J. F. *The Higgs Hunter's Guide / John f. Gunion,...Howard e. Haber,...Gordon Kane,... [et Al.]*. Dans *The Higgs Hunter's Guide / John f. Gunion,...Howard e. Haber,...Gordon Kane,... [et Al.]*, Frontiers in Physics. Perseus Publishing, Cambridge (Mass.) [Boulder (Colo.)] Westview press (1990).
- U. FANO. *Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts*. *Physical Review*, **124**(6) :1866–1878 (1961).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.124.1866>
- U. FANO. *On the Absorption Spectrum of Noble Gases at the Arc Spectrum Limit*. *arXiv :cond-mat/0502210* (2005).  
URL <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0502210>
- K. FOSSHEIM. *Superconductivity : Discoveries and Discoverers*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2013).  
URL <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-36059-6>
- D. FRASER & A. KOBERINSKI. *The Higgs Mechanism and Superconductivity : A Case Study of Formal Analogies*. *Studies in History and Philosophy of Science Part B : Studies in History and Philosophy of Modern Physics*, **55** :72–91 (2016).  
URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.shpsb.2016.08.003>
- B. FRIEDL, C. THOMSEN & M. CARDONA. *Determination of the Superconducting Gap in  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$* . *Physical Review Letters*, **65**(7) :915–918 (1990).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.65.915>
- Y. GALLAIS. *Diffusion Raman Électronique Dans Les Cuprates Supraconducteurs*. Theses, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI (2003).  
URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00011331>
- S. GERBER, H. JANG, H. NOJIRI, S. MATSUZAWA, H. YASUMURA, D. A. BONN, R. LIANG, W. N. HARDY, Z. ISLAM, A. MEHTA, S. SONG, M. SIKORSKI, D. STEFANESCU, Y. FENG, S. A. KIVELSON, T. P. DEVEREAUX, Z.-X. SHEN, C.-C. KAO, W.-S. LEE, D. ZHU & J.-S. LEE. *Three-Dimensional Charge Density Wave Order in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$  at High Magnetic Fields*. *Science*, **350**(6263) :949–952 (2015).  
URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.aac6257>



- G. GHIRINGHELLI, M. LE TACON, M. MINOLA, S. BLANCO-CANOSA, C. MAZZOLI, N. B. BROOKES, G. M. DE LUCA, A. FRANO, D. G. HAWTHORN, F. HE, T. LOEW, M. M. SALA, D. C. PEETS, M. SALLUZZO, E. SCHIERLE, R. SUTARTO, G. A. SAWATZKY, E. WESCHKE, B. KEIMER & L. BRAICOVICH. *Long-Range Incommensurate Charge Fluctuations in (Y,Nd)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>*. *Science*, **337(6096)** :821–825 (2012).  
URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.1223532>
- W. E. GIFFORD. *The Gifford-McMahon Cycle*. Dans K. D. TIMMERHAUS, rédacteur, *Advances in Cryogenic Engineering*, pages 152–159. Springer US, Boston, MA (1966).  
URL [http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4757-0522-5\\_16](http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4757-0522-5_16)
- A. GLOSSNER, C. ZHANG, S. KIKUTA, I. KAWAYAMA, H. MURAKAMI, P. MÜLLER & M. TONOUCHI. *Cooper Pair Breakup in YBCO under Strong Terahertz Fields*. *arXiv :1205.1684 [cond-mat]* (2012).  
URL <http://arxiv.org/abs/1205.1684>
- J. GOLDSTONE, A. SALAM & S. WEINBERG. *Broken Symmetries*. *Physical Review*, **127(3)** :965–970 (1962).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.127.965>
- L. P. GOR'KOV. *Role of Linear Chains in the Formation of the Properties of Superconductors with A-15 Structure*. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, **17** :379 (1973).  
URL <http://adsabs.harvard.edu/abs/1973JETPL..17..379G>
- R. GRASSET. *Supraconductivité et Ordres Exotiques : à La Recherche Du Boson de Higgs*. Theses, Université Sorbonne Paris Cité (2017).  
URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02120894>
- R. GRASSET, T. CEA, Y. GALLAIS, M. CAZAYOUS, A. SACUTO, L. CARIO, L. BENFATTO & M.-A. MÉASSON. *Higgs-Mode Radiance and Charge-Density-Wave Order in 2H-NbSe<sub>2</sub>*. *Physical Review B*, **97(9)** :094 502 (2018a).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.97.094502>
- R. GRASSET, Y. GALLAIS, A. SACUTO, M. CAZAYOUS, S. MAÑAS-VALERO, E. CORONADO & M.-A. MÉASSON. *Pressure Induced Collapse of the Charge Density Wave and Higgs Mode Visibility in 2H-TaS<sub>2</sub>*. *arXiv :1806.03433 [cond-mat] / accepted for publication in Phys. Rev. Lett* (2018b).  
URL <http://arxiv.org/abs/1806.03433>
- H. GRETARSSON, S. M. SOULIOU, S. JEONG, J. PORRAS, T. LOEW, M. BLUSCHKE, M. MINOLA, B. KEIMER & M. LE TACON. *Light-Induced Metastable State in Charge-Ordered YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>*. *Physical Review B*, **98(7)** (2018).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.98.075134>
- G. GRÜNER. *Density Waves in Solids*. CRC Press, first édition (2018).  
URL <http://dx.doi.org/10.1201/9780429501012>
- G. S. GURALNIK, C. R. HAGEN & T. W. B. KIBBLE. *Global Conservation Laws and Massless Particles*. *Physical Review Letters*, **13(20)** :585–587 (1964).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.13.585>
- R. HACKL. *Inelastische Lichtsteuerung an A15-verbindungen*. Theses, Fakultät für Physik der Technischen Universität München (1987).
- R. HACKL & R. KAISER. *Observation of the Missing Gap Modes in Superconducting V<sub>3</sub>Si*. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, **21(13)** :L453 (1988).  
URL <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/21/13/008>

- R. HACKL, R. KAISER & W. GLÄSER. *Electronic and Phonon-Mediated Gap Modes in A15 Compounds. Physica C : Superconductivity and its Applications*, **162** :431 (1989).  
URL [http://dx.doi.org/10.1016/0921-4534\(89\)91090-3](http://dx.doi.org/10.1016/0921-4534(89)91090-3)
- R. HACKL, R. KAISER & S. SCHICKTANZ. *Gap Mode, Superconducting Gap and Phonon Mode in V3Si and Nb3Sn. Journal of Physics C : Solid State Physics*, **16(9)** :1729 (1983).  
URL <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/16/9/016>
- F. HALZEN & A. D. MARTIN. *Quark & Leptons : An Introductory Course in Modern Particle Physics*. John Wiley & Sons (2008).
- G. F. HARDY & J. K. HULM. *Superconducting Silicides and Germanides. Physical Review*, **89(4)** :884–884 (1953).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.89.884>
- W. N. HARDY, D. A. BONN, D. C. MORGAN, R. LIANG & K. ZHANG. *Precision Measurements of the Temperature Dependence of  $\lambda$  in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.95</sub> : Strong Evidence for Nodes in the Gap Function. Physical Review Letters*, **70(25)** :3999–4002 (1993).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.3999>
- W. HAYES & R. LOUDON. *Scattering of Light by Crystals*. Wiley. New York, page 169 (1978).
- K. HEWITT, X. CHEN, X. MENG-BURANY, A. CURZON & J. IRWIN. *Raman Investigation of Pb-substituted Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Cu<sub>6+δ</sub> Single Crystals. Physica C : Superconductivity*, **251(1-2)** :192–204 (1995).  
URL [http://dx.doi.org/10.1016/0921-4534\(95\)00400-9](http://dx.doi.org/10.1016/0921-4534(95)00400-9)
- K. HEWITT, A. MARTIN, Y. SHI & M. LEE. *Effects of Pb Doping on the Raman Spectrum of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>6+δ</sub>. Physica C : Superconductivity*, **216(3-4)** :463–470 (1993).  
URL [http://dx.doi.org/10.1016/0921-4534\(93\)90091-4](http://dx.doi.org/10.1016/0921-4534(93)90091-4)
- P. W. HIGGS. *Broken Symmetries and the Masses of Gauge Bosons. Physical Review Letters*, **13(16)** :508–509 (1964).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.13.508>
- J. P. HINTON, J. D. KORALEK, Y. M. LU, A. VISHWANATH, J. ORENSTEIN, D. A. BONN, W. N. HARDY & R. LIANG. *New Collective Mode in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> Observed by Time-Domain Reflectometry. Physical Review B*, **88(6)** :060 508 (2013).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.88.060508>
- C. P. HOLFELD, F. LÖSER, M. SUDZIUS, K. LEO, D. M. WHITTAKER & K. KÖHLER. *Fano Resonances in Semiconductor Superlattices. Physical Review Letters*, **81(4)** :874–877 (1998).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.874>
- C. C. HOMES, T. TIMUSK, R. LIANG, D. A. BONN & W. N. HARDY. *Optical Conductivity of c Axis Oriented YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.70</sub> : Evidence for a Pseudogap. Physical Review Letters*, **71(10)** :1645–1648 (1993).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.1645>
- C. R. HUNT, D. NICOLETTI, S. KAISER, D. PRÖPPER, T. LOEW, J. PORRAS, B. KEIMER & A. CAVALLERI. *Dynamical Decoherence of the Light Induced Interlayer Coupling in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+δ</sub>. Physical Review B*, **94(22)** :224 303 (2016).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.94.224303>
- M. ILIEV, V. HADJIEV & V. IVANOV. *Raman Spectroscopy of Local Structure and Reordering Processes in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>-Type Compounds. Journal of Raman spectroscopy*, **27(3-4)** :333–342 (1996).

- M. N. ILIEV, V. G. HADJIEV, S. JANDL, D. LE BOEUF, V. N. POPOV, D. BONN, R. LIANG & W. N. HARDY. *Raman Study of Twin-Free Ortho-II YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.5</sub> Single Crystals*. *Physical Review B*, **77**(17) :174 302 (2008).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.77.174302>
- J. KAČMARČÍK, I. VINOGRAD, B. MICHON, A. RYDH, A. DEMUER, R. ZHOU, H. MAYAFFRE, R. LIANG, W. N. HARDY, D. A. BONN, N. DOIRON-LEYRAUD, L. TAILLEFER, M.-H. JULIEN, C. MARCENAT & T. KLEIN. *Unusual Interplay between Superconductivity and Field-Induced Charge Order in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>*. *Physical Review Letters*, **121**(16) :167 002 (2018).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.167002>
- H. K. KAMERLINGH ONNES. *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*. Dans *KNAW, Proceedings*, tome 14, pages 1911–1912 (1911).
- H. K. KAMERLINGH ONNES. *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.*, tome 124, pages 267–272. Springer Netherlands, Dordrecht (1991).  
URL [http://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-2079-8\\_17](http://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-2079-8_17)
- K. KATSUMI, Z. Z. LI, H. RAFFY, Y. GALLAIS & R. SHIMANO. *Superconducting Fluctuations Probed by the Higgs Mode in Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+x</sub> Thin Films*. *Physical Review B*, **102**(5) :054 510 (2020).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.102.054510>
- H.-H. KIM, S. M. SOULIOU, M. E. BARBER, E. LEFRANÇOIS, M. MINOLA, M. TORTORA, R. HEID, N. NANDI, R. A. BORZI, G. GARBARINO, A. BOSAK, J. PORRAS, T. LOEW, M. KÖNIG, P. J. W. MOLL, A. P. MACKENZIE, B. KEIMER, C. W. HICKS & M. LE TACON. *Uniaxial Pressure Control of Competing Orders in a High-Temperature Superconductor*. *Science*, **362**(6418) :1040–1044 (2018).  
URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.aat4708>
- K. H. KIM, N. HARRISON, M. JAIME, G. S. BOEBINGER & J. A. MYDOSH. *Magnetic-Field-Induced Quantum Critical Point and Competing Order Parameters in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>*. *Physical Review Letters*, **91**(25) :256 401 (2003).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.256401>
- H. KING, F. COCKS & J. POLLOCK. *Further Evidence of the Low Temperature Phase Transformation in Nb<sub>3</sub>Sn and V<sub>3</sub>Si*. *Physics Letters A*, **26**(2) :77–78 (1967).  
URL [http://dx.doi.org/10.1016/0375-9601\(67\)90109-0](http://dx.doi.org/10.1016/0375-9601(67)90109-0)
- M. V. KLEIN & S. B. DIERKER. *Theory of Raman Scattering in Superconductors*. *Physical Review B*, **29**(9) :4976–4991 (1984).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.29.4976>
- S. KLOTZ, J.-C. CHERVIN, P. MUNSCH & G. LE MARCHAND. *Hydrostatic Limits of 11 Pressure Transmitting Media*. *Journal of Physics D : Applied Physics*, **42**(7) :075 413 (2009).  
URL <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/42/7/075413>
- K. M. KOJIMA, S. UCHIDA, Y. FUDAMOTO & S. TAJIMA. *New Josephson Plasma Modes in Underdoped YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.6</sub> Induced by a Parallel Magnetic Field*. *Physical Review Letters*, **89**(24) :247 001 (2002).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.247001>

- I. O. KULIK, O. ENTIN-WOHLMAN & R. ORBACH. *Pair Susceptibility and Mode Propagation in Superconductors : A Microscopic Approach*. *Journal of Low Temperature Physics*, **43**(5-6) :591–620 (1981).  
URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF00115617>
- J. LABBÉ & J. FRIEDEL. *Stabilité Des Modes de Distorsion Périodiques d'une Chaîne Linéaire d'atomes de Transition Dans Une Structure Cristalline Du Type V3Si*. *Journal de Physique*, **27**(11-12) :708–716 (1966).  
URL <http://dx.doi.org/10.1051/jphys:019660027011-12070800>
- A. D. LAForge, W. J. PADILLA, K. S. BURCH, Z. Q. LI, S. V. DORDEVIC, K. SEGAWA, Y. ANDO & D. N. BASOV. *Interlayer Electrodynamics and Unconventional Vortex State in  $YBa_2Cu_3O_y$* . *Physical Review B*, **76**(5) :054 524 (2007).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.76.054524>
- A. D. LAForge, W. J. PADILLA, K. S. BURCH, Z. Q. LI, A. A. SCHAFGANS, K. SEGAWA, Y. ANDO & D. N. BASOV. *Magnetic Field Induced Modification of Superfluid Density and Interplane Spectral Weight in  $YBa_2Cu_3O_y$* . *Physical Review B*, **79**(10) :104 516 (2009).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.104516>
- F. LALIBERTÉ, M. FRACHET, S. BENHABIB, B. BORGNIC, T. LOEW, J. PORRAS, M. LE TACON, B. KEIMER, S. WIEDMANN, C. PROUST & D. LEBOEUF. *High Field Charge Order across the Phase Diagram of  $YBa_2Cu_3O_y$* . *npj Quantum Materials*, **3**(1) :11 (2018).  
URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41535-018-0084-5>
- L. LANDAU & E. LIFSCHITZ. *Statistical Physics, 3rd Edn., Course of the Theoretical Physics, Vol. 5* (1984).
- G. LANDSBERG & L. MANDELSTAM. *A New Occurrence in the Light Diffusion of Crystals*. *Naturwissenschaften*, **16** :557–558 (1928).
- Y. LAPLACE & A. CAVALLERI. *Josephson Plasmonics in Layered Superconductors*. *Advances in Physics : X*, **1**(3) :387–411 (2016).  
URL <http://dx.doi.org/10.1080/23746149.2016.1212671>
- S. LE CORRE. *Higgs Boson Phenomenology beyond the Standard Model*. Theses, Université de Lyon (2018).  
URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01983201>
- M. LE TACON. *“Un Gap Peut En Cacher Un Autre” ; br /; Une Exploration de La Phase Supraconductrice Des Cuprates Par Sonde Raman Électronique*. Theses, Université Paris-Diderot - Paris VII (2006).  
URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00116838>
- M. LE TACON, A. BOSAK, S. M. SOULIOU, G. DELLEA, T. LOEW, R. HEID, K.-P. BOHNEN, G. GHIRINGHELLI, M. KRISCH & B. KEIMER. *Inelastic X-ray Scattering in  $YBa_2Cu_3O_{6.6}$  Reveals Giant Phonon Anomalies and Elastic Central Peak Due to Charge-Density-Wave Formation*. *Nature Physics*, **10**(1) :52–58 (2014).  
URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphys2805>
- W. S. LEE, K.-J. ZHOU, M. HEPTING, J. LI, A. NAG, A. C. WALTERS, M. GARCIA-FERNANDEZ, H. C. ROBERTS, M. HASHIMOTO, H. LU, B. NOSARZEWSKI, D. SONG, H. EISAKI, Z. X. SHEN, B. MORITZ, J. ZAAANEN & T. P. DEVEREAUX. *Spectroscopic Fingerprint of Charge Order Melting Driven by Quantum Fluctuations in a Cuprate*. *Nature Physics*, **17**(1) :53–57 (2021).  
URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41567-020-0993-7>

- A. J. LEGGETT. *Number-Phase Fluctuations in Two-Band Superconductors*. *Progress of Theoretical Physics*, **36**(5) :901–930 (1966).  
URL <http://dx.doi.org/10.1143/PTP.36.901>
- R. LIANG. *Growth and Perfection of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (YBCO) Crystals* ().
- R. LIANG, D. A. BONN & W. N. HARDY. *Evaluation of CuO 2 Plane Hole Doping in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> Single Crystals*. *Physical Review B*, **73**(18) :180 505 (2006).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.73.180505>
- M. F. LIMONOV, M. V. RYBIN, A. N. PODDUBNY & Y. S. KIVSHAR. *Fano Resonances in Photonics*. *Nature Photonics*, **11**(9) :543–554 (2017).  
URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2017.142>
- M. F. LIMONOV, S. TAJIMA & A. YAMANAKA. *Phononic and Electronic Raman Spectroscopy of the Pseudogap State in Underdoped YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>*. *Physical Review B*, **62**(17) :11 859–11 863 (2000).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.62.11859>
- P. B. LITTLEWOOD & C. M. VARMA. *Gauge-Invariant Theory of the Dynamical Interaction of Charge Density Waves and Superconductivity*. *Physical Review Letters*, **47**(11) :811–814 (1981).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.47.811>
- R. LIU, M. V. KLEIN, P. D. HAN & D. A. PAYNE. *Raman Scattering from A<sub>g</sub> and B<sub>1g</sub> Phonons in Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4</sub> (n=1,2)*. *Physical Review B*, **45**(13) :7392–7396 (1992).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.45.7392>
- F. LONDON & H. LONDON. *The Electromagnetic Equations of the Supraconductor*. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, **149**(866) :71–88 (1935).  
URL <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1935.0048>
- R. LOUDON. *Time-Reversal Symmetry in Light-Scattering Theory*. *Journal of Raman Spectroscopy*, **7**(1) :10–14 (1978).  
URL <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.1250070107>
- R. LOUDON. *The Quantum Theory of Light, 3rd Ed. (Oxford Science Publications)*. Oxford University Press, USA, third édition (2000).
- E. MAJORANA & E. ARIMONDO. *Theory of the Incomplete P Triplets*. Dans G. F. BASSANI, rédacteur, *Ettore Majorana Scientific Papers : On Occasion of the Centenary of His Birth*, pages 91–110. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2006).  
URL [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-48095-2\\_6](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-48095-2_6)
- P. MANGIN & R. KAHN. *Supraconductivité*. EDP sciences (2021).
- H. K. MAO, J. XU & P. M. BELL. *Calibration of the Ruby Pressure Gauge to 800 Kbar under Quasi-Hydrostatic Conditions*. *Journal of Geophysical Research*, **91**(B5) :4673 (1986).  
URL <http://dx.doi.org/10.1029/JB091iB05p04673>
- M. MARZ, G. GOLL, W. GOLDACKER & R. LORTZ. *Second Superconducting Energy Gap of Nb<sub>3</sub>Sn Observed by Breakjunction Point-Contact Spectroscopy*. *Physical Review B*, **82**(2) :024 507 (2010).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.82.024507>

- R. MATSUNAGA, Y. I. HAMADA, K. MAKISE, Y. UZAWA, H. TERAI, Z. WANG & R. SHIMANO. *Higgs Amplitude Mode in the BCS Superconductors Nb<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>N Induced by Terahertz Pulse Excitation*. *Physical Review Letters*, **111**(5) :057 002 (2013).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.057002>
- R. MATSUNAGA, N. TSUJI, H. FUJITA, A. SUGIOKA, K. MAKISE, Y. UZAWA, H. TERAI, Z. WANG, H. AOKI & R. SHIMANO. *Light-Induced Collective Pseudospin Precession Resonating with Higgs Mode in a Superconductor*. *Science*, **345**(6201) :1145–1149 (2014).  
URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.1254697>
- K. F. McCARTY, J. Z. LIU, R. N. SHELTON & H. B. RADOUSKY. *Raman-Active Phonons of a Twin-Free YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Crystal : A Complete Polarization Analysis*. *Physical Review B*, **41**(13) :8792–8797 (1990).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.41.8792>
- M.-A. MÉASSON, Y. GALLAIS, M. CAZAYOUS, B. CLAIR, P. RODIÈRE, L. CARIO & A. SACUTO. *Amplitude Higgs Mode in the 2H-NbSe<sub>2</sub> Superconductor*. *Physical Review B*, **89**(6) :060 503 (2014).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.89.060503>
- H. MIAO, D. ISHIKAWA, R. HEID, M. LE TACON, G. FABBRIS, D. MEYERS, G. D. GU, A. Q. R. BARON & M. P. M. DEAN. *Incommensurate Phonon Anomaly and the Nature of Charge Density Waves in Cuprates*. *Physical Review X*, **8**(1) :011 008 (2018).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevX.8.011008>
- C. MILANESE, V. BUSCAGLIA, F. MAGLIA & U. ANSELMI-TAMBURINI. *Reactive Diffusion in the System Vanadium–Silicon*. *Acta Materialia*, **50**(6) :1393–1403 (2002).  
URL [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00445-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00445-1)
- M. MILEWITS & S. J. WILLIAMSON. *THERMAL EXPANSION OF V<sub>3</sub>Si*. *Le Journal de Physique Colloques*, **39**(C6) :C6–408–C6–409 (1978).  
URL <http://dx.doi.org/10.1051/jphyscol:19786183>
- X. MONTIEL, T. KLOSS, C. PÉPIN, S. BENHABIB, Y. GALLAIS & A. SACUTO.  *$\eta$  Collective Mode as A 1g Raman Resonance in Cuprate Superconductors*. *Physical Review B*, **93**(2) :024 515 (2016).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.93.024515>
- S. MUKHERJEE & D. F. AGTERBERG. *Role of d-Wave Pairing in A 15 Superconductors*. *Physical Review B*, **84**(13) :134 520 (2011).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.84.134520>
- D. MUNZAR & M. CARDONA. *Raman-Active c-Axis Plasma Modes in Multilayer High-T<sub>c</sub> Cuprate Superconductors*. *Physical Review Letters*, **90**(7) :077 001 (2003).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.077001>
- T. MUTA. *Foundations of Quantum Chromodynamics : An Introduction to Perturbative Methods in Gauge Theories*. world scientific (1998).
- M. R. NORMAN, H. DING, M. RANDEIRA, J. C. CAMPUZANO, T. YOKOYA, T. TAKEUCHI, T. TAKAHASHI, T. MOCHIKU, K. KADOWAKI, P. GUPTASARMA & D. G. HINKS. *Destruction of the Fermi Surface in Underdoped High-T<sub>c</sub> Superconductors*. *Nature*, **392**(6672) :157–160 (1998).  
URL <http://dx.doi.org/10.1038/32366>

- M. R. NORMAN, M. RANDEIRA, H. DING & J. C. CAMPUZANO. *Phenomenological Models for the Gap Anisotropy of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> as Measured by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*. *Physical Review B*, **52**(1) :615–622 (1995).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.52.615>
- M. OKAWA, K. ISHIZAKA, H. UCHIYAMA, H. TADATOMO, T. MASUI, S. TAJIMA, X.-Y. WANG, C.-T. CHEN, S. WATANABE, A. CHAINANI, T. SAITOH & S. SHIN. *Bulk-Sensitive Laser-ARPES Study on the Cuprate Superconductor YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>*. *Physica C : Superconductivity and its Applications*, **470** :S62–S64 (2010).  
URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.physc.2009.11.070>
- M. OPEL, R. NEMETSCHKE, C. HOFFMANN, R. PHILIPP, P. F. MÜLLER, R. HACKL, I. TÜTTÖ, A. ERB, B. REVAZ, E. WALKER, H. BERGER & L. FORRÓ. *Carrier Relaxation, Pseudogap, and Superconducting Gap in High-*T<sub>c</sub>* Cuprates : A Raman Scattering Study*. *Physical Review B*, **61**(14) :9752–9774 (2000).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.61.9752>
- T. P. ORLANDO, E. J. MCNIFF, S. FONER & M. R. BEASLEY. *Critical Fields, Pauli Paramagnetic Limiting, and Material Parameters of Nb<sub>3</sub>Sn and V<sub>3</sub>Si*. *Physical Review B*, **19**(9) :4545–4561 (1979).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.19.4545>
- T. T. M. PALSTRA, A. A. MENOVSKY, J. VAN DEN BERG, A. J. DIRKMAAT, P. H. KES, G. J. NIEUWENHUYNS & J. A. MYDOSH. *Superconducting and Magnetic Transitions in the Heavy-Fermion System URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>*. *Physical Review Letters*, **55**(24) :2727–2730 (1985).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.2727>
- Y. Y. PENG, I. BOUKAHIL, K. KRONGCHON, Q. XIAO, A. A. HUSAIN, S. LEE, Q. Z. LI, A. ALATAS, A. H. SAID, H. T. YAN, Y. DING, L. ZHAO, X. J. ZHOU, T. P. DEVEREAUX, L. K. WAGNER, C. D. PEMMARAJU & P. ABBAMONTE. *Observation of van Der Waals Phonons in the Single-Layer Cuprate (Bi,Pb)<sub>2</sub>(Sr,La)<sub>2</sub>CuO<sub>6+δ</sub>*. *arXiv :2106.11523 [cond-mat]* (2021).  
URL <http://arxiv.org/abs/2106.11523>
- Y. Y. PENG, E. W. HUANG, R. FUMAGALLI, M. MINOLA, Y. WANG, X. SUN, Y. DING, K. KUMMER, X. J. ZHOU, N. B. BROOKES, B. MORITZ, L. BRAICOVICH, T. P. DEVEREAUX & G. GHIRINGHELLI. *Dispersion, Damping, and Intensity of Spin Excitations in the Monolayer (Bi,Pb)<sub>2</sub>(Sr,La)<sub>2</sub>CuO<sub>6+δ</sub> Cuprate Superconductor Family*. *Physical Review B*, **98**(14) :144 507 (2018).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.98.144507>
- C. PÉPIN, D. CHAKRABORTY, M. GRANDADAM & S. SARKAR. *Fluctuations and the Higgs Mechanism in Underdoped Cuprates*. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, **11**(1) :301–323 (2020).  
URL <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-031218-013125>
- A. PERUCCHI, D. NICOLETTI, M. ORTOLANI, C. MARINI, R. SOPRACASE, S. LUPI, U. SCHADE, M. PUTTI, I. PALLECCHI, C. TARANTINI, M. FERRETTI, C. FERDEGHINI, M. MONNI, F. BERNARDINI, S. MASSIDDA & P. DORE. *Multiband Conductivity and a Multigap Superconducting Phase in V<sub>3</sub>Si Films from Optical Measurements at Terahertz Frequencies*. *Physical Review B*, **81**(9) :092 509 (2010).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.092509>
- E. PILON. *Some Views about Chromodynamics*. Rapport technique, France (1995).  
URL [http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:29061209](http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:29061209)

- M. PRESLAND, J. TALLON, R. BUCKLEY, R. LIU & N. FLOWER. *General Trends in Oxygen Stoichiometry Effects on  $T_c$  in Bi and Tl Superconductors*. *Physica C : Superconductivity*, **176(1-3)** :95–105 (1991).  
URL [http://dx.doi.org/10.1016/0921-4534\(91\)90700-9](http://dx.doi.org/10.1016/0921-4534(91)90700-9)
- C. V. RAMAN & K. S. KRISHNAN. *A New Type of Secondary Radiation*. *Nature*, **121(3048)** :501–502 (1928).  
URL <http://dx.doi.org/10.1038/121501c0>
- C. RENNER, B. REVAZ, J.-Y. GENOUD, K. KADOWAKI & Ø. FISCHER. *Pseudogap Precursor of the Superconducting Gap in Under- and Overdoped  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$* . *Physical Review Letters*, **80(1)** :149–152 (1998).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.149>
- A. SACUTO. *Etude Des Supraconducteurs  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  a Haute Temperature Critique Par La Spectroscopie Raman*. Thèse de doctorat (1992).  
URL <http://www.theses.fr/1992NICE4607>
- A. SACUTO, Y. GALLAIS, M. CAZAYOUS, M.-A. MÉASSON, G. D. GU & D. COLSON. *New Insights into the Phase Diagram of the Copper Oxide Superconductors from Electronic Raman Scattering*. *Reports on Progress in Physics*, **76(2)** :022 502 (2013).  
URL <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/76/2/022502>
- T. SATO, S. SOUMA, K. NAKAYAMA, K. SUGAWARA, N. TOYOTA & T. TAKAHASHI. *Bulk Superconducting Gap of  $\text{V}_3\text{Si}$  Studied by Low-Energy Ultrahigh-Resolution Photoemission Spectroscopy*. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **208** :40–42 (2016).  
URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2015.04.009>
- S. SCHICKTANZ, R. KAISER, E. SCHNEIDER & W. GLÄSER. *Raman Studies of  $\text{A}_{15}$  Compounds*. *Physical Review B*, **22(5)** :2386–2391 (1980).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.22.2386>
- L. SCHWARZ, B. FAUSEWEH, N. TSUJI, N. CHENG, N. BITTNER, H. KRULL, M. BERCIU, G. S. UHRIG, A. P. SCHNYDER, S. KAISER & D. MANSKE. *Classification and Characterization of Nonequilibrium Higgs Modes in Unconventional Superconductors*. *Nature Communications*, **11(1)** :287 (2020).  
URL <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-019-13763-5>
- G. SHELDRIK. *Acta Cryst.*, **A71** :3–8 (2015).
- H. SHIBATA & T. YAMADA. *Superconducting-Plasma Resonance along the c Axis in Various Copper Oxide Superconductors*. *Physical Review B*, **54(10)** :7500–7504 (1996).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.7500>
- R. SHIMANO & N. TSUJI. *Higgs Mode in Superconductors*. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, **11(1)** :103–124 (2020).  
URL <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-031119-050813>
- S. M. SILVERMAN & E. N. LASSETTRE. *Additional Collision Cross Sections for Helium Especially in the Ionized Continuum*. *The Journal of Chemical Physics*, **40(5)** :1265–1271 (1964).  
URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1725307>
- A. SMEKAL. *Zur Quantentheorie der Dispersion*. *Die Naturwissenschaften*, **11(43)** :873–875 (1923).  
URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF01576902>



- S. SUGAI, Y. TAKAYANAGI & N. HAYAMIZU. *Phason and Amplitudon in the Charge-Density-Wave Phase of One-Dimensional Charge Stripes in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$* . *Physical Review Letters*, **96**(13) :137 003 (2006).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.137003>
- L. SUSSKIND. *Dynamics of Spontaneous Symmetry Breaking in the Weinberg-Salam Theory*. *Physical Review D*, **20**(10) :2619–2625 (1979).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevD.20.2619>
- P. H. TAN, W. P. HAN, W. J. ZHAO, Z. H. WU, K. CHANG, H. WANG, Y. F. WANG, N. BONINI, N. MARZARI, N. PUGNO, G. SAVINI, A. LOMBARDO & A. C. FERRARI. *The Shear Mode of Multilayer Graphene*. *Nature Materials*, **11**(4) :294–300 (2012).  
URL <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3245>
- S. TANAKA, A. MIYAKE, T. KAGAYAMA & K. SHIMIZU. *Sample Dependence of Superconductivity for  $V_3\text{Si}$  under High Pressure*. *Journal of Physics : Conference Series*, **273** :012 105 (2011).  
URL <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/273/1/012105>
- S. TANAKA, A. MIYAKE, T. KAGAYAMA, K. SHIMIZU, P. BURGER, F. HARDY, C. MEINGAST & Y. ÖNUKI. *Superconducting and Martensitic Transitions of  $V_3\text{Si}$  and  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  under High Pressure*. *Journal of the Physical Society of Japan*, **81**(Suppl.B) :SB026 (2012).  
URL <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJS.81SB.SB026>
- H. TAUB & S. WILLIAMSON. *Electrical Resistivity of Transforming and Non-Transforming  $V_3\text{Si}$* . *Solid State Communications*, **15**(2) :181–184 (1974).  
URL [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(74\)90736-4](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(74)90736-4)
- L. R. TESTARDI. *Structural Instability and Superconductivity in A-15 Compounds*. *Reviews of Modern Physics*, **47**(3) :637–648 (1975).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.47.637>
- THE CMS COLLABORATION, A. M. SIRUNYAN *et al.* *Measurements of Higgs Boson Production Cross Sections and Couplings in the Diphoton Decay Channel at  $\sqrt{s} = 13\text{ TeV}$* . *Journal of High Energy Physics*, **2021**(7) :27 (2021).  
URL [http://dx.doi.org/10.1007/JHEP07\(2021\)027](http://dx.doi.org/10.1007/JHEP07(2021)027)
- C. TOULOUSE. *Matériaux Multiferroïques : Structure, Ordres et Couplages. Une Étude Par Spectroscopie Raman*. Theses, Université Paris-Saclay (2016).  
URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01377474>
- J. M. TRANQUADA. *Stripes and Superconductivity in Cuprates*. *Physica B : Condensed Matter*, **407**(11) :1771–1774 (2012).  
URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2012.01.026>
- M. TRIBELSKY. *Linear and Nonlinear Evolution in Time and Space* (2014).
- N. TSUJI, Y. MURAKAMI & H. AOKI. *Nonlinear Light–Higgs Coupling in Superconductors beyond BCS : Effects of the Retarded Phonon-Mediated Interaction*. *Physical Review B*, **94**(22) :224 519 (2016).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.94.224519>
- N. TSUJI & Y. NOMURA. *Higgs-Mode Resonance in Third Harmonic Generation in  $\text{NbN}$  Superconductors : Multiband Electron-Phonon Coupling, Impurity Scattering, and Polarization-Angle Dependence*. *Physical Review Research*, **2**(4) :043 029 (2020).  
URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevResearch.2.043029>

- H. TÜTÜNCÜ, H. UZUNOK, G. SRIVASTAVA, V. ÖZDEMİR & G. UĞUR. *The Effect of Martensitic Phase Transition from Cubic to Tetragonal on the Physical Properties of V<sub>3</sub>Si Superconductor*. *Intermetallics*, **96** :25–32 (2018).  
URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2018.02.010>
- S.-I. UCHIDA. *Ubiquitous Charge Order Correlations in High-Temperature Superconducting Cuprates*. *Journal of the Physical Society of Japan*, **90**(11) :111 001 (2021).  
URL <http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.90.111001>
- E. UYKUR. *Pseudogap and Precursor Superconductivity Study of Zn Doped YBCO*. Springer Theses. Springer Japan, Tokyo (2015).  
URL <http://dx.doi.org/10.1007/978-4-431-55510-0>
- I. VINOGRAD. *Études Par Résonance Magnétique Nucléaire Des Ordres En Compétition Dans Les Cuprates Supraconducteurs*. Theses, Université Grenoble Alpes (2018).  
URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02098091>
- G. W. SCHEERER, W. KNAFO, D. AOKI & J. FLOUQUET. *Angular Dependence of the High-Magnetic-Field Phase Diagram of URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>*. *Journal of the Physical Society of Japan*, **81**(Suppl.B) :SB005 (2012).  
URL <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJS.81SB.SB005>
- T. WU, H. MAYAFFRE, S. KRÄMER, M. HORVATIĆ, C. BERTHIER, W. N. HARDY, R. LIANG, D. A. BONN & M.-H. JULIEN. *Magnetic-Field-Induced Charge-Stripe Order in the High-Temperature Superconductor YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>*. *Nature*, **477**(7363) :191–194 (2011).  
URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature10345>
- I. K. YANSON & Y. G. NAIDYUK. *Point-Contact Spectroscopy of Two-Band Superconductor MgB<sub>2</sub>*. Dans E. C. FAULQUES, D. L. PERRY & A. V. YEREMENKO, rédacteurs, *Spectroscopy of Emerging Materials*, tome 165, pages 273–288. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2005).  
URL [http://dx.doi.org/10.1007/1-4020-2396-0\\_24](http://dx.doi.org/10.1007/1-4020-2396-0_24)
- L. ZHAO, C. A. BELVIN, R. LIANG, D. A. BONN, W. N. HARDY, N. P. ARMITAGE & D. HSIEH. *A Global Inversion-Symmetry-Broken Phase inside the Pseudogap Region of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>*. *Nature Physics*, **13**(3) :250–254 (2017).  
URL <http://dx.doi.org/10.1038/nphys3962>
- Y. ZHAO, X. LUO, H. LI, J. ZHANG, P. T. ARAUJO, C. K. GAN, J. WU, H. ZHANG, S. Y. QUEK, M. S. DRESSELHAUS & Q. XIONG. *Interlayer Breathing and Shear Modes in Few-Trilayer MoS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>*. *Nano Letters*, **13**(3) :1007–1015 (2013).  
URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl304169w>
- X. ZOTOS, O. LABORDE & J. SÉNATEUR. *Magnetoresistance Measurements of V<sub>3</sub>Si Evidence for Precursor Effects of the Martensitic Transformation*. *Solid State Communications*, **50**(5) :453–457 (1984).  
URL [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(84\)90648-3](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(84)90648-3)

## Résumé

Le mode de Higgs est une excitation électronique caractéristique de l'état supraconducteur. Ce mode n'est pas couplé à la charge électrique, à la lumière ou encore au spin, rendant impossible son observation directe. Des travaux récents, sur lesquels cette thèse s'appuie, montrent qu'il est néanmoins possible de détecter une signature de son existence via le couplage entre la supraconductivité et un autre ordre électronique : l'onde de densité de charge.

Parfait analogue mathématique du boson de Higgs pour la physique des hautes énergies, le mode de Higgs est très important à la fois pour la compréhension de la supraconductivité et de ses interactions mais également pour la physique au-delà du modèle standard de la physique des particules.

L'objectif de cette thèse a été d'explorer des systèmes présentant un couplage entre plusieurs ordres électroniques, différents de ceux connus par la littérature, afin d'étendre nos connaissances sur le mécanisme d'observabilité du mode de Higgs. À ces fins, j'ai étudié plusieurs composés appartenant aux familles des A15 et des cuprates à l'aide de la spectroscopie Raman. Ce travail se distingue par l'étude des excitations de très basses énergies ( $<100$  meV) dans des conditions extrêmes de températures ( $\approx 10$  K) et de champs magnétiques (jusqu'à 30 T). Notre étude met en lumière de nouvelles signatures possédant une remarquable dépendance en champ magnétique, température et dopage. Par le biais d'une analyse des spectres Raman obtenus et d'une revue de la littérature, des hypothèses quant à la nature de ces nouvelles excitations sont proposées dans ce manuscrit. Néanmoins de nombreuses questions restent en suspens. Ce travail ouvre donc à de nombreuses expériences complémentaires nécessaires à la compréhension des nouveaux phénomènes observés.

## Abstract

The Higgs mode is an electronic excitation characteristic of the superconducting state. It is not coupled to the electric charge, light or spin, making direct observation of this mode impossible. One recent work, on which the work presented in this thesis is based, shows that it is nevertheless possible to detect a signature of its existence via the coupling between superconductivity and another electronic order: the charge density wave.

As a perfect mathematical analogue of the Higgs boson for high energy physics, the Higgs mode is very important both for the understanding of superconductivity and its interactions, and for physics beyond the standard model of particle physics.

The objective of this thesis was to explore systems with coupling between several electronic orders, different from those known in the literature, in order to extend our knowledge on the observability mechanism of the Higgs mode. To this end, I have studied several compounds belonging to the A15 and cuprate families using Raman spectroscopy. This work distinguishes itself by the study of very low energy excitations ( $<100$  meV) under extreme conditions of temperature ( $\approx 10$  K) and magnetic field (up to 30 T). Our study shed light on new signatures with a remarkable dependence on magnetic field, temperature and doping. Through a thorough analysis of the obtained Raman spectra and a review of the literature, hypotheses about the nature of these new excitations are proposed in this manuscript. Nevertheless, many questions remain unanswered. This work therefore opens the way to many additional experiments required in order to understand the observed new phenomena.